

Rauschanalysen am induktiven, kapazitiven und
mikrowelleninduzierten Plasma in Kombination mit
unterschiedlichen pneumatischen Zerstäubern bei
emissionsspektrometrischen Bestimmungen
in wäßrigen und organischen Medien

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

von

Rainer Nehm

aus Gelsenkirchen

Referent: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert

Korreferent: Prof. Dr. H. Jacobs

Universität Dortmund

1999

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1994 bis Dezember 1997 im Fachbereich Chemie Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. A. C. Broekaert durchgeführt, dem ich hiermit für die interessante Aufgabenstellung und die gute Betreuung danken möchte.

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Bei der Glasbläserei, der Mechanischen und der Elektrischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund möchte ich mich die freundliche Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Herrn Dr. Kucharkowski und Herrn Dr. Wüstkamp danke ich für die Ermöglichung der Messungen am Institut für Werkstofforschung in Dresden.

Den Wahlpraktikanten Herrn René Böduel und Herrn Dirk Schmitzmeier danke ich für ihre guten Ideen, die sie in diese Arbeit haben einfließen lassen.

Herrn Dr. Flock von der Firma Thyssen-Krupp Stahl AG danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Messungen von Aerosoltröpfchengrößenverteilungen mittels Laserbeugung.

Bei der Firma Carl Zeiss Jena, und hier insbesondere bei Herrn Dr. Nötzold und Herrn Quillfeldt, bedanke ich mich für die Unterstützung zur Durchführung von Rauschanalysen und diverser interessanter Aufenthalte in Jena.

Desweiteren danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die angenehme Zeit während der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

I	Theoretischer Teil.....	1
1	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.	Physikalische Grundlagen von Plasmen.....	3
2.1	Atomspektrometrie mit Plasmen.....	3
2.1.1	Lokal thermisches Gleichgewicht.....	3
2.1.2	Anregungsprozesse.....	6
2.2	Verschiedene Plasmen.....	7
2.2.1	Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP).....	8
2.2.2	Mikrowellen induzierte Plasmen (MIP und CMP).....	11
2.2.2.1	MIP in einem TE_{101} -Resonator.....	14
3.	Diagnostik von Plasmen.....	15
3.1	Rauschuntersuchungen.....	17
3.1.1	Rauschanalysen am induktiv gekoppelten Plasma (ICP).....	19
3.1.2	Rauschanalysen am mikrowelleninduzierten Plasma (MIP).....	26
4	Die diskrete Fouriertransformation.....	29
5.	Theorie zur Meßdatenerfassung - Kriterien zur Auswahl.....	29
5.1	Eingangsbereiche und Verstärkung.....	30
5.2	Auflösung.....	31
5.3	Anzahl der Kanäle.....	31
5.4	Abtastraten und Pseudofrequenzen („Aliasing Effect“).....	32
6.	Probenzuführungssysteme in der optischen Emissionsspektrometrie.....	34
6.1	Die pneumatische Zerstäubung.....	35
6.1.1	Der Zerstäuber nach Meinhard.....	36
6.1.2	Der „Cross-Flow“-Zerstäuber.....	37
6.1.3	Der GMK-Zerstäuber.....	37
6.2	Weitere Arten von Zerstäubern.....	38

7	Analyse von Zirkondioxidpulvern	38
8.	Optimierungsmethoden	40
8.1	Simplex-Verfahren	41
9.	Statistische Kenngrößen.....	42
9.1	Standardabweichung	42
9.2	Kalibrierung	42
9.3	Nachweisgrenze	43
II	Experimenteller Teil.....	44
10.	Entwicklung von Programmen und Makros zur Meßwert- und Datenerfassung	44
10.1	Optimierung der Geräteparameter	45
10.1.1	Optimierung der Beobachtungshöhe.....	45
10.1.2	Optimierung der Gas- und Probenzuführungsraten	45
10.2	Kalibrierung peristaltischer Pumpen hinsichtlich ihrer Umdrehungsfrequenzen zur Identifizierung der von Pumpen verursachten Schwankungen	46
10.3	Einsatz verschiedener Zerstäubersysteme für Lösungen hoher Salzkonzentrationen	49
10.3.1	(NH ₄) ₂ SO ₄	50
10.3.2	NaCl	53
10.3.3	Na ₂ B ₄ O ₇	56
10.4	Einfluß der Salze auf das Rauschverhalten	59
10.5	Bewertung der verschiedenen Zerstäubersysteme	61
10.6	Untersuchung verschiedener Pumpen für den Einsatz in der optischen Emissionsspektrometrie.....	62
10.6.1	Untersuchungen zur Genauigkeit und Präzision bei Analysen mit der ICP-OES unter Verwendung verschiedener Pumpensystem	64
10.6.2	Aufschluß der Metallproben.....	64
10.6.3	Herstellung der Kalibrierlösungen.....	65
10.6.4	Rauschspektren der verwendeten Pumpensysteme	65
10.6.5	Bestimmung der Konzentrationen der Hauptbestandteile in den aufgeschlossenen Metallproben.....	68

10.7	Auswahl geeigneter Zerstäubersysteme für die Präzisionsanalyse von weichmagnetischen Werkstoffen.....	71
10.7.1	Flußsäurefestes System	73
10.7.2	Zerstäubersystem aus Glas	74
10.8	Aufnahme höherfrequenter Rauschspektren mit dem Plasmaquant	75
10.9	Einfluß des Anpressdruckes des Bügels peristaltischer Pumpen	76
10.10	Einfluß der Umdrehungsgeschwindigkeit der peristaltischen Pumpe auf das Rauschspektrum.....	79
10.11	Übergang vom radialen zum axialen Plasm	80
11	Rauschanalysen bei dem kapazitiv gekoppelten Plasma (CMP)	84
12	Rauschanalysen bei dem mikrowelleninduzierten Plasma (MIP).....	87
13.	Organische Lösungsmittel in der ICP-Atomemissionsspektrometrie.....	91
13.1	Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Effizienz der Aerosolbildung.....	92
13.2	Effizienz der Aerosolbildung verschiedener Lösungsmittel.....	93
13.3	Abhängigkeit der Effizienz der Aerosolbildung von der Temperatur der Zerstäuberkammer und dem Zerstäuberdruk	98
13.4	Einfluß von Druck und Temperatur der Zerstäuberkammer auf die Tröpfchengröße des Aerosols.....	102
14.	Betrieb des ICPs mit organischen Lösungsmittel	106
14.1	Einfluß des Innendurchmessers des Injektorrohres.....	106
14.2	Zumischen von Sauerstoff zum Argon-Plasma.....	107
14.3	Optimierung der Arbeitsparameter für die ICP-OES beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln	108
14.4	Bestimmung der Nachweisgrenzen.....	109
14.5	Image Spektren.....	110
15.	„On-line“-Bestimmung von Spurenelementen in Zirkondioxidpulvern.....	112
15.1	Rauschspektrum der Kopplung einer HPLC-Pumpe mit der Zyklonkammer.....	114
15.2	Bestimmung der Nachweisgrenzen für Magnesium, Mangan und Yttriu	115

15.3	Analyse des Zirkondioxidpulvers TZ-8Y	116
16	Zusammenfassung und Ausblick.....	118
17.	Anhang	121
17.1	Geräte und Reagenzien	121
17.1.1	Geräte.....	121
17.1.2	Reagenzien	125
18	Literaturverzeichnis.....	128

Abkürzungsverzeichnis

AAS	atomic absorption spectrometry (Atomabsorptionsspektrometrie)
CCD	charge coupled device (Ladungstransfer-Detektor)
CMP	capacitive microwave induced plasma (kapazitives Mikrowellenplasma)
ETV	elektrothermische Verdampfung
FAAS	flame atomic absorption spectrometry (Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie)
GC	gas chromatography (Gaschromatographie)
HPLC	high performance liquid chromatograph (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
ICP	inductively coupled plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
LFT	laminar flow torch (laminare Plasma „Torch“)
LTE	local thermal equilibrium (lokales thermisches Gleichgewicht)
MIBK	4-Methyl-2-pentanon
MIP	microwave induced plasma (mikrowelleninduziertes Plasma)
MS	mass spectrometry (Massenspektrometrie)
MPT	microwave plasma torch (Mikrowellenplasmatorch)
NWG	Nachweisgrenze (3σ Kriterium)
OES	optical emission spectrometry (optische Emissionsspektrometrie)
PMT	Sekundärelektronenvervielfacher
PTFE	Polytetrafluoroethylen
RSD	relative Standardabweichung
SCD	segmented-array charge coupled device (segmentierter Ladungstransfer-Detektor)
TFT	tangential flow torch (tangentielle Plasma „Torch“)
TT	Theonyltrifluoroaceton

I Theoretischer Teil

1 Einleitung und Problemstellung

Elementbestimmungen sind als eines der ältesten Ziele der anorganischen Chemie eine weitverbreitete interdisziplinäre, wissenschaftliche Disziplin geworden, die heute nahezu alle Bereiche des täglichen Lebens berührt. Ohne deren Ergebnisse würde auf vielen Gebieten der Naturwissenschaften, Technologie, Umweltschutz oder Medizin kein Fortschritt zu Stande kommen.

Dabei werden die Anforderungen, die an Elementbestimmungen gestellt werden, immer größer. Dies gilt z.B. im Bereich des Umweltschutzes ebenso wie in der Hochtechnologie. Speziell in der Halbleiterindustrie wird z.B. die Kontrolle der Elementzusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe und der erhaltenen Produkte bis in den pg/g-Bereich gefordert. Gleichzeitig sollen die eingesetzten Verfahren möglichst schnell, billig und nachweisstark sein, um sie auch für Routinezwecke einsetzen zu können und so jederzeit in einer Produktlinie die Zusammensetzung des Produktes überwachen zu können. Dies wird z.B. bei der Herstellung von Hochleistungskeramiken gefordert, bei denen bereits geringfügige Änderungen in der Zusammensetzung Auswirkungen auf deren chemische und physikalische Eigenschaften haben können.

Zu den nachweisstärksten Methoden für Elementbestimmungen zählen die der Atomabsorptions- (AAS) und Atomemissionsspektrometrie (OES). Die Zunahme der Anforderungen an das Nachweisvermögen elementanalytischer Bestimmungen hat zu einer ständigen Innovation bei den Strahlungsquellen für die Atomspektrometrie geführt. Gleichwohl ist dies ein dynamischer Prozess und ein Ende dieser Entwicklungen ist sicherlich noch nicht erreicht. Die größte Bedeutung für die Atomspektrometrie haben die analytischen Plasmen erlangt und hier insbesondere das induktiv gekoppelte Plasma (ICP). Die herausragenden Eigenschaften des ICPs sind seine Nachweisgrenzen bis in den sub-ppb-Bereich, die einfache Kalibrierung mit wässrigen oder organischen Lösungen und sein großer linearer Arbeitsbereich. Desweiteren zeichnet sich das ICP durch seine hohe Toleranz gegenüber eingebrachtem partikulärem Material aus und somit können auch Suspensionen analysiert werden.

Eine große Bedeutung bei der Realisierung dieser hervorragenden Eigenschaften der ICP-Atomspektrometrie kommt der Optimierung der Anregungsbedingungen und der sinnvollen Kombination und Adaption der Probenzuführungssysteme an das jeweilige Plasmaspektrometer und die analytischen Aufgaben zu. Dies ist in den meisten Fällen aufgrund der Vielzahl der variierbaren Parameter keine triviale Aufgabe, zumal „optimale Bedingungen“ für eine Multielementmethode wie die ICP-OES für jede einzelne analytische Aufgabe nur ein Kompromiß sein kann.

Für die Optimierung der ICP-Plasmaspektrometrie gibt es heute eine Reihe von Ansätzen. Wichtig sind dabei unter anderem sogenannte Rauschanalysen. Die Rauschanalyse stellt ein intelligentes Mittel dar, mit dem man die Natur der Schwankungen der Analyseergebnisse bei einem Analysensystem untersuchen kann. Diese Schwankungen sind periodisch, können oft einer Quelle zugeordnet werden und ihre Größe und Frequenz können Einfluß auf die Analysengenauigkeit und Präzision eines analytischen Verfahrens haben. Gleichzeitig können Rauschanalysen auch zur Weiterentwicklung bereits bestehender bzw. im Aufbau befindlicher Analysensysteme herangezogen werden. Sie dienen somit auch der Grundlagenforschung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Rauschanalysen an verschiedenen analytischen Plasmen mit dem Ziel durchgeführt, ihre Grenzen bezüglich der erreichbaren Präzision und Richtigkeit zu ermitteln und diese zu verbessern. Schwerpunkt dieser Arbeit bilden die Untersuchungen am induktiv gekoppelten Plasma. Desweiteren werden aber auch Studien des Rauschens beim kapazitiv und mikrowelleninduzierten Plasma (CMP, MIP) durchgeführt.

Es wird im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, wie das Rauschen in der ICP-OES beim Arbeiten mit organischen Flüssigkeiten verbessert werden kann. Dies wird es ermöglichen, für die Spuren-Matrix Trennung in der Werkstoffanalytik eine „on-line“-Abtrennung und Bestimmung von Elementspuren durchzuführen. Diese wird für Elementbestimmungen in aufgeschlossenem Zirkondioxidpulver eingesetzt. Daneben müssen zunächst die Grundlagen des Betriebs eines ICPs mit organischen Lösungsmitteln erarbeitet werden, da die „on-line“-Abtrennung des Zirkons durch Abtrennung eines Komplexes mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels erfolgt. Es wird gezeigt, daß wegen der Tatsache, daß Zirkon ein sehr linienreiches Emissionsspektrum besitzt und die Auswahl geeigneter interferenzfreier Analysenlinien schwierig ist, diese Vorgehensweise die erreichbare Richtigkeit und Bestimmungen mit der ICP-OES im Falle von Zirkondioxidpulvern erheblich verbessert.

2. Physikalische Grundlagen von Plasmen

2.1 Atomspektrometrie mit Plasmen

Ein Plasma ist ein strahlendes, teilweise ionisiertes Gas, das sowohl Atome, Ionen, Neutralteilchen, Radikale als auch freie Elektronen enthält. Es wird erst gebildet bei einer hinreichend hohen Temperatur, bei der Atome in Ionen und Elektronen dissoziieren. Diese Temperaturen liegen typischerweise bei mehr als 3000 K. Die einzelnen Spezies können sich in einer Vielzahl von Energiezuständen befinden. Dabei unterscheidet man zwischen dem sogenannten Grundzustand und den angeregten Zuständen. Übergänge der einzelnen Spezies zwischen ihren diskreten Zuständen sind möglich, sie können durch Stöße bewerkstelligt oder unter Emission oder Absorption von Strahlung erfolgen. Die bei einem solchen Prozeß in Strahlung übertragene Energie läßt sich durch das PLANCKsche Gesetz hinsichtlich ihrer diskreten Wellenlänge charakterisieren durch:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

2.1.1 Lokal thermisches Gleichgewicht

Befinden sich alle in einem Plasma ablaufenden Prozesse der Energieaufnahme und Energieabgabe im Gleichgewicht, so befindet sich das Plasma im thermischen Gleichgewicht. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Vorgänge in einem Plasma durch Verteilungsfunktionen für einzelne Spezies angeben. Unter Voraussetzung des thermischen Gleichgewichts kann die Geschwindigkeitsverteilung für jede Gruppe von Teilchen im Plasma mit Hilfe von einer MAXWELLSchen Verteilungsfunktion $f(v)$ beschrieben werden [1]:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_k} \right) \quad (2)$$

$f(v)$ ist hier die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion, v die Geschwindigkeit der Teilchen, m deren Masse, k die BOLTZMANN-Konstante und T_k die gaskinetische Temperatur. Die Besetzungsdichten für die unterschiedlichen Energiezustände bei jeder Teilchenart werden

durch die BOLTZMANN Verteilungsfunktion wiedergegeben. Der mathematische Ausdruck hierfür lautet:

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \exp\left[\frac{-(E_p - E_q)}{kT_{exc}}\right] \quad (3)$$

$n_{p,q}$ sind die Besetzungsdichten für die Zustände p und q , $g_{p,q}$ sind die statistischen Gewichte für die Zustände p und q , $E_{p,q}$ die Anregungsenergien der Zustände p und q , k die BOLTZMANN-Konstante und T_{exc} ist die Anregungstemperatur.

Eine weitere mathematische Beziehung, die SAHA-EGGERT-Gleichung, beschreibt den Zusammenhang zwischen Ionisationsgleichgewicht, Ionisierungstemperatur und Ionisierungsenergie:

$$S = \frac{n_p^+ n_e}{n_q} = \frac{2g_p^+}{g_q} \left(\frac{2\pi m_e kT_i}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{p,q}}{kT_i}\right) \quad (4)$$

S ist die SAHA-EGGERT-Konstante, $n_{p,q}$ sind die Teilchendichten für die beiden Ionisierungszustände, n_e ist die Elektronendichte, $g_{p,q}$ die statistischen Gewichte für die Ionisierungszustände p und q , m die Masse des Elektrons, h die PLANCK-Konstante, $\Delta E_{p,q}$ die Energiedifferenz zweier Zustände p und q , k die BOLTZMANN-Konstante und T_i die Ionisierungstemperatur. Die SAHA-EGGERT-Gleichung gilt allerdings nur für Plasmen, die sich im sogenannten lokalen thermischen Gleichgewicht befinden, d.h. für Plasmen, bei denen alle Prozesse mit ihrem Umkehrprozeß im Gleichgewicht stehen. Hiervon ausgenommen sind Vorgänge, bei denen Strahlungsemission oder -absorption auftritt

Wichtig ist auch die Dissoziation der Moleküle in ihre atomaren Bestandteile, da erst bei freien Atomen Atomemission oder -absorption auftritt. Betrachtet man die Dissoziation eines Moleküls AB in seine Atome A und B, so kann folgender Ausdruck hergeleitet werden:

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q(T)^A Q(T)^B}{Q(T)^{AB}} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi kT_D}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-E_{AB}}{kT_D}\right) \quad (5)$$

In dieser Formel sind $n_{A,B,AB}$ die Teilchendichten für die Spezies A, B und AB, ${}^{A,B}Q(T)$ sind die internen Verteilungsfunktionen, $m_{A,B}$ die Massen der Spezies A und B, k die BOLTZMANN-Konstante, T_D die Dissoziationstemperatur, h die PLANCK-Konstante und E_{AB} die Dissoziationsenergie des Moleküls AB.

In der Atomspektrometrie muß der Tatsache Rechnung getragen werden, daß die Atomemissionslinien auf einem spektralen Untergrund superpositioniert sind. Dieser hängt hinsichtlich seiner Intensität teilweise mit der nach dem PLANCKschen Gesetz beschriebenen Schwarzkörperstrahlung zusammen. Hier wird die Strahlungsdichte $U(T)$ als Funktion der Wellenlänge λ wiedergegeben als:

$$U(T) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) \left(\frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_{RAD}}\right) - 1} \right) \quad (6)$$

h ist die PLANCK-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge und T_{Rad} die Strahlungstemperatur. Befindet sich das Plasma im thermischen Gleichgewicht, so kann es durch eine einzige Temperatur vollständig charakterisiert werden, da in diesem Falle gilt:

$$T = T_K = T_{exc} = T_I = T_D = T_{Rad} = T_e \quad (7)$$

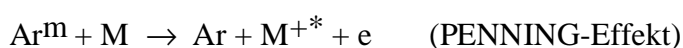
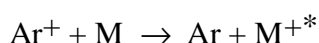
Analytische Plasmen befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht, da Strahlung emittiert oder absorbiert wird. Auch weisen die Plasmen aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung einen Temperaturgradienten $\partial T/\partial x$ auf. Desweiteren kommt es infolge äußerlich angelegter Hochfrequenzfelder zu einer Beschleunigung von Elektronen. Das Plasma gelangt hierdurch in einen anisotropen und nicht isothermen Zustand, der durch das kontinuierlich von außen wirkende Hochfrequenzfeld aufrechterhalten wird. Auch stehen die Prozesse der Strahlungsemission und der Strahlungsabsorption nicht miteinander im Gleichgewicht. Um diesen Umständen Rechnung zu tragen, kann man nur für infinitesimal kleine Volumenelemente des Plasmas ein lokales thermisches Gleichgewicht (LTG) annehmen, weil die abgestrahlte Energie dann vernachlässigbar ist.

2.1.2 Anregungsprozesse

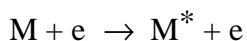
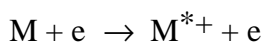
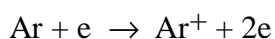
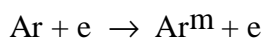
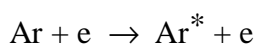
In der Emissionsspektrometrie mißt man die Emission von Strahlung angeregter Atome, die bei einer Rückkehr aus einem angeregten Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand emittiert wird. Diese Strahlung ist nach dem PLANCKschen Gesetz für jeden Energieübergang und somit für Elemente charakteristisch in der Wellenlänge und kann sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Analyse herangezogen werden.

Die wichtigsten Prozesse, die zu einer Anregung der Atome führen, lassen sich in drei Klassen einteilen. Zum einen handelt es sich um Stöße zwischen Atomen, Ionen und angeregten bzw. nicht angeregten Neutralteilchen, Stöße mit Elektronen sowie die Emission bzw. Absorption von Strahlung [2, 3]:

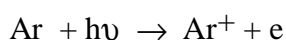
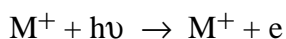
- Stöße zwischen Atomen, Ionen und angeregten bzw. nicht angeregten Neutralteilchen



- Stöße mit Elektronen



- Emission bzw. Absorption von Strahlung



Ein wichtiger Anregungsprozeß bei den Plasmen ist die sogenannte PENNING-Ionisation. Sie erfolgt durch Stöße mit metastabilen Ar-Atomen. Sie trägt nicht nur zur Anregung sondern auch zur Produktion freier Elektronen bei. Verschiedene Autoren führen die hohe Elektronendichte im ICP sowie die überproportionale Anregung von Ionenlinien teilweise auf die PENNING-Ionisation zurück [4, 5].

2.2 Verschiedene Plasmen

In den sogenannten elektrisch erzeugten Plasmen ist die Anregungseffizienz höher als in Flammen. Dies beruht auf den wesentlich höheren Temperaturen gegenüber den Flammen. Während in den sechziger Jahren die Plasmen wegen der gerade eingeführten Atomabsorptionsspektrometrie erst wenig Bedeutung hatten, hat die Plasmaspektrometrie sich mittlerweile in den Laboratorien etabliert. Dies ist neben den vielen Vorteilen, die Plasmen und insbesondere das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) bieten (simultane Elementbestimmung, niedrige Nachweisgrenzen und hohe Analysenrichtigkeit), auch auf deren Kommerzialisierung zurückzuführen. Bereits 1975 brachte die Firma ARL das erste ICP-Atomemissionsspektrometer auf den Markt und 1978 führte die Firma Jobin Yvon (Frankreich) den ersten rechnergesteuerten Monochromator ein. Doch sind Plasmen in einigen Charakteristika unterschiedlich (siehe Tab. 1), so daß sie jeweils für bestimmte Analysenaufgaben besonders geeignet sind. Im folgenden wird auf die Atomspektrometrie mit den wichtigsten und heute gebräuchlichsten Plasmen im einzelnen näher eingegangen.

Tab. 1: Eigenschaften einiger Methoden der Atomspektrometrie mit Flammen und Plasmen

	Fest- stoffe	Flüssig- keiten	Gase Aerosole	Ober- fläche	Nachweis- vermögen	Präzi- sion	Richtig- keit	Lite- ratur
FAES/FAAS	-	+	++	-	+	+	+	[6]
GAAS	+ -	+	-	-	++	- -	+	[6]
FANES	+	+	-	-	+	+	+ -	[7]
Bogen	++	+	-	+	+	-	+ -	[8]
DC-Plasm	+ -	+	++	-	+	+	+	[9]
Funken	++	+ -	-	+	-	+ -	+	[10]
Plasmajet	-	+ -	+	-	-	+	+ -	[11]
ICP	+	+	++	-	++	+	+	[12]
CMP	-	+	++	-	+	+ -	+	[13]
MIP	-	-	++	-	+	+	+	[14]
HKL	+	+	-	-	+	+	+	[15]
EDL	++	--	+	++	+	+	+	[16]
Laser	++	-	-	+	-	-	+ -	[17]

++ sehr gut, + gut, + - weniger gut, - schlecht, -- sehr schlecht

2.2.1 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP)

Von allen analytischen Plasmen hat das ICP die größte Bedeutung erlangt. Dies ist auf seine herausragenden analytischen Eigenschaften, wie sie aus Tab. 2 hervorgehen, zurückzuführen. Dabei gehen die Grundlagen, auf welchen das ICP entwickelt wurde, bis in das letzte Jahrhundert zurück. Hier ist die Arbeit von HITTORF aus dem Jahre 1884 zu nennen, der in einer mit Edelgasen gefüllten Geißleröhre elektrodenlose Ringentladungen bei niedrigerem Druck realisieren konnte [18]. Im Jahre 1927 beschrieb THOMSON das elektromagnetische Feld solcher HITTORFschen Ringentladungen mit Hilfe von Modellen [19]. Kurze Zeit später (1942) gelang es BABAT [20], Ringentladungen bei Atmosphärendruck zu betreiben. Anfang der 60-iger Jahre wurden dann für verschiedene Zwecke brauchbare ICPs entwickelt. REED [21] berichtete erstmals über eine Vortexstabilisierung des ICP-Plasmas. Ein Jahr später gelang es ihm, Fremdstoffe in ein Plasma einzubringen [22]. Unabhängig voneinander verwendeten FASSEL und GREENFIELD im Jahr 1962 ein ICP als Strahlungsquelle für die Atomemissionsspektrometrie [23, 24]. In der Folgezeit wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen versucht, am ICP andere Arten der Spektroskopie zu betreiben. WENDT [25] berichtet über den Einsatz des induktiv gekoppelten Plasmas als Atomreservoir für die Atomabsorption, MONTASER und FASSEL [26] untersuchten die Möglichkeiten des ICPs, es als Atomreservoir für die Fluoreszenzspektroskopie zu nutzen. Im Jahre 1979 berichteten HOU und FASSEL [27] über den Einsatz des ICPs in der Massenspektrometrie. Wie bereits erwähnt, erfolgte die kommerzielle Einführung der ICP-OES bereits 1975. 10 Jahre später wurde von der Fa. Sciex das erste kommerziell erhältliche ICP-Massenspektrometer auf den Markt gebracht. Während 1963 lediglich in zwei Arbeitskreisen mit der ICP-OES gearbeitet wurde, stieg deren Zahl bis zum Jahr 1975 auf ca. 15. Bereits 1981 waren weltweit ca. 800 Geräte in Betrieb, 1985 waren es schon 5000 (davon 250 in der Bundesrepublik Deutschland).

Prinzipiell besteht ein ICP-Emissionsspektrometer aus fünf Komponenten, dem Hochfrequenzgenerator (HF-Generator), dem Probenzuführungssystem, der Anregungseinheit (Plasmafackel oder auch Torch genannt) sowie dem Spektralapparat und der Datenverarbeitung (Abb. 1).

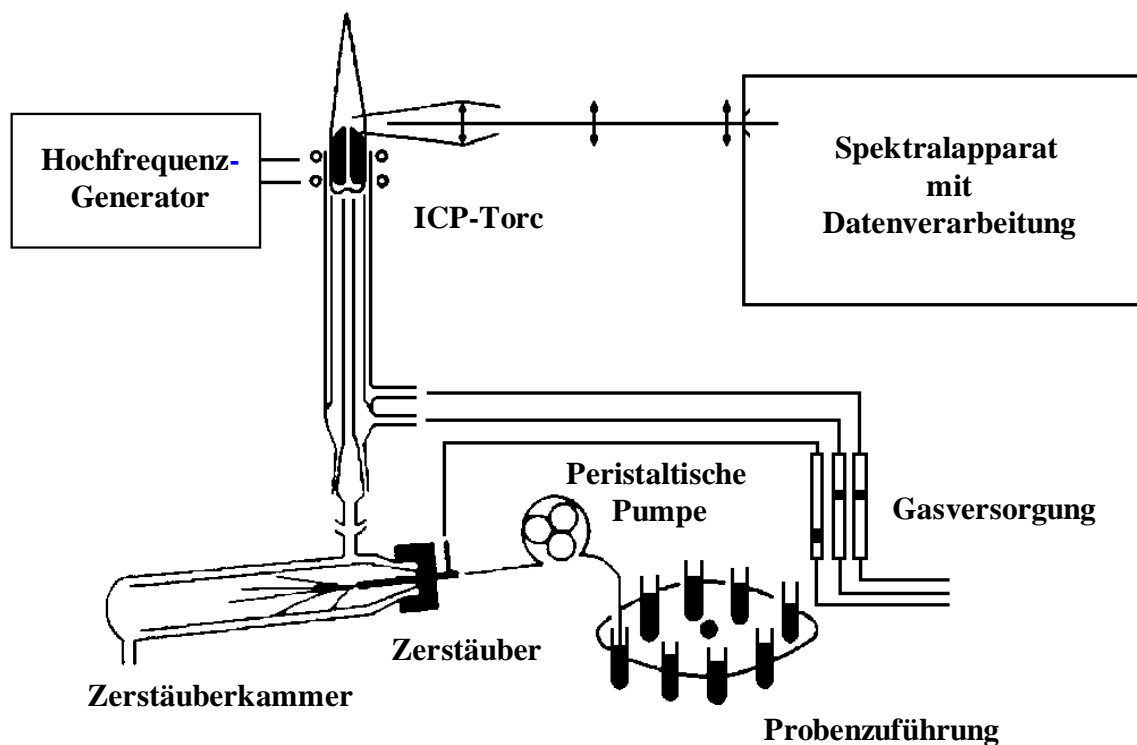


Abb. 1: Aufbau eines ICP-Systems

Die heutzutage verwendeten Hochfrequenzgeneratoren arbeiten bei Leistungen von 0,5-5 kW und Frequenzen zwischen 10 und 50 MHz. Der Hochfrequenzgenerator liefert die Energie, die dem Plasma zur Erhaltung seines quasistationären Zustandes kontinuierlich zugeführt werden muß. Hochfrequenzgeneratoren lassen sich in zwei Klassen einteilen: den leistungsstabilisierten, freischwingenden Generatoren und den frequenzstabilisierten, quarzgesteuerten Oszillatoren mit angekoppelten Leistungsverstärker. Bei leistungsstabilisierten freischwingenden Hochfrequenzgeneratoren paßt die Frequenz sich der Resonanzfrequenz des Lastwiderstandes an, wobei eine hohe Konstanz der Anregungsverhältnisse erreicht wird. Die frequenzstabilisierten HF-Generatoren werden bei einer festen Frequenz betrieben, so daß die abgegebene Leistung durch Impedanzabstimmung geregelt werden muß. Dabei ist zu beachten, daß die Impedanz des Plasmas von verschiedenen Faktoren wie dem Arbeitsgas und der Probenzuführung abhängt und das sie beim Zünden anders ist als beim kontinuierlichen Betrieb. Besonders an die Leistungsstabilität werden hohe Anforderungen gestellt, da für eine Signalstabilität von $\pm 1\%$ die Stabilität der Leistung des Hochfrequenzgenerators besser als 0,01-0,05 % sein muß [28].

Die Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren unterschiedlichen Durchmessers (Abb. 2). Durch das äußere Rohr strömt Argon zur Kühlung und zur Aufnahme der

Hochfrequenzleistung (ca. 10-20 L/min), durch das mittlere Rohr kann ein zusätzlicher Hilfsgasstrom eingeführt werden. Hierdurch wird das Brennersystem vor Verunreinigungen geschützt. Zentral von unten wird axial als dritter Gasstrom über das Injektorrohr die Probensubstanz mit Hilfe eines Trägergasstromes eingeführt. Hierbei bildet sich der sogenannte Analytkanal aus, in dem die Verdampfung und Atomisierung der Probe sowie die Anregung und die Emission der elementspezifischen Strahlung stattfinden.

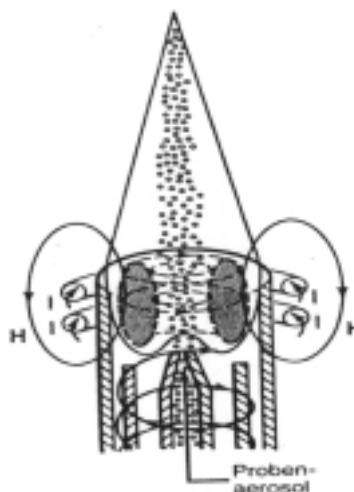


Abb. 2: ICP-Plasma

Die Energie, die zur Aufrechterhaltung des Plasmas erforderlich ist, wird über eine Spule induktiv eingekoppelt. Somit zählt das induktiv gekoppelte Plasma zu den elektrodenlosen Plasmen. Dies ist unter anderem ein Grund, warum bei der ICP-Atomemissionsspektrometrie ein hohes Nachweisvermögen erreicht wird. Es kann nämlich zu keiner Kontamination durch Elektrodenmaterial wie z.B. beim kapazitiv gekoppelten Plasma (CMP) kommen. Das Plasma wird mit Hilfe eines Teslafunkens gezündet. Hierdurch werden einige Ladungsträger freigesetzt, die durch Stöße mit den Atomen des Arbeitsgases weitere Ladungsträger freisetzen. Infolge der aufgenommenen Energie wird das Arbeitsgas auf Temperaturen von bis zu 6000 erhitzt. Das Arbeitsgas muß einige Bedingungen erfüllen. Seine Ionisationsenergie soll nicht zu hoch sein und es soll weiter eine geeignete Wärmeleitfähigkeit, eine möglichst geringe Eigenemission und eine geringe Reaktionsfähigkeit haben. Aus diesen Gründen werden ICPs normalerweise mit Argon (Ionisierungsenergie 15,759 eV) betrieben. Bei Argon können bei relativ moderaten Temperaturen in einer chemisch inerten Atmosphäre Elektronen freigesetzt werden. Dieser Umstand ermöglicht es, neben refraktären Elementen auch solche zu

bestimmen, die aufgrund ihrer hohen Sauerstoffaffinität thermisch stabile Oxide bilden. Die einzige praktikable Alternative zum Argon als Arbeitsgas wäre Helium (Ionisierungsenergi 24,586 eV). Alle anderen Gase scheinen weniger geeignet zu sein, da sie sowohl höhere Generatorleistungen als auch höhere Plasmagasströme zum Schutz der Plasmafackel vor Zerstörung benötigen. Desweiteren weisen Gase wie z.B. Stickstoff kompliziertere Spektren auf, da sie intensive Molekülbanden emittieren.

Das ICP befindet sich nicht gänzlich im lokalen thermischen Gleichgewicht, da sich die Rotations- und Anregungstemperatur ($T_{exc} = 6000$ K, $T_{rot} = 4000-6000$ K) unterscheiden. Die Nachweisgrenzen der ICP-OES liegen je nach Element und je nach betrachteter Analysenlinie zwischen 0,1 ng/mL (Mg (II) 279,553 nm, Os (II) 225,585 nm) und 50 ng/mL (Ce (II) 413,765 nm, Ga (I) 294,364 nm) [29]. Mittlerweile ist die ICP-OES aus den Laboratorien nicht mehr wegzudenken und die ICP-MS hat ebenfalls große Verbreitung erlangt. Bei der ICP-MS sind die Nachweisgrenzen nochmals um einen Faktor 100-1000 niedriger als bei der ICP-OES, so daß auch Ultrapurenanalysen, wie sie z.B. in der Forensik gefordert sind, durchgeführt werden können.

2.2.2 Mikrowellen induzierte Plasmen (MIP und CMP)

Mikrowelleninduzierte Plasmen lassen sich allgemein in zwei verschiedene Typen einteilen. Zum einen handelt es sich um Entladungen an Elektroden (CMP), zum anderen wird in einem meist rechteckigen Resonator an dem Ort maximaler Feldstärke ein Brennerrohr (Quarz) installiert, in dem man mit Hilfe eines Teslafunkens ein Plasma initiieren kann (MIP). Als Resonatoren werden heutzutage der TM_{010} -, der TE_{101} -Resonator oder das sogenannte Surfatron eingesetzt. Die in dieser Arbeit verwendeten Mikrowellenplasmen, das CMP und das MIP mit TE_{101} -Resonator, werden später eingehender diskutiert. Prinzipiell lassen sich Mikrowellen auf vielfältige Weise generieren, hierzu zählen die Erzeugung mit einem Klystron, mit einem Magnetron oder mit Masern. Der Frequenzbereich von Mikrowellen erstreckt sich von 10^9 - 10^{12} Hz, was einem Wellenlängenbereich von 0,3 mm bis 30 cm entspricht. Die häufigsten verwendete Frequenz beträgt 2,45 GHz, was einer Wellenlänge von 12,24 cm entspricht. Mikrowellen lassen sich mit Hilfe von Koaxialkabeln oder Hohlleitern über längere Strecken transportieren.

Mikrowelleninduzierte Plasmen haben als Plasmaquellen für die Emissionsspektrometrie nicht die gleiche Bedeutung erlangen können wie das ICP. Dies ist auf unterschiedliche Gründe zurückzuführen. Sowohl beim MIP als auch beim CMP treten erhebliche Abweichungen vom lokalen thermischen Gleichgewicht auf. Während die Elektronentemperaturen im Fall von Entladungen in Argon bei 30000-50000 K und im Fall von Helium zwischen 50000 und 130000 K liegen [30], liegen die Anregungstemperaturen nur zwischen 4000 und 6000 K [31]. Die Gastemperaturen liegen beim MIP typischerweise zwischen 1500 und 3500 K, beim CMP bei 4500 K [32]. Aus diesen Gründen und wegen der niedrigen Elektronendichten (10^{12} - 10^{15} beim MIP/CMP, 10^{15} - 10^{17} beim ICP) in den Plasmen sowie den geringen Volumina des MIP- bzw. CMP-Plasmas sind die Intensitäten der Ionenlinien bei den letztgenannten Plasmen um den Faktor 100 niedriger als beim ICP. Nachteilig bei den Mikrowellenplasmen im Vergleich zur ICP-OES sind die höheren Matrixeffekte. Die von diesen Plasmen emittierten Linienintensitäten werden meist durch die Anwesenheit leicht ionisierbarer Bestandteile im Plasma verstärkt. Durch Zugabe von Modifiern wie z.B. Cäsium oder Lithium können Matrixeffekte kompensiert werden [33]. Die Nachweisgrenzen bei der OES mit Mikrowellenplasmen liegen aufgrund der guten Anregung der Atomlinien im $\mu\text{g/mL}$ -Bereich.

Das kapazitiv gekoppelte Plasma (CMP) zählt zu den stromführenden Plasmen und wird auf einer Elektrode betrieben. Das umgebende Brennergehäuse dient in diesem Fall als Gegenelektrode. Erste Arbeiten mit solchen Plasmen gehen auf COBINE und WILBUR [34] sowie SCHMIDT [35] zurück. Das erste CMP, mit dem auch Lösungen analysiert werden konnten, wurde von MAVRODINEANU und HUGHES [36] bereits 1963 beschrieben. Weiter wurde das CMP zur Analyse von Gläsern eingesetzt [37-39]. Beim CMP wird bei höheren Leistungen als beim MIP (ca. 400-800 W) gearbeitet und die Gasflüsse liegen bei 2-3 L/min. Als Arbeitsgase können neben den Edelgasen Argon und Helium auch Stickstoff oder Sauerstoff eingesetzt werden [40]. Auch Luft kann als Arbeitsgas eingesetzt werden, so daß die OES mit dem CMP für Monitoringzwecke z.B. bei Rauchgasanlagen von potentieller Bedeutung ist. Mit dem CMP können sowohl wäßrige als auch organische Lösungen ohne Desolvatisierung analysiert werden. Neben den starken Matrixeffekten sind auch die möglichen Kontaminationen durch das Elektrodenmaterial ein Nachteil

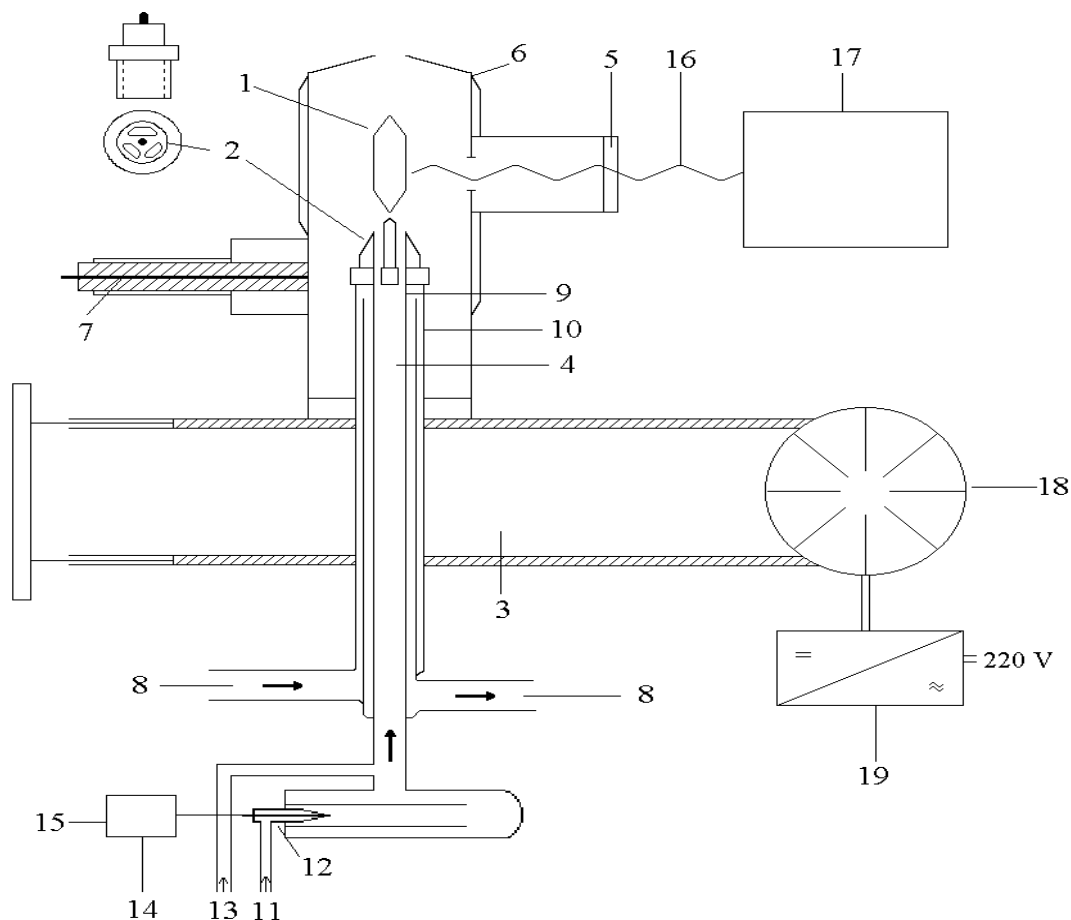


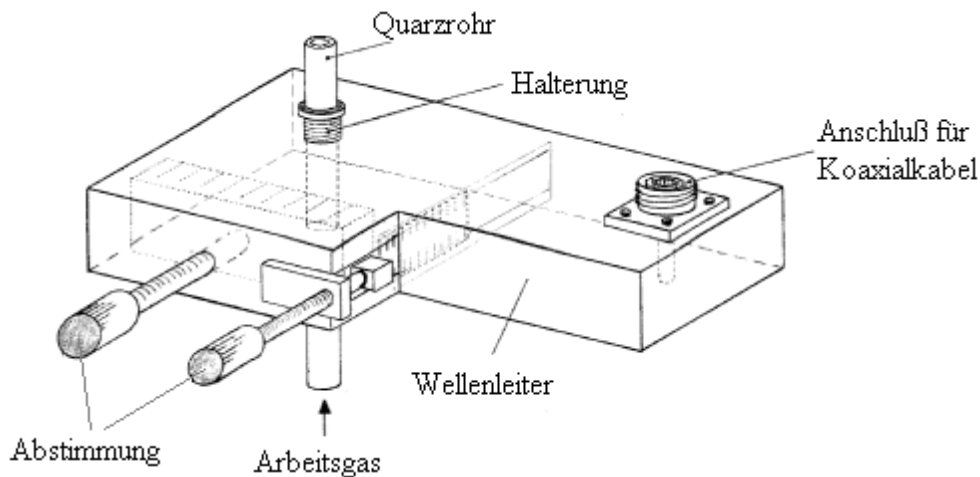
Abb. 3: Aufbau für das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP): 1 Plasma, 2 Brennerspitze, 3 Hohlleiter mit Abstimmglied, 4 Zuleitung des Aerosols (Glasrohr) und des Arbeitsgases, 5 Austrittsspalt mit Quarzfenster, 6 Brennermantel (gekühlt), 7 Zündkabel, 8 Wasserkühlung, 9 Innenleiter, 10 Außenleiter, 11 Zerstäubergas, 12 Zerstäuber, 13 Hilfsgas, 14 Probenlösung, 15 Peristaltische Pumpe, 16 Lichtleiter, 17 Spektralapparat mit SEV und Meßeinheit, 18 Mikrowellengenerator, 19 Spannungsversorgung

Die mikrowelleninduzierten Plasmen zählen zu den elektrodenlosen Plasmen und werden meist in Quarzröhren mit einem Innendurchmesser von 1-6 mm betrieben. Als Arbeitsgas wird meistens Argon benutzt, jedoch kann bei Elementen, die höhere Anregungsenergien haben, wie z.B. den Elementen der VI. und VII. Hauptgruppe (Chalkogene und Halogene) auch Helium eingesetzt werden. MIPs können sowohl bei atmosphärischem Druck als auch bei Drücken von einigen hundert Pa betrieben werden. Bei MIPs, die bei atmosphärischem Druck betrieben werden, bilden sich meist mehrere Plasmafäden aus, die allerdings das Innenvolumen des Quarzrohres nicht ganz ausfüllen. Dies hat Konsequenzen für die Anregung der Analyten, da das Probenmaterial dann nur zu einem geringen Bruchteil in das Plasma eindringen und angeregt werden kann. MIPs werden typischerweise bei geringen Leistungen von 30-100

und Gasflüssen von 1-2 L/min betrieben. Aufgrund der sehr niedrigen Gastemperatur und des geringen Plasmavolumens haben MIPs nur sehr geringe Verdampfungskapazitäten. Bereits bei geringen Feuchtigkeitsspuren kann das Plasma erlöschen. Generell können nur trockene Aerosole oder gasförmige Proben in das MIP eingeleitet werden, so daß folgende Probenzuführungstechniken verwendet werden können: pneumatische Zerstäubung mit Desolvatisierung [41, 42], Hydridherzeugung [43-55], kathodische Zerstäubung [56], Kaltdampftechnik [57], Verdampfung mit Hilfe von Lasern [58-60], elektrothermische Verdampfung [61-63] sowie gaschromatografische Methoden [64-68].

2.2.2.1 MIP in einem TE_{101} -Resonator

Der rechteckige TE_{101} -Resonator wurde von MATUSIEWICZ [69] entwickelt. Der TE_{101} -Resonator kann genau wie das CMP mit verschiedenen Arbeitsgasen betrieben werden. Hierzu zählen insbesondere die Edelgase Argon und Helium sowie Luft, Stickstoff und Sauerstoff. Im Bereich von 100-400 W ist es möglich, bei Gasflüssen zwischen 0,4 und 2 L/min stabil Plasmen aufrechtzuerhalten. Die dazu erforderlichen Mikrowellen werden über ein kleines Induktionsfenster eingekoppelt, wobei die genaue Abstimmung auf die Resonanzfrequenz mit Hilfe einer in den Resonator hereinragenden Schraube erfolgen kann. Als Brennerrohre können herkömmliche Quarzrohre verwendet werden, in der Literatur wird allerdings auch der Einsatz von Bornitridröhren oder ölgekühlten Quarzrohren beschrieben [70, 71]. Bei höheren Leistungen ist der Einsatz pneumatischer Zerstäuber ohne Desolvatisierung möglich [71-74]. Eine Desolvatisierung des Aerosols kann zu einer Änderung der Plasmaform führen. Neben Plasmen mit mehreren Fäden sind auch rotierende Plasmen bekannt.

Abb. 4: TE_{101} -Resonator

3. Diagnostik von Plasmen

Die Messung der Intensität der Strahlung eines Plasmas ist ein wichtiges Mittel für die sogenannte Diagnostik von Plasmen, welche sich als Ziel gestellt hat, durch die Messung von zugänglichen Größen wichtige Plasmaparameter zu ermitteln. So lassen sich aus der Messung der Emissionsintensität von Spektrallinien bzw. der Absorption Aussagen über die Besetzung der verschiedenen angeregten Zustände machen. Ferner können Kenntnisse über die verschiedenen im Plasma vorherrschenden Temperaturen gewonnen werden. Wie in Tab. 2 wiedergegeben, gibt es neben spektroskopischen Methoden eine Vielzahl weiterer diagnostischer Methoden für die Charakterisierung von Plasmen. Zu ihnen zählen z.B. die Messung radioaktiver Strahlung nach Einbringen von Radioisotopen ins Plasma (Messung von Strömungsgeschwindigkeiten) sowie die fotografischer Aufnahmen. Mit Hilfe sogenannter Schmierkameras ist es möglich, Kompressions- und Stoßwellengeschwindigkeiten zu registrieren. Aus diesen Geschwindigkeiten lassen sich die Dichte n_0 und die Gastemperatur T_0 über die Grundgleichungen für Stoßwellen (RANKINE-HUGONIOT-Gleichungen) berechnen. Ein weiteres wichtiges diagnostisches Hilfsmittel zur Charakterisierung eines Plasmas sind sogenannte Rauschanalysen, mit deren Hilfe Plasmen auf eventuelle Störungen untersucht werden können, die z.B. durch die verwendete Gerätekonfiguration (Generatoren, Pumpen, Zerstäubereinheiten etc.) hervorgerufen werden. Im folgenden wird dieses diagnostische Hilfsmittel näher vorgestellt

Tab. 2: Spektroskopische Verfahren der Plasmadiagnostik [75]

Meßverfahren	Bedingungen						Meßgröße	Bestimmbare Parameter	Abhängigkeit des Meßwerts im thermischen Gleichgewicht von
	Elektronen: MAXWELL-Verteilung	Atome, Moleküle, Ionen: MAXWELL-Verteilung	Elektronenterme: BOLTZMANN-Verteilung	Ionisationsgrad: SAHA-EGGERT Gleichung	Rotationsterme: BOLTZMANN-Verteilung	$T_e = T_I = T_0$			
- Intensität von Atomspektrallinien in optisch dünner Schicht	X		X			X	absolute Intensität/ relative Intensität	T_e, n_0 T_e	T, p T
- Intensität Atom-/Ionenlinien in optisch dünnen Schichten	X		X	X		X	absolute Intensität/ relative Intensität	T_e, n_I T_e	T, p T
- DOPPLER-Verbreiterung		X					Halbwertsbreite u. Verschiebung	$n_0(v_0)$ u. $n_I(v_x)$ $T_0/(v_0)^x$ u. $T_I/(v_I)^x$	$nv(vx)$ u. $ni(vx)$ T
- STARK-Eigendruck und Fremddruckverbreiterung	X			X			Linienbreite	n_e, n_I, n_0	T, p
- ZEEMANN-Effekt							Verschiebung	H	H
- Intensität des Untergrundkontinuums	X			X		X	absolute Intensität Intensitätsabfall nach kurzen Wellenlängen	T_e, n_e T_e	T, p T
- Absorptionsmessungen	X		X	X			Absolutmessungen	T_e	T
- Bestimmung des Brechungsindex bei einer oder mehreren Wellenlängen							Interferometer und Schlierenaufnahmen	n_0, n_e	T, p
- Intensität Rotationslinien					X		Messung von Intensitätsverhältnissen	T_0	T, p
- Streuung von Strahlung (THOMSON-Streuung)	X						Messung der Streuintensität	n_e, T_e, T_I	T

Indizes: T_e = Elektronentemperatur, T_I = Iontemperatur, T_0 = Neutralgastemperatur, n_e = Elektronendichte, n_I = Ionendichte, n_0 = Neutralgasdichte, T = Temperatur, p = Druck, H = magnetische Feldstärke

3.1 Rauschuntersuchungen

Rauschspektren sind seit einiger Zeit bereits ein gebräuchliches Mittel zur Charakterisierung von Emissions- als auch Absorptionsquellen in der Atomspektrometrie. Frühe Arbeiten reichen bis in die 60-ziger und 70-ziger Jahre zurück. TALMI et al. [76] beschrieben bereits im Jahre 1976 verschiedene in der Atomspektrometrie gebräuchliche Systeme hinsichtlich ihres Rauschverhaltens. Zu diesen spektrometrischen Systemen zählten unter anderem Hohlkathodenlampen, Quecksilberdampflampen, ein Mikrowellenplasma, Funken und Bögen sowie verschiedene Systeme für die Atomabsorption, die mit unterschiedlichen Gasen (Lachgas/Acetylen, Sauerstoff/Acetylen) und Schlitzbrennern betrieben wurden. Analytische Flammen wurden als einfachste Atomisierungs- und Anregungseinheiten bereits früh hinsichtlich ihres Rauschens untersucht [77-80]. Neben allgemeineren Arbeiten [81] gibt es auch einige Arbeiten, die sich mit mathematischen Aspekten von Rauschanalysen beschäftigen [82, 83]. Dieses ist aber relativ komplex, da einzelne Rauschbeiträge von verschiedenen Quellen herrühren können und diese, was zu einer weiteren Erschwerung führt, sowohl additiv als auch multiplikativ sein können.

Mit Hilfe von Rauschspektren läßt sich der Einfluß von verschiedenen Komponenten wie z.B. Zerstäubersystemen auf atomspektrometrische Methoden untersuchen. Hierdurch kann der Ursprung von Störungen wie z.B. Pulsationen von Pumpen sowie deren Frequenzabhängigkeit festgestellt werden [84]. Da eine Verbesserung des Rauschverhaltens eine erhöhte Präzision des Meßergebnisses zur Folge hat, stellen Rauschuntersuchungen ein wichtiges Hilfsmittel zur Optimierung eines analytischen Verfahrens dar [85]. Im allgemeinen wird für Rauschanalysen der vom Sekundärelektronenvervielfacher kommende Strom in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen und anschließend einer Fouriertransformation unterworfen. Man erhält als Ergebnis die Amplitude des Signals als Funktion der Frequenz.

Zur Beurteilung von Rauschspektren muß zwischen fundamentalen und nicht-fundamentalen Rauschanteilen unterschieden werden. Das fundamentale Rauschen rührt von der Teilchennatur der Strahlung her und kann niemals vollständig eliminiert werden. Das nicht-fundamentale Rauschen ist dagegen auf einzelne Gerätekomponenten zurückzuführen und kann minimiert werden. Ein Rauschspektrum setzt sich aus dem $1/f$ -Rauschen, dem weißen Rauschen und

einzelnen Rauschbanden zusammen. Die typische Struktur eines Rauschspektrums ist in Abb. 5 wiedergegeben.

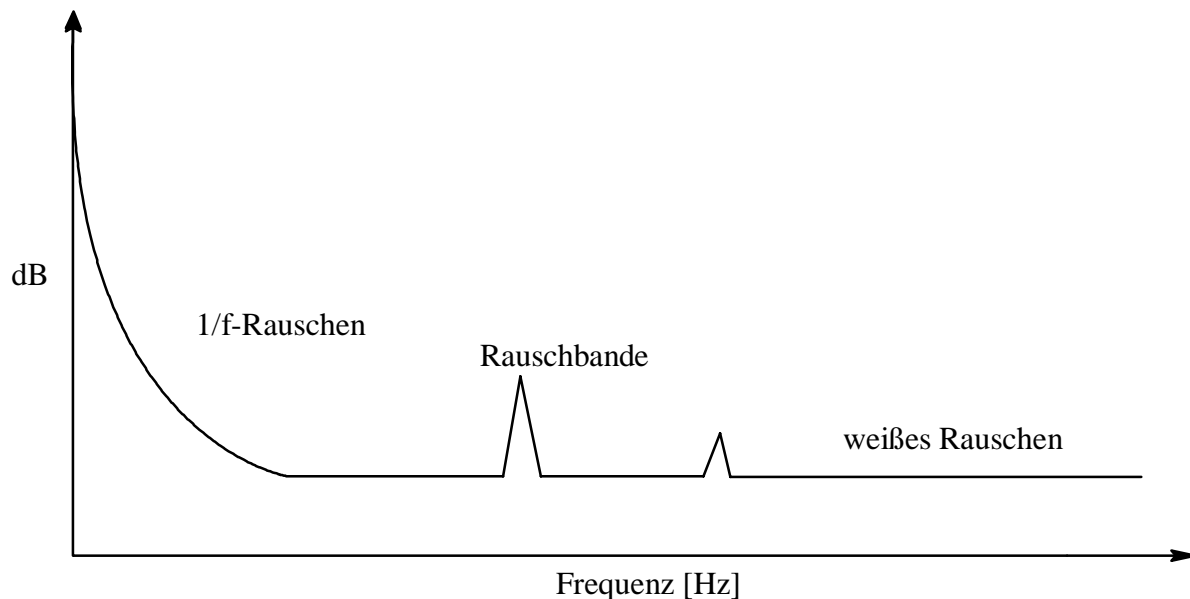


Abb. 5: Struktur eines Rauschspektrums

Das $1/f$ -Rauschen („Flicker noise“) ist ein zufälliges Rauschen („random noise“) mit einem frequenzabhängigen Kurvenverlauf. Da die Amplitude des Rauschens proportional ist zu $1/f^n$ (mit $0 < n < 1$) und somit von einem Geräteparameter abhängig ist, gehört das $1/f$ -Rauschen zum nicht-fundamentalen Rauschen. Das weiße Rauschen („White noise“, „Gaussian noise“) ist ebenfalls ein zufälliges Rauschen, welches aber keine Frequenzabhängigkeit zeigt. Es ist ein fundamentales Rauschen, das aber auch nicht-fundamentale Ursachen haben kann. Diskrete Rauschbanden („Interference noise“) sind ein frequenzabhängiges, nicht-fundamentales Rauschen mit oft periodischem Charakter. Im Hinblick auf die Standardabweichung (SD) und die relative Standardabweichung vom Mittelwert (RSD) kann das Pulsieren von Pumpen als Ursache von diskreten Rauschbanden einen großen Einfluß auf das analytische Signal haben [85, 86].

3.1.1 Rauschanalysen am induktiv gekoppelten Plasma (ICP)

WINGE et al. [87] untersuchten das ICP-Plasma hinsichtlich seines Rauschens. Dabei registrierten sie sowohl Rauschspektren und führten fotografische Aufnahmen am Plasma mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera durch, die es gestattete, 4000 Aufnahmen pro Sekunde zu machen. Die Ergebnisse der beiden Experimente standen in Einklang miteinander. Im niederfrequenten Bereich traten beim ICP neben dem typischen $1/f$ -Rauschen die vom Probeneintragssystem sowie von der Stromversorgung verursachten Rauschkomponenten auf. Desweiteren fanden sie noch einen Rauschbeitrag bei einer Frequenz von ca. 180 Hz, deren Amplitude und Frequenz von der verwendeten Torch (Tangential Flow Torch (TFT) oder der Laminar Flow Torch (LFT)) abhängt. Mit einer Standard-TFT trat dieser Rauschbeitrag bei 170 Hz auf, durch Verlängerung des Außenrohres um 1 cm wurde er auf 205 Hz verschoben und verschwand bei einer Verlängerung des Außenrohres auf 6 cm. Mit einer Standard-LFT lag die Frequenz dieser Rauschbande bei 155 Hz. Eine Erhöhung der Leistung bewirkt ebenfalls eine Verschiebung der Rauschbande zu höheren Frequenzen hin. Keinen Einfluß auf die Frequenz dieser Bande hatte die Variation der Beobachtungshöhe, jedoch hängt deren Amplitude stark von der Beobachtungshöhe ab. Hierdurch konnten WINGE et al. [87] zeigen, daß die Rauschbande im 100-200 Hz Bereich keineswegs von der Plasmarotation abhängt, sondern durch die Interaktion des Plasmas und des Arbeitsgases mit seiner Umgebung hervorgerufen wird. Bei niedrigen Beobachtungshöhen und Arbeitsgasflüssen tritt nur eine Bande auf, während bei größeren Beobachtungshöhen und hohen Arbeitsgasströmen oft mehrere Banden mit verstärkter Amplitude auftreten.

DAVIES und SNOOK [88] untersuchten das Rauschen für ICPs mit unterschiedlichen Torch, bei denen das Arbeitsgas sowohl tangential (TFT) als auch laminar (LFT) zugeführt wurde. Sie untersuchten hierbei speziell den höherfrequenten Bereich und stellten bei einer tangentialen Zuführung des Arbeitsgases eine Reihe von Rauschbanden fest. Diese traten bei 50, 59, 117, 150, 176, 234 und 630 Hz auf. Sie ordneten die Bande bei 50 Hz der Frequenz des britischen Stromnetzes und die Bande bei 117 Hz der Plasmarotation zu. Für den Rauschbeitrag bei 630 Hz konnten sie keinerlei Quelle angeben. Für das Rauschspektrum Falle einer laminar angeströmten Torch ist ein sehr ruhiger Verlauf über das ganze Frequenzspektrum festzustellen. Lediglich bei 50 Hz trat eine Bande auf. Desweiteren war das Niveau des weißen Rauschen deutlich niedriger und glatter als bei anderen Torch. In einer

weiteren Veröffentlichung berichteten DAVIES und SNOOK [89] über deutlich verbesserte Nachweisgrenzen im Falle einer laminar angeströmten Torch im Vergleich zur herkömmlichen tangential angeströmten Torch (z.B. Ag: TFT 5 µg/L, LFT 0,4 µg/L; Ca: TFT 0,13 µg/L, LFT 0,006 µg/L). Diesen Sachverhalt führten sie im wesentlichen auf das niedrigere Rauschen bei der LFT zurück.

MONTASER et al. [90] berichteten, daß sie keine Verbesserungen im Nachweisvermögen bei der Benutzung einer LFT feststellen konnten. Sie registrierten sowohl im niederfrequenten als auch im höherfrequenten Bereich Rauschspektren. Im niederfrequenten Bereich können die Rauschspektren im Falle einer LFT und TFT als identisch betrachtet werden. Unterschiede zeigten sich nur, wenn ein trockenes oder ein nasses Aerosol dem Plasma zugeführt wird. Beim Übergang vom trockenen zum nassen Aerosol stieg das 1/f-Rauschen deutlich an. Im höherfrequenten Bereich traten bei der Benutzung der TFT Oberschwingungen der 60 Hz Netzfrequenz bei 120 und 180 Hz auf. Diese Oberschwingungen konnten weder bei den LFTs noch bei den TFTs, deren Außenrohre deutlich verlängert wurden, beobachtet werden. Sowohl hinsichtlich des 1/f-Rauschens als auch des weißen Rauschens können sämtliche Rauschspektren als identisch angesehen werden.

BELCHAMBER und HORLICK [91] untersuchten ebenfalls das Rauschen in der ICP-OES. Hierbei stellten sie fest, daß im niederfrequenten Bereich die Rauschspektren hauptsächlich vom Zerstäuber und dessen Bauart sowie von der Konzentration des Analyten abhängen. Es zeigte sich, daß die zuvor genannten Parameter keinen Einfluß auf den höheren Frequenzbereich haben. Der höherfrequente Bereich wird jedoch durch die eingekoppelt Leistung, der Arbeitsgasmenge sowie der Dimensionierung der Torch beeinflusst. Neben Rauschbeiträgen, die durch obige Parameter verursacht wurden, stellten sie aber eine Reihe weiterer Rauschbanden fest. Diese führten sie auf schwache asymmetrische Plasmaentladungen zurück, die durch Sauerstoffeinbrüche aus der Umgebung verursacht wurden. Die Amplituden dieser Beiträge waren nicht konstant, was sie auf die jeweilige verwendete Gerätekonfiguration zurückführten. Dazu gehörte auch die Linsenposition der optischen Anordnung, der Beobachtungspunkt im Plasma sowie die Analytwellenlänge für dessen Linienintensität das Rauschspektrum bestimmt wurde, da ihre Änderungen zu chromatischen Aberrationen führen können.

HETTIPATHIRANA und DAVEY [92] verwendeten eine Zyklonkammer bei der Fließinjektion in Kombination mit der ICP-OES. Sie variierten den Probenzufluß und untersuchten dessen Einfluß auf das Rauschspektrum (Rauschspektren bis 15 Hz). Bei geringer Probenzuführung bis 1 mL/min waren im Rauschspektrum mehrere Banden erkennbar, deren Amplituden mit der Probenzufuhr abnahmen. Bei einer Probenzufuhr von 2,5 mL/min war nur noch der Rauschbeitrag der peristaltischen Pumpe zu erkennen. Bei 3,5 mL/min war dieser ebenfalls nicht mehr im Rauschspektrum erkennbar. Die hohe Anzahl von Rauschbeiträgen bei geringer Probenzuführung führten die Autoren auf Unterschiede der Vermischung des Aerosols und Abscheidung größerer Aerosoltropfen in der Zyklonkammer Vergleich zu einer Kammer nach Scott zurück. Während bei der Zyklonkammer das Aerosol infolge der Bauart der Kammer auf eine Kreisbahn gezwungen wird, kommt es bei einer Kammer nach Scott aufgrund der Zirkulation des Aerosols zu einer intensiven Vermischung. Bei einer Erhöhung der Probenzufuhr kommt es sowohl zu einer Glättung im Rauschspektrum als auch zu Verbesserung der RSD-Werte.

VAN BORM und BROEKAERT [77] untersuchten das Rauschen bei der ICP-OES im Fall von unterschiedlichen Torches (Torches nach Greenfield und Fassel) sowie bei unterschiedlichen Arten der Probenzuführung. Sie zerstäubten mit Hilfe eines Babington-(GMK)-Zerstäubers nicht nur Lösungen sondern auch Suspensionen. Auch transferierten sie partikuläres Material, das mit Hilfe einer rotierenden Bürste erzeugt wurde, in ein ICP. Im Fall einer Torch nach Greenfield fanden sie einen relativ niedrigen und ruhigen Untergrund Rauschspektrum, der im wesentlichen aus weißem Rauschen bestand. Bei Frequenzen bis 500 Hz fanden sie keine Rauschbanden, die auf eine Plasmarotation zurückgeführt werden konnten. Dieses wurde bisher nur von den laminar angeströmten Plasmafackeln sowie von den Plasmafackeln berichtet, die über verlängerte Außenrohre verfügten. Rauschbanden bei 100 und 300 Hz rührten offensichtlich von dem verwendeten Generator her. Desweiteren fanden sie im niederfrequenten Bereich einige Rauschbeiträge, die bis auf die durch die peristaltische Pumpe verursachten Störungen keiner Quelle zugeordnet werden konnten. Bei Messungen mit einer Torch nach Fassel wurde eine Rauschbande bei 223 Hz gefunden, die wahrscheinlich von der Plasmarotation herrührt. Allerdings wurden bei der Torch nach Fassel im niederfrequenten Bereich keinerlei Rauschbanden gefunden bis auf die der Pumpe. Bei Variation der Leistung und des äußeren Gasstromes verschiebt sich die von der Plasmarotation herrührende Bande zu höheren Frequenzen. Eine Variation der Beobachtungshöhe hatte auf die der Rotation

zugeschriebene Bande keinerlei Einfluß, jedoch erhöhte sich der Anteil des weißen Rauschens um ca. 10 dB. Für die unterschiedlichen Probenzuführungstechniken wurden im Falle einer Torch nach Fassel die bereits bekannten Rauschbeiträge gefunden. Es nahmen jedoch die RSD-Werte beim Übergang von einer Lösung von Aluminium (1,4 %) zu einer Suspension von Aluminiumoxid (1,9 %) und zur Abtragsmethode mit der rotierenden Bürste (7,5 %) deutlich zu. Der relativ hohe Wert bei der rotierenden Bürste wurde auf Instabilitäten bei der Ablation des Materials sowie auf die breite Verteilung in der Größe der erzeugten Partikel zurückgeführt. Desweiteren konnte beobachtet werden, daß der auf die Rotation zurückgeführte Rauschbeitrag bei dem Einbringen von partikulärem Material im Vergleich zum Arbeiten mit einem nassen Aerosol um ca. 10 Hz zu höheren Frequenzen verschoben wurde.

EASLEY et al. [93] brachten über die Plasmaentladung einen Kamin aus Messing an und studierten den Einfluß dieser Maßnahme auf die Rauschbande der Plasmarotation. Hierbei verwendeten sie sowohl Kamine mit unterschiedlichen Höhen von 7,82-27,94 cm als auch welche mit unterschiedlichen Durchmessern von 2,54-3,18 cm. Auch variierten sie die Elementkonzentrationen. Während bei Messungen ohne einen Kamin eine starke Rauschbande der Plasmarotation bei 281 Hz sichtbar war, verschwand diese bei Messungen unter Einsatz eines Kamins. Dafür tauchte aber bei 180 Hz eine neue Rauschbande auf, deren Amplitude mit zunehmender Kaminlänge zunahm. Dies konnten die Autoren auf den in den Kamin zur Beobachtung des Plasmas vorhandenen Schlitz zurückführen. Es zeigte sich, daß der Durchmesser des Kamins keinerlei Effekt auf das Rauschspektrum hatte. Die Rauschbande der Plasmarotation wurde eliminiert. Eine Rauschbande bei 180 Hz tauchte in allen Spektren auf. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß der Abstand des Kamins von der Induktionsspule bis zu einer Entfernung von 6 mm einen Einfluß auf das Rauschen hat. Die Rauschbande der Plasmarotation war aber immer deutlich sichtbar. Sie konnten weiter zeigen, daß das Rauschspektrum auch von der Konzentration der Analysenlösung abhängt. Bei einer Zunahme der Analytkonzentration von 10 zu 100 µg/mL stieg das Analysensignal um den Faktor 5,7. Gleichzeitig stieg aber die Amplitude der Rauschbande der Plasmarotation um den Faktor 6.

MONTASER et al. [94] untersuchten mit Argon und Helium betriebene ICPs im Falle unterschiedlicher Torches (LFT und TFT). Sie stellten fest, daß bei dem mit Helium betriebenen ICP das Rauschen stärker von den Betriebsbedingungen abhängt als beim Argon-ICP. Die größte Zunahme des Rauschens wird durch das Einbringen des Aerosols verursacht.

In den Spektren konnten sie einen Rauschbeitrag bei 60 Hz sowie dessen Oberschwingungen feststellen, der durch die Netzfrequenz verursacht wurde. Bei einem Argon-ICP in der TFT konnten sie eindeutig die Rauschbande der Plasmarotation identifizieren, was bei dem Helium-ICP mit einer TFT nicht der Fall war. Hier konnten sie mehrere Rauschbanden mit Seitenbanden sowie deren Oberschwingungen feststellen, die sie auf Asymmetrien des Plasmas zurückführten. Ihre Lage (ca. 174, 351, 527, 699 und 877 Hz) war jedoch nicht reproduzierbar. Im Gegensatz zum Argon-ICP verschwanden diese Rauschbanden bei einer Änderung der Beobachtungshöhe. Eine Verlängerung der Außenrohre hatte auf diese Rauschbeiträge keinerlei Einfluß. Im niederfrequenten Bereich wurden zunächst mehrere Rauschbanden bei 10, 20 und 30 Hz beobachtet und in allen Fällen war auch ein sehr starkes 1/f-Rauschen vorhanden. Sowohl bei der pneumatischen Zerstäubung als auch bei Zerstäubung mit einem Ultraschallzerstäuber gab es Rauschbeiträge bei 1,2 und 2 Hz, die sie dem Abtropfen der nicht in das Aerosol überführten Probenflüssigkeit in das Siphon zuordneten. Bei der Ultraschallzerstäubung wurde eine Rauschbande zwischen 4 und 28 Hz beobachtet. Diese rührte von Instabilitäten in der Aerosolerzeugung her und verschwand nach ca. 30 Minuten. Da dieses Phänomen sowohl beim Argon- als auch beim Helium-ICP auftrat, führten sie dies auf das Zerstäubersystem zurück. Die Rauschspektren, die mit der LFT und dem Helium-ICP aufgenommen wurden, hatten einen wesentlich glatteren Verlauf als die beim Argon-ICP mit einer LFT. Dies ist auf den beim Helium-ICP niedrigeren Gasverbrauch zurückzuführen, der mit 1,5 L/min um einen Faktor 10 niedriger lag als bei dem Argon-ICP.

WEIR und BLADES [95] untersuchten das Rauschen in der ICP-OES bei der Analyse von organischen Flüssigkeiten. Sie studierten den Einfluß der Beobachtungshöhe (6, 12 und 18 mm) sowie der Plasmabeladung mit Solvens (3,2, 4,6, 6,0, 7,4, 8,8 und 10,2 mg s⁻¹). Sie konnten die durch die Plasmarotation verursachte Rauschbande ebenfalls identifizieren. Mit zunehmender Beobachtungshöhe nahm das Rauschen zu und es traten immer mehr Oberschwingungen der Rauschbande, die auf die Plasmarotation zurückzuführen war, auf. Bei einer Beobachtungshöhe von 18 mm und hoher Solvensbeladung mit Methanol oder Chloroform waren diese Rauschbeiträge am ausgeprägtesten. Interessant ist, daß die Frequenz dieses Rauschbeitrages mit zunehmender Plasmabeladung mit Solvens zu niedrigeren Werten verschoben wurde. Im Fall von Methanol beträgt diese Verschiebung insgesamt ca. 50 Hz, bei Chloroform jedoch nur ca. 20 Hz. Dieser Effekt konnte auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Mit zunehmender Solvensbeladung wurde zum einen die Geometrie des Plasmas

gestört. Zum anderen entzieht das Aerosol dem Plasma Energie. Diese Energie stand vorher dem Plasma zur Verfügung, um den äußeren Gasstrom zu beschleunigen. Die höhere Plasmabeladung führte dazu, daß dieser Energieanteil nun benötigt wird, um das Aerosol zu verdampfen, zu atomisieren und anzuregen.

LUAN et al. [97] untersuchten den Einfluß unterschiedlicher Zerstäuber, Zerstäuberkammern und Pumpen auf die Rauschspektren. Zunächst wurden der Zerstäuber nach Meinhard und der DIN-Zerstäuber (Direct Injection Nebulizer) untersucht. Von der peristaltischen Pumpe her traten im Falle eines Zerstäubers nach Meinhard Rauschbeiträge bei 0,96 Hz (Grundschwingung) sowie bei 1,88 und 2,84 Hz (Oberschwingungen) auf. Die Lage dieser Rauschbanden war unabhängig von dem Gasdurchfluß, nicht aber von der Probenzufuhrate. Auch bei der Verwendung einer motorgetriebenen Spritze und einer Einkolben-HPLC-Pumpe traten Rauschbeiträge auf. Wurde der Zerstäuber nach Meinhard mit einer Zweikolben-HPLC-Pumpe oder in selbstansaugender Weise betrieben, so traten diese Rauschbeiträge nicht auf. Gleiche Untersuchungen wurden mit einem DIN-Zerstäuber durchgeführt. Bei der Verwendung der Einkolben-HPLC-Pumpe trat bei 0,020 Hz eine Rauschbande auf (0,05 mL/min Probenzufuhrate). Durch die Verwendung eines Pulsationsdämpfers konnte aber dieser Rauschbeitrag eliminiert werden. Wie erwartet traten bei der Zweikolben-HPLC-Pumpe keine Rauschbanden auf, ebenso wie bei einer Gasverdrängungspumpe. Bei den drei Pumpentypen war das $1/f$ -Rauschen und das weiße Rauschen im Rauschspektrum nahezu identisch. Wurden die Zerstäuber mit einer Kammer nach Scott, einer doppelwandigen Zerstäuberkammer oder einer Zyklonkammer und einer pulsfreien Pumpe betrieben, so verringert sich das weiße Rauschen um ungefähr 10 dB. Dies führte zu einer Verbesserung der erreichbaren Präzision um den Faktor 3-4. Bei allen aufgenommenen Rauschspektren war das $1/f$ -Rauschen und das weiße Rauschen wieder nahezu identisch. Desweiteren wurde der Einsatz eines Ultraschallzerstäubers untersucht. Dieser zeigte im Rauschspektrum keinerlei Rauschbanden, hatte jedoch ein sehr stark ausgeprägtes $1/f$ -Rauschen.

GOUDZWAARD et al. [98] charakterisierten ebenfalls die verschiedenen in der ICP-OES auftretenden Rauschquellen. Sie untersuchten unter anderem den Einfluß der Analytkonzentration auf das Rauschspektrum. Bei einer Variation der Konzentration traten bei den Rauschbeiträgen bei 100, 160 und 200 Hz sowie im niederfrequenten Bereich Änderungen auf. Die Amplituden dieser Rauschbanden nahmen proportional zum Quadrat der Konzentration zu.

Bei den Rauschbanden bei 50, 150 und 250 Hz hatte die Konzentration keinen Einfluß auf die Amplituden und Frequenzen. Das weiße Rauschen blieb dabei über den gesamten Frequenzbereich gleichmäßig verteilt. Unterhalb einer Konzentration von 6 mg/L war das System durch „Shot Noise“ limitiert und oberhalb von 6 mg/L durch das 1/f-Rauschen. Deshalb führte die Erhöhung der Sekundärelektronenvervielfacherspannung im Rauschspektrum zu einer Verstärkung der Rauschbanden bei 100, 160 und 200 Hz, während die Amplituden der Rauschbanden bei 50, 150 und 250 Hz konstant blieben. Das weiße Rauschen erstreckte sich nach wie vor gleichmäßig verteilt über den gesamten Frequenzbereich und erwies sich oberhalb von 550 V durch „Flicker Noise“ und unterhalb von 550 V durch „Shot Noise“ limitiert. Durch Erhöhung der dem Plasma zugeführten Leistung nahmen die Amplituden der Rauschbanden bei 100 und 200 Hz proportional zur Leistung zu, während die Rauschbanden bei 50 und 150 Hz unverändert blieben. Sowohl die Amplitude als auch die Frequenz der Rauschbande bei 160 Hz änderte sich bei einer Erhöhung der Leistung. Dieser Rauschbeitrag wurde auf eine Plasmarotation zurückgeführt, da eine Erhöhung der Leistung zu einer Erhöhung der Plasmatemperatur und somit zu einer verstärkten Expansion des Arbeitsgases und dessen Rotationsgeschwindigkeit führt. Diese Hypothese wurde durch die Verschiebung des Rauschbeitrages bis zu 200 Hz bei einer Erhöhung des Arbeitsgasdurchflusses gestützt. Eine weitere Erhöhung des Arbeitsgasdurchflusses führte lediglich zu einer Änderung der Amplitude, nicht jedoch zu einer Änderung der Frequenz. Auch wurde festgestellt, daß eine Variation der Beobachtungshöhe zwischen 0 und 35 mm die Amplituden der Rauschbeiträge bei 50, 150 und 250 Hz nicht beeinflusst. Die Rauschbeiträge bei 100, 160 und 200 Hz sowie im niederfrequenten Bereich durchliefen bei einer Beobachtungshöhe von 24 mm über der Spule ein Maximum in ihrer Amplitude. Aus diesen Experimenten wurde zurückgeschlossen, daß die Rauschbeiträge bei 50, 150 und 260 Hz durch die Verstärkelektronik verursacht wurden, während die Rauschbanden bei 100, 160 und 200 Hz ihren Ursprung im Plasma hatten. Im niederfrequenten Bereich bis 40 Hz stellte sich die peristaltische Pumpe als die dominierende Rauschquelle heraus. Es wurde u.a. festgestellt, daß die durch die Pumpe verursachte Rauschbande durch Erhöhung der Probenzufuhr rate nicht nur zu höheren Frequenzen verschoben wurde, sondern daß auch deren Amplitude dabei kleiner wurde.

3.1.2 Rauschanalysen am mikrowelleninduzierten Plasma (MIP)

Das mikrowelleninduzierte Plasma (MIP) wurde ursprünglich zur elementspezifischen Detektion für die Gaschromatografie (GC) entwickelt [100]. GOODE et al. [100] untersuchten die Signal/Untergrundverhältnisse (S/U) und das Rauschen in der MIP-OES und stellten fest, daß das Signal/Untergrundverhältnis durch das Flickerrauschen limitiert wird. In den aufgenommenen Rauschspektren traten im höherfrequenten Bereich lediglich die durch die Netzspannung verursachten Rauschbanden bei 60, 120 und 180 Hz auf. Wurde diesem Plasma ein Analyt zugeführt, so verstärkten sich diese Rauschbanden, da sich die Elektronendichte im Plasma ändert. Wenn das MIP ohne Zufügung eines Analyten betrieben wurde, war das Rauschen niedriger. Im niederfrequenten Bereich bis 5 Hz war zwischen 0,2 und 0,5 Hz ein deutlicher Beitrag vom Flickerrauschen festzustellen. Gründe für dieses Flickerrauschen könnten sowohl in Bewegungen des Arbeitsgases als auch beim Eintrag des Analyten liegen. Desweiteren wurde der Einfluß der Generatorleistung und des tangentialen Gasflusses auf die Rauschspektren untersucht. Die Generatorleistung hatte keinen Einfluß auf den höherfrequenten Teil der Rauschspektren, führte aber zu einer Zunahme des Flickerrauschens zwischen 0,2 und 0,5 Hz. Unbeeinflusst von dieser Maßnahme blieben auch die Rauschspektren für den spektralen Untergrund. Bei einer Veränderung der Generatorleistung bis zum Audio-Rauschen nahm das $1/f$ -Rauschen und die Amplitude der 60 Hz Rauschbande sowie deren Oberschwingungen stark zu. Dieses wurde auch bei einer Verringerung des tangentialen Gasflusses beobachtet.

PACK und HIEFTJE [101] modifizierten den Plasmabrenner der MPT (Mikrowellenplasmatorch), der auf Arbeiten von JIN et al. [102] zurückgeht, daß er sehr stark dem des ICPs entspricht. Hierzu wurde tangential ein sogenanntes Mantelgas eingeleitet. Dabei konnte kein Effekt auf den niederfrequenten Teil der Rauschspektren festgestellt werden. Die erreichte analytische Empfindlichkeit nahm jedoch zu, was auf den Ausschluß von Sauerstoff und molekularer Spezies zurückgeführt wurde. Im höherfrequenten Bereich konnte eine Rauschbande zwischen 250 und 350 Hz festgestellt werden. Diese führten sie auf eine Vortexbildung an der Spitze des Plasmas zurück. Beim Arbeiten ohne Mantelgas handelte es sich um einen sehr breiten Peak von fast 30 Hz. Durch Einführen des Mantelgases konnte die sehr breite Rauschbande bei 270 Hz in einen schmalbandigen scharfen Peak abgeändert werden.

In einer weiteren Arbeit verwendeten PEREIRO, WU, BROEKAERT und HIEFTJE [51] den modifizierten MIP-Plasmabrenner in Verbindung mit der kontinuierlichen Hydridgeneration. Beim MIP dominiert in einer MPT im niederfrequenten Bereich eindeutig das Flickerrauschen und es konnte gezeigt werden, daß durch sorgfältiges Tunen dieses Flickerrauschen zurückgedrängt werden kann. Die Amplitude des weißen Rauschens hing aber auch von der Beobachtungshöhe ab. Sie erreichte ihr Maximum bei einer Beobachtungshöhe von 3 mm und nahm bei größeren Beobachtungshöhen ab. Durch das Verwenden eines Kamins konnte das Flickerrauschen zurückgedrängt werden. Ähnlich wie bei der ICP-OES wurden bei einer Erhöhung der Arbeitsgasmenge eine Frequenzverschiebung und eine Erhöhung der Amplituden festgestellt. Der Einfluß des bei der Hydridbildung freigesetzten Wasserstoffs ist relativ gering und führte nur zu einer leichten Erhöhung der Amplitude des weißen Rauschens und der Rauschbanden.

WU et al. entwickelten [96] eine Zyklonkammer mit minimalem Volumen und geringer Auswaschzeit, wie es z.B. für Anwendungen in der Fließinjektionsanalyse erforderlich ist. Die Rauscheigenschaften dieser neuartigen Zyklonkammer wurden in der MIP-OES mit denen anderer Zerstäuberkammern (u. a. Kammer nach Scott) für die ICP-OES verglichen. Bei Rauschspektren, die mit zwei verschiedenen Zyklonkammern (Innendurchmesser 4 bzw. 6 cm) sowie mit der Kammer nach Scott erhalten wurden, trat im niederfrequenten Frequenzbereich ein deutliches $1/f$ -Rauschen auf. Bei allen Systemen konnte eine auf eine Plasmarotation zurückzuführende Rauschbande zwischen 200 und 300 Hz beobachtet werden. Bei der Zyklonkammer mit einem Durchmesser von 6 cm war das Rauschen am niedrigsten, gefolgt von der Zyklonkammer mit einem Durchmesser von 4 cm und dann der Kammer nach Scott. In der MIP-OES mit diesen Kammern wurde eine ähnliche Reihenfolge erhalten, zusätzlich wurde eine Rauschbande bei ca. 6 Hz infolge des Probeneintrags gefunden.

Im Falle der Mikrowellenplasmatorch (MPT) wurden von MADRID et al. [102] Rauschspektren mit und ohne wäßriger Probenzuführung aufgenommen. Ohne Probeneintrag trat unterhalb von 1 Hz ein Flickerrauschen und im höherfrequenten Bereich diskrete Rauschbanden bis 300 Hz auf. Bei Erhöhung des Arbeitsgasdurchflusses traten weitere Rauschbanden auf, die bei 200 mL/min verschwanden. Bei einer Erhöhung der eingekoppelten Leistung verschoben sich diese Rauschbanden zu höheren Frequenzen und ab 150 W wurde das Plasma instabil. Bei den Rauschspektren, die mit Zuführung von Aerosolen wäßriger Lösungen

erhalten wurden, war das weiße Rauschen und dessen relative Standardabweichung höher. Wurde die Wasseraufnahme von 12 auf 14 mg/L erhöht, so nahm die relative Standardabweichung von 4,2 auf 8 % zu und die diskreten Rauschbanden wurden zu höheren Frequenzen hin verschoben. Sie verschwanden allerdings bei einer Wasseraufnahme von 14 mg/L im weißen Rauschen. Mit der Beobachtungshöhe änderte sich die Amplitude der Rauschbanden, nicht jedoch deren Frequenz.

SING und HUBERT [103] untersuchten das Rauschen beim Surfatron-MIP in Verbindung mit der GC. Im Frequenzbereich bis 500 Hz fanden sie die von der Netzspannung herrührenden Rauschbanden bei 60, 120, 180 und 240 Hz, aber auch Rauschbeiträge bei 280, 450 und 460 Hz. Hier vermuteten die Autoren allerdings, daß es sich hierbei um Pseudofrequenzen handeln könnte, da im Frequenzband bis 5000 Hz Rauschbanden bei 1200 und 4200 Hz auftreten, die vermutlich Artefakte sind. Durch Blindversuche konnten sie zeigen, daß der durch die Elektronik verursachte Beitrag zum Rauschen wesentlich geringer war, als der durch den Dunkelstrom des Sekundärelektronenvervielfacher verursachte Beitrag. Beim Betrieb eines Plasmas trat im Rauschspektrum besonders weißes Rauschen und Rauschbanden bei 60 Hz und dessen Oberschwingungen auf und der Anteil am $1/f$ -Rauschen war vernachlässigbar gering. Auch hatte die Einleitung eines Analyten kaum einen Einfluß. Bei einem Wechsel der Linie von Helium bei 706,5 auf 1083,0 nm wurde im Rauschspektrum eine zusätzliche Rauschbande bei 310 Hz festgestellt. Diese wurde auf den Gasstrom zurückgeführt mit dem das Quarzrohr, in dem die Plasmaentladung aufrechterhalten wurde, gekühlt wurde. Im niederfrequenten Bereich (bis 10 Hz) wurde im Fall der Helium Linie bei 837,5 nm eine Rauschbande gefunden, deren Ursprung nicht festgestellt werden konnte.

DEUTSCH und HIEFTJE [104] nahmen bei einem Mikrowellenplasma, das mit Stickstoff bei atmosphärischem Druck betrieben wurde, Rauschspektren auf. Im niederfrequenten Bereich trat $1/f$ -Rauschen auf, das zwischen 0,2 und 0,5 Hz in das weiße Rauschen überging. Im höherfrequenten Bereich konnten lediglich die bekannte Netzfrequenz und deren Oberschwingungen wiedergefunden werden. Wurde zusätzlich mittels pneumatischer Zerstäubung ein Analyt in das Plasma eingebracht, so änderten sich die Rauschspektren nicht, allerdings nahm die relative Standardabweichung von 2,5 auf 4 % zu. Diese Änderungen der relativen Standardabweichung hingen allerdings nicht von der Konzentration des Analyten ab.

4 Die diskrete Fouriertransformation

Die diskrete Fouriertransformation wurde in den 50-iger Jahren für die Astrophysik entwickelt und diente ursprünglich dazu, Signale (Strahlung) von weit entfernten Sternen und Galaxien zu analysieren [105]. Diese äußerst schwache Strahlung konnte nur unterlegt detektiert und erst analysiert werden, nachdem sie mit Hilfe der diskreten Fouriertransformation vom Umgebungsrauschen getrennt wurde. Neben diesem sehr speziellen Anwendungsgebiet wird die diskrete Fouriertransformation heutzutage in vielen Bereichen eingesetzt. Sie wird immer dann verwendet, wenn man die in einem zeitlich sich ändernden Signal enthaltenen diskreten Frequenzen feststellen möchte. Sinnvoll ist ihr Einsatz bei der Analyse periodischer Vorgänge. Gerade bei schnell fluktuierenden Vorgängen ist es zu kompliziert, den Zeitverlauf aufzuzeichnen und dann zu analysieren. Hier weicht man auf die diskrete Fouriertransformation aus, da man hiermit sofort die Frequenzabhängigkeit der fluktuierenden einzelnen Vorgänge erhält. Anwendung findet die diskrete Fouriertransformation in vielen Bereichen wie z.B. der Medizin (Elektrokardiographie, Elektroenzephalographie) oder der Informatik (Sprach- und Sprecheridentifikation). Desweiteren kann mit Hilfe der diskreten Fouriertransformation eine Überwachung, Diagnose und Schadensfrüherkennung bei Maschinen mit rotierenden Teilen (Pumpen, Generatoren oder Turbinen) durchgeführt werden [106-108]. In komplexen verfahrenstechnischen Anlagen, in denen Stoffe mit großer Geschwindigkeit durch Rohrleitungen gefördert werden, werden Einbauten wie z.B. Thermo- oder Barometer zu charakteristischen Schwingungen angeregt. Der Vergleich der erhaltenen Rauschspektren mit denen der Anlage im Neuzustand ermöglicht es früh, Schäden zu erkennen.

5. Theorie zur Meßdatenerfassung - Kriterien zur Auswahl

Um ein elektrisches Signal korrekt zu erfassen, d.h. seine Amplitude und Frequenz genau festzustellen und es gleichzeitig einem Rechner zugänglich zu machen, müssen einige Randbedingungen eingehalten werden. Diese Randbedingungen werden von der eigentlichen Meßaufgabe vorgegeben. Im allgemeinen muß das analoge Signal zunächst in ein digitales Signal umgewandelt werden, so daß dieses später mit einem Rechner weiter verarbeitet werden kann. Bei der ICP-OES ist dieser Weg in Abb. 6 skizziert.

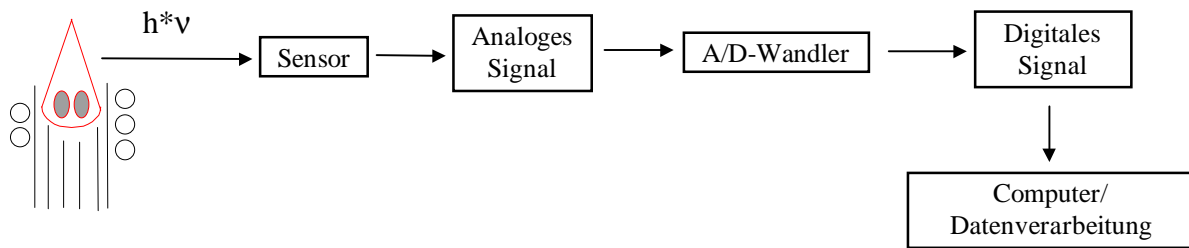


Abb. 6: Erfassung und Wandlung analoger Signale

Dem Sensor kommt dabei die Aufgabe zu, das analoge Signal in eine Spannung umzuwandeln. Anschließend wird dieses noch analoge Signal mit einem Analog/Digital-Wandler (A/D-Wandler) digitalisiert, so daß eine für einen Rechner verarbeitbare Information (Struktur) entsteht. Das Aussehen und die Richtigkeit dieses digitalen Signals werden dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Diese Faktoren, sowie deren jeweiligen Einfluß auf das Signal, sind:

- die Eingangsbereiche und Verstärkung
- die Auflösung
- die Anzahl der Kanäle
- die Abtastraten und Pseudofrequenzen („Aliasing Effect“) [109, 110].

5.1 Eingangsbereiche und Verstärkung

Die Wahl des richtigen Eingangsbereiches und der richtigen Verstärkung hat einen wesentlichen Einfluß auf die erreichbare Präzision. Dieses beruht auf der endlichen Umsetzung der analogen in die digitale Information, da der digitale Wertevorrat gleichmäßig über den Eingangsbereich verteilt werden muß. Ein schlecht gewählter Eingangsbereich hat demnach eine schlechte Ausnutzung des Meßbereiches der Apparatur zur Folge. Der Eingangsbereich kennzeichnet sozusagen den Arbeitsbereich, der mit der Meßkarte erfaßt werden kann. Als Industriestandard hat sich ein Eingangsbereich von ± 10 V etabliert. In diesem Fall handelt es sich um eine sogenannte bipolare Meßkarte. Manche Meßkarten haben jedoch nur einen Eingangsbereich von ± 5 V. Dieser Umstand liegt in der Tatsache begründet, daß diese Meßkarten keine eigene stabilisierte Spannungsversorgung, sondern die 5 V Spannungsversorgung, die üblicherweise an Personal Computern vorhanden ist, benutzen. In diesem Fall muß jedoch beachtet werden, daß externe Einflüsse wie die Positionierung der

Festplattenlaufwerksknöpfe die Spannungsversorgung beeinflussen können. Dieses kann unmittelbar zu einer Verschlechterung der Genauigkeit führen. Der Eingangsbereich der Meßkarten kann meist über einen vorgeschalteten Verstärker mit Hilfe der Software oder von Steckbrücken (Jumper) an die Meßaufgabe angepaßt werden. Je nach Meßkarte können oft Verstärkungsfaktoren bis zu einem Faktor von 1000 realisiert werden.

5.2 Auflösung

Unter der Auflösung wird die Anzahl Bits bezeichnet, die zur Darstellung des Signals herangezogen werden können. Im Gegensatz zu analogen Signalen, bei denen Änderungen in infinitesimaler Form erfolgen können, ist dieses mit einem digitalen bzw. digitalisierten Signal nicht möglich, da hier die Wiedergabe prinzipiell nur in gequantelter Form erfolgen kann. Die am weitesten verbreitete Auflösung beträgt 12 Bit, d.h. es stehen 2^{12} , also 4096 Zustände zur Verfügung, um Änderungen des analogen Signals digital wiederzugeben. Umfaßt der Eingangsbereich der Meßkarte ± 10 V bei einer Auflösung von 12 Bit, so beträgt die daraus resultierende Auflösung 4,88 mV. Reicht diese Auflösung nicht aus, so können Meßkarten mit einer Auflösung von 16 Bit verwendet werden. Hier stehen 2^{16} Zustände (65536) zur Verfügung, was bei der gleichen Meßkarte eine praktische Auflösung von 0,305 mV ermöglicht.

5.3 Anzahl der Kanäle

Die Anzahl der Kanäle gibt an, wieviele Eingangssignale gleichzeitig, also simultan, gemessen werden können. Berücksichtigt werden muß hier aber, daß durch das Einlesen mehrerer Eingangssignale die Abtastrate pro Kanal herabgesetzt wird, wenn nur ein A/D-Wandler zur Verfügung steht. Dann ergibt sich die maximale Abtastrate pro Kanal aus dem Quotienten der maximalen Abtastrate und der Anzahl der eingelesenen Kanäle.

5.4 Abtastraten und Pseudofrequenzen („Aliasing Effect“)

Um ein elektrisches Signal korrekt zu erfassen, muß es mit einer endlichen Geschwindigkeit abgetastet werden, d.h. für das kontinuierliche Signal müssen einzelne diskrete Datenpunkte erhalten werden. Dabei sollen diese Datenpunkte den Signalverlauf wahrheitsgetreu wiedergeben, was aber prinzipiell nicht möglich ist, da das kontinuierliche Signal zwischen den Abtastintervallen nicht erfaßt wird. Aus diesem Grund muß ein Signal mit mindestens der doppelten seiner eigenen Frequenz abgetastet werden, um es korrekt zu erfassen. Dieses Theorem wurde von NYQUIST [111] formuliert und ist ein elementarer Lehrsatz in der Nachrichtentechnik. Wird ein Signal mit einer falschen Frequenz abgetastet, so wird seine Frequenz nach Durchführung einer Fouriertransformation im Frequenzspektrum zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Dieser Effekt wird auch als sogenannter „Aliasing-Effect“ bezeichnet. Dieser Effekt soll im folgenden näher erläutert werden. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe eines Sinusgenerators eine sinoidale Welle mit einer Frequenz von 250 Hz generiert und anschließend wurden jeweils 1000 Datenpunkte mit einer Abtastfrequenz von 2000, 1000, 400 und 250 Hz gesammelt. In Abb. 7 ist ein Ausschnitt aus den daraus resultierenden Kurvenverläufen wiedergegeben, die zur besseren Übersichtlichkeit mit einem Achsenshift (Verschiebung entlang der y-Achse) versehen wurden. Es zeigte sich deutlich, daß bei einer Verringerung der Abtastrate der Kurvenverlauf nicht mehr korrekt erfaßt und wiedergegeben werden kann.

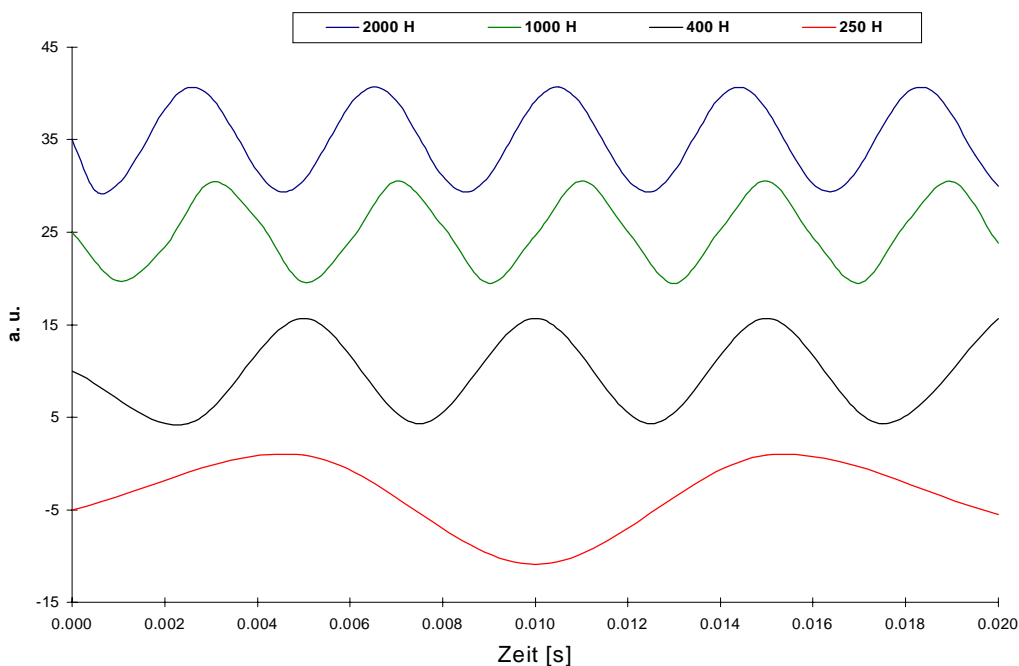


Abb. 7: Sinoidale Welle bei 2000, 1000, 400 und 250 Hz und Abtastung mit 250 Hz

Werden die erhaltenen Datensätze einer Fouriertransformation unterzogen, so tritt eine Frequenzverschiebung und somit eine nicht korrekte Wiedergabe der Signale auf, wenn nach dem NYQUIST-Theorem nicht mit mindestens der doppelten der eigenen Frequenz (500 Hz) abgetastet wurde. In Abb. 8 ist die Frequenzabhängigkeit der mit unterschiedlichen Frequenzen abgetasteten sinusidalen Welle wiedergegeben.

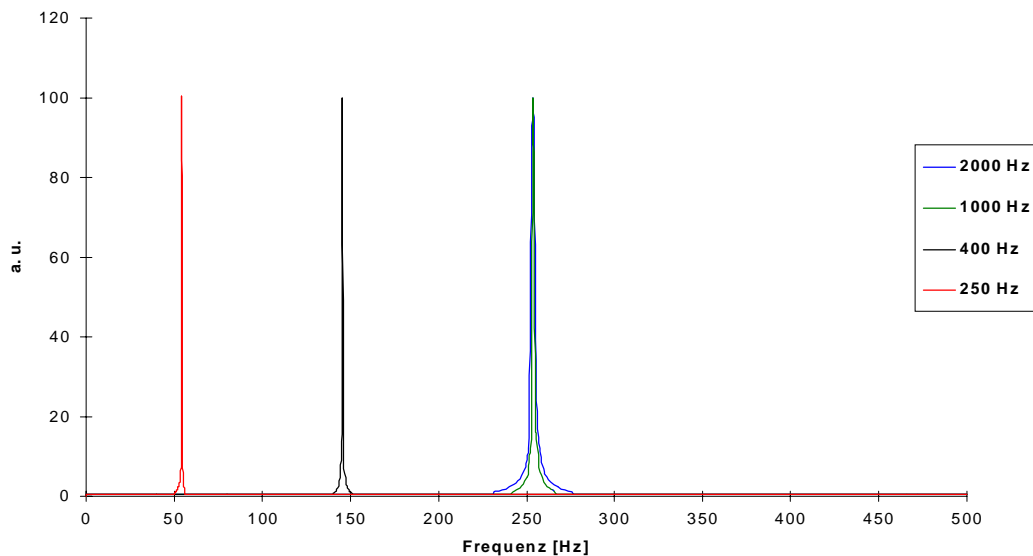


Abb. 8: Frequenzabhängigkeiten der mit unterschiedlichen Abtastfrequenzen abgetasteten sinusidalen Welle mit einer Frequenz von 250 Hz

Da vor der eigentlichen Durchführung der Messung die höchste auftretende Frequenz meist unbekannt ist, kann dieses als „Aliasing-Effect“ bekannte Phänomen auf zwei unterschiedlichen Wegen vermieden werden. Zum einen kann die Abtastrate entsprechend hoch gewählt werden, oder es können -auch im Falle von höherfrequenten Störungen- durch Verwendung eines steilflankigen Tiefpaßfilters mit einer entsprechend frei wählbaren Grenzfrequenz höhere Frequenzen ausgespart werden.

6. Probenzuführungssysteme in der optischen Emissionsspektrometrie

Mit der analytischen Plasmaspektrometrie können sowohl flüssige als auch gasförmige und feste Proben analysiert werden. Zu diesem Zweck wurden entsprechend dem Aggregatzustand unterschiedliche Probenzuführungssysteme entwickelt. Gasförmige Proben können direkt in das Plasma hineingeleitet werden. Hier ist die Verwendung von aus der Atomabsorptionsspektrometrie bekannten Techniken wie die Hydrid- oder Kaltdampftechnik zu nennen [112-118]. Auch der Einsatz der Plasmaspektrometrie in Verbindung mit der Gas- [100, 119-123] und der Hochdruckflüssigkeitschromatografie [124-127] wurde in der Literatur vielfach beschrieben. Bei der direkten Analyse von Feststoffen muß unterschieden werden, ob diese als Pulver oder in kompakter Form vorliegen. Für die Analyse von Pulvern kann man sich der sogenannten Suspensionstechnik [128, 129] bedienen. Hierbei wird das Pulver in einer Flüssigkeit suspendiert und unter kontinuierlichem Rühren oder Einwirkung von Ultraschall wird die Suspension pneumatisch zerstäubt. Zur direkten Analyse kompakter fester Proben können Abtragsmethoden eingesetzt werden. Hierbei wird durch Einwirken eines elektrischen Funkens oder fokussierter Laserstrahlung [130] an dem Probengut durch Abtragung ein Aerosol erzeugt, das dann mit einem Gasstrom dem jeweiligen Plasma zugeführt wird. Sowohl bei der Analyse von Pulvern als auch kompakter fester Proben ist die Kalibrierung problematisch, da kaum entsprechende Standardproben zur Verfügung stehen.

Aufgrund dieser Tatsache werden die Proben in der analytischen Chemie oft, nachdem sie in Lösung gebracht wurden, analysiert. So wurden Systeme entwickelt, um aus Flüssigkeiten Aerosole zu erzeugen. Der gebräuchlichste Weg ist die Zerstäubung. Diese kann mit Hilfe von Gasen durchgeführt werden (pneumatische Zerstäubung [131]) oder es kann ein unter hohem Druck gebildeter Flüssigkeitsstrom an einer Prallkugel aufgeweitet werden (Hochdruckzerstäubung [131]). Hierbei muß sich die Wahl des Zerstäubers an der jeweiligen Aufgabenstellung orientieren. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich pneumatische Zerstäuber zum Einsatz kamen, werden die verschiedenen hierbei verwendeten Zerstäubersysteme hier näher vorgestellt

6.1 Die pneumatische Zerstäubung

Die pneumatischen Zerstäuber sind am weitesten verbreitet für die Aerosolerzeugung aus Flüssigkeiten. Dies hängt mit der recht robusten Bauweise, der einfachen Handhabung und ihrer leichten Adaption für sehr verschiedene analytische Aufgaben zusammen. Bei der pneumatischen Zerstäubung werden aus der Flüssigkeit durch das Zerstäubergas Tröpfchen durch Mitreißeffekte gebildet, wobei das Gas gleichzeitig als Trägergas fungiert und somit das Aerosol dem Plasma zuführt. Das führt dazu, daß der Transport nicht unabhängig von der Zerstäubung ist und somit beide nicht unabhängig voneinander optimiert werden können. Der optimale Zerstäubergasfluß liegt je nach verwendetem Lösungsmittel zwischen 0,25 und 1,2 L/min. Diese moderaten Gasströme liegen darin begründet, daß das ICP-Plasma beim axialen Einbringen eines Gasstromes gekühlt und in seiner Geometrie beeinflußt wird. Bei diesem Vorgang sollte die Geometrie des Plasmas aber so wenig wie möglich gestört werden und gleichzeitig muß der Analyt auch genügend Zeit zur Interaktion mit den heißen Plasmagasen haben. Auch darf der Zerstäuber nicht unabhängig von der jeweiligen Zerstäuberkammer diskutiert werden, da für die ICP-Atomspektrometrie beide eine untrennbare Einheit bilden. Eine Übersicht über die an den Zerstäuber und an die Zerstäuberkammer gestellten Erwartungen ist in Tab. 3 wiedergegeben.

Tab. 3: Anforderungen an Zerstäuber und Zerstäuberkammer

Zerstäuber	Zerstäuberkammer
- geringer Zerstäubergasstrom	- Dämpfung der turbulenten Gasströmung
- hohe Aerosolkonzentration	- Dissipation der Energie des Zerstäubergases
- zeitlich konstante Aerosolerzeugung unabhängig von der Matrix	- Homogenisierung des Aerosols
- Aerosoltröpfchen mit kleinem Durchmesser mit engem Tropfengrößenspektrum	- Aufweitung des primären Aerosols
- Verträglichkeit auch höherer Salzkonzentrationen	- Impaktion von größeren Aerosoltröpfchen
	- Trocknung des Aerosols
	- gute chemische und mechanische Stabilität
	- schnelle Gleichgewichtseinstellung
	- geringes Totvolumen

Bei der pneumatischen Zerstäubung kommt es zur Zerstäubung einer Flüssigkeit, indem die von der Oberflächenspannung hervorgerufene Kraft F kleiner ist als die durch das Zerstäubergas F_z übertragene:

$$F \leq F_z \quad (8)$$

KRANZ [132] gibt als Richtwert für die durch das Zerstäubergas hervorzurufende Kraft $3 F_z$ an. Bei den verschiedenen Zerstäubern bestehen die Zerstäuberdüsen meistens aus Kapillaren mit relativ kleinen Innendurchmessern. Wird eine solche Kapillare angeströmt, so bildet sich an der angeströmten Kapillare ein Überdruck aus. Dadurch bedingt kommt es auf der nicht angeströmten Seite zu einer Zone mit relativem Unterdruck. Durch diesen sich ausbildenden Unterdruck wird der Flüssigkeitsstrom oft angesaugt. Ist die Flüssigkeitsströmung linear so ist der angesaugte Volumenstrom dem Druckgradienten proportional (Gesetz von HAGEN-POISEUILLE):

$$P_z = \frac{D_f^4 \Delta p}{128 n_f L} \quad (9)$$

Hierin bedeuten P_z die Probenzufuhr rate, D_f den Durchmesser der Flüssigkeitskapillare, Δp die Druckdifferenz, n_f die Viskosität des Lösungsmittels und L die Länge der Flüssigkeitskapillare. Herrscht zwischen dem Flüssigkeitsstrom und dem Zerstäubergas ein Unterschied in der Geschwindigkeit von v_{rel} so stellt sich im Staupunkt der angeströmten Seite der Druck p_s ein. Ist dieser Druck p_s größer als der Innendruck in der Flüssigkeit p_b , so dringt das Zerstäubergas in die Flüssigkeit ein und der Flüssigkeitsfilm wird in viele kleine Aerosoltröpfchen zerteilt.

6.1.1 Der Zerstäuber nach Meinhard

Der Zerstäuber nach Meinhard (Abb. 9) ist ein aus Glas gefertigter, konzentrischer Zerstäuber. Die Probenlösung wird durch eine Glaskapillare gepumpt, während der Trägergasstrom konzentrisch an der Spitze der Austrittskapillare vorbeiströmt und dabei die Flüssigkeit zerstäubt. Durch den kleinen Querschnitt der Austrittskapillare ist beim Zerstäuber nach Meinhard bei Lösungen mit hoher Salzfracht die Gefahr für Verstopfungen infolge von Salzablagerungen groß [133].

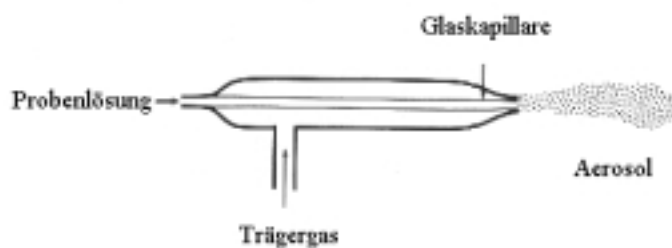


Abb. 9: Zerstäuber nach Meinhard [131]

6.1.2 Der „Cross-Flow“-Zerstäube

Der „Cross-Flow“-Zerstäuber (Abb. 10a) wird auch als Knierohrzerstäuber bezeichnet. Er besteht aus zwei Kapillaren, die im rechten Winkel zueinander angeordnet sind. Die Kapillaren sind oft austauschbar, wodurch der Zerstäuber durch eine geeignete Materialwahl (z.B. Platin) auch z.B. im Falle von HF-haltigen Probenlösungen verwendet werden kann. Da die Querschnitte der Kapillaren oft größer sind als beim Zerstäuber nach Meinhard können auch stark salzhaltige Lösungen gefördert werden. Allerdings bereitet die Justierung der Kapillaren in der Praxis häufig Schwierigkeiten [131, 134].

6.1.3 Der GMK-Zerstäuber

Beim GMK-Zerstäuber (Abb. 10b) wird die Probenlösung in eine V-förmige Rinne gefördert und der erzeugte Flüssigkeitsstrom wird durch einen senkrecht darauf eintretenden Gasstrom zerstäubt. An der Prallkugel erfolgt eine weitere Aufspaltung der Aerosoltröpfchen, so daß ein feines Aerosol mit einer engen Tröpfchengrößenverteilung entsteht. Da bei diesem Zerstäubertyp die Probenlösung nicht durch sehr enge Kapillaren gefördert werden muß, können mit dem GMK-Zerstäuber auch Proben mit hohem Salzgehalt und ungelösten Partikeln wie z.B. Suspensionen von SiC-, Al₂O₃- oder ZrO₂-Pulvern zerstäubt werden. In der Praxis ergeben sich aber häufig Probleme beim Probentransport, z.B. Segregationseffekte bei der Zerstäubung von Suspensionen [135, 136].

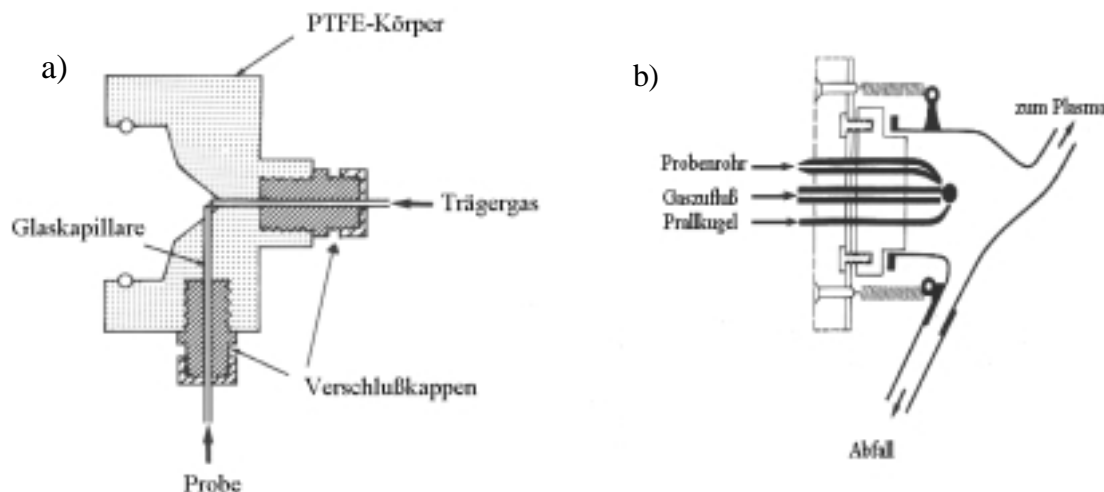


Abb. 10: „Cross-Flow“- (a) und GMK-Zerstäuber (b) [131]

6.2 Weitere Arten von Zerstäubern

Bei pneumatischen Zerstäubern liegt bei der Zerstäubung von wässrigen Lösungen die Effizienz der Aerosolbildung oft nur im Bereich von 2 bis maximal 5 %. So wurden Zerstäuber entwickelt, die eine höhere Aerosolausbeute liefern. Dazu gehören der Ultraschallzerstäuber (USN) und die Hochdruckzerstäubung (HHPN). Hiermit können Aerosoleffizienzen von $> 50\%$ erreicht werden, wobei jedoch eine Entwässerung des Aerosols (Desolvatisierung) zwingend erforderlich wird [137].

7 Analyse von Zirkondioxidpulvern

Die Analyse der für die Herstellung von Zirkondioxidkeramiken eingesetzten Pulver ist für die Eigenschaften der ZrO_2 -Keramiken sehr wichtig. Dies liegt in der Tatsache begründet, daß Verunreinigungen in den Pulvern im Bereich von 1-1000 $\mu\text{g/g}$ Auswirkungen auf das Sinterverhalten und die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Produkte haben können [138-141]. So beeinflussen oxidische Verbindungen wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Bi_2O_3 z.B. die Korn- und Grenzleitfähigkeit [142, 143]. Bei analytischen Verfahren kann zwischen den sogenannten Direkt- und den Verbundverfahren unterschieden werden. Direktverfahren sind von der Probenvorbereitung einfach und sind für die Routineanalytik sehr wichtig. Bei Verbundverfahren hingegen findet ein Aufschluß der Festprobe statt. Dieser ist bei

keramischen Werkstoffen relativ zeit- und arbeitsaufwendig, besonders wegen der hohen chemischen und physikalischen Resistenz des Werkstoffes.

Als Direktverfahren für die Analyse von ZrO_2 -Keramiken eignet sich unter anderem die Laserverdampfung in Kombination mit der ICP-OES oder auch ICP-MS [144, 145]. Die Laserverdampfung hat den Vorteil, das neben ZrO_2 -Pulvern auch gesinterte Materialien analysiert werden können. Neben der Laserverdampfung kann auch die Röntgenfluoreszenzspektrometrie [146, 147] eingesetzt werden. Nachteilig bei den Röntgenfluoreszenzmethoden ist allerdings das schlechte Nachweisvermögen für die leichten Elemente mit Ordnungszahlen < 11 . Prinzipiell läßt sich auch die Atomspektrometrie mit der Glimmlampe zur Analyse von ZrO_2 -Keramiken heranziehen. Bei Gleichspannungsentladungen muß die Probe elektrisch leitfähig sein. Diese kann bei den ZrO_2 -Pulver durch Vermischen mit leitfähigen Pulvern wie Kohlenstoff oder Kupfer und Herstellung von Preßlingen erreicht werden. Neuerdings können nichtleitende Kompaktproben direkt mit der Radiofrequenzglimmlampe (RF-GD) analysiert werden [148, 149]. Als weiteres Direktverfahren für die Analyse von ZrO_2 -Pulvern [150, 151] ist auch die Suspensionstechnik zu nennen. Bei der Verwendung eines GMK-Zerstäubers sollen jedoch die ZrO_2 -Partikel eine Maximalgröße von $5 \mu m$ nicht überschreiten, da eine vollständige Verdampfung der Partikel im Plasma sonst nicht mehr gewährleistet ist [152]. LOBINSKI et al. [153] zeigten, daß eine Kalibrierung mit Hilfe einer Standardaddition mit wäßrigen Lösungen der zu bestimmenden Elemente möglich ist. Prinzipiell lassen sich mit der Graphitofenatomspektrometrie Pulver ebenfalls als Suspensionen direkt analysieren [152].

Bei Verbundverfahren wird nach dem Aufschluß eine Abtrennung der Probenmatrix durchgeführt. Bei kompakten ZrO_2 -Keramiken ist ein Aufschluß wegen der großen Härte der ZrO_2 -Keramiken sehr schwierig. Die Mahlwerkzeuge müssen eine entsprechend höhere Härte und Abriebsfestigkeit aufweisen, um das Probengut mahlen zu können und es nicht gleichzeitig zu kontaminieren. Zu diesem Zweck werden häufig Mahlwerkzeuge aus SiC oder WC eingesetzt [138]. Nach dem Mahlen können die Proben mit Hilfe von sogenannten Naß- [153-155] oder Schmelzaufschlüssen [156-157] in Lösung gebracht werden. Naßaufschlüsse können sowohl im offenen als auch im geschlossenen System durchgeführt werden. Es werden dabei als Aufschlußmittel hochsiedende Säuren eingesetzt. Diese können in sehr guter Reinheit mit Hilfe der „Subboiling Destillation“ hergestellt werden. Schmelzaufschlüsse sind effektiver und schneller als Aufschlüsse mit Säuren. Dafür lassen sich die bei den Schmelzaufschlüssen

verwendeten Salze oftmals nur sehr schwer reinigen, so daß bei diesen Aufschlüssen eine hohe Kontaminationsgefahr besteht.

Bei der Analyse von ZrO_2 -Keramiken mit der ICP-OES können wegen des Emissionsspektrums von Zirkon spektrale Interferenzen auftreten, die zu systematischen Fehlern führen können [151]. Diese können vermieden werden durch den Einsatz von hochauflösenden Spektrometern. Oft muß aber eine Abtrennung der Matrix durchgeführt werden. LOBINSKI et al. [156] extrahierte das Zirkon nach einem Aufschluß des ZrO_2 -Pulvers mit $(NH_4)_2SO_4$ und Aufnahme in 6-8 molarer HNO_3 mit Theonyltrifluoroaceton (TTA) in Xylol. Das Zirkon wurde zu mehr als 99,5 % in der organischen Phase abgetrennt während die Wiederfindungsraten für die Spurenelemente Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Na, Ti, V und Y bei über 95 % lagen. Die Nachweisgrenzen der Spurenelemente lagen zwischen 0,3 und 10 $\mu g/g$. VOGT [158] führte die Matrixabtrennung mit TTA in direkter Verbindung mit der FAAS durch. Aufgrund der Kopplung mit der FAAS ist dieses System aber nicht sonderlich nachweisstark. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Kopplung mit der ICP-OES angestrebt, um das Nachweisvermögen zu verbessern und eine schnelle Bestimmung mehrerer Elemente zu ermöglichen.

8. Optimierungsmethoden

Die vielen Arbeitsparameter der ICP-OES wie die Arbeitsgasmenge, die Analytzufuhr, der Zerstäubendruck sowie die Beobachtungshöhe haben großen Einfluß auf die Linienintensitäten. Daher müssen diese im Hinblick auf maximale Linienintensitäten hin optimiert werden um z.B. das volle Nachweisvermögen der Methode zu erreichen. Problematisch dabei ist jedoch, daß für jedes Element und jede Spektrallinie und Anregungsenergie die optimalen Werte der Arbeitsparameter unterschiedlich sind [132]. So kann ein Parametersatz nur einen Kompromiß darstellen. Zur Optimierung der Arbeitsparameter kann nach dem sogenannten „Trial and error“-Verfahren oder aber auch nach dem Simplex-Verfahren gearbeitet werden.

8.1 Simplex-Verfahren

Während beim „Trial-and-error“-Verfahren alle Parameter nacheinander einzeln optimiert werden ist die Simplexoptimierung [159-161] ein effizientes Verfahren, das die gleichzeitige Variation mehrerer Parameter erlaubt. Für die Simplexoptimierung wählt man zweckmäßigerweise die durch das "Trial-and-error"-Verfahren grob optimierten Parameter als Ausgangsgrößen. Die Optimierung erfolgt hinsichtlich einer Zielgröße wie z.B. das Signal/Untergrundverhältnis. Die variablen Parameter (p) haben einen Einfluß auf die Größe der Antwortfunktion, so daß gilt:

$$S/U = f(p_1, p_2, \dots, p_n) \quad (10)$$

Unter dem Begriff Simplex wird eine geometrische Figur verstanden, die über die Zieloberfläche wandert, bis für die Antwortfunktion das Optimum erreicht wird. Die Figur wird durch die Eckpunkte (Vertices) festgelegt, die um eins größer sind als die Zahl der Parameter (n). Bei zwei Parametern erhält man folglich ein Dreieck. Für die drei Vertices (Eckpunkte) wird die Größe der Antwortfunktion ermittelt. Der schlechteste Vertex wird verworfen und durch Spiegelung an der Achse durch die beiden verbliebenen Punkte wird ein neuer Vertex ermittelt. So bewegt sich der Simplex auf das Optimum zu. Bei konstanten Schrittweiten kann die Optimierung recht lange dauern, weil der Simplex über das Optimum hinauswandert. Bei dem sogenannten "modified" Simplexverfahren wird die Schrittweite variabel gestaltet und sie ist in Abhängigkeit vom Abstand vom Optimum veränderbar. In der Nähe des Optimums wird die Schrittweite verkleinert, wodurch eine stetige Annäherung erreicht wird (Abb. 11).

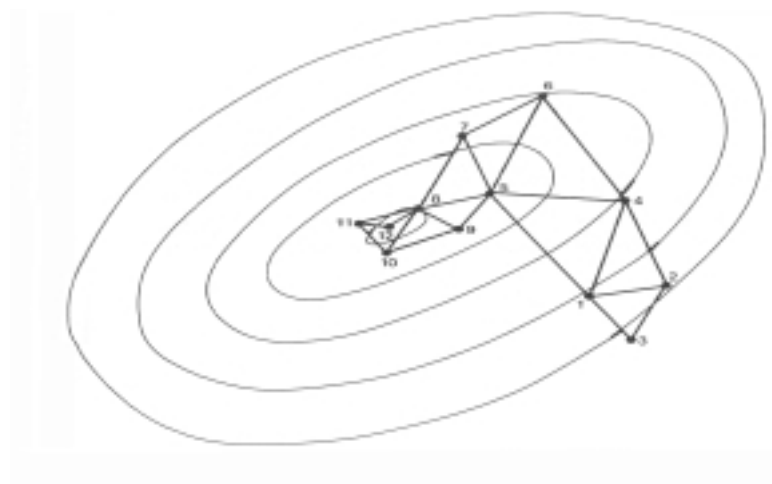


Abb. 11: Simplex-Optimierung

9. Statistische Kenngrößen

Zur Charakterisierung eines analytischen Verfahrens dienen eine Reihe von Kenngrößen. Sie geben die Grenzen und Möglichkeiten des verwendeten Analysenverfahrens wieder und gestatten es, dieses mit anderen Verfahren zu vergleichen [162-164]. Zu den wichtigsten Kenngrößen gehören die Präzision, wie sie durch die Streuung der Meßwerte wiedergegeben wird, und das Nachweisvermögen.

9.1 Standardabweichung

Die Standardabweichung s ist ein Maß für die statistische Streuung der Meßwerte. Sie wird Fall einer Normalverteilung der Meßwerte wiedergegeben durch:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (11)$$

9.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Zusammensetzung einer Analysenprobe ist es bei atomspektrometrischen Verfahren unumgänglich, eine Kalibrierung durchzuführen, da es sich um sogenannte Relativmethoden handelt. Bei der Kalibrierung wird der Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Elementes und dem Meßsignal ermittelt. Dieser Zusammenhang kann häufig durch eine Gleichung der Form $y = a + bx$ beschrieben werden. Die Koeffizienten dieser Gleichung werden wiedergegeben durch:

$$a = \frac{\sum y_i - b \times \sum x_i}{n} \quad (12)$$

$$b = \frac{n \times \sum (x_i \times y_i) - \sum x_i \times \sum y_i}{n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (13)$$

b ist die Steigung der Geraden und stellt gleichzeitig die Empfindlichkeit des Verfahrens dar. Ein Maß für die Güte der Kalibrierung ist der Korrelationskoeffizient r . Er sollte in der Nähe von 1 liegen.

$$r = \frac{n \times \sum (x_i \times y_i) - \sum x_i \times \sum y_i}{\sqrt{(n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) \times (n \times \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}} \quad (14)$$

9.3 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze (c_L) eines analytischen Verfahrens ist die Konzentration eines Analyten, die ein Signal (I) liefert, das mit einer bestimmten statistischen Sicherheit noch gerade vom maßgeblichen Untergrundsignal unterschieden werden kann. Bei einer geforderten statistischen Sicherheit von 99,86 % liegt diese Grenze bei einem Signal, das um 3σ größer ist als das mittlere Untergrundsignal. Zwischen der Nachweisgrenze und der Empfindlichkeit (dI/dc) eines analytischen Verfahrens besteht folgender Zusammenhang:

$$c_L = \frac{dc}{dI} \times \sigma \times 3\sqrt{2} \quad (15)$$

II Experimenteller Teil

10. Entwicklung von Programmen und Makros zur Meßwert- und Datenerfassung

Um die vorliegende Arbeit durchführen zu können, mußten einige Programme und Makros entwickelt werden. Die Programme wurden alle mit der grafischen Programmiersprache LabVIEW[®] 3.0 der Fa. National Instruments (München) erstellt. Diese Programme ermöglichen es, den von einem Sekundärelektronenvervielfacher abgegebenen Strom über einen A/D-Wandler einzulesen und für die weitere Bearbeitung mit einem Rechner zugänglich zu machen. Um Rauschanalysen durchführen zu können, muß neben dem eigentlichen Einlesen der Spannungswerte auch eine Fouriertransformation durchgeführt werden. Das Programm für die Durchführung der Rauschanalysen gestattet es, beliebig viele einzelne Datensätze zu generieren. Es wurden für eine Rauschanalyse 20 Datensätze generiert, wobei jeder Datensatz typischerweise aus 1024 Punkten besteht. Die einzelnen Datensätze werden alle über eine Programmschleife direkt nacheinander aufgenommen und sofort fouriertransformiert. Sowohl der nicht transformierte als auch der transformierte Datensatz wurden automatisch als TXT-File gespeichert und stand somit einer Kontrolle und der weiteren Bearbeitung mittels Tabellenkalkulationsprogrammen wie z.B. Excel weiter zur Verfügung. Anzumerken ist, daß der transformierte Datensatz lediglich aus 512 statt 1024 Punkten bestand, da es durch die Fouriertransformation an der Grenze der NYQUIST Frequenz zu einer Spiegelung des Kurvenzuges kommt und somit das Spiegelbild des Rauschspektrums abgebildet wird. Da dieses Spiegelbild die gleichen Informationen enthält wie das Original wurde es, um nicht unnötig Speicherplatz zu belegen, verworfen.

Das Programm zum Einlesen der transienten Signale war wesentlich einfacher in seiner Struktur, da weder eine Programmschleife noch eine Fouriertransformation durchgeführt werden mußte. Der transiente Datensatz spiegelt den Spannungs-/Zeitverlauf des Analysensignales wieder, der im Idealfall durch eine Gauss-Funktion beschrieben werden kann. Da aber bei Zerstäuberammern eine gewisse Zeit zum Auswaschen des Analyten benötigt wird, kann der Kurvenverlauf infolge eines sogenannten Tailings von der idealen Gauss-Funktion abweichen. Die Fläche unterhalb der Kurve ist dabei der Konzentration des Analyten proportional. Mit Hilfe eines Makros ist es nun möglich, die Fläche unterhalb der Kurve zu berechnen. Die dazu benötigten Datensätze bestehen aus 2000 Datenpunkten und werden ebenfalls als TXT-File gespeichert.

10.1 Optimierung der Geräteparameter

Da sich die Zerstäuber hinsichtlich ihrer Zerstäubungscharakteristik unterscheiden, muß für jeden Zerstäuber eine Optimierung durchgeführt werden. Dabei haben die Beobachtungshöhe, die Arbeitsgaszufuhr, die Probenzufuhr rate sowie der Zerstäubergasdruck den größten Einfluß auf das Analysensignal. Es ist jedoch bei allen Optimierungen zu beachten, daß die gefundenen "optimalen Einstellungen" in der ICP-OES immer nur Kompromißbedingungen sein können, da sich für jedes Element die optimalen Parametersätze voneinander unterscheiden.

10.1.1 Optimierung der Beobachtungshöhe

Die Beobachtungshöhe wurde nach dem "Trial-and-error"-Verfahren optimiert. Dabei wurde für eine Lösung von 10 µg/mL an Cd das Signal in Abhängigkeit von der Beobachtungshöhe gemessen. Die Einstellung der Beobachtungshöhe mußte nach jedem Wechsel des Zerstäubers und der Zerstäuberkammer kontrolliert werden.

10.1.2 Optimierung der Gas- und Probenzuführungsraten

Die Optimierung der Gas- und Probenzuführungsraten ist schwieriger, da diese Parameter sich gegenseitig beeinflussen und somit nicht unabhängig voneinander optimiert werden können. Aus diesem Grunde wurde eine Optimierung nach dem „Modified-Simplex“ Verfahren durchgeführt. Die Grenzen und Schrittweiten, mit denen die einzelnen Parameter variiert wurden, sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab.4: Grenzen und Schrittweiten der Parameter bei der Optimierung der Gas- und Probenzuführungsraten für einzelne Zerstäuber nach dem „Modified-Simplex

Zerstäuber	Arbeitsgas [L/min]			Probenzufuhr rate [mL/min]			Zerstäuberdruck [bar]		
	Min	Max	Schrittweit	Min	Max	Schrittweit	Min	Max	Schrittweit
GMK	12	16	1	2,0	3,0	0,1	2,5	4,1	0,2
„Cross-Flow“	12	16	1	0,6	1,6	0,1	1,5	3,1	0,2
Meinhard	12	16	1	1,5	2,5	0,1	0,5	1,9	0,2

Die Simplex-Optimierung wurde mit einer Lösung von 10 µg/mL an Cd durchgeführt. Es wurde jeweils die Intensität der Cd-Linie für die Lösung und für bidestilliertes Wasser gemessen. Der Quotient der gemessenen Intensitäten ergibt das sogenannte Signal/Untergrundverhältnis (S/U). In Tab. 5 werden die einzelnen, nach dem „Modified-Simplex“ Verfahren ermittelten, optimalen Betriebsparameter wiedergegeben.

Tab.5: Optimale Betriebsbedingungen der einzelnen Zerstäuber

Zerstäuber	Arbeitsgas [L/min]	Analytzuführung [mL/min]	Zerstäuberdruck [bar]
GMK	14	2,7	2,5
„Cross-Flow“	14	1,2	1,9
Meinhard	15	1,5	0,9

10.2 Kalibrierung peristaltischer Pumpen hinsichtlich ihrer Umdrehungsfrequenzen zur Identifizierung der von Pumpen verursachten Schwankungen

Wie bereits erwähnt, werden peristaltische Pumpen in der ICP-Atomemissionsspektrometrie für den Proben transport verwendet. Diese haben allerdings einen wesentlichen Einfluß auf die erreichbare Analysengenauigkeit. Da peristaltische Pumpen infolge ihrer Bauart pulsieren, findet man auch im Rauschspektrum eine entsprechende Rauschbande. Ihre Frequenz und

Amplitude hängt von der Probenzuführung und somit von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe sowie von der Anzahl der Rollen des Rollenkopfes ab. In Abb. 12 ist der Zusammenhang zwischen Umdrehungsgeschwindigkeit und der Frequenz der Rauschbande für eine peristaltische Pumpe wiedergegeben.

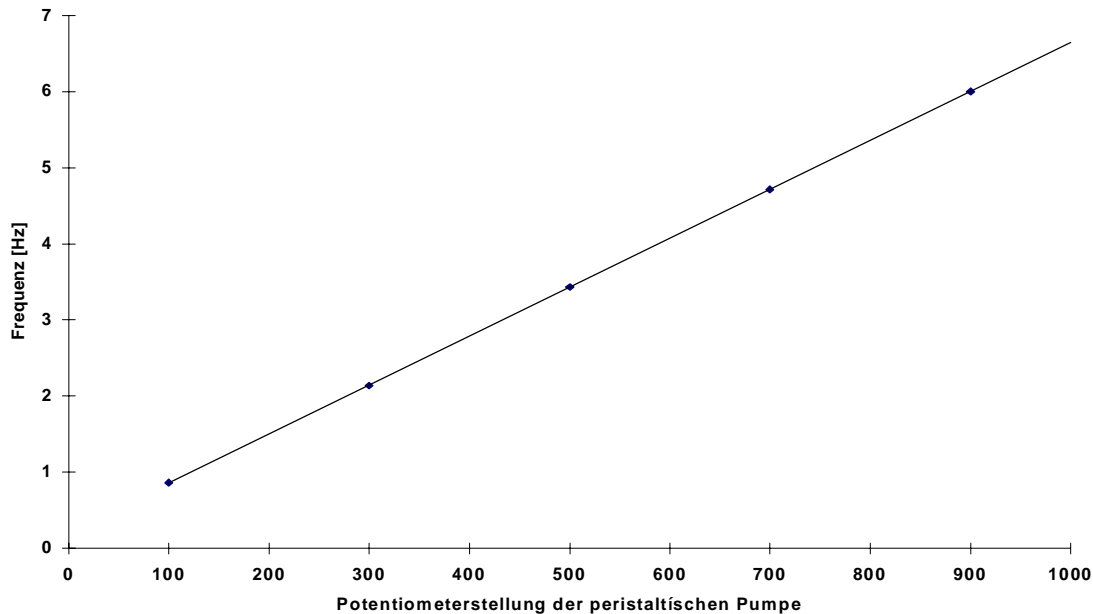


Abb. 12: Abhängigkeit der Rauschbande von der Umdrehungsgeschwindigkeit einer peristaltischen Pumpe

Um die durch die Pumpe verursachten Rauschbanden im Rauschspektrum eindeutig identifizieren zu können, kann man bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Pumpe Rauschspektren aufnehmen. Je nachdem, ob man die Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe erhöht oder erniedrigt, soll sich die Rauschbande zu höheren oder niedrigeren Frequenzen verschieben. Die theoretische Frequenz dieser Rauschbande lässt sich leicht berechnen. Hierzu ist es lediglich notwendig, die in einer Zeit t von der Pumpe durchgeführten Umdrehungen zu registrieren. Mit Hilfe der Formel

$$f = \frac{n \cdot a}{t} \quad (16)$$

kann die Frequenz der Rauschbande bestimmt werden. In dieser Formel sind f die Frequenz der Rauschbande [Hz], n die Anzahl der Rollen des Pumpenkopfes, a die Anzahl der Umdrehungen in der Zeit t und t die gesamte Umdrehungszeit [s]. In Abb. 13 sind zwei Rauschspektren für einen „Cross-Flow“-Zerstäuber wiedergegeben, die bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten der peristaltischen Pumpe aufgenommen wurden. Während das

erste Rauschspektrum unter den für einen „Cross-Flow“-Zerstäuber optimalen Bedingungen aufgenommen wurde (Probenzufuhr rate 1,2 mL/min), wurde das zweite Rauschspektrum bei einer höheren Probenzufuhr rate aufgenommen (1,4 mL/min). Als Probenlösung wurde wieder eine Lösung mit 10 µg/mL an Cd verwendet.

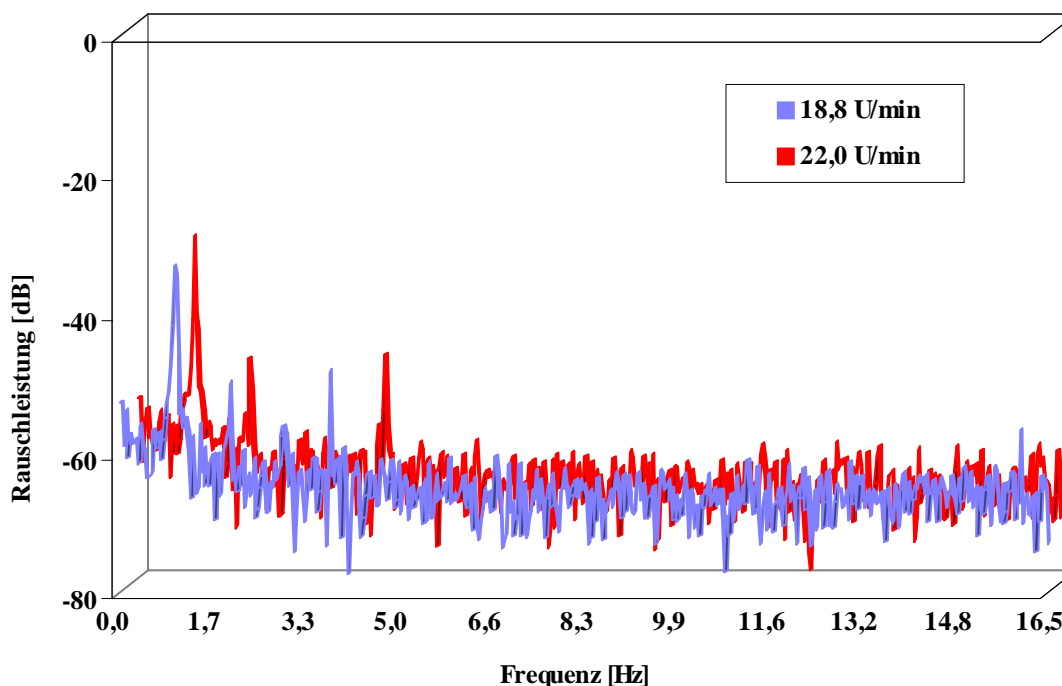


Abb. 13: Rauschspektren für den „Cross-Flow“-Zerstäuber, die für eine Monolementlösung an Cd mit 10 µg/mL und zwei Umdrehungsgeschwindigkeiten der Pumpe aufgenommen wurden

Die Rauschbanden bei 1 Hz und die Oberschwingung bei 2 Hz werden offensichtlich durch die Meßelektronik verursacht. Über eine Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit der peristaltischen Pumpe konnten die Rauschbanden bei 3,73 und 4,39 Hz als Pumpenstörungen identifiziert werden. Dabei wurde die Frequenzverschiebung zu höheren Frequenzen deutlich sichtbar. Die theoretischen Frequenzen dieser Rauschbanden liegen nach Berechnung mit der obigen Formel bei $f = 3,76$ und $f = 4,4$ Hz, so daß die experimentellen Ergebnisse gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen.

10.3 Einsatz verschiedener Zerstäubersysteme für Lösungen hoher Salzkonzentrationen

Die analytischen Güteziffern werden bei den verschiedenen Zerstäubersystemen von der Art und der Konzentration von Salzen in den Probenlösungen beeinflusst. Allgemein verschlechtern sich die Güteziffern mit Zunahme der Salzfracht und es kann bis zur völligen Blockade des Zerstäubungssystems kommen. Diese Verschlechterung der Zerstäubung geht einher mit einer Abnahme der Intensität der Analyselinie, da bei abnehmender Probenaufnahme der Anteil an Analyt, der ins Plasma gelangt, immer kleiner wird. Gleichzeitig sollte sich die Verschlechterung der Zerstäubung auch im Rauschspektrum bemerkbar machen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden Lösungen mit unterschiedlichen Massenprozenten (0,5, 1, 3, 5 und 10 %) an NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ hergestellt und die Abnahme der Analytlinienintensitäten sowohl von der Konzentration als auch von der Art des Salzes untersucht. Anschließend werden Rauschspektren bei den jeweiligen Salzbelastungen aufgenommen.

Neben NaCl wurden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ausgewählt, da diese Verbindungen häufig als Aufschlußhilfen verwendet werden und daher in hohen Konzentrationen in den Probenlösungen vorliegen können [165]. Die Löslichkeiten dieser Salze nehmen in der Reihenfolge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ab [166]. Bei der Verwendung von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ließ sich aufgrund der geringen Löslichkeit nur eine 5 %-ige Lösung (m/v) herstellen. Neben den Salzen enthielten diese Lösungen jeweils die Elemente Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni, da deren Linien den analytisch wichtigen Wellenlängenbereich von 200-330 nm abdecken (außer Al, hier wurde noch die Linie Al (I) bei 396,152 nm verwendet). Die angegebenen Elemente lagen jeweils in einer Konzentration von 10 µg/mL vor. Eine Kalibrierlösung mit den 8 Elementen ohne Zugabe eines Salzes diente zur Generierung der Bezugssignale. Verwendet wurden die zwei nachweisstärksten Linien für jedes dieser acht Elemente, soweit keine spektralen Interferenzen mit anderen Linien auftraten. Die verwendeten Wellenlängen sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tab. 6: Verwendete Analysenlinien für die Elemente Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn und Ni [167]

Element	Wellenlänge [nm]	Element	Wellenlänge [nm]
Al (I)	237,335	Cu (II)	224,700
Al (I)	396,152	Cu (I)	324,754
Cd (II)	214,438	Fe (II)	238,204
Cd (I)	228,802	Fe (II)	259,940
Co (II)	228,616	Mn (II)	257,610
Co (II)	238,892	Mn (II)	259,373
Cr (II)	205,552	Ni (II)	221,647
Cr (II)	267,716	Ni (II)	231,604

10.3.1 (NH₄)₂SO₄

In den Abb. 14-16 wird die Abhängigkeit der Intensitäten der betrachteten Analysenlinien von verwendetem Zerstäubersystem und der Salzkonzentration wiedergegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse nach steigender Linienintensität geordnet worden.

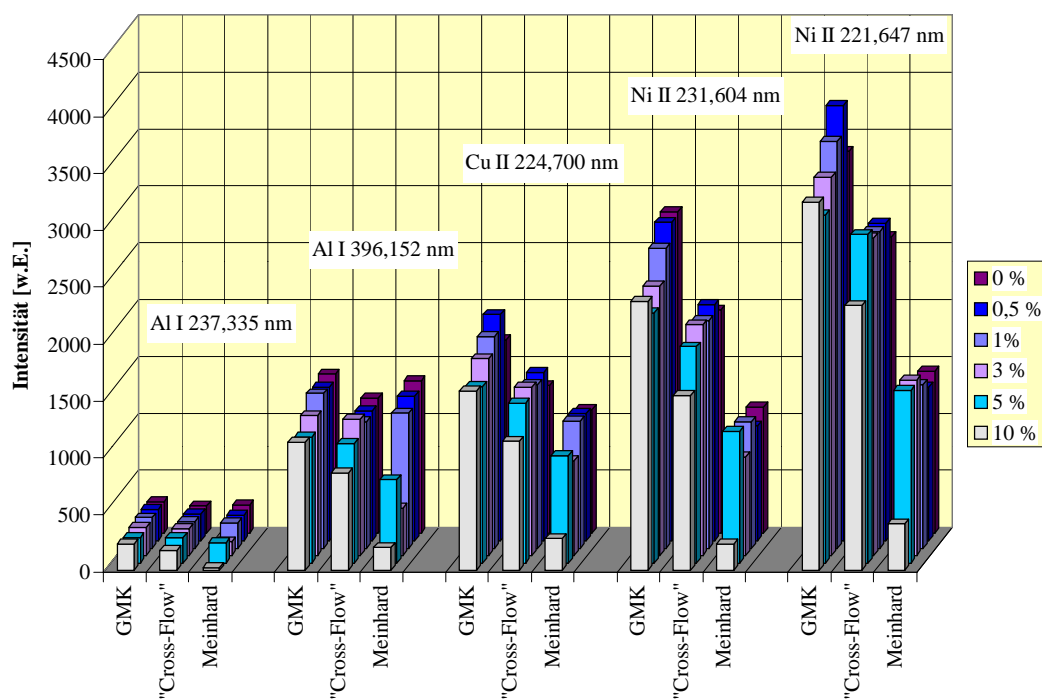


Abb. 14: Intensitäten für die Linien von Al und Ni sowie für eine Linie von Cu bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentrationen an (NH₄)₂SO₄

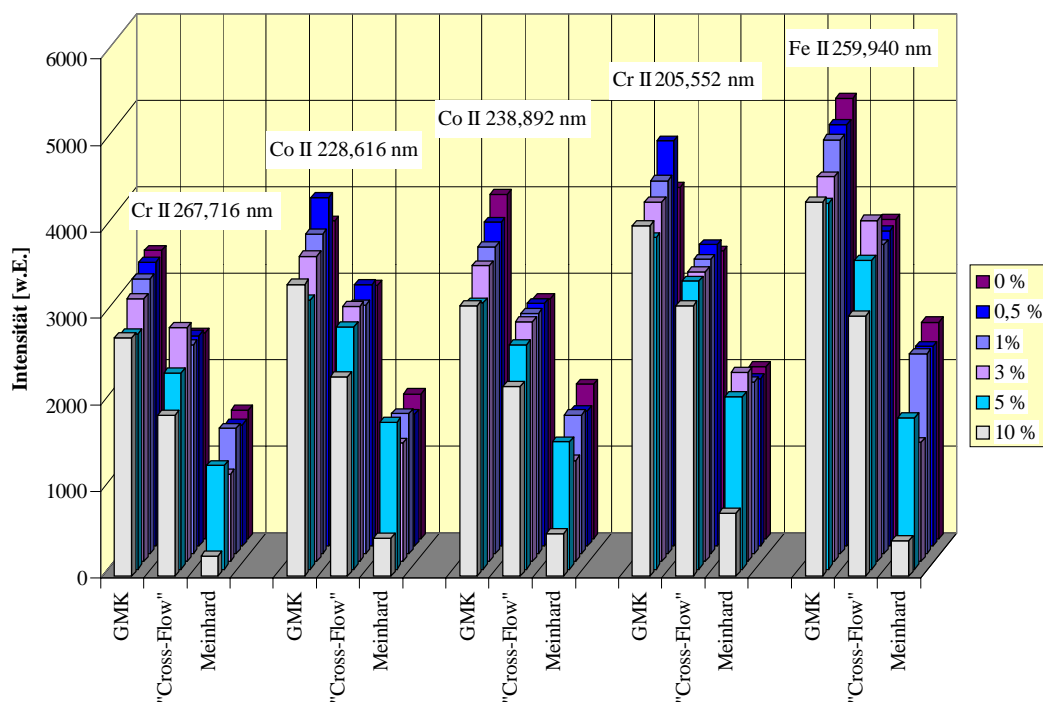


Abb. 15: Intensität für die beiden Linien von Cr und Co sowie für eine Linie von Fe bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentration an (NH₄)₂SO₄

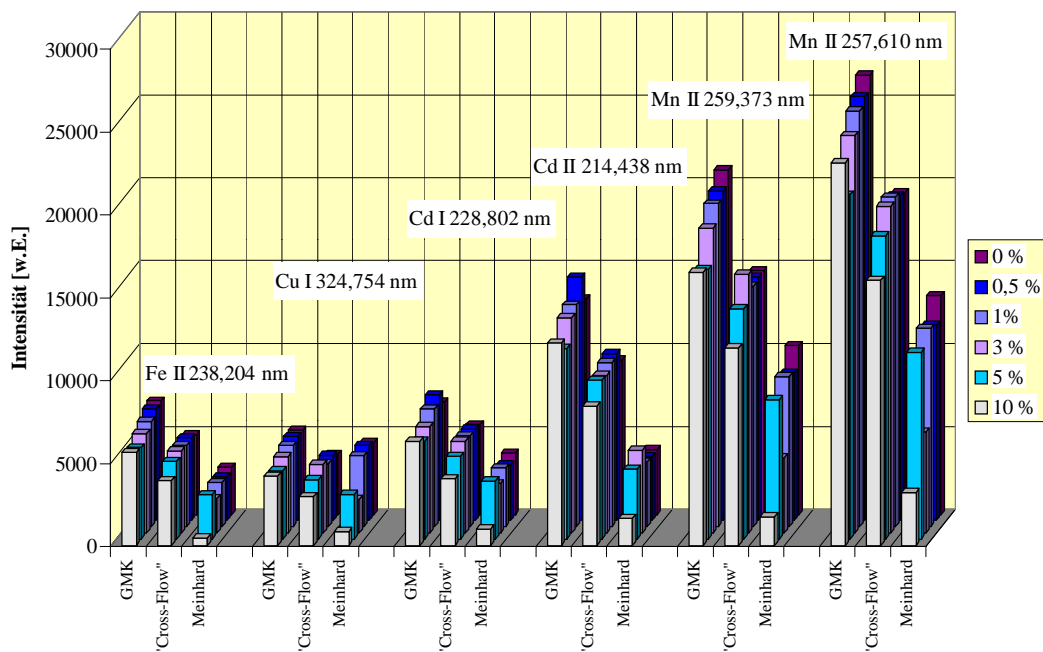


Abb. 16: Intensitäten für die Linien von Cd, Mn, Fe und Cu bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentrationen an (NH₄)₂SO₄

Für die in der Literatur [167] als nachweisstärker erwähnten Linien der unterschiedlichen Elemente wurden wie erwartet höhere Intensitäten erhalten als bei den weniger empfindlichen Linien. Es stellte sich heraus, daß die relativen Linienintensitäten dabei sehr stark von dem verwendeten Zerstäuber abhängen. Wie aus den Abb. 14-16 zu ersehen ist, werden bei der Verwendung des GMK-Zerstäubers etwa 20-30 % höhere Linienintensitäten erzielt als beim Einsatz des „Cross-Flow“-Zerstäubers. Die Linienintensitäten sind im Falle des „Cross-Flow“-Zerstäubers wiederum etwa 30-40 % höher als beim Zerstäuber nach Meinhard. Zum Vergleich der Linienintensitäten bei den verschiedenen Zerstäubern wird die Wiederfindungsrate herangezogen. Dazu dienen die für die Lösung ohne Salzzugabe erhaltenen Intensitäten als Bezug und sie wurden auf 100 % normiert. Da die Signaldepression für alle Linien in etwa gleich ist, ist in der Abb. 17 ein Mittelwert für sämtliche Linien für die verschiedenen Zerstäuber wiedergegeben.

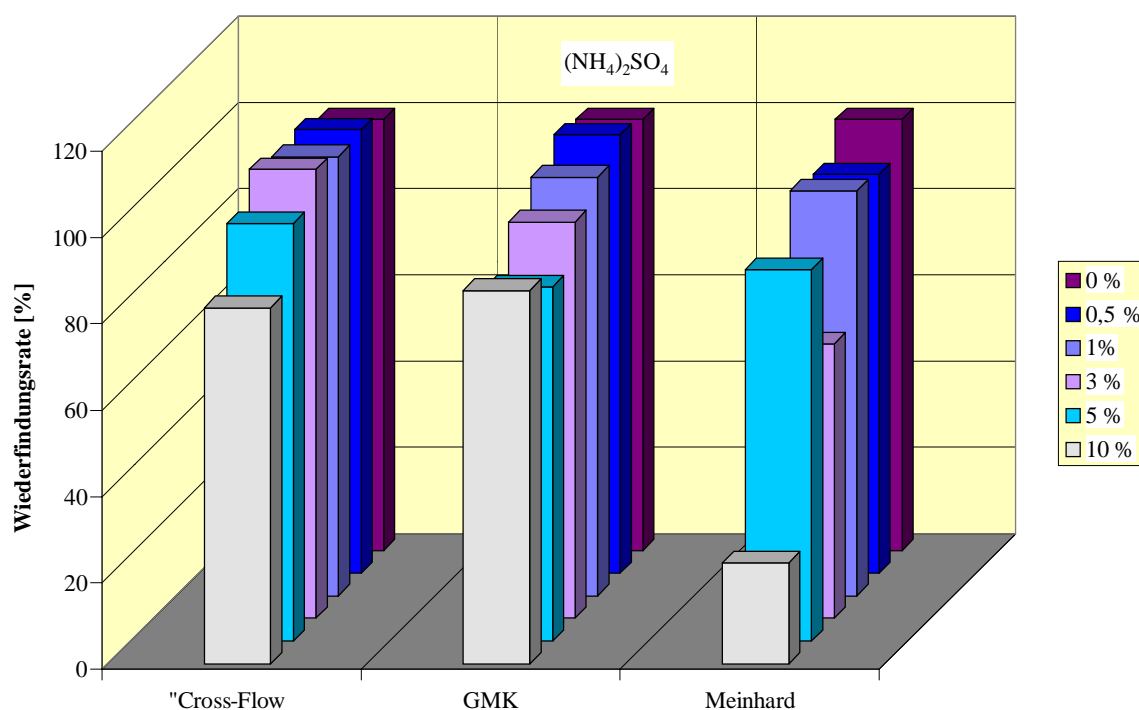


Abb. 17: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit vom Zerstäubersystem und der Konzentration an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Wie in der Abb. 17 zu erkennen ist, ist die Wiederfindungsrate beim GMK- und „Cross-Flow“-Zerstäuber im betrachteten Konzentrationsbereich sehr gut, während die Wiederfindungsrate

beim Zerstäuber nach Meinhard bei Konzentrationen größer als 5 Massenprozent an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sehr stark nachläßt. Der Einsatz eines Zerstäuber nach Meinhard sollte daher au Lösungen mit einer Konzentration von weniger als 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (m/v) beschränkt werden.

10.3.2 NaCl

In Abb. 18-20 ist der Verlauf der Linienintensitäten wiedergegeben, die mit NaCl-haltigen Lösungen erhalten werden. Aufgezeigt werden wieder die Intensitäten für die verschiedenen Analysenlinien bei den verschiedenen Zerstäubern und für unterschiedliche Konzentrationen an NaCl in der Lösung. Die Ergebnisse sind wiederum nach steigenden Intensitäten geordnet.

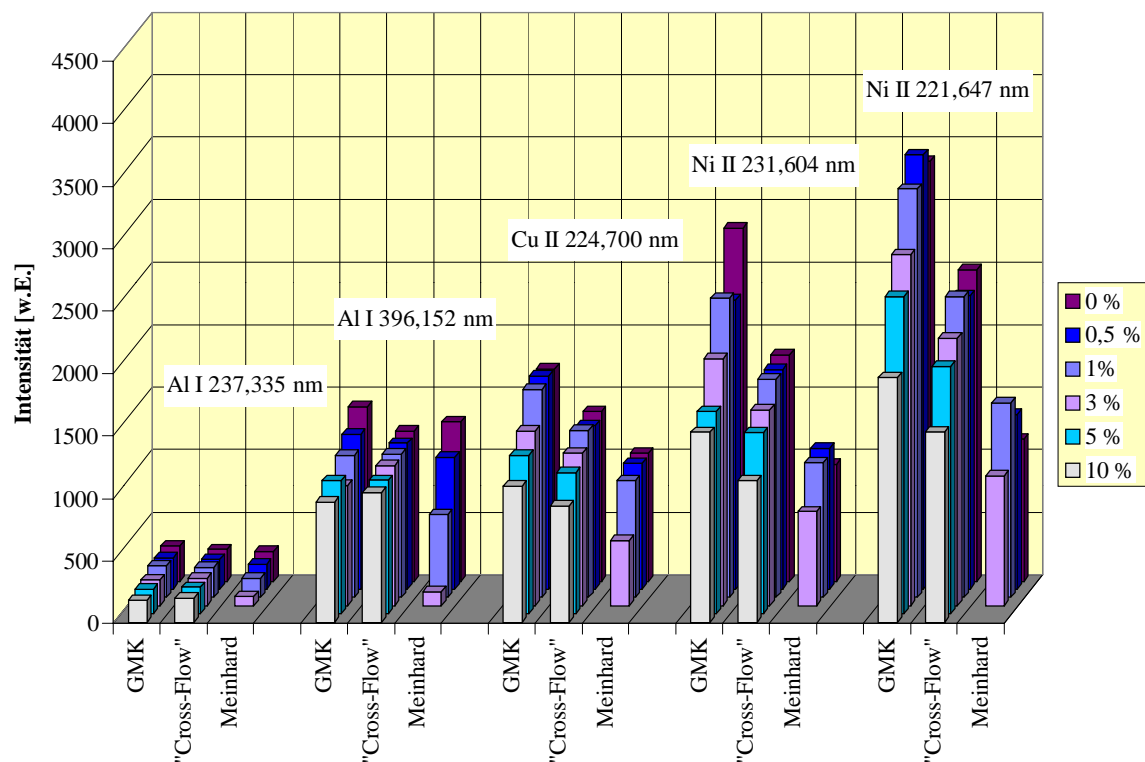


Abb. 18: Intensität für die beiden Linien von Al und Ni sowie für eine Linie von Cu bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentration an NaCl

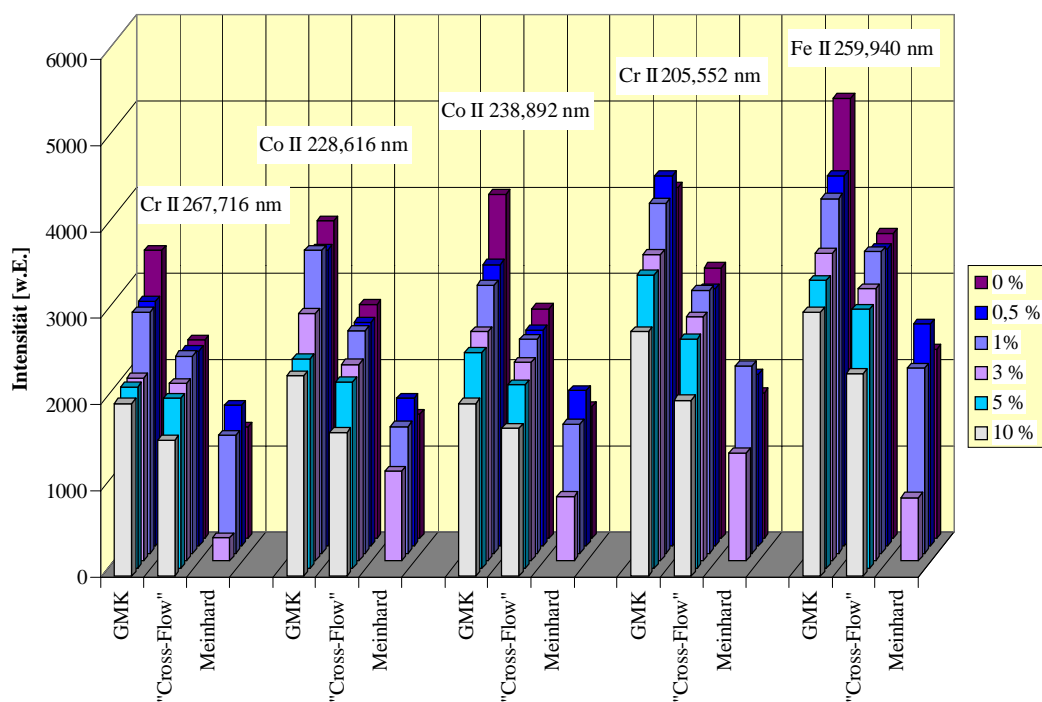


Abb. 19: Intensität für die beiden Linien von Cr und Co sowie für eine Linie von Fe bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentration an NaCl

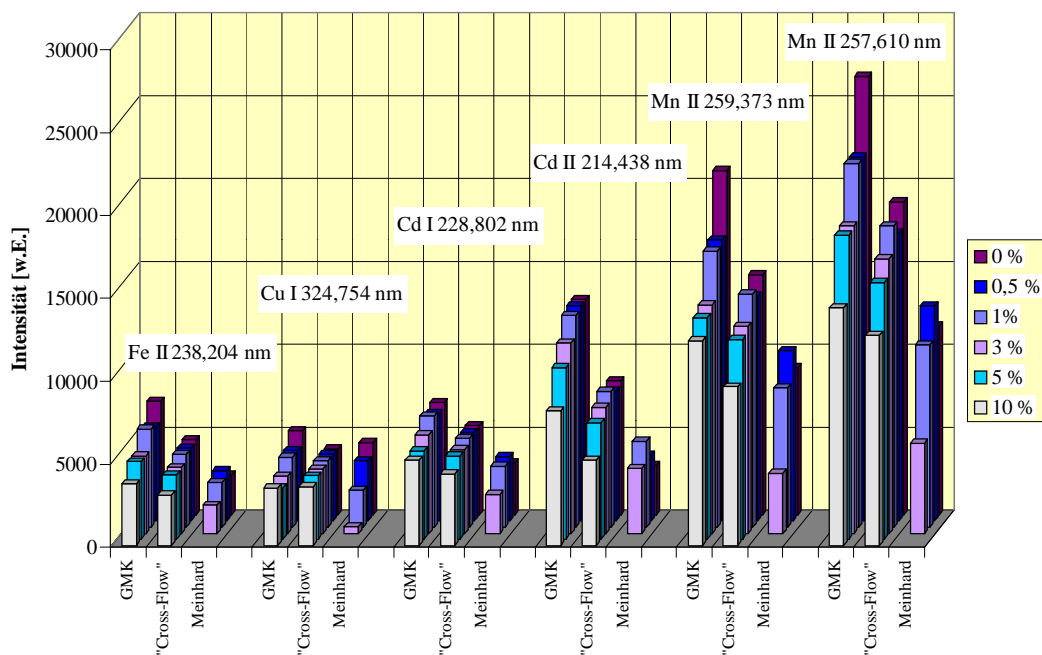


Abb. 20: Intensitäten für die Linien von Cd, Mn, Fe und Cu bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentrationen an NaCl

Wie aus den Abb. 18-20 zu ersehen ist, werden beim GMK-Zerstäuber wieder die höchsten Intensitäten erhalten. Danach folgen der „Cross-Flow“-Zerstäuber und der Zerstäuber nach Meinhard. Zum Vergleich der Zerstäuber hinsichtlich der Linienintensitäten werden erneut die Wiederfindungsraten herangezogen. In Abb. 21 sind die Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und dem verwendeten Zerstäubersystem wiedergegeben.

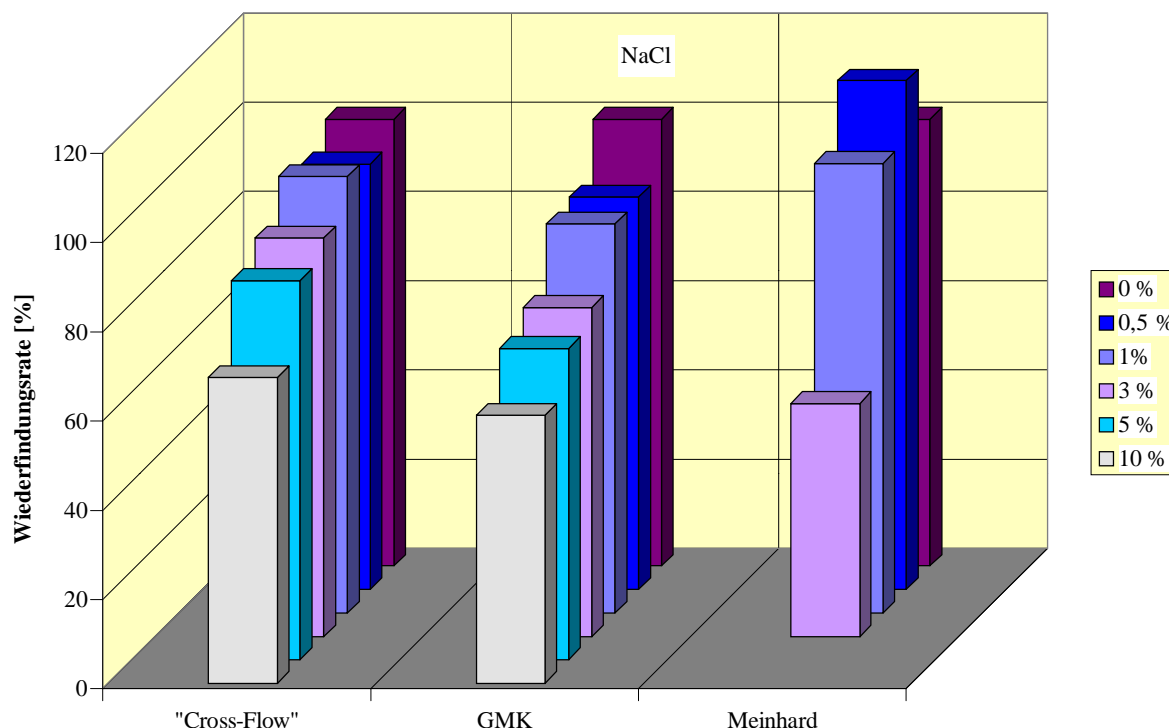


Abb. 21: Wiederfindungsraten in Abhängigkeit vom Zerstäubersystem und der Konzentration an NaCl

Wie aus den Ergebnissen in Abb. 21 zu erkennen ist, fällt die Wiederfindungsrate beim GMK- und „Cross-Flow“-Zerstäuber mit der Konzentration gleichmäßig ab. Im Vergleich zu den Messungen bei der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Matrix ist allerdings zu beobachten, daß die Linienintensitäten bzw. die Wiederfindungsraten bei Lösungen mit 5 bzw. 10 % an Salz (m/v) aber deutlich geringer sind. Der Zerstäuber nach Meinhard erweist sich hinsichtlich der Linienintensitäten und Wiederfindungsraten als unbrauchbar für Lösungen mit Salzkonzentrationen größer als 3 % an NaCl. Dies hängt mit der Bildung von Salzablagerungen an der Öffnung der Kapillare zusammen, so daß sowohl die Gasströmung als auch die Analytförderung gestört werden, und es somit zu Blockaden und erhöhten Pulsationen kommt.

10.3.3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Lösungen, die $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ enthalten, werden für die verschiedenen Zerstäubersysteme in Abb. 22-24 dargestellt.

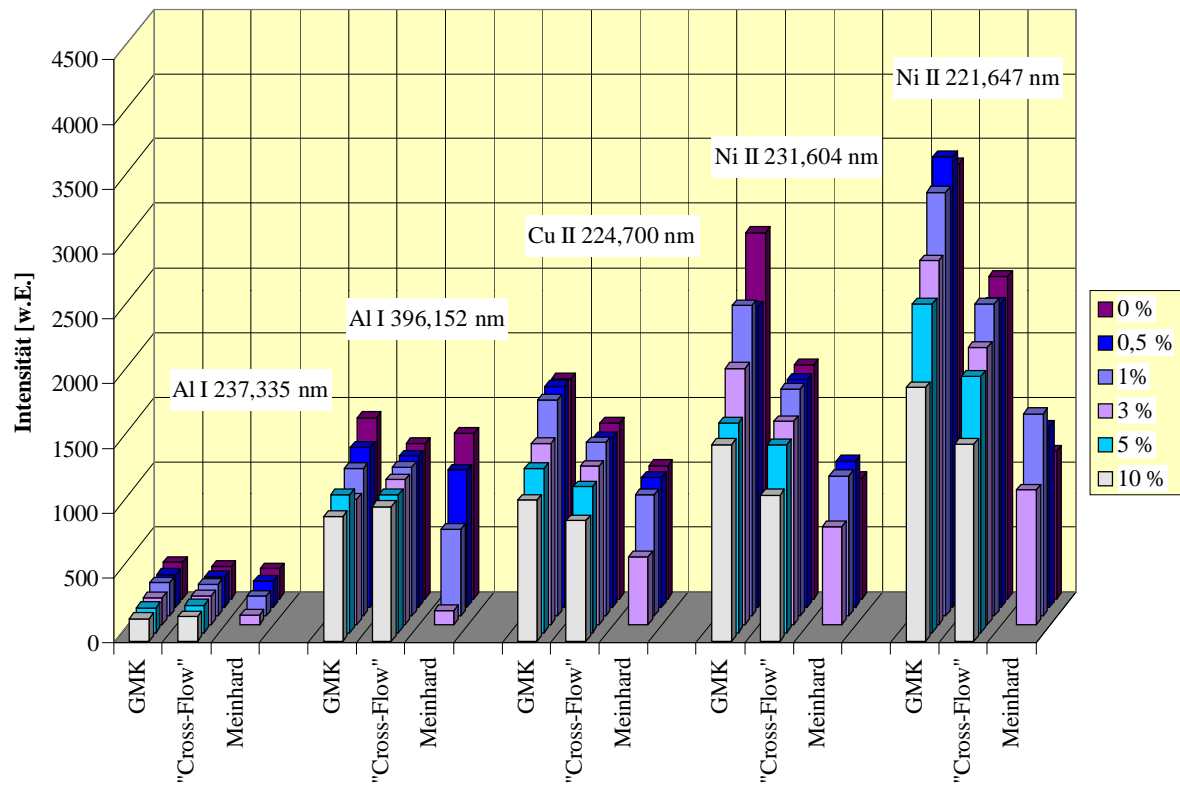


Abb. 22: Intensität für die beiden Linien von Al und Ni sowie für eine Linie von Cu bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentration an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

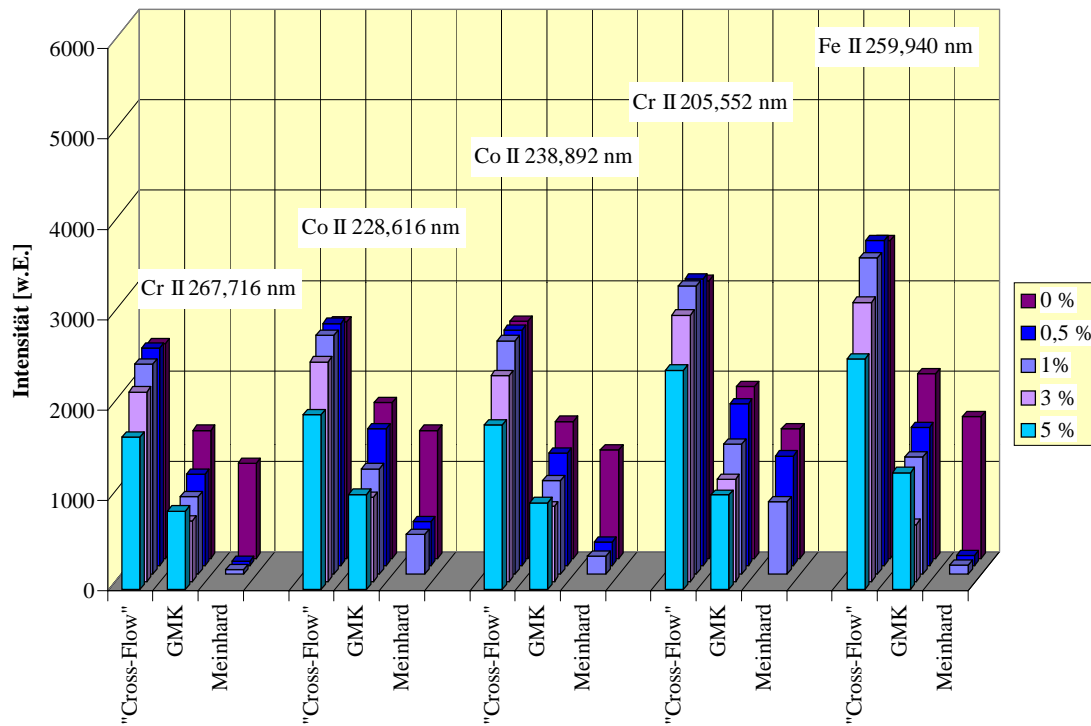


Abb. 23: Intensität für die beiden Linien von Cr und Co sowie für eine Linie von Fe bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentration an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

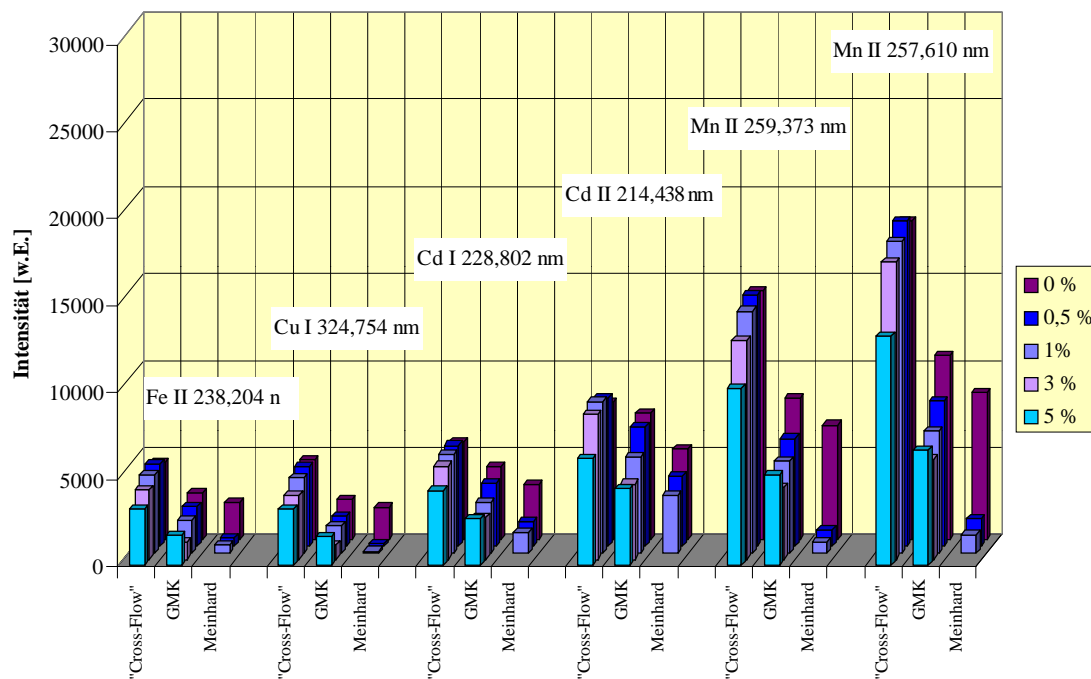


Abb. 24: Intensitäten für die Linien von Cd, Mn, Fe und Cu bei verschiedenen Zerstäubersystemen und Konzentrationen an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Bei den Untersuchungen mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösungen werden beim „Cross-Flow“-Zerstäuber die höheren Intensitäten erhalten, während bei dem GMK-Zerstäuber nur etwa 50 % der Linienintensität im Falle des „Cross-Flow“-Zerstäubers erhalten werden. Beim Zerstäuber nach Meinhard werden schon bei Salzkonzentrationen von 0,5 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (m/v) erheblich niedrigere Intensitäten erhalten. Beim Vergleich der Wiederfindungsraten (Abb. 25) werden beim „Cross-Flow“-Zerstäuber erneut mit gleichmäßig und schwach abfallenden Werten die besten Ergebnisse erzielt. Beim GMK-Zerstäuber treten gleichmäßige, aber stark abfallende Werte für die Wiederfindungsrate auf. Beim Zerstäuber nach Meinhard dagegen treten schon bei Salzkonzentrationen von 0,5 % (m/v) an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Verstopfungen auf, was zu geringen Intensitäten und Wiederfindungsraten führt. Dieser Zerstäuber erweist sich somit als völlig unbrauchbar für die Zerstäubung von Lösungen mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

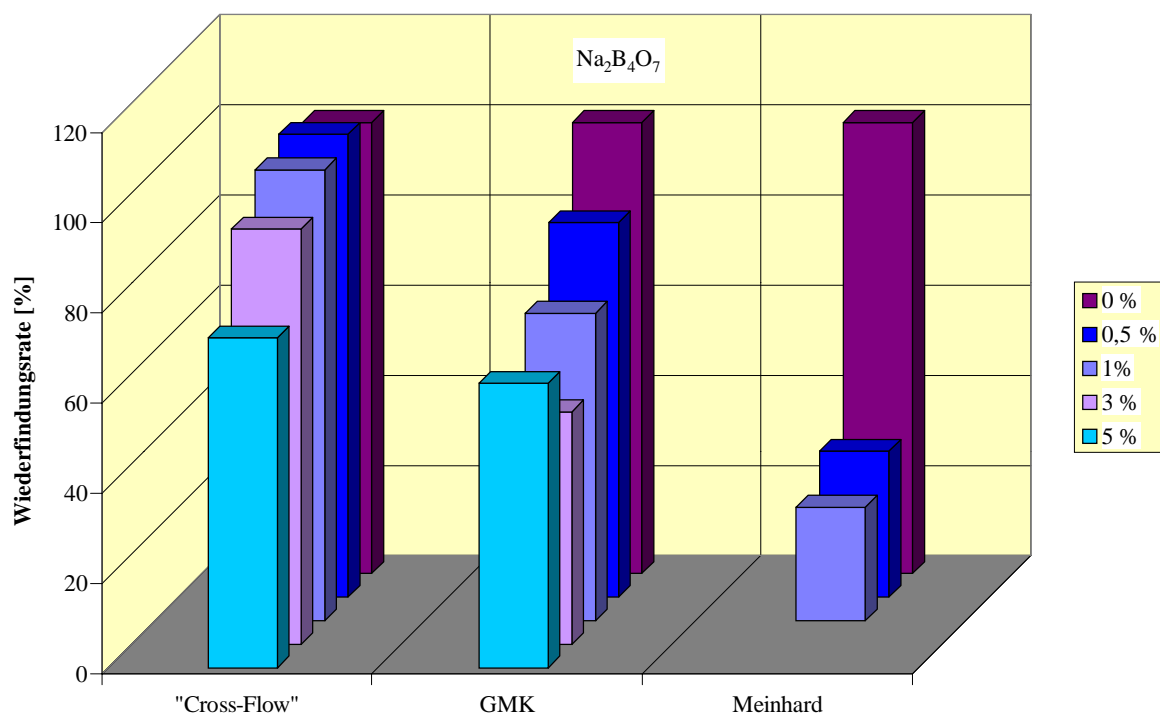


Abb. 25: Wiederfindungsrate in Abhängigkeit vom Zerstäubersystem und der Konzentration an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

10.4 Einfluß der Salze auf das Rauschverhalten

Zur Beurteilung des Rauschens wird die Intensität der von der Pumpe herrührenden Rauschbande in Abhängigkeit von den eingesetzten Salzen und dem verwendeten Zerstäubersystem untersucht. Die zur Auswertung herangezogenen Größen sind -in Anlehnung an [98]- die Rauschleistung und dessen Quadrat ($S_{xx}(f)$):

$$S_{xx}(f) = |\text{FFT}(x[t])|^2 \quad (17)$$

Da alle Zerstäuber mit unterschiedlichen Probenzufuhraten sowie unterschiedlichen Schläuchen und somit Umdrehungsgeschwindigkeiten der peristaltischen Pumpe arbeiten, ist es zunächst notwendig, die durch die Pumpe verursachten Rauschbanden zu identifizieren. Diese Identifizierung wurde wieder über eine Variation der Probenzuführung durchgeführt. Bei einer Zunahme der Probenzuführung verschiebt sich, wie bereits gezeigt, die durch die peristaltische Pumpe verursachte Rauschbande zu höheren Frequenzen. Sämtliche Rauschuntersuchungen erfolgten mit Hilfe der Linie Cd (II) 214,438 nm. Zur Beurteilung des Rauschens bei unterschiedlichen Zerstäubern wird das Quadrat der Rauschleistung in Abhängigkeit von der Salzkonzentration der Probenlösung aufgetragen. Hierbei wird jeweils die Rauschbande der peristaltischen Pumpe herangezogen. In Abb. 26 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Salze wiedergegeben.

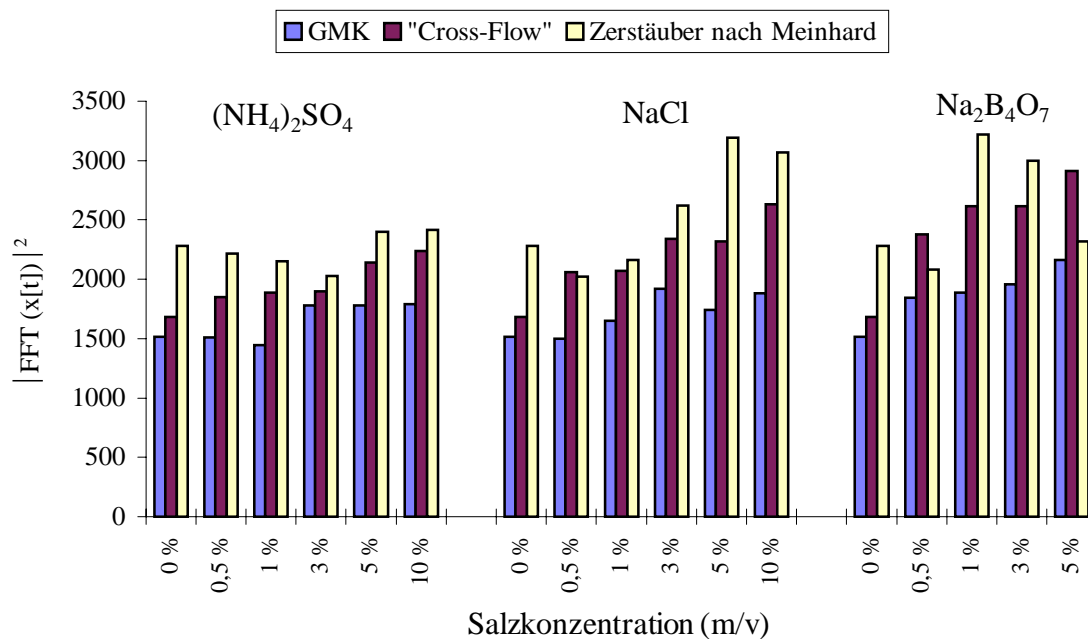


Abb. 26: Quadrat der Rauschleistung für die auf die Pumpe zurückzuführende Rauschbande in Abhängigkeit von der Salzkonzentration für die drei verwendeten Zerstäubersysteme

Wie zu erwarten, steigt das Rauschen mit zunehmenden Salzkonzentrationen an [91]. Ferner ist das Rauschen vom zugegebenen Salz und dem verwendeten Zerstäubersystem abhängig. Wegen der im Vergleich zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ geringeren Löslichkeiten von NaCl und insbesondere von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ verschlechtert sich die Zerstäubung, was sich in stärkerem Rauschen widerspiegelt. Bei Lösungen, zu denen kein Salz zugegeben wurde, ist beim GMK-Zerstäuber das Rauschen ähnlich wie beim „Cross-Flow“-Zerstäuber. Aufgrund seiner Bauweise ist aber beim GMK-Zerstäuber für höhere Salzkonzentrationen das Rauschen geringer als beim „Cross-Flow“-Zerstäuber. Es stellte sich außerdem heraus, daß beim für Verstopfungen anfälligen Zerstäuber nach Meinhard mit zunehmenden Salzkonzentrationen und abnehmender Löslichkeit des Salzes verstärkt Fluktuationen im Rauschen auftreten. Im Gegensatz zu den Messungen der Wiederfindungsraten treten beim Zerstäuber nach Meinhard bei den Rauschuntersuchungen keine Ausfälle auf, was nur an der kurzen Aufnahmezeit für die Rauschspektren lag. Da für die Messungen der Wiederfindungsraten ungefähr 20 min gebraucht wurden (was durch das verwendete sequentielle ICP-Spektrometer und der Untersuchungsmethode vorgegeben war), waren diese Messungen logischerweise erheblich stör anfälliger als die Messungen der Rauschspektren, da hier die typische Datenaquisition nur ca. 10 min dauerte.

10.5 Bewertung der verschiedenen Zerstäubersysteme

Eine Bewertung der verschiedenen Zerstäubersysteme für ihren Einsatz bei der Zerstäubung von Lösungen mit hohen Konzentrationen an unterschiedlichen Salzen wird in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7: Bewertung unterschiedlicher Zerstäuber für die Zerstäubung von Lösungen mit verschiedenen Salzen aufgrund der erhaltenen Wiederfindungsraten (a) und des Rauschens (b)

	GMK-Zerstäuber		„Cross-Flow“-Zerstäuber		Zerstäuber nach Meinhard	
	a	b	a	b	a	b
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	++	++	+	+	-	+
NaCl	++	++	+	+	--	-
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	+	+	++	+	--	-

++ sehr gut, + gut, - schlecht, -- sehr schlecht

Es läßt sich feststellen, daß die Ergebnisse für (a) und (b) in Tab. 7 in großen Bereichen übereinstimmen. Zusammenfassend läßt sich daher sagen, daß der GMK-Zerstäuber im Hinblick auf die untersuchten Salze und Konzentrationen das geeignetste Zerstäubersystem darstellt. Zu beachten ist, daß die Löslichkeit der Salze in der Reihenfolge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ abnimmt und in dieser Reihenfolge auch eine Verschlechterung der Zerstäubung aufgrund der Bildung von Salzkrusten zu erwarten war. Sinnvoll wäre es, bei Lösungen mit höheren Salzkonzentrationen, einen sogenannten Argonbefeuchter zu benutzen, womit die Bildung von Salzkrusten an den Zerstäuberkapillaren weitestgehend verhindert wird, wie es bereits von ZICAI et al. [168] im Jahr 1986 vorgeschlagen wurde. Auch ist hier der Einsatz von Simultanspektrometern unter Umständen nützlich, da durch eine Verkürzung der Analysenzeit das Zerstäubersystem dann nicht so stark belastet wird.

10.6 Untersuchung verschiedener Pumpensysteme für den Einsatz in der optischen Emissionsspektrometrie

Der größte Teil der mit dem induktiv gekoppelten Plasma zu analysierenden Proben liegt in flüssiger Form vor. Hierbei kann es sich sowohl um wässrige als auch um organische Lösungen handeln. Diese werden in der Regel mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers in ein Aerosol überführt und dann zentral in ein Plasma geleitet. Dabei bewirkt der Zerstäubergasstrom an der Analytkapillare einen Unterdruck. Hierdurch wird der Zerstäuber selbstansaugend, d.h. ohne Förderung der Probenlösung mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe, betrieben. Wegen der selbstansaugenden Arbeitsweise kann es aber aufgrund der unterschiedlichen Viskositäten und pH-Werte der zu analysierenden Lösungen zu Unterschieden in der Zerstäubung und Förderung der Probenlösungen kommen. Dieses wird durch den Einsatz von peristaltischen Pumpen zur Förderung der Probenlösungen vermieden, da sie unabhängig von der Viskosität und dem pH-Wert der Lösung eine gleichmäßige Probenzuführung gewährleisten. Bauartbedingt pulsieren aber peristaltische Pumpen und die Frequenz dieser Pulsationen ist von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Pumpenkopfes abhängig. Die Pulsationen übertragen sich auf das Plasma und haben somit Einfluß auf die erreichbare Analysengenauigkeit und Präzision.

Um diesen Tatsachen Rechnung zu tragen, haben verschiedene Firmen verbesserte Pumpen entwickelt, bei denen diese Pulsationen beseitigt oder zumindest gedämpft werden. In einem Fall wird anstelle einer Einkanalpumpe eine Zweikanalpumpe benutzt, bei der die Pumpenköpfe um 90° phasenversetzt sind. Der Lösungsstrom wird vor den Pumpenköpfen in zwei Teilströme getrennt, diese von den phasenversetzten Pumpenköpfen weitergefördert und anschließend wieder zusammengeführt. Aufgrund dieser Arbeitsweise der Pumpenköpfe sollen sich Wellenberg und -tal auslöschen und so die Pulsation beseitigt werden. Das Arbeitsprinzip dieser Pumpe wird durch Abb. 27 verdeutlicht.

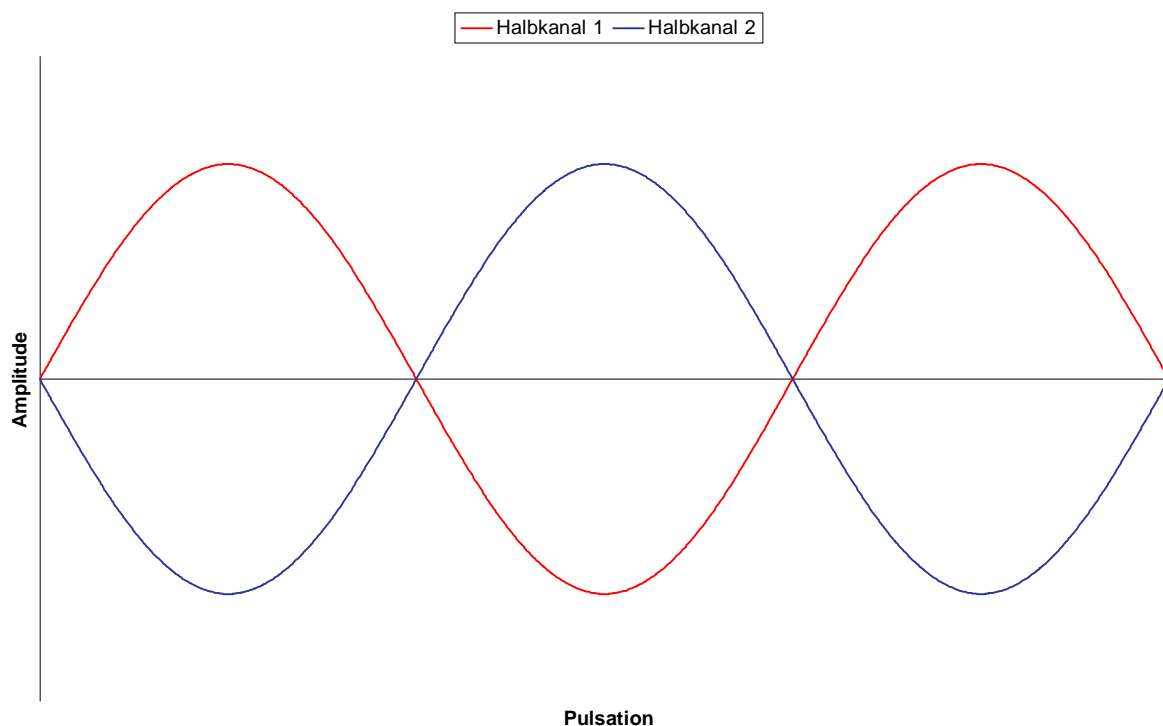


Abb. 27: Arbeitsprinzip der peristaltischen Pumpe mit zwei phasenversetzten Köpfen

Als weitere Lösung wurde eine Terephthalatfolie zwischen die Rollen des Pumpenkopfes und dem Schlauch gelegt, um die Pulsationen zu beseitigen. Diese, von der Fa. Varian (Darmstadt) patent- und urheberrechtlich geschützte Maßnahme, wurde bisher allerdings nur in Kombination mit der AAS erprobt [169]. Der Effekt beruht in diesen Fällen wahrscheinlich nicht auf einer Dämpfung oder Beseitigung der Pulsationen, sondern wird durch die langen in der AAS üblichen Integrationszeiten hervorgerufen.

Um die unterschiedlichen Probenzuführungssysteme zu vergleichen, wurden mit ihnen Proben bekannter Zusammensetzungen untersucht. Um eine Korrelation der Analyseergebnisse mit der Präzision und Genauigkeit durchführen zu können wurden auch Rauschspektren aufgenommen. Im einzelnen handelte es sich um Messungen mit einer konventionellen Einkanalpumpe, Messungen mit einer Zweikanalpumpe mit phasenversetzten Köpfen sowie Messungen mit einer Einkanalpumpe mit Terephthalatfolie.

10.6.1 Untersuchungen zur Genauigkeit und Präzision bei Analysen mit der ICP-OES unter Verwendung verschiedener Pumpensysteme

Um die Genauigkeit und Präzision bei Analysen mit der ICP-OES unter Verwendung verschiedener Pumpensysteme untersuchen zu können, werden fünf verschiedene Metallproben mit jeweils drei unabhängigen Aufschlüssen, die im folgenden mit A1, A2 und A3 bezeichnet werden, in Lösung gebracht und die Konzentrationen ihrer Bestandteile unter Einsatz der beschriebenen Probenzuführungssysteme bestimmt. Die Analyseergebnisse werden mit den Analysezertifikaten der Hersteller dieser Proben verglichen und die prozentuale Abweichung zwischen diesen Werten und den experimentell bestimmten Werten für alle Bestandteile und Probenzuführungssysteme verglichen.

10.6.2 Aufschluß der Metallproben

In Tab. 8 sind die vom Probenhersteller zertifizierten prozentualen Konzentrationen der Hauptbestandteile wiedergegeben.

Tab. 8: Zusammensetzungen der untersuchten Metallproben

Probe	Konzentration in %							
	Fe	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Sn	Mn
„Z 33“	-	57,66	38,52	3,30	-	-	-	-
„K 62“	-	98,23	-	-	0,39	0,28	-	-
„Rotguß“	-	79,81	4,27	9,50	-	-	6,44	-
„Anfang 3	80,50	-	-	-	1,70	16,50	-	0,50
„E 699“	75,60	-	-	-	12,30	9,52	-	0,74

Die Metallproben wurden in der Aufschlußapparatur DAB 904 der Fa. Berghof (Eningen) aufgeschlossen. Als Aufschlußmittel wurde ein Gemisch aus 9,9 mL konzentrierter Salpetersäure und 0,1 mL konzentrierter Flußsäure benutzt. Die HF mußte zum Aufschluß des eventuell in den Metallproben enthaltenen Si eingesetzt werden, da dieses als Nebenbestandteil

in den Analysenzertifikaten der Hersteller aufgeführt war. Die verschlossenen Gefäße aus PTFE wurden in den Druckaufschlußgefäßen mit 30 Nm verschraubt und es wurde während 6 h auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Inhalt der Gefäße mit bidestilliertem Wasser in Meßkolben mit einem Volumen von 100 mL quantitativ überführt, in denen zur Komplexierung von überschüssiger HF 120 mg Borsäure vorgelegt wurden. Beim Aufschluß der „Rotguß“-Proben blieb ein weißer Niederschlag zurück, der auf ungelöstes Si schließen ließ. Daraufhin wurden die „Rotguß“-Aufschlüsse wiederholt und die eingesetzte Menge an HF auf 0,3 mL erhöht. Dementsprechend wurden dann in den Meßkolben zur Komplexierung von überschüssiger HF 360 mg Borsäure vorgelegt.

Zur Analyse wurden die Aufschlüsse von „Z 33“, „Rotguß“, „Anfang 3“ und „E 699“ 1:100 mit bidestilliertem Wasser verdünnt. Die Aufschlüsse von „K 62“ wurden mit dem Faktor 1:200, ebenfalls mit bidestilliertem Wasser, verdünnt. Hierdurch wurde die untere Grenze des Kalibrationsbereiches auf 10 µg/mL begrenzt. Cr und Ni wurden bei diesen Proben direkt aus der Aufschlußlösung bestimmt.

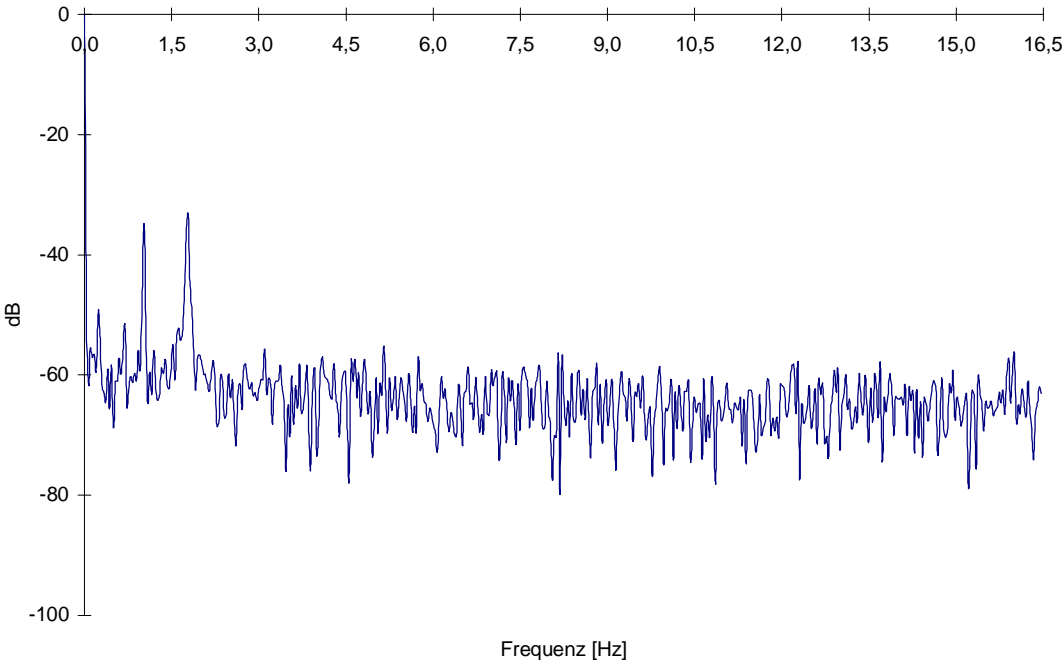
10.6.3 Herstellung der Kalibrierlösungen

Entsprechend der Herstellerangaben, Einwaagen und Verdünnungen wurden die zu erwartenden Konzentrationen der zu untersuchenden Elemente berechnet. Diesen Ergebnissen entsprechend wurden für jede Probe jeweils vier Multielementkalibrierlösungen und eine Blindwertlösung hergestellt. Bei dem Aufschluß der Stahlproben („Z 33“ und „E 699“) wurden etwa 0,75 mL der Aufschlußsäuren verbraucht, das heißt, es verblieben 9,25 mL in der Lösung. Eine dem Verdünnungsgrad der Probe entsprechende Säuremenge wurde auch den Kalibrierlösungen zugegeben. Zudem wurde allen Kalibrierlösungen die Menge an Borsäure zugegeben, die den in den entsprechenden Aufschlußlösungen anwesenden Konzentrationen entsprach.

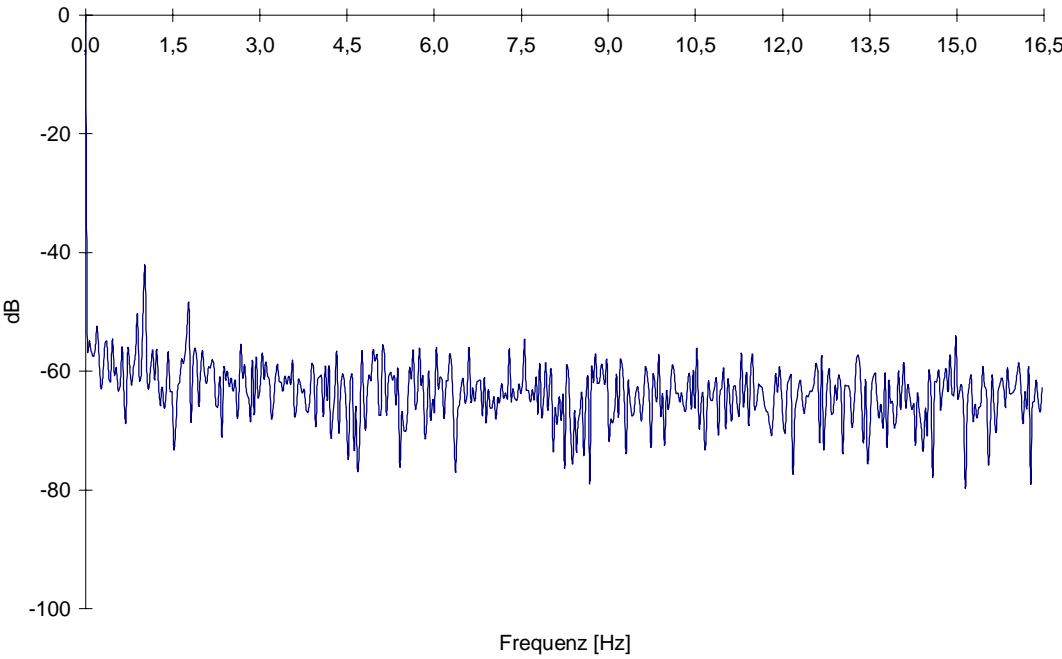
10.6.4 Rauschspektren der verwendeten Pumpensysteme

Bevor die Analysen unter Einsatz der drei verwendeten Pumpensystemen durchgeführt wurden, wurden zunächst für jedes Pumpensystem Rauschspektren aufgezeichnet. Diese sind in den Abb. 28 a-c wiedergegeben.

a)



b)



c)

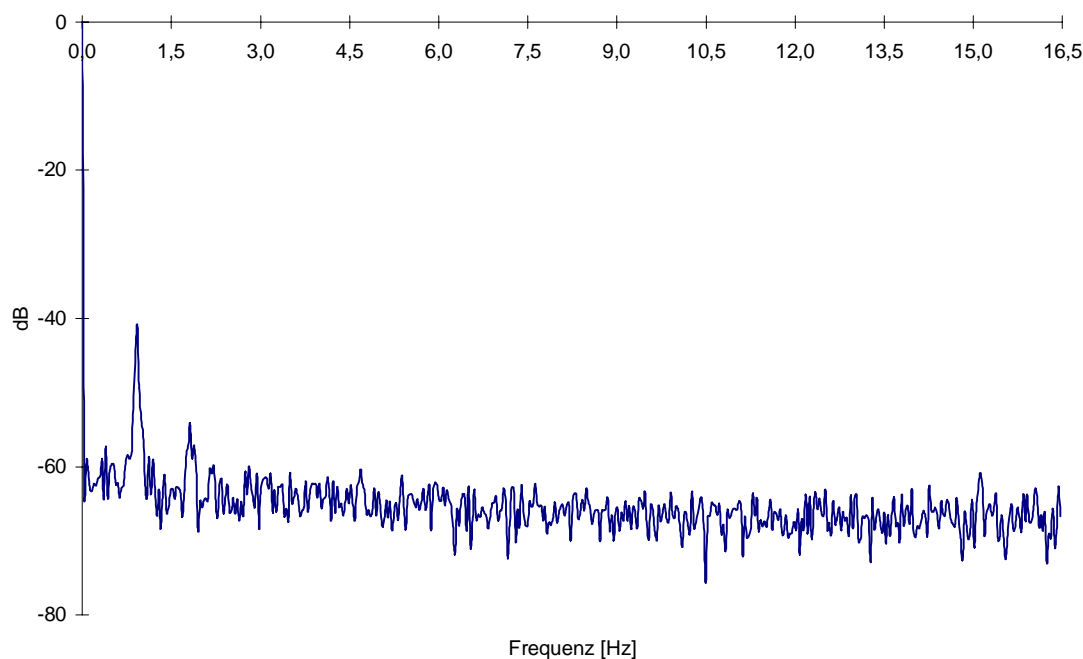


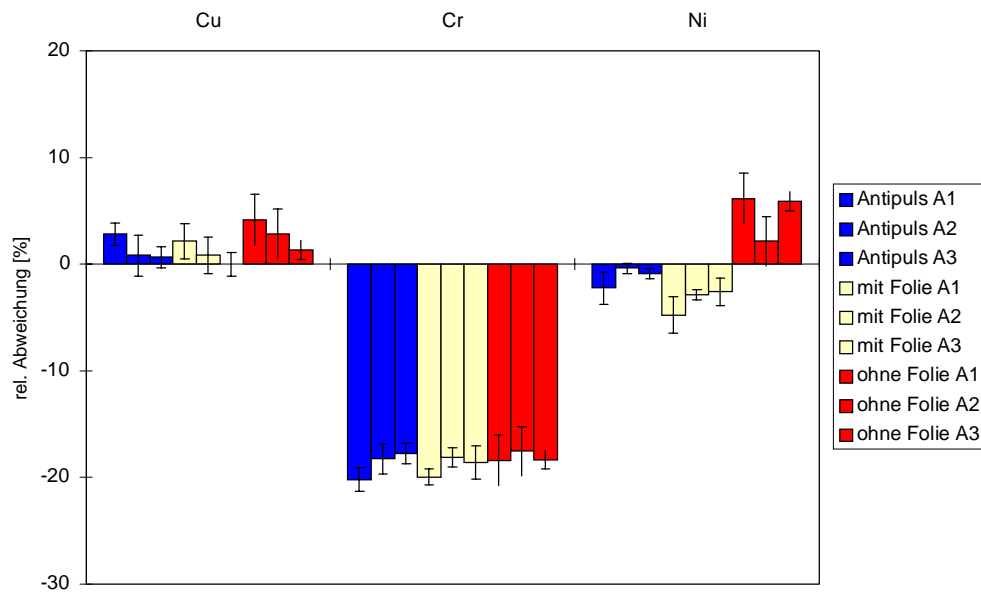
Abb. 28 a-c: Rauschspektrum beim Einsatz einer peristaltischen Einkanalpumpe ohne Folie (a), einer peristaltischen Pumpe mit Terephthalatfolie (b) sowie einer peristaltischen Pumpe mit phasenversetzten Köpfen (c)

Aus den erhaltenen Rauschspektren wird ersichtlich, daß bei einer Einkanalpumpe mit Folie (Abb. 28 b) die Pumpenrauschbande (Frequenz bei 1,78 Hz) etwas weniger intensiv ist als bei der Pumpe ohne Folie (Abb. 28 a). Die niedrigste Pumpenrauschbande wird bei der sogenannten „Antipulspumpe“ (Abb. 28 c) erhalten. Das bei diesem Pumpentyp, entgegen den Herstellerspezifikationen, überhaupt eine Pulsation zu erkennen ist, liegt in der Tatsache begründet, daß die beiden Anpressbügel nur sehr schwierig zu justieren sind. Um eine völlige Pulsationsfreiheit zu erreichen, müssen die Anpressdrücke an beiden Bügeln identisch sein. Da diese Einstellung aber manuell erfolgt und es keine Anzeige der momentanen Anpressdrücke gibt, kann diese Forderung in der Praxis nicht eingehalten werden. Die Vorarbeit für die Registrierung des abgebildeten Rauschspektrums belief sich auf ca. 3 h und wurde nahezu ausschließlich auf die Justage der einzelnen Bügel verwendet. Um deren Stellung zu überprüfen, wurde nach jeder Änderung des Anpressdruckes ein Rauschspektrum aufgenommen. Für die Praxis ist diese doch sehr zeitaufwendige Justage völlig inakzeptabel. Anhand der Rauschspektren ist trotzdem zu erkennen, daß mit Hilfe der „Antipulspumpe“ präzisere Analysen als mit den herkömmlichen peristaltischen Pumpen erhalten werden können.

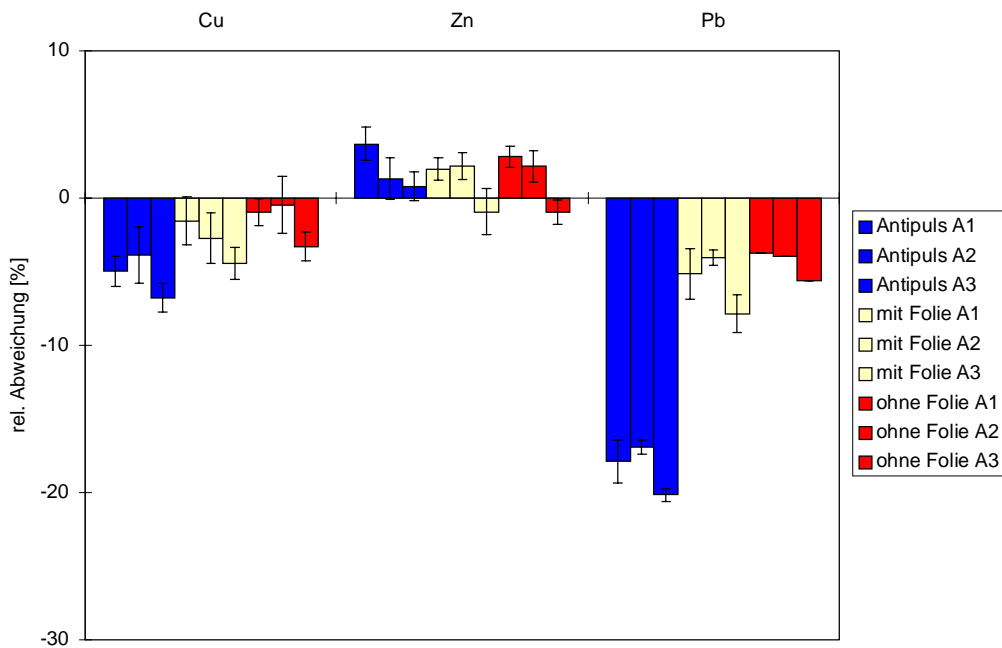
10.6.5 Bestimmung der Konzentrationen der Hauptbestandteile in den aufgeschlossenen Metallproben

In den Abb. 29 a-e sind die Analysenergebnisse für sämtliche Aufschlüsse wiedergegeben. Dabei wurden die Herstellerangaben als Referenz auf 100 % gesetzt und die prozentualen Abweichungen aufgezeigt. Die Ergebnisse resultieren aus jeweils 5 Einzelmessungen.

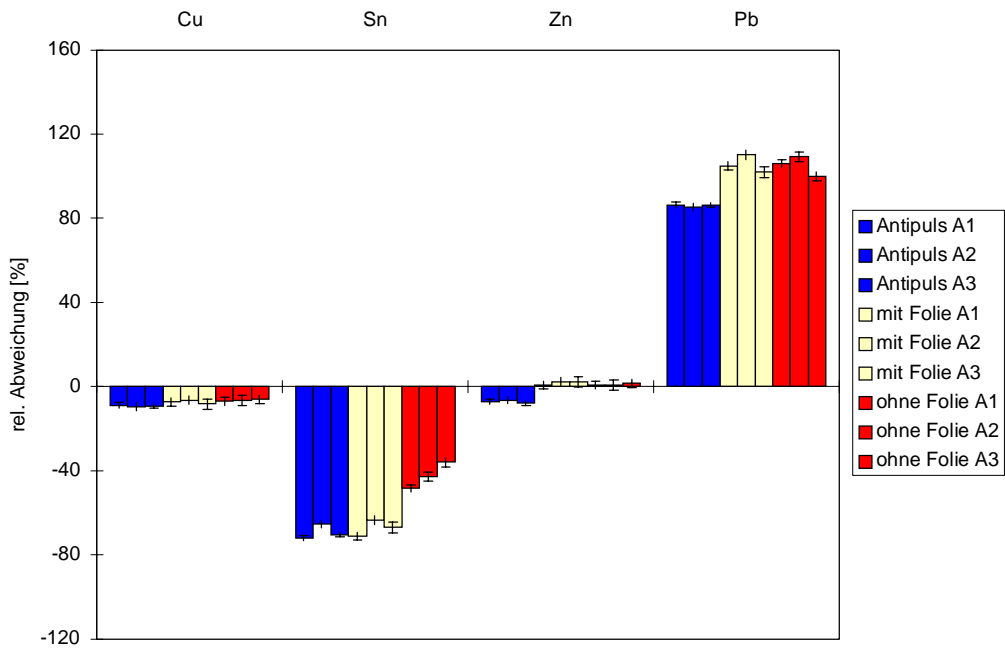
a) Probe "K 62"



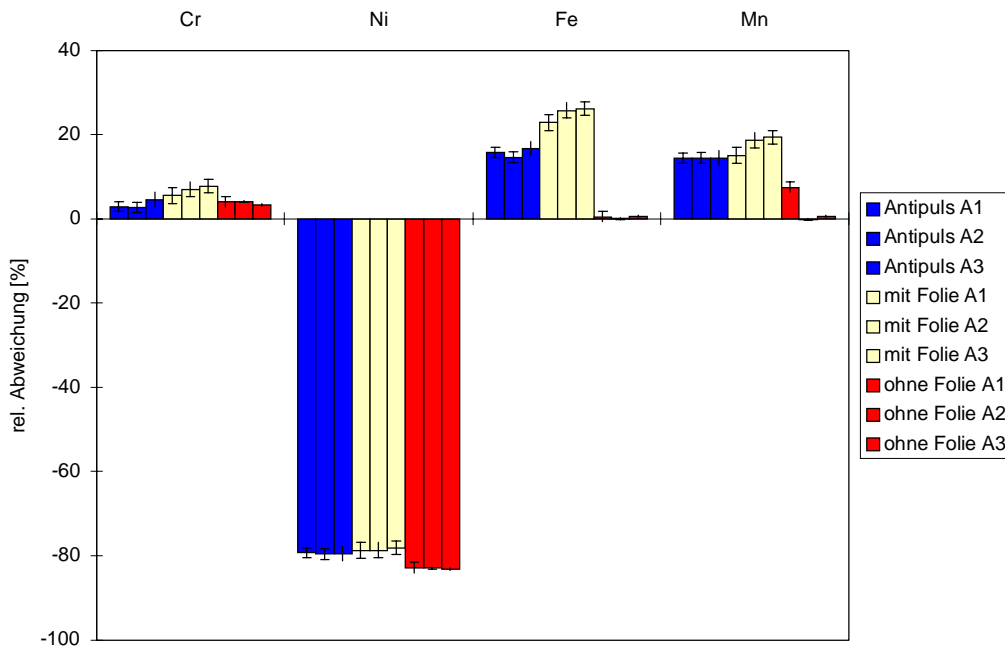
b) Probe "Z 33"



c) Probe "Rotguß"



d) Probe "Anfang 3"



e) Probe "E 699"

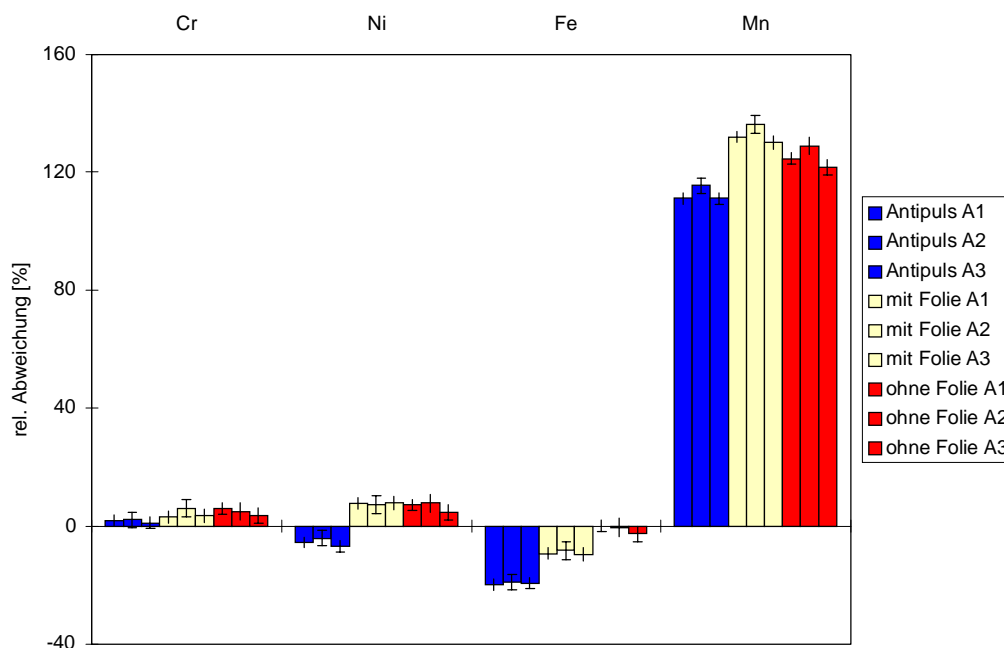


Abb. 29 a-e: Prozentuale Abweichungen zwischen den erhaltenen Analysenergebnissen und den von den Herstellern der Proben erstellten Zertifikat

Die Analysenergebnisse zeigen, daß es zum Teil deutliche Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten Daten und den Angaben der Hersteller gibt (bis zu 130 %). So findet sich mit Ausnahme von „Z 33“ bei jeder Probe ein Element, für das es bei allen 9 Analysen eine deutliche, gleichgerichtete Abweichung gibt. Um festzustellen, ob Fehler bei der Kalibration vorlagen, wurden die Güten aller Regressionsgeraden, die bei der Kalibration verwendet wurden, ermittelt. Hierbei ist festzustellen, daß keine Unregelmäßigkeiten auftraten, da die Regressionskoeffizienten in allen Fällen besser als 0,9999 waren. Da es sich um jeweils verschiedene Elemente handelt, kann nicht auf eine Undichtigkeit in der Aufschlußapparatur zurückgeschlossen werden, bei der bestimmte leichtflüchtige Verbindungen aus dem Aufschlußgerät entweichen würden.

Weil aus den Analysen der aufgeschlossenen Metallproben keine Rückschlüsse auf das für diesen Zweck geeignetste Pumpensystem geschlossen werden konnten, wurde das Datenmaterial bezüglich anderer Parameter statistisch ausgewertet. Dazu wurden die Mittelwerte der relativen Standardabweichungen (RSD-Werte), für den Fall der verschiedenen Pumpen-

systeme, sowohl bei der Kalibrierung als auch bei den Analysen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 wiedergegeben.

Tab. 9: Vergleich der Ergebnisse beim Einsatz verschiedener Pumpensysteme

Pumpensystem	durchschnittlicher Regressionskoeffizient	durchschnittlicher RSD-Wert [%]	
		Kalibration	Analyse
Einkanal ohne Folie	0,9999	1,28	1,36
Einkanal mit Folie	0,9999	1,35	1,26
„Antipuls“	0,9999	1,24	1,21

Hinsichtlich aller drei betrachteten Meßgrößen schneidet die sogenannte „Antipuls“-Pumpe am besten ab, obwohl die Vorteile nur gering sind. Dies liegt an der problematischen Justierung der Pumpe. Eine automatische Regelung des Anpressdruckes würde diese Vorteile sicherlich deutlicher herausstellen. Die Einkanalpumpe mit Folie führt zu höheren Standardabweichungen als bei der „Antipuls“-Pumpe und es besteht somit kein Anlaß, diese Maßnahme mit ihrem einfachen Aufbau in die Praxis einzuführen. Es gibt kein Vorteil der Einkanalpumpe mit Folie hinsichtlich der in der ICP-OES erreichbaren Präzision, wie es bereits andersweitig festgestellt worden ist [170].

10.7 Auswahl geeigneter Zerstäubersysteme für die Präzisionsanalyse von weichmagnetischen Werkstoffen

Mit Hilfe von Rauschanalysen können nicht nur peristaltische Pumpen als ein Bestandteil des Probenzuführungssystems hinsichtlich der mit ihnen erreichbaren Präzision bei der Analyse verglichen werden. Rauschanalysen können auch Aufschluß darüber geben, welches Zerstäubersystem (Zerstäuber und Zerstäuberkammer) für eine gestellte Analysenaufgabe am geeignetsten ist. Wie es schon gezeigt wurde, können Rauschanalysen bereits bei der Auswahl des geeignetsten Zerstäubersystems für die Analyse von Lösungen mit einer hohen Salzfracht hilfreich sein.

Untersuchungen zur Beurteilung verschiedener Zerstäubersysteme wurden am Institut für Werkstofforschung in Dresden (IFW) durchgeführt. Hintergrund der Untersuchungen war die Ermittlung des am meisten geeigneten Zerstäubungssystems für das ICP Plasmaquant 110 (Fa. Carl Zeiss Jena, Jena) bei der Präzisionsanalyse von weichmagnetischen Werkstoffen mit der simultanen ICP-OES. Dabei sollten zwei Zerstäubersysteme ausgesucht werden: ein System für die Analyse wäßriger Lösungen und ein System für die Analyse flußsäurehaltiger Lösungen. Als Alternative für das Plasmaquant 110 für die gleiche Aufgabe sollte auch das ICP-Spektrometer Optima 3000 (Fa. Perkin Elmer, Überlingen) eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde im Falle des Optima 3000 ebenfalls ein Zerstäubersystem für die Analyse wäßriger Lösungen und ein Zerstäubersystem für die Analyse von flußsäurehaltigen Lösungen gesucht. Grundlage für die Beurteilung beim Optima 3000 waren das Signal/Untergrundverhältnis und die relative Standardabweichung bei der Bestimmung verschiedener Elemente. Für das Optima 3000 stellte sich ein konzentrischer Zerstäuber mit einer gebohrten Kapillare in Verbindung mit einer Kammer nach Scott als das am meisten geeignetste Zerstäubersystem heraus. Mit dieser Kombination wurden die niedrigsten relativen Standardabweichungen und die höchsten Signal/Untergrundverhältnisse erreicht. Leider sind solche Ergebnisse nicht von dem einen auf das andere Spektrometer übertragbar [171]. Im Falle der beiden ICP-Spektrometer Optima 3000 und Plasmaquant 110 liegen die Gründe für die Nichtübertragbarkeit der Ergebnisse in ihrer Ausstattung. Beim Optima 3000 wird der Zerstäubergasfluß mit Hilfe eines Mass-Flow-Controllers geregelt und die Linienintensität sowie die Intensität des spektralen Untergrundes werden aufgrund der eingesetzten SCD-Technik simultan gemessen. Die Ermittlung der besten Signal/Untergrundverhältnisse und der niedrigsten relativen Standardabweichung bei der Bestimmung verschiedener Elemente führte beim Plasmaquant 110, anders als beim Optima 3000, nicht zu eindeutigen Konklusionen hinsichtlich des am meisten geeigneten Zerstäubungssystems.

Aus diesem Grunde wurden für die erwähnte Aufgabe das geeignetste Zerstäubersystem mit Hilfe von Rauschanalysen (0-16,5 Hz) ermittelt. Grundlage der Bewertung war, neben der Höhe des weissen Rauschens, die Amplitude der von der peristaltischen Pumpe verursachten Rauschbande.

10.7.1 Flußsäurefestes System

Für die Analyse flußsäurehaltiger Lösungen wurden Rotationskammern aus Polyethylen (PE) sowie aus Polytetrafluorethylen (PTFE) in Kombination mit einem V-Spalt Zerstäuber aus PE und drei verschiedenen Zyklonkammern eingesetzt. Das Ergebnis der Rauschuntersuchungen ist in Abb. 30 dargestellt.

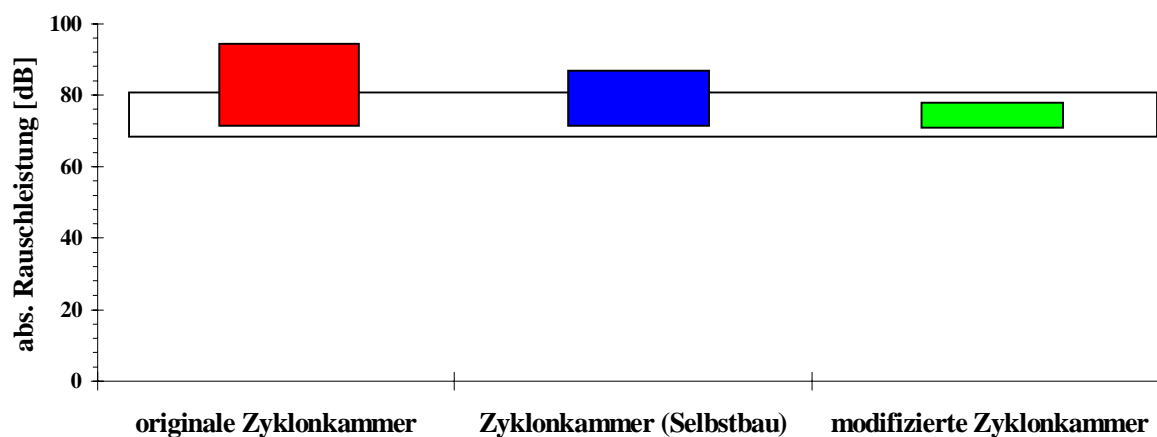


Abb. 30: Amplituden des Rauschens bei einem V-Spalt Zerstäuber in Kombination mit drei verschiedenen Zerstäuber-kammern im Falle des ICP-Spektrometers Plasmaquant

Es zeigte sich, daß sich bei der originalen Zyklonkammer aus PE (Fa. Analysetechnik Feuerbacher, Tübingen) die von der peristaltischen Pumpe verursachte Rauschbande deutlich vom weissen Rauschen abhebt. Die selbstgebaute Zyklonkammer aus PTFE ist in dieser Hinsicht zwar besser als die Rotationskammer aus PE, aber auch hier hebt sich die Rauschbande noch vom weissen Rauschen ab. Da das Plasma während der Rauschanalyse im Falle der selbst entwickelten Zyklonkammer häufig zusammenbrach, lag die Vermutung nahe, daß Sauerstoff aus der Umgebung in die Kammer diffundierte. Bei einer Überprüfung aller Ein- und Ausgänge stellte sich heraus, daß sämtliche Übergänge Undichtigkeiten aufwiesen. Nach Erneuerung sämtlicher undichter Bauteile und Dichtungen, die teilweise aus PTFE hergestellt wurden (höhere thermische und mechanische Stabilität), wurden erneut Rauschspektren aufgenommen. Die von der peristaltischen Pumpe normalerweise verursachte Rauschbande geht völlig im weissen Rauschen unter. Für alle weiteren Analysen von flußsäurehaltigen Lösungen wurde in dieser Arbeit nur noch von der modifizierten Zyklonkammer in Kombination mit dem V-Spalt Zerstäuber Gebrauch gemacht.

10.7.2 Zerstäubersystem aus Glas

Wenn beim Aufschluß keine HF verwendet wird, kann man Zerstäuber und Zerstäuberkammern aus Glas benutzen. Das am meisten geeignete System zur Zerstäubung flußsäurefreier Lösungen wurde aus einer Kombination einer Kammer nach Scott und einer Zyklonkammer und vier verschiedenen konzentrischen Zerstäubern auf der Basis von Rauschuntersuchungen ausgewählt. Das Ergebnis dieser Rauschuntersuchungen ist in Abb. 31 wiedergegeben.

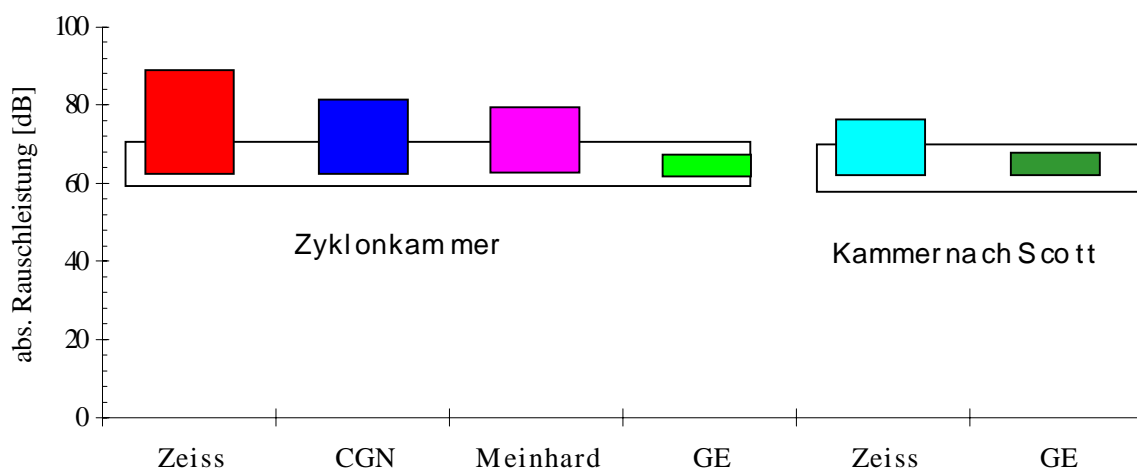


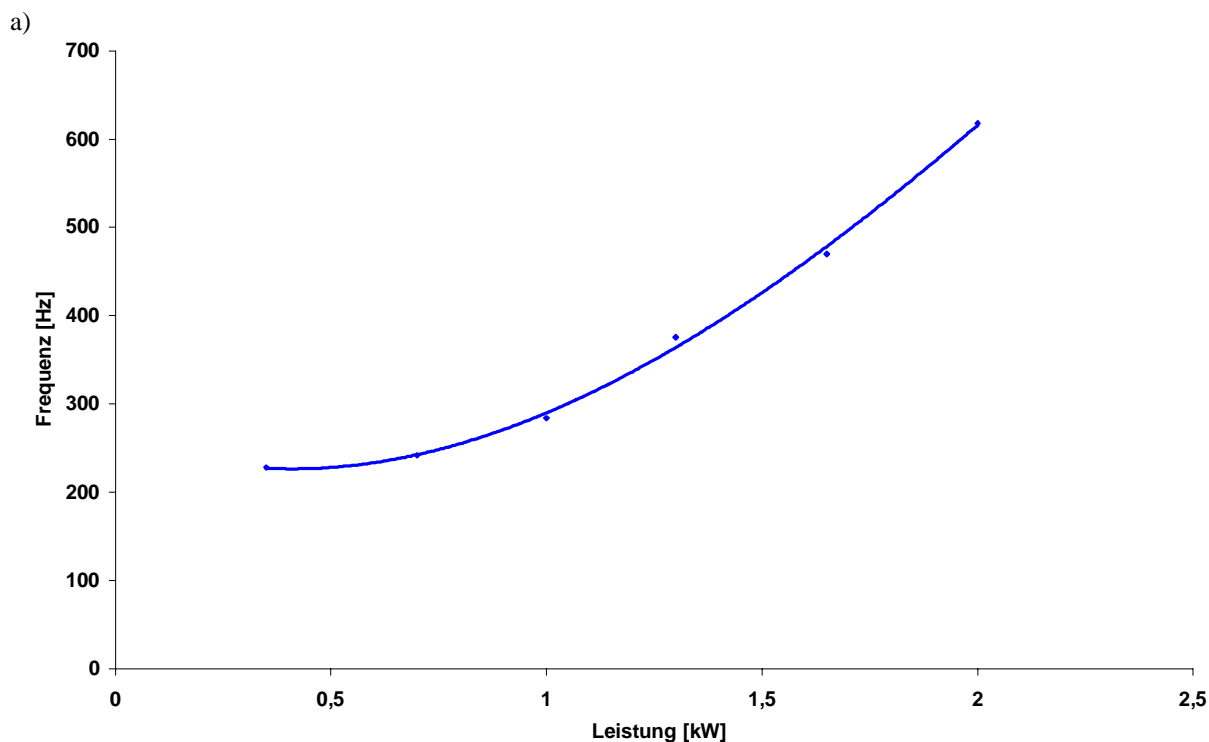
Abb. 31: Rauschuntersuchungen bei verschiedenen konzentrischen Zerstäubern in Kombination mit zwei verschiedenen Zerstäuberkammern

Es zeigte sich, daß bei einer Kammer nach Scott das weiße Rauschen niedriger ist als bei einer Zyklonkammer, was auf ihr größeres Puffervolumen zurückgeführt werden kann. Betrachtet man die untersuchten Zerstäuber, so kann man eine klare Abstufung feststellen. Im Falle der Zyklonkammer ist bei den Zerstäubern von Zeiss, CGN und dem Zerstäuber nach Meinhard die auf die Pumpe zurückzuführende Rauschbande am intensivsten. Nur beim Zerstäuber der Fa. Glass Expansion (Australien) geht diese Rauschbande im weißen Rauschen unter. Auch im Falle der Kammer nach Scott geht der Beitrag der Pumpe beim Zerstäuber der Fa. Glass Expansion im weißen Rauschen unter. Sogar der in Kombination mit der Zyklonkammer ungeeignete Zeiss-Zerstäuber führte noch zu guten Ergebnissen, wenn er in Kombination mit einer Kammer nach Scott betrieben wurde. Für alle weiteren Analysen wurde bei dieser Thematik nur noch von dem Zerstäuber der Fa. Glass Expansion in Kombination mit einer Kammer nach Scott Gebrauch gemacht.

Die mit Hilfe von Rauschanalysen als optimal ermittelten Zerstäubersysteme konnten erfolgreich für die Präzisionsanalyse von weichmagnetischen Legierungen eingesetzt werden, wie es durch WÜSTKAMP [172] gezeigt wurde. Trotz deutlicher Unterschiede in der Ausstattung und Detektion bei den eingesetzten ICP-Systemen können die Ergebnisse, die unter Verwendung der beiden Spektrometer erhalten wurden, als identisch bezeichnet werden.

10.8 Aufnahme höherfrequenter Rauschspektren mit dem Plasmaquant 110

Mit dem Plasmaquant 110 wurden auch im höherfrequenten Bereich bis 1000 Hz Rauschspektren aufgenommen. Das Plasmaquant 110 war im Rahmen dieser Arbeit das einzige ICP-Spektrometer, bei dem es möglich war, die durch die Leistung und Gasströme verursachten Rauschbanden zu detektieren. Sowohl bei einer Erhöhung der Leistung als auch bei einer Zunahme des Arbeitsgasstromes wird die Rauschbande zu höheren Frequenzen verschoben. Diese Frequenzverschiebungen werden in Abb. 32 a und b wiedergegeben.



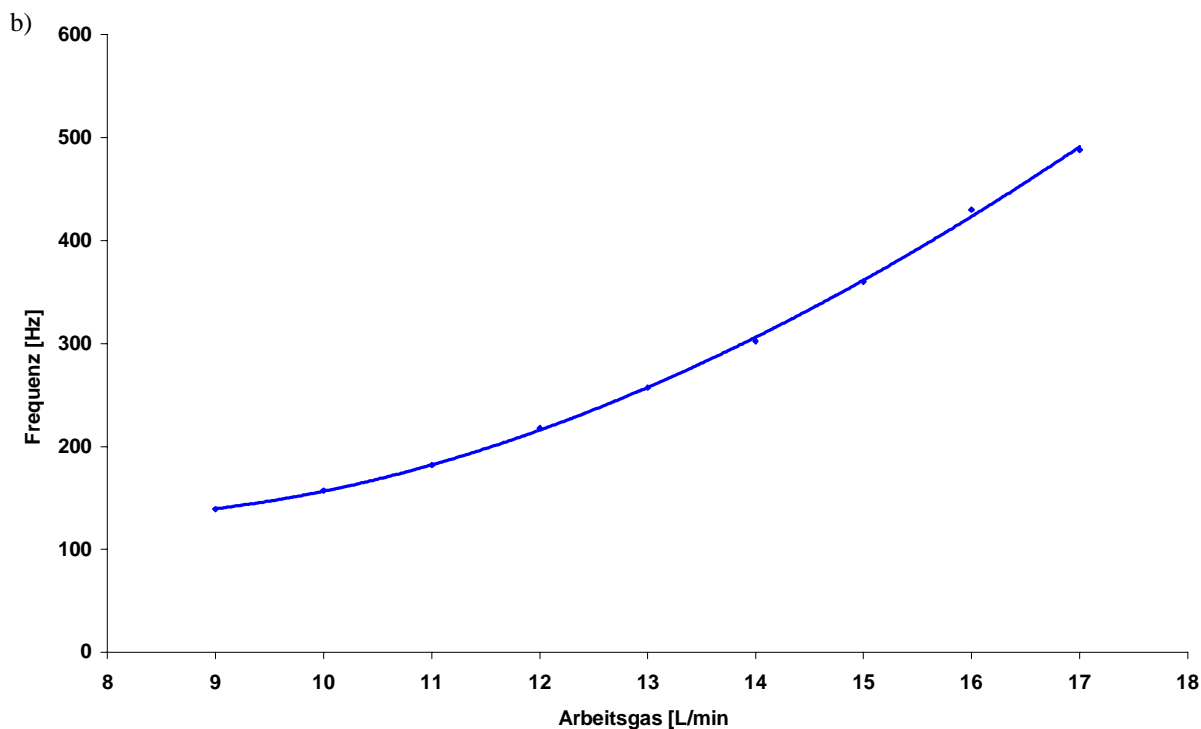


Abb. 32 a,b: Frequenzverschiebung der von der Plasmarotation beim ICP Plasmaquant infolge einer Erhöhung der Leistung (a) und Zunahme des Arbeitsgasstromes (b) herrührende Rauschbande

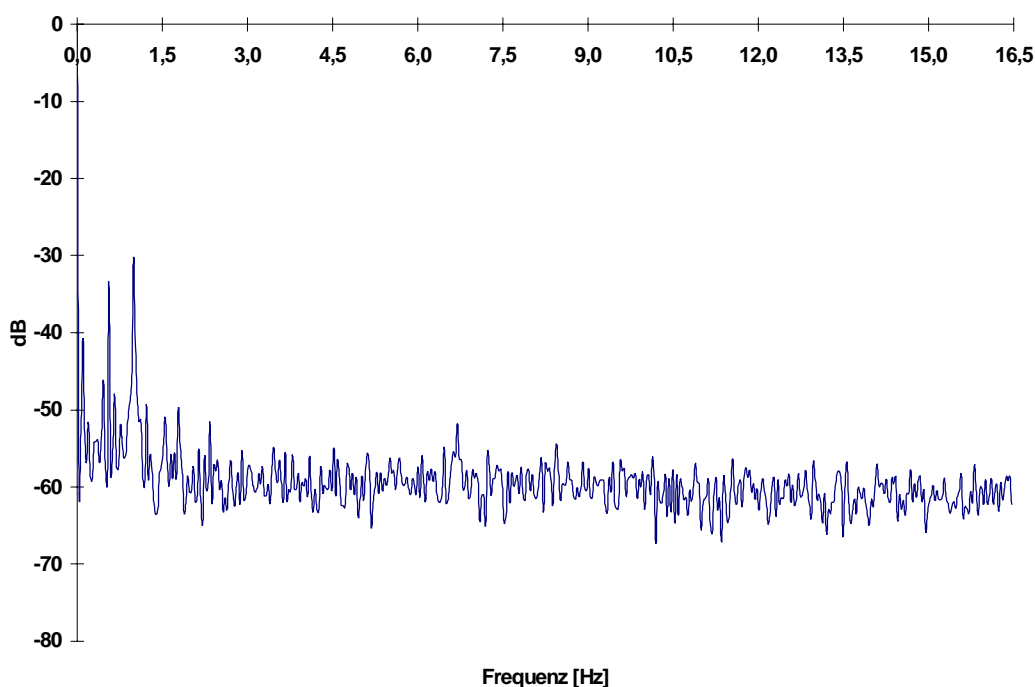
Diese höherfrequenten Rauschbanden konnten bei den anderen verwendeten ICP-Spektrometern JY 24 und Optima 3000 DV nicht detektiert werden. Gründe für dieses eigenartige Verhalten konnten nicht gefunden werden, was bei der Interpretation von Rauschspektren nicht unüblich ist [173].

10.9 Einfluß des Anpressdruckes des Bügels peristaltischer Pumpen

Wie bereits gesagt, werden peristaltische Pumpen in der Plasmaemissionsspektrometri verwendet, um die Analysenflüssigkeit zu den jeweiligen Zerstäubersystemen zu befördern. Der eigentliche Flüssigkeitstransport geschieht dabei durch eine Art Quetschung, in der kleine Flüssigkeitskompartimente separiert und mit Hilfe von Rollen weitertransportiert werden. Damit ein Flüssigkeitstransport zustande kommt, preßt ein starrer Bügel den eingelegten Schlauch gegen die einzelnen Rollen. Der Anpressdruck des Bügels kann mit Hilfe einer Stellschraube geregelt werden. Hierin liegt allerdings ein gravierendes Problem, da der Anpressdruck aufgrund des Fehlens einer Anzeige für den aktuellen Anpressdruck von Fall zu Fall unterschiedlich ist. Der Anpressdruck hat aber einen Einfluß auf die Analysengenauigkeit,

da sich die Pulsationen je nach Anpressdruck mehr oder weniger stark auf das Zerstäubersystem und somit auf die Probenzuführung ins Plasma übertragen. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde eine peristaltische Pumpe so umgebaut, daß der Anpressdruck ermittelt werden konnte. Der starre Bügel wurde dazu in der Mitte eingesägt und über diesen so erhaltenen Spalt wurden zwei Dehnungsmeßstreifen geklebt. Auf den Dehnungsmeßstreifen befinden sich kleine, in mehreren Windungen verlegte Kupferdrähte, deren elektrischer Widerstand sich unter Dehnung ändert, so daß diese Größe als ein Maß für den Anpressdruck (willkürliche Einheiten, w. E.) herangezogen werden kann. Wird nun mit Hilfe der Stell- schraube der Anpressdruck erhöht, so wird der untere Teil des eingesägten Bügels gegen den Schlauch gedrückt und zugleich vom oberen Teil des Bügels weggedrückt. Dies hat zur Folge, daß der Dehnungsmeßstreifen gedehnt wird und sich der elektrische Widerstand ändert. Mi dieser Meßanordnung wurde der Anpressdruck über einen relevanten Bereich variiert und bei jeder Einstellung ein Rauschspektrum aufgenommen. In Abb. 33 a und b sind zwei Rausch- spektren, die bei zwei verschiedenen Anpressdrücken aufgezeichnet wurden, wiedergegeben. Die von der peristaltischen Pumpe verursachte Rauschbande ist in Abb. 33 a bei ca. 6,7 Hz nur schwach zu erkennen. Ihre Amplitude nimmt aber, wie man in Abb. 33 b erkennen kann, mit dem Anpressdruck zu.

a)



b)

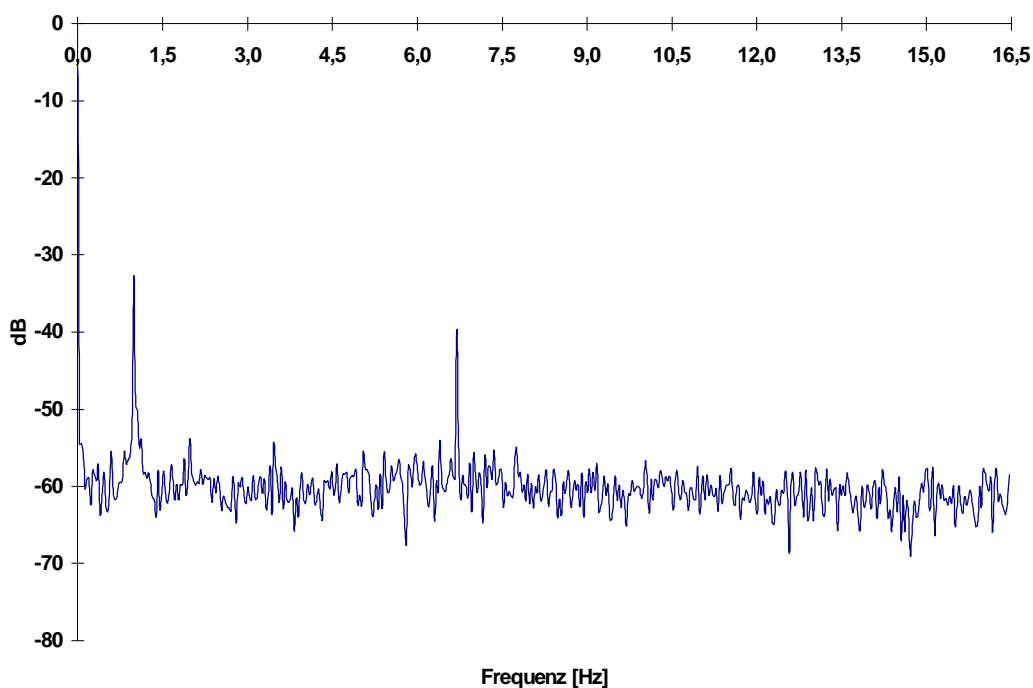


Abb. 33 a,b: Rauschspektrum im Falle eines „Cross-Flow“-Zerstäubers in Verbindung mit einer Kammer nach Scott bei einem Anpressdruck von 888 w. E. und bei 1691 w. E.

Zusätzlich wurde bei jeder der gewählten Einstellungen eine Lösung mit $10 \mu\text{g/mL}$ an Fe analysiert und die relative Standardabweichung (RSD) aus jeweils fünf Einzelmessungen ermittelt. Der Zusammenhang zwischen Anpressdruck und RSD bzw. Dämpfung ist in Abb. 34 wiedergegeben. Wie aus den oben wiedergegebenen Abb. 33 a,b zu ersehen ist, erhöht sich die Amplitude der von der Pumpe verursachten Rauschbande mit zunehmenden Anpressdrücken. Gleichzeitig erhöht sich auch die relative Standardabweichung der Analysenergebnisse. Um möglichst genaue Analysenergebnisse zu erreichen ist es also notwendig, den Anpressdruck so einzustellen, daß die Pumpe den selbstansaugenden Effekt des pneumatischen Zerstäubers unterstützt, aber keinesfalls den Proben transport vollständig übernimmt

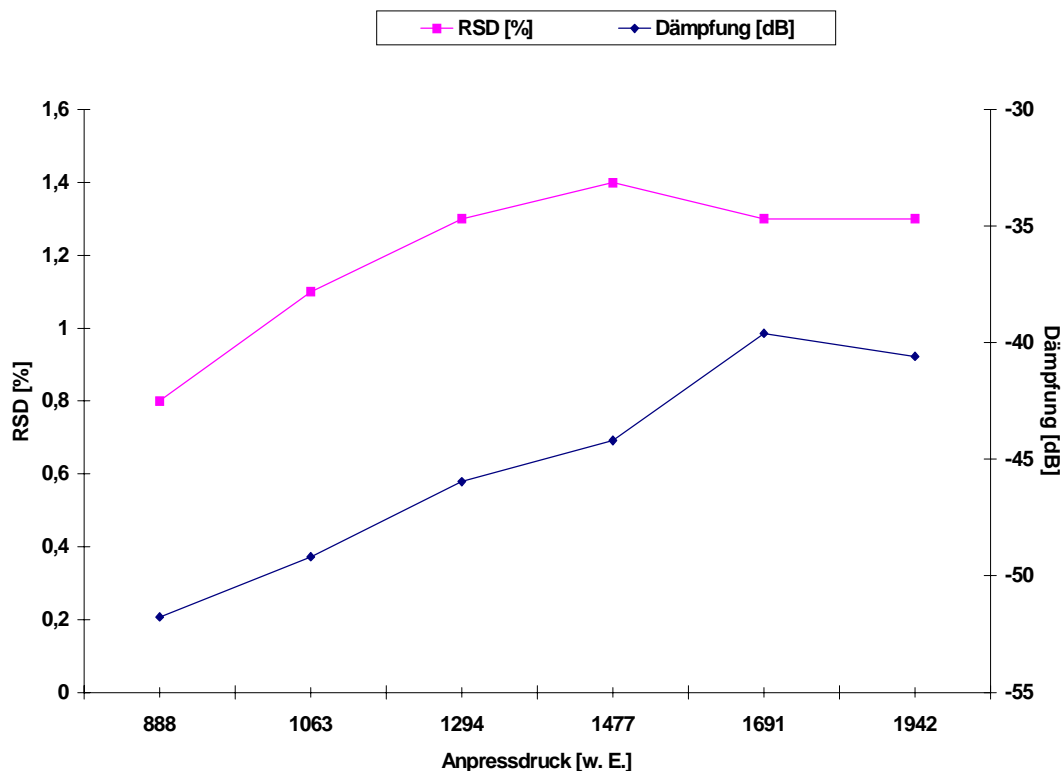


Abb. 34: Abhängigkeit der Amplitude der von der peristaltischen Pumpe abhängigen Rauschbande und der relativen Standardabweichung der Analysenergebnisse vom Anpressdruck des Bügels der peristaltischen Pumpe

10.10 Einfluß der Umdrehungsgeschwindigkeit der peristaltischen Pumpe auf das Rauschspektrum

Interessanterweise nimmt die Amplitude der Rauschbande, die durch die peristaltische Pumpe verursacht wird, mit Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit ab. Dies liegt daran, daß mehr Probenflüssigkeit zur Zerstäuberdüse gefördert wird, diese aber aufgrund des für diesen Probenstrom nicht ausreichenden Zerstäubergasflusses und Druckes nicht richtig zerstäubt wird. Dieses führt zu einer Erhöhung der Tröpfchendurchmesser des Aerosols. Dadurch bedingt nimmt die Abscheidung von Aerosoltröpfchen zu, da die größeren Aerosoltröpfchen aufgrund ihrer Trägheit den innerhalb der Zerstäuberkammer stattfindenden Richtungswechsel nicht folgen können. Da aber die Emission von Strahlung und somit die Intensität des Signales unmittelbar von der Analytkonzentration im Plasma abhängt, wird die Amplitude der Rauschbande kleiner.

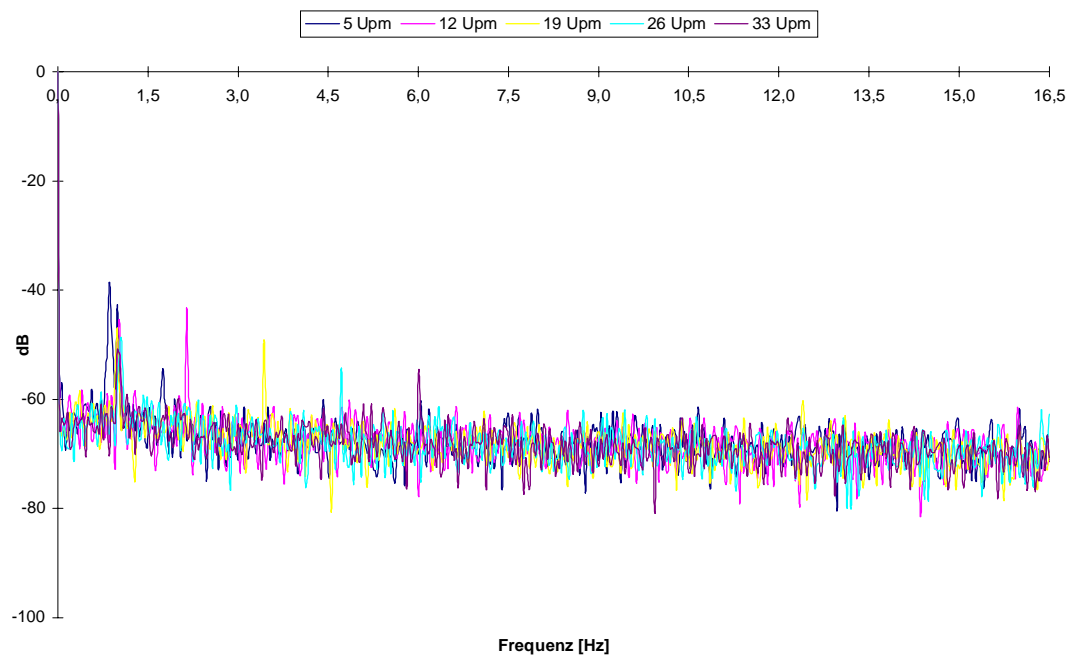


Abb. 35: Frequenzverschiebung der von der Pumpe herrührenden Rauschbande bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten (Upm) der peristaltischen Pumpe

10.11 Übergang vom radialen zum axialen Plasma

In den zurückliegenden 5 Jahren haben in den Laboratorien induktiv gekoppelte Plasmen mit horizontaler Torchanordnung und axialer Beobachtung verstärkt Einzug gehalten. Betrachtet man die darüber erschienenen Veröffentlichungen, so weisen sie für die OES einige Vorteile auf. Im Gegensatz zur radialen Beobachtungsweise, bei der die im Analytkanal gebildete Strahlung zuerst das umgebende Plasma passieren muß bevor sie in die Optik eintritt, wird bei der axialen Beobachtungsweise der Analytkanal direkt beobachtet. Hierdurch fällt ein großer Teil der Untergrundemission weg. Ein weiterer Vorteil der axialen Betrachtungsweise liegt in der höheren Strahlungsdichte und der daraus resultierenden Verbesserung des Signal/Untergrundverhältnisses. Das Nachweisvermögen nimmt daher ebenfalls zu. In vielen Fällen wird beim axialen Plasma oft die Spitze des Plasmas mit Hilfe eines im rechten Winkel zum Plasma angeordneten Schergasstromes weggeblasen. Dies hat mehrere Vorteile: zum einen wird hierdurch die Optik geschützt, die sonst den heißen Arbeitsgasen ausgesetzt wäre, zum anderen wird die kühlere Zone des Plasmas entfernt. Letzteres hat den entscheidenden Vorteil, daß die Zone, in der sonst Rekombinationen und Selbstabsorptionen stattfinden, nicht abgebildet wird. Dies führt zu einer Zunahme des linearen Arbeitsbereiches bei höheren Analytkon-

zentrationen [174-177]. In Abb. 36 ist ein Überblick über die verschiedenen Beobachtungsweisen wiedergegeben. Mit "axial" und "end-on" wird in der Literatur die gleiche Beobachtungsweise angegeben. Der beobachtete Analytkanal befindet sich in der Achse des optischen System. Bei der "top-down" Beobachtungsweise wird die Strahlung des Analytkanals mit einem Spiegel in die Optik gelenkt. Bei einer "radialen", "side-on" bzw. "lateralen" Beobachtung ist die Achse der Optik senkrecht zum Analytkanal angeordnet.

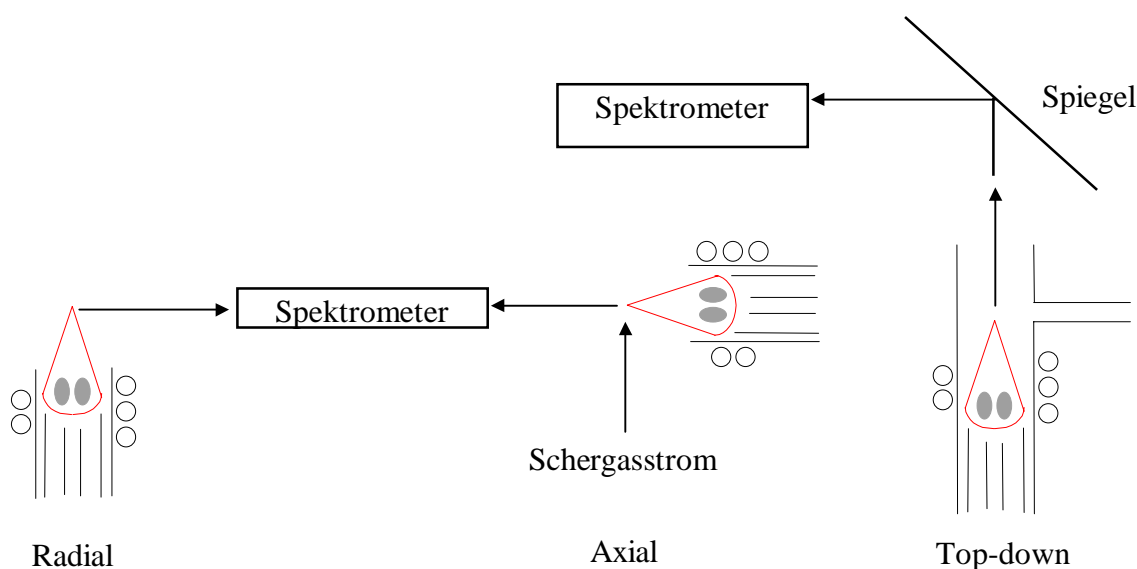


Abb. 36: mögliche Beobachtungsweisen in der ICP-OES

Die verstärkte Verwendung der axialen Beobachtungsweise ist prinzipiell auf zwei Gründe zurückzuführen. Es ist bekannt, daß die Intensität einer vom Plasma emittierten Linie I_{em} direkt von der beobachteten Weglänge abhängt [178, 179]. Der Zusammenhang läßt sich ausdrücken durch:

$$I_{em} = \frac{\Omega_{em}}{4\pi c} * X * \lambda_o^2 * f * I_{\lambda_o}^{\beta} * N_o * l \quad (18)$$

In dieser Formel ist $\Omega_{em}/4\pi c$ die Strahldichte der emittierten Linienstrahlung, $X = \pi e^2/mc$ eine Konstante, λ_o die Wellenlänge, bei der maximale Strahlungsemission auftritt, f ist die Oszillatorstärke für den Strahlungsübergang, $I_{\lambda_o}^{\beta}$ ist die spektrale Strahldichte eines Schwarzkörperstrahlers bei λ_o , N_o der Grundzustand der emittierenden Atome und l ist die Weglänge in der Strahlungsquelle entlang der Spektrometerachse. Das gesamte Rauschen eines analytischen Plasmas (N_{total}) setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen und läßt sich wie folgt beschreiben:

$$N_{total} = (N_{shot}^2 + N_{flicker}^2)^{1/2} \quad (19)$$

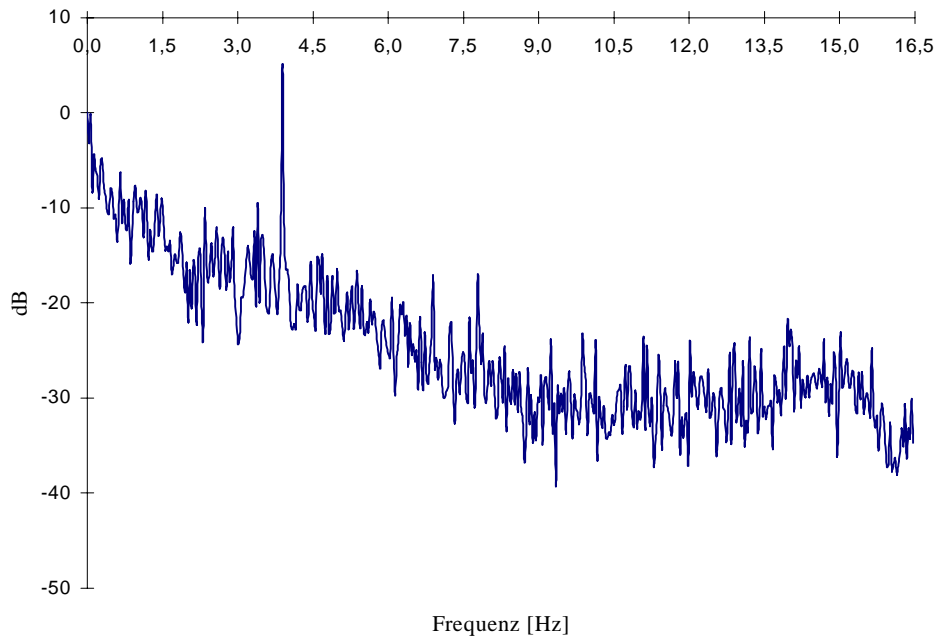
N_{shot} ist das sogenannte Schrotrauschen, das durch den gesamten auf den Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher, CCD) fallenden Strahlungsflux hervorgerufen wird. $N_{flicker}$ setzt sich aus mehreren Rauschanteilen zusammen. Dazu gehören zufällige Fluktuationen im Plasma, die z.B. von Schwankungen im Arbeitsgasstrom, der eingekoppelten Hochfrequenzleistung oder der Probenzuführung herrühren. Aufgrund der Geometrie eines ICP sollte man bei einer axialen Beobachtung des Plasmas in der Lage sein, nur den durch eine geringe Untergrundemission gekennzeichneten zentralen Bereich des Plasmas abzubilden. Dieses führt gleichzeitig zu einer Reduzierung des Schrotrauschens. Unter der Annahme, daß der Anteil des 1/f-Rauschens beim Wechsel von der radialen zur axialen Betrachtungsweise gleichbleibt, bzw. dieser Term in Gleichung 18 nicht dominiert, sollte dieses direkt zu einer Verringerung des Rauschens führen [177].

Die zum Zeitpunkt der Durchführung der Experimente verfügbaren ICP-Spektrometer mit axialer Beobachtung des Plasmas haben leider einen praktischen Nachteil hinsichtlich der Aquisition von Rauschspektren. Beim näher untersuchten Optima 3000 DV war es nur möglich, bei axialer Beobachtung des Plasmas Rauschspektren aufzunehmen, nicht jedoch bei radialer Beobachtung. Hierdurch entfällt leider ein direkter Vergleich. Desweiteren lassen sich keine transienten Signale mit höheren Abtastraten als 1000 Hz registrieren, da diese ICP-Spektrometer mit Halbleiterdetektoren (SCD-Chips) ausgerüstet sind, die nur mit einer endlichen Frequenz ausgelesen werden können (max. 1000 Hz). Ohne einen direkten Vergleich zwischen axialer und radialer Beobachtung ist es nicht möglich, exakte Rückschlüsse auf die Rauschquelle zu ziehen. Prinzipiell können nämlich neue Rauschbeiträge sowohl von der geänderten Beobachtung als auch durch die Änderung der Detektion hervorgerufen werden. Um einen Eindruck über das Rauschen beim Optima 3000 DV zu bekommen, wurden einige Rauschspektren aufgenommen.

Es wurde eine Lösung mit 10 µg/mL an Fe verwendet, die mit einem „Cross-Flow“-Zerstäuber in Verbindung mit einer Kammer nach Scott, zerstäubt wurde. Als Analyselinie wurde die Fe (II) 238,204 nm Linie gewählt. Zur Generierung des transienten Signals wurden 13 Pixe

des SCD-Chips ausgelesen. In den Abb. 37 a,b sind stellvertretend zwei Rauschspektren im niedrigen sowie im hohen Frequenzbereich wiedergegeben.

a)



b)

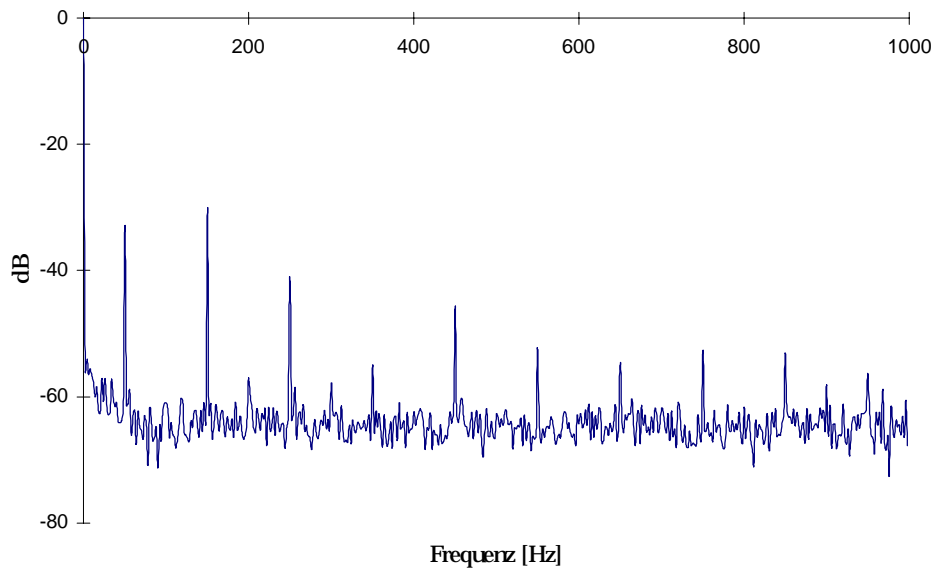


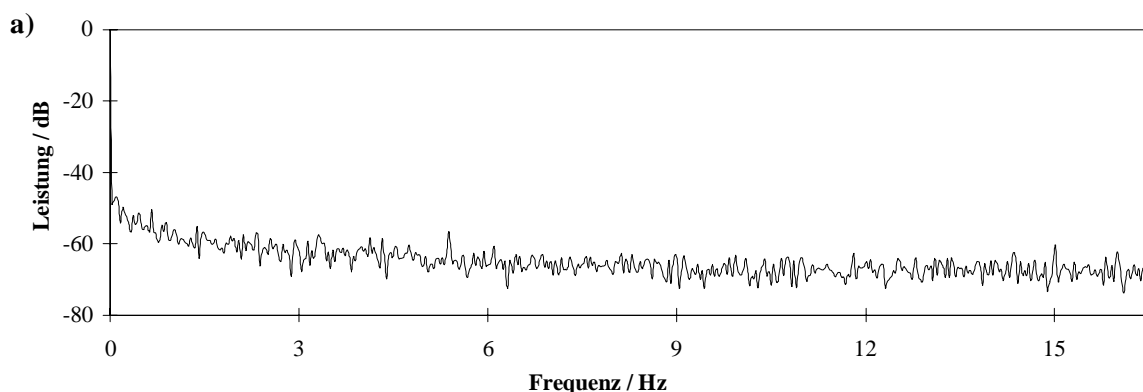
Abb. 37 a,b: Rauschspektrum bei axialer Beobachtung des ICPs (Optima 3000 DV, Fa. Perkin Elmer, Überlingen), Probenzufuhr rate: 1,5 mL/min, Arbeitsgasfluß: 15 L/min, Leistung: 1300 W, Zerstäubergasfluß: 0,72 L/min (a) und Probenzufuhr rate: 1,5 mL/min, Arbeitsgasfluß: 20 L/min, Leistung :1300 W, Zerstäubergasfluß: 0,72 L/min (b)

Im niederfrequenten Bereich tritt stark ausgeprägtes $1/f$ -Rauschen auf, welches bei den bisher untersuchten ICP-Systemen mit radialer Beobachtung und klassischer Sekundärelektronenvervielfacherdetektion in einer solchen Intensität bisher nicht beobachtet wurde. Die von der peristaltischen Pumpe bei $f = 3,9$ Hz herrührende Rauschbande ist ebenfalls sehr stark ausgeprägt. Im höherfrequenten Bereich ist das $1/f$ -Rauschen ebenfalls stark ausgeprägt, während es ansonsten durch die 50 Hz Rauschbande vom Stromnetz und deren Oberschwingungen dominiert wird. Eine auf die Plasmarotation zurückzuführende Rauschbande konnte nicht detektiert werden.

11 Rauschanalysen bei dem kapazitiv gekoppelten Plasma (CMP)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten mal an einem Luft-CMP Untersuchungen zum Einfluß der Beobachtungshöhe und des Hilfsgasflusses auf das Rauschen durchgeführt. Als Probenlösung wurde eine wäßrige Lösung mit $50 \mu\text{g/g}$ an Cr verwendet. Es wurden bei den Arbeiten von BINGS [180] angegebenen und als optimal ermittelten Bedingungen gearbeitet.

In den bei verschiedenen Beobachtungshöhen aufgenommenen Spektren tritt im Bereich von 0-3 Hz deutlich $1/f$ Rauschen (Abb. 38 a und b) auf. Im Bereich von 0-10 Hz tritt nur bei 5,39 Hz eine durch die peristaltische Pumpe verursachte Rauschbande auf. Ihre berechnete Frequenz liegt bei $f = 5,4$ Hz und stimmt sehr gut mit dem experimentell gefundenen Wert überein. Ihre Amplitude wie auch ihre Frequenz ändern sich mit der Beobachtungshöhe. Im hohen Frequenzbereich treten im Abstand von 50 Hz ebenfalls Rauschbanden auf. Diese sind auf die Netzfrequenz und deren Oberschwingungen zurückzuführen.



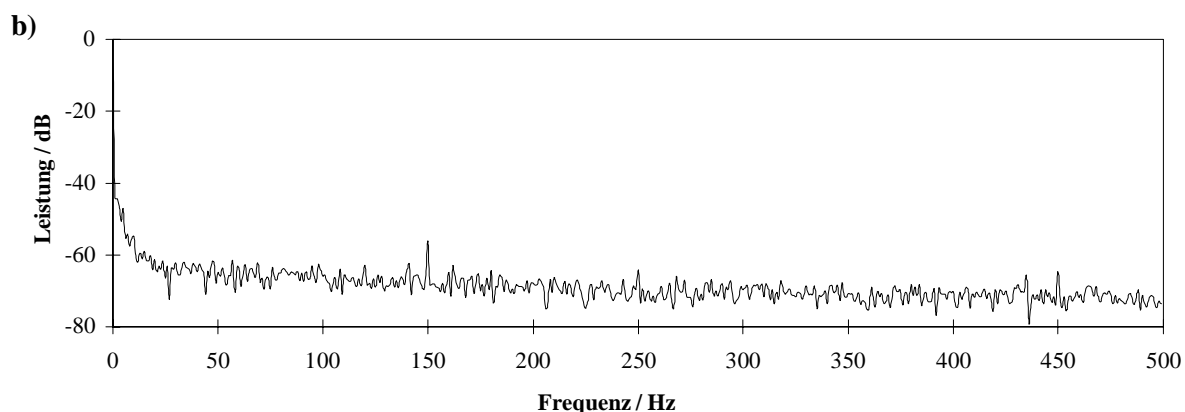


Abb. 38 a,b: Rauschspektren beim Luft-CMP, Lösung mit $c = 50 \mu\text{g/g}$ an Cr, Légère-Zerstäuber, Leistung: 600 W, Probenzufuhr rate: 1,7 mL/min, Beobachtungshöhe: 20 mm, Hilfsgasfluß: 0,2 L/min; 0-16,5 Hz (a) und 0-500 Hz (b)

Bei einer Beobachtungshöhe von 40 mm oberhalb der Elektrode treten im Rauschspektrum eine größere Anzahl von diskreten Rauschbanden auf (Abb. 39). Dieses ist verständlich, da genau über der Elektrode eine Diskontinuität in Bezug auf die Viskosität, die Temperatur und die Dichte des Plasmas [107] auftritt. Da diese Diskontinuität nicht stabil ist, kommt es zur Bildung von Luftwellen, die durch den Gasfluß nach oben transportiert werden. Die Amplituden dieser Wellen werden mit steigender Beobachtungshöhe zunehmen und deshalb in den höheren Regionen des Plasmas Turbulenzen verursachen, die zu einer Erhöhung des Rauschens führen [107].

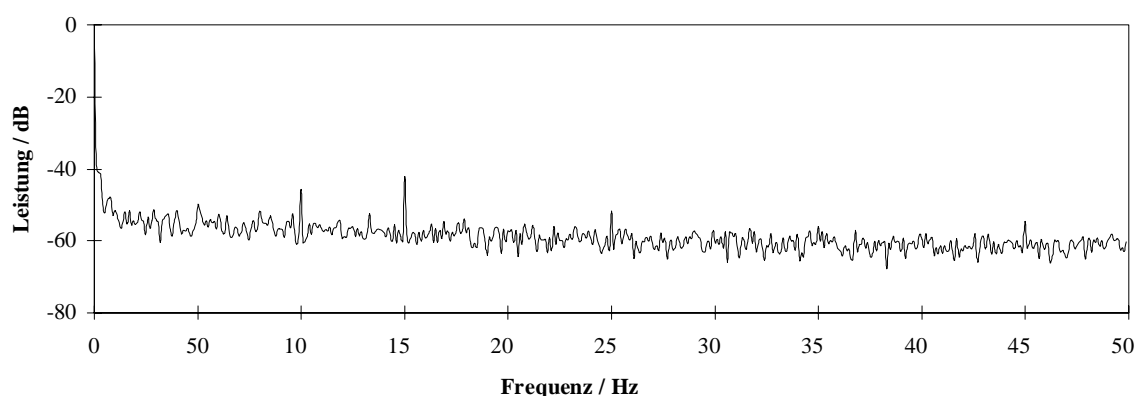


Abb. 39: Rauschspektrum beim Luft-CMP, Lösung mit $c = 50 \mu\text{g/g}$ an Cr, Légère-Zerstäuber, Leistung: 600 W, Probenzufuhr rate: 1,7 mL/min, Beobachtungshöhe: 40 mm, Hilfsgasfluß: 0,2 L/min; 0-500 Hz

Es stellte sich heraus, daß eine Variation des Hilfsgasflusses im Bereich von 0,2-1,4 L/min keinen Einfluß auf das Rauschspektrum hatte. Man beobachtet aber mit steigende Hilfsgasfluß zunächst eine Rauschbande bei 15 Hz. Diese tritt bei kleinen Hilfsgasflüssen nicht auf. Grund hierfür könnten wieder an der Elektrodenspitze entstehende Wellen sein. Durch den größeren Gasfluß könnte sich die Amplitude dieser Wellen erhöhen, so daß die Wellen auseinanderbrechen und eine noch größere Zahl an Oberwellen entstehen, wodurch Pulsationen im Plasma auftreten. Dadurch könnte auch das Auftreten weiterer Rauschbanden bei 12 und 16 Hz erklärt werden.

Im Vergleich zu wäßrigen Lösungen tritt bei der Zerstäubung von Ölen eine größere Anzahl an diskreten Rauschbanden im Rauschspektrum auf (Abb. 40). Bei allen Einstellungen des Hilfsgasflusses (1,0-1,8 L/min) treten Rauschbanden bei 12, 15 und 16 Hz auf, deren Amplituden sich nur geringfügig mit dem Hilfsgasfluß ändern. Bei einer Erhöhung des Hilfsgasflusses tritt ab 1,4 L/min eine weitere Rauschbande bei 14 Hz auf, die ähnlich wie im Fall der wäßrigen Lösungen mit zunehmenden Plasmaturbulenzen zusammenhängen könnte. Möglicherweise stehen auch die im Vergleich zu wäßrigen Lösungen zusätzlich auftretenden Rauschbanden im Bereich von 12-16 Hz mit der hohen Viskosität und Oberflächenspannung der Öle in Zusammenhang. Denkbar wäre es, daß bei der Zerstäubung der Öle ein kurzzeitiger Verschuß der Gaskapillare des Zerstäubergases auftritt, da der Gasfluß nicht in der Lage ist, die sich vor der Öffnung befindende Flüssigkeit zu zerstäuben. Dieses kurzzeitige Verschließen der Zerstäuberöffnung führt zu einer Pulsation, die auf das Plasma übertragen werden könnte und sich im Rauschspektrum bemerkbar machen könnte.

Im hohen Frequenzbereich tritt neben den durch die Netzspannung (50 Hz sowie Oberschwingungen) verursachten Rauschbanden auch eine Rauschbande bei Frequenzen auf, die mit dem Hilfsgasfluß variieren. Steigt der Hilfsgasdurchfluß an, so verschiebt sich diese Rauschbande zu kleineren Frequenzen. Die genaue Quelle dieser Rauschbande konnte aber nicht geklärt werden.

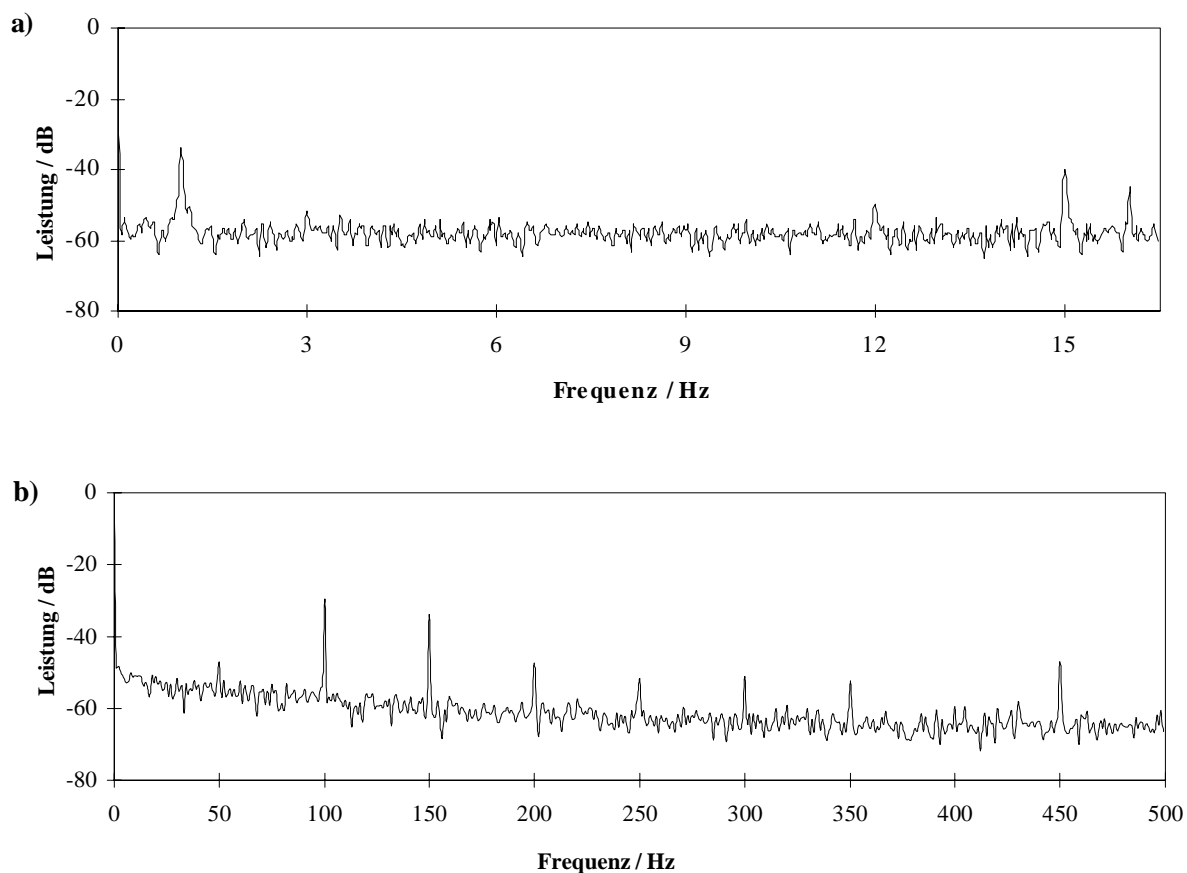


Abb. 40 a,b: Rauschspektren beim Luft-CMP bei der Bestimmung von Cr in Motoröl, Lösung mit $c = 50 \mu\text{g/g}$ an Cr, Légère-Zerstäuber, Leistung: 600 W, Probenezufuhrrate: 0,53 mL/min, Beobachtungshöhe: 20 mm, Hilfsgasfluß: 1,0 L/min; 0-16,5 Hz (a) und 0-500 Hz (b)

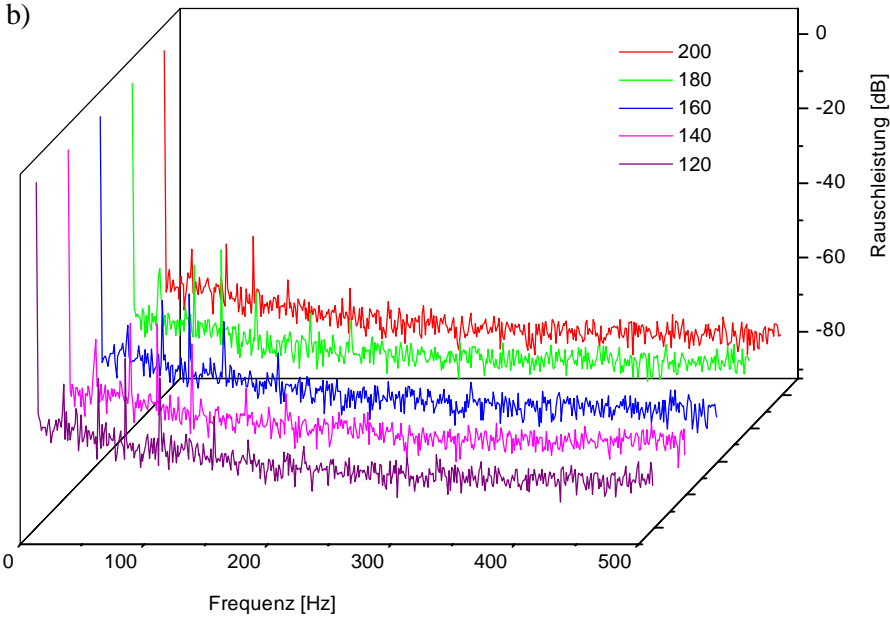
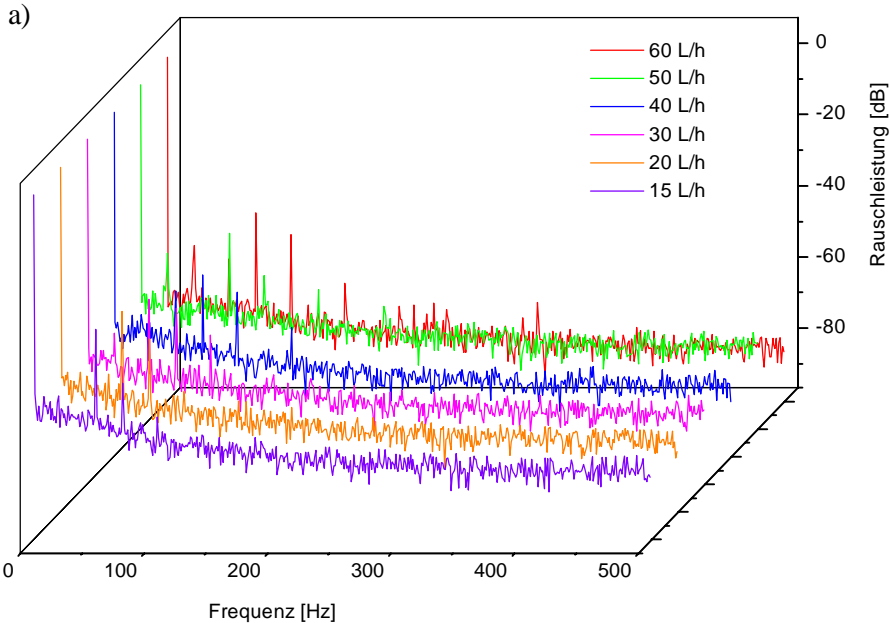
12 Rauschanalysen bei dem mikrowelleninduzierten Plasma (MIP)

Desweiteren wurden Rauschanalysen bei dem mikrowelleninduzierten Plasma (MIP) durchgeführt. Dabei wurde als Probenezuführungssystem statt der pneumatischen Zerstäubung die elektrochemische Hydriderzeugung eingesetzt. Hierbei wurde eine miniaturisierte Elektrolysezelle verwendet. Die Technik und seine Optimierung im Falle des MIPs in einem TE_{101} -Resonator wurde von SCHICKLING [53] untersucht

Bei der elektrochemischen Hydriderzeugung mit der miniaturisierten Elektrolysezelle werden als Anolytlösung eine verdünnte Lösung an Na_2SO_4 und als Katholytlösung die mit Salzsäure angesäuerte Probenlösung verwendet. Sie werden mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in den Anoden- bzw. Kathodenraum der Elektrolysezelle gepumpt. Die Elektrodenräume sind durch eine Kationenaustauschermembran voneinander getrennt. Diese Membran arbeitet aufgrund der

negativen Ladung des Kationenaustauschengerüsts selektiv, d.h. Kationen können im Gegensatz zu Anionen diese Membran passieren. Dies hat den Vorteil, daß im Anodenraum kein Chlorgas entsteht. Nach Anlegen des Elektrolysestromes bildet sich im Kathodenraum durch Reaktion von Se (IV) mit dem bei der Elektrolyse entstehenden naszierenden Wasserstoff (H) gasförmiges SeH_2 und H_2 . Die Katholytlösung sowie die im Kathodenraum gebildeten gasförmigen Produkte werden in einen Gas-Flüssig-Separator geleitet, in dem eine Abtrennung der gasförmigen Komponenten stattfindet. Diese werden mit dem Arbeitsgas Argon als Träger zur Trocknung über eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche geführt und gelangen dann in das Plasma.

In der OES mit dem MIP wurden Rauschspektren im Bereich von 0-16,5 Hz und 0-500 Hz aufgenommen. Im niederfrequenten Bereich bis 16,5 Hz gibt es nur weißes und Flickerauschen und kaum diskrete Rauschbanden. Dies hängt mit der gasförmigen Probenzuführung zusammen, da der Probentransport, die Generierung des Selenwasserstoffs, die Gas-Flüssig-Separation und die eigentliche Detektion alle voneinander entkoppelt sind. Demzufolge kann das Pulsieren der peristaltischen Pumpe, das normalerweise im niederfrequenten Bereich liegt, nicht detektiert werden. Dazu kommt noch das recht große Puffervolumen der Probentransportstrecke, das für eine zusätzliche Dämpfung sorgt. Im höherfrequenten Bereich bis 500 Hz treten einige Besonderheiten auf. Neben dem Flickerauschen und der Netzfrequenz bei 50 Hz und dessen erster Oberschwingung findet man zusätzliche Rauschbanden bei 72 und 144 Hz. Zwei weitere Rauschbanden bei 22 und 75 Hz treten bei einer Änderung der eingekoppelten Leistung auf. Alle Rauschbanden ändern ihre Frequenz kaum bei einer Variation des Durchflusses des Arbeitsgases, der eingekoppelten Leistung, der Probenzufuhr rate oder der Konzentration der eingesetzten Lösung an Selen. Die genannten Parameter machen sich lediglich in einer Veränderung der Amplituden dieser Rauschbanden bemerkbar. Demzufolge müssen die erwähnten Parameter einen direkten Einfluß auf das Plasma haben, die beeinflusste Größe konnte nicht ermittelt werden. In den Abb. 41 a-d sind Rauschspektren, die bei einer Variation der einzelnen Parameter registriert wurden, wiedergegeben. Es stellte sich heraus, daß die an der Elektrolysezelle anliegenden Ströme und Spannungen keinen Einfluß auf die Rauschspektren haben.



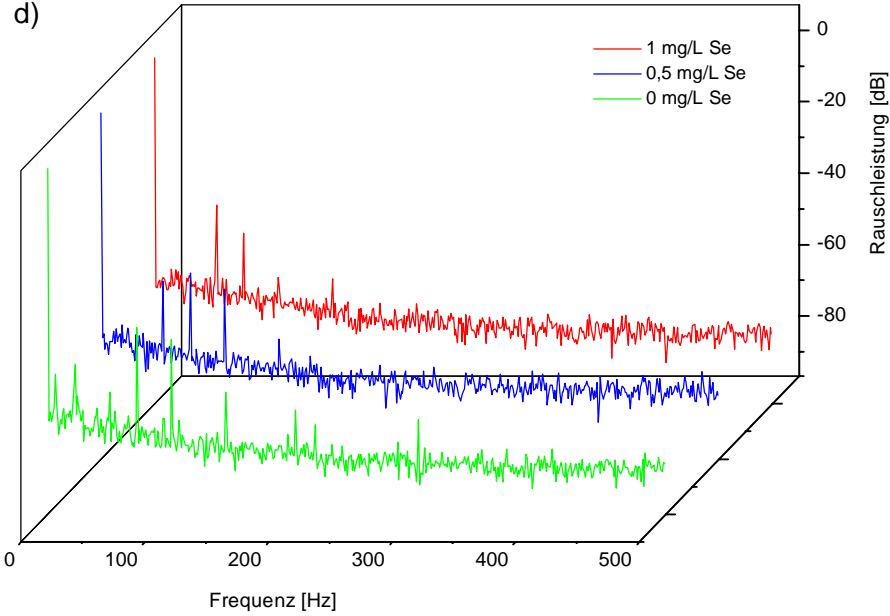
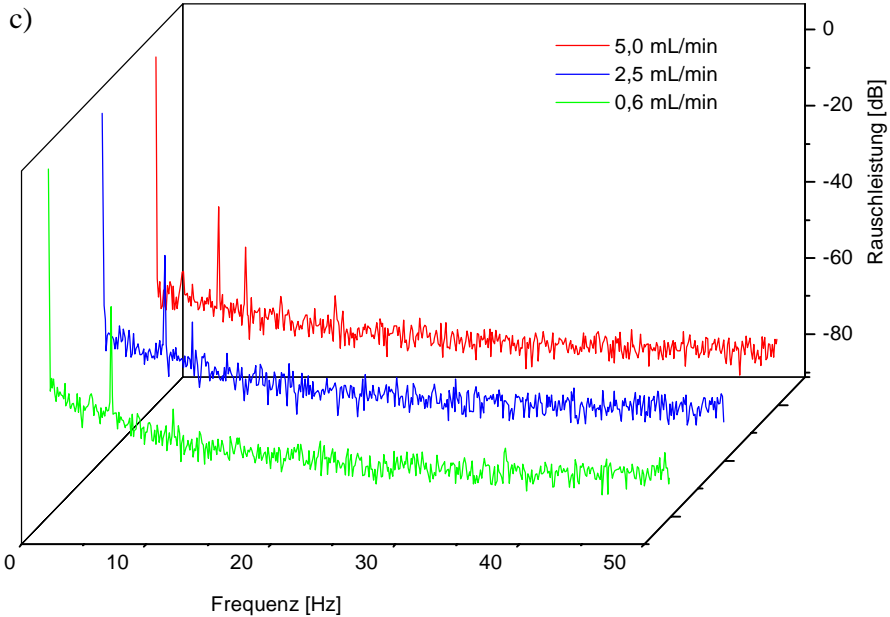


Abb. 41 a-d: Rauschspektren bei der OES mit einem MIP und elektrochemischer Hydrierzeugung (Elektrolysezelle: Spannung 38,5 V, Stromstärke 10 mA) bei Änderung des Arbeitsgasflusses (a), der eingekoppelten Leistung (b), der Probenzufuhr rate (c) und der Konzentration der Lösung an Se

13. Organische Lösungsmittel in der ICP-Atomemissionsspektrometrie

Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln in der ICP-Atomemissionsspektrometrie eröffnet ein weites Feld an weiteren Analysenmöglichkeiten. Es können so z.B. direkt Metalle in Motorölen bestimmt werden [181-188]. Auch können chromatografische Methoden z.B. über die Hochdruckzerstäubung [137, 189, 190] „on-line“ mit der ICP-OES gekoppelt werden. Problematisch bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln ist der hohe Anteil an Lösungsmitteldampf, der ins Plasma gelangt. Dabei sind die Aerosolausbeuten aufgrund verschiedener physikalischer Eigenschaften alleine schon meist deutlich größer als im Vergleich zu Wasser. Um zu verstehen, wie ein Plasma auf das Einbringen organischer Lösungsmittel reagiert, muß man verschiedene Aspekte berücksichtigen. Die beiden wichtigsten Größen hierbei sind die Verdampfungseigenschaften des organischen Lösungsmittels und die Tröpfchengrößenverteilung im generierten Aerosol. Für eine „on-line“-Bestimmung von Spurenverunreinigungen in einer Zirkondioxidkeramik (Kapitel 15) ist das Verständnis der Reaktionen eines ICPs auf das Einbringen von organischen Lösungsmitteln von großer Wichtigkeit, da als Trägerlösung in der Festphasenextraktion eine Mischung aus 60 Vol.-% an Ethanol und 40 Vol.-% an Wasser eingesetzt werden soll.

Das Verdampfungsverhalten von Lösungsmitteln wurde von CRESSER und BROWNER [191] unter dem Verdampfungsfaktor E zusammengefaßt. Der Verdampfungsfaktor E beschreibt die Abnahme eines Aerosoltröpfchens pro Zeiteinheit durch Verdampfung und er wurde für eine Reihe von Lösungsmitteln berechnet. Anzumerken ist, daß für die Berechnung des Verdampfungsfaktors eine laminare Strömung vorausgesetzt wird, die allerdings in einer konventionellen Sprühkammer wie einer Kammer nach Scott nicht gegeben ist. Der mathematische Ausdruck wird durch Gleichung 20 wiedergegeben:

$$E = 48 D_V \sigma P_S M^2 (\delta R T)^{-2} \quad (20)$$

Hier ist D_V der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels, σ die Oberflächenspannung, P_S der Sättigungsdampfdruck, M die Molekularmasse, δ die Dichte des Lösungsmittels, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Da das Verdampfungsverhalten einen wesentlichen Einfluß auf die Effizienz der Aerosolbildung hat wurde diese zunächst für eine

Reihe von Lösungsmitteln untersucht um zu überprüfen, ob es einen Zusammenhang zwischen dem Verdampfungsfaktor und der Effizienz der Aerosolbildung gibt.

13.1 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Effizienz der Aerosolbildung

Die Effizienz der Aerosolbildung ist nach einer indirekten Methode [192-194] bestimmt worden. Hierbei wird das Lösungsmittel im Kreislauf gepumpt, so daß der nicht zerstäubte Anteil wieder ins Vorratsgefäß zurückfließen kann. Die Effizienz der Aerosolbildung AE ergibt sich dabei aus der absolut geförderten Lösungsmittelmenge und dem eingetretenen Masseverlust:

$$AE(\%) = \frac{\Delta M \times 100}{F \times \delta \times t} \quad (21)$$

ΔM ist der Masseverlust an Lösungsmittel, F die Probenzufuhr rate des Lösungsmittel δ die Dichte des Lösungsmittels und t die Gesamtzeit der Lösungsmittelzufuhr. Durch Multiplikation mit dem Faktor 100 wird die Effizienz der Aerosolbildung direkt in Prozent erhalten. Zur Bestimmung von Effizienzen der Aerosolbildung können neben der indirekten Methode auch direkte Methoden verwendet werden. Dabei kann die zerstäubte Lösung mit Hilfe von Filtern [196], mit Hilfe von Kaskadenimpaktoren [193] oder mit Silikagel zurückgehalten werden. Bei der Verwendung von Kaskadenimpaktoren ist die Auftrennung des Aerosols nach Größe der Aerosoltröpfchen sehr vorteilhaft. Problematisch ist allerdings der höhere apparative Aufwand, da unbedingt eine isokinetische Probennahme durchgeführt werden muß. Bei den direkten Methoden muß ebenfalls berücksichtigt werden, daß entsprechend der Gleichung von CRESSER und BROWNER die Aerosoltröpfchen auf dem Weg zum Kaskadenimpaktor kleiner werden und es somit zu einem Masseverlust kommt, so daß die aufgefangenen Aerosole eine andere Zusammensetzung besitzen als das direkt durch Zerstäubung generierte Aerosol.

Der verwendete Aufbau zur Bestimmung der Effizienzen der Aerosolbildung ist in Abb. 42 wiedergegeben. Da die Effizienz der Aerosolbildung sowohl vom Druck als auch von der Temperatur der Zerstäuber kammer bestimmt werden soll, wurde eine thermostatisierbare Zerstäuber kammer verwendet. Die Temperatur konnte mit Hilfe eines Kryostaten zwischen

+ 20 und - 30 °C variiert werden. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,5$ °C. Zum Lösungsmitteltransport wurde eine peristaltische Pumpe (Probenzufuhrate 1,2 mL/min) verwendet. Um organische Lösungsmittel fördern zu können, mußten Pumpenschläuche aus resistente Silikon verwendet werden. Da auch die Dichte des Lösungsmittels in die Effizienz der Aerosolbildung mit einbezogen werden muß, wurde zusätzlich auch das Lösungsmittel auf 20 °C thermostatisiert.

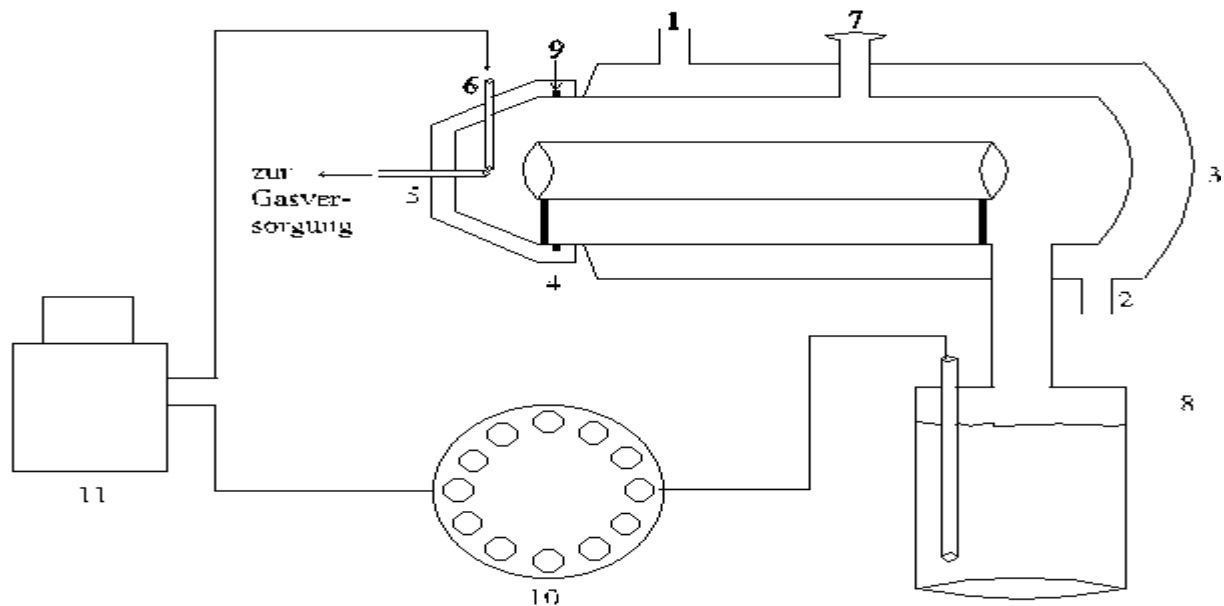


Abb. 42: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Effizienzen der Aerosolbildung: 1 Kühlmittel-einlaß, 2 Kühlmittelauslaß, 3 Kühlmantel, 4 Zerstäuberkappe, 5 Gaskapillare, 6 Analytkapillare, 7 Aerosolaußlaß zum Plasma, 8 Vorratsgefäß, 9 Dichtungsring, 10 peristaltische Pumpe, 11 Thermostat für Lösungsmittel

13.2 Effizienz der Aerosolbildung verschiedener Lösungsmittel

Um Effizienzen der Aerosolbildung bei verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleichen zu können, müssen sie unter identischen Bedingungen bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden alle Effizienzen der Aerosolbildung bei einer Zerstäuberkammertemperatur von 20 °C aufgenommen. Die untersuchten Lösungsmittel wurden aufgrund ihrer Verdampfungsfaktoren ausgewählt. Diese deckten einen Bereich von $5,27 \mu\text{m}^3/\text{s}$ (1-Pentanol) bis $771 \mu\text{m}^3/\text{s}$ (Diethylether) ab. Überprüft werden sollte, ob es einen Zusammenhang zwischen dem Verdampfungsfaktor und der Effizienz der Aerosolbildung gibt. In Tab. 10 sind die Ergebnisse der Untersuchungen wiedergegeben.

Tab. 10: Zusammenhang zwischen Verdampfungsfaktor und Effizienz der Aerosolbildung unterschiedlicher Lösungsmittel

Lösungsmittel	Verdampfungsfaktor [$\mu\text{m}^3/\text{s}$]	Effizienz der Aerosolbildung [%]
1-Pentanol	5,27	3,66
Wasser	13,1	2,45
Xylol	18,5	8,9
Ethanol	45,6	12,1
Methanol	47,2	12,6
MIBK	77,3	12,5
Cyclohexan	179	44,1
Aceton	264	53,2
Hexan	298	70,3
Chloroform	321	59,6
Diethylether	771	100

Wie aus den Ergebnissen in Tab. 10 ersichtlich wird, gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Verdampfungsfaktor und den Effizienzen der Aerosolbildung. Je größer der Verdampfungsfaktor ist, desto größer ist auch die Effizienz der Aerosolbildung und somit auch der Anteil an Lösungsmitteldampf, der in das ICP Plasma gelangt. Die Effizienz der Aerosolbildung hängt allerdings auch von der Tröpfchengrößenverteilung des primären und sekundären Aerosols ab. Je kleiner die Lösungsmitteltröpfchen sind, desto schneller verdampft das Material. Dies wird aus den in Abb. 43 exemplarisch aufgeführten Kurven sichtbar. Dargestellt wird hier für verschiedene Lösungsmittel die Abnahme der Tröpfchengröße mit der Zeit.

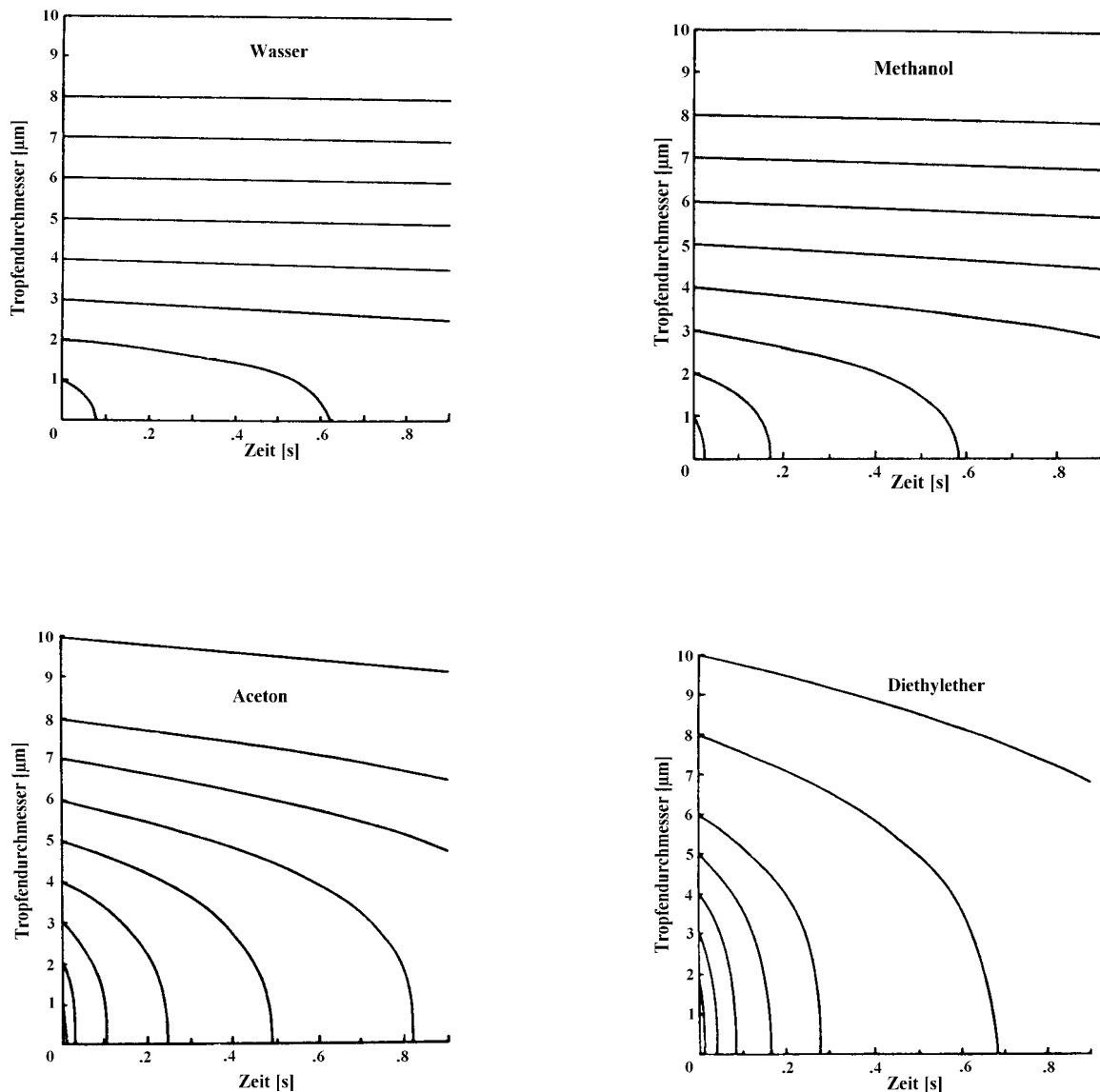


Abb. 43: Verdampfung von Aerosoltröpfchen in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Lösungsmittel bei 20 °C (nach [198])

Wie der Abb. 43 deutlich zu entnehmen ist, ist die Verdampfungsgeschwindigkeit der erzeugten Aerosoltröpfchen nicht nur eine Funktion ihrer Größe, sondern sie hängt in entscheidendem Maße auch von dem zerstäubten Lösungsmittel ab. Während Tröpfchen mit einer Größe von 5 µm im Falle von Wasser bzw. Methanol keine gravierende Änderung in ihrer Größe erfahren sieht dies bei den flüchtigeren Lösungsmitteln Aceton und Diethylether anders aus. Bei diesen Lösungsmitteln sind die 5 µm großen Aerosoltröpfchen bereits nach ca. 0,5 s (Aceton) bzw. 0,2 s (Diethylether) vollständig verdampft. Ein ähnliches, aber nicht ganz so gravierendes Verhalten, tritt bei Aerosoltröpfchen auf, deren Größe über 5 µm liegt. Auch

ist die Volumen- und somit die Masseabnahme größer für Tröpfchen mit einem großen Verdampfungsfaktor.

Die maximale Beladung des Plasmas mit Solvens im Hinblick auf die Plasmastabilität wird durch die in Zerstäuberammern eingelassenen Einbauten wie z.B. Umlenkrohre wesentlich beeinflusst. Hierdurch werden größere Aerosoltröpfchen aufgrund der Zentrifugalkraft an der Wandung abgeschieden und als Abfall abgeführt. Diese Abscheidung kann aber nur gelingen, wenn die Aerosoltröpfchen eine gewisse Mindestgröße besitzen, so daß sie aufgrund ihrer Trägheit dem Gasstrom nicht folgen können. Die Größe und Anzahl der durch Zerstäubung erzeugten Aerosoltröpfchen hängt im wesentlichen von den auf die Flüssigkeits- sowie auf die Tröpfchenoberfläche wirkenden Kräften ab. Um ein Zerreißen einer Flüssigkeitsoberfläche oder ein Zerplatzen eines Aerosoltröpfchens herbeizuführen muß die durch den Staudruck bedingte Kraft größer sein als die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit.

Betrachtet man die Verdampfungskurven der einzelnen Lösungsmittel, so zeigt sich gerade bei Lösungsmitteln mit einem hohen Verdampfungsfaktor (Aceton, Diethylether), daß innerhalb der sehr kurzen Zeitspanne von z.B. 0,8 s sämtliche Aerosoltröpfchen von 6 μm (Aceton) bzw. 8 μm (Diethylether) vollständig verdampfen. Im Vergleich dazu verdampfen in dem gleichen Zeitraum bei Wasser lediglich sämtliche Aerosoltröpfchen mit einem Durchmesser von 2 μm . Um die genaue Bedeutung für die Aerosolausbeute und Beladung des Plasmas mit Solvens zu verstehen, ist es notwendig, die Zeit zu berücksichtigen, die zwischen der Zerstäubung des Lösungsmittels und der konstanten Signalbildung verstreicht. Diese Zeit hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab. Zum einen fließen das Volumen der Zerstäuberammern und zum anderen die Wegstrecke von der Zerstäuberdüse bis zum Plasma ein. Verfolgt man den Signalverlauf bei der Zerstäubung einer Monoelementlösung im Falle einer Kammer nach Scott sowie einer Zyklonkammer (Abb. 44 a und b) so wird es ersichtlich, daß aufgrund des geringeren Volumens der Zyklonkammer viel schneller ein konstantes Signal erhalten wird (ca. 0,3 s) als bei der Kammer nach Scott (ca. 2 s). Diese Zeit steht den Aerosoltröpfchen zur Verfügung, um innerhalb der Zerstäuberammern bzw. auf dem Weg zum Plasma zu verdampfen. Hieraus wird ersichtlich, daß je nach verwendetem Lösungsmittel und Zerstäuberammern ein großer Teil der ins Plasma gelangenden Probenlösung aus reinem Lösungsmitteldampf besteht. Der Anteil an Lösungsmitteldampf wiederum ist dabei eine Funktion des

Verdampfungsfaktors, der Temperatur der Zerstäuberkammer und der Effizienz der Zerstäubung, die u.a. vom Zerstäubedruck und vom Zerstäubertyp abhängt.

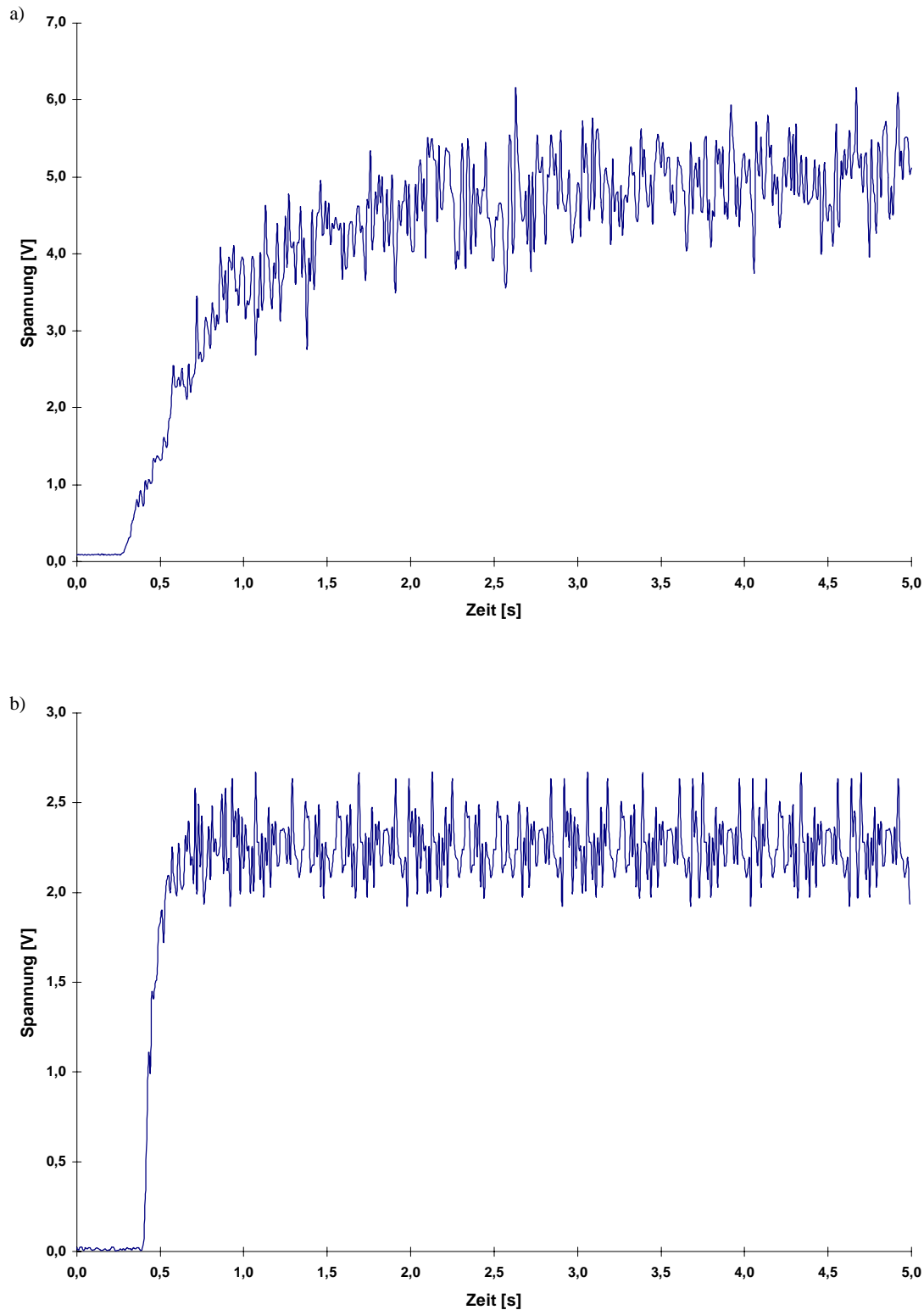


Abb. 44 a,b: Signalbildung bei Verwendung eines „Cross-Flow“-Zerstäubers und einer Kammer nach Scott (a) und bei Verwendung eines Zerstäubers nach Meinhard und einer Zyklonkammer (b)

13.3 Abhängigkeit der Effizienz der Aerosolbildung von der Temperatur der Zerstäuberkammer und dem Zerstäubedruck

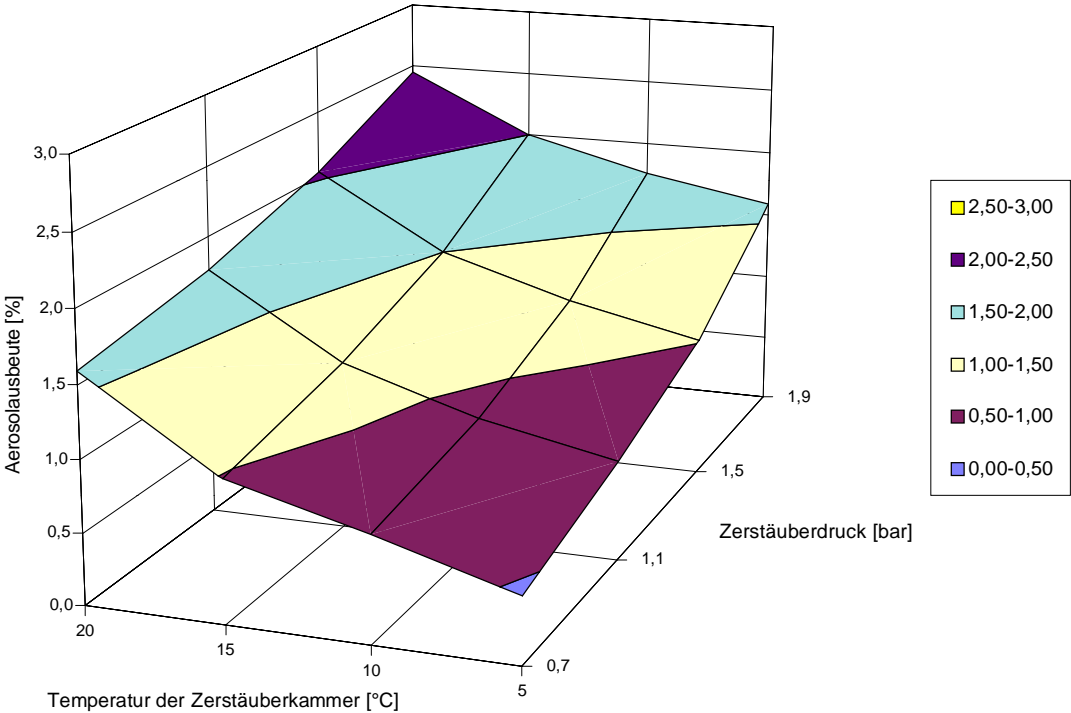
Weil bei der Zerstäubung von organischen Lösungsmitteln das ins Plasma gelangende Material zum größten Teil aus reinem Lösungsmitteldampf besteht, ist es von Vorteil, bei der Zerstäubung von organischen Lösungsmitteln eine thermostatisierbare Zerstäuberkammer zu benutzen. Hierbei sollte die Temperatur so niedrig wie möglich gewählt werden, um eine effektive Auskondensation des Lösungsmitteldampfes zu gewährleisten. Aus diesem Grunde wurde die Abhängigkeit der Effizienz der Aerosolbildung sowohl von der Temperatur der Zerstäuberkammer als auch vom Zerstäubedruck untersucht. Diese zeitlich aufwendigen Messungen wurden exemplarisch für die fünf Lösungsmittel Wasser, Ethanol, Methanol, MIBK und Aceton durchgeführt. Gerade bei den Lösungsmitteln, die bei 20 °C (wie z.B. Wasser) eine relativ kleine Effizienz der Aerosolbildung aufweisen, mußte bei tiefen Temperaturen eine Einzelbestimmung über einen Zeitraum von annähernd 50 h erfolgen, um den Meßfehler vernachlässigen zu können.

Tab. 11: Übersicht der Temperatur- und Druckparameter bei der Bestimmung der Effizienzen der Aerosolbildung bei verschiedenen Lösungsmitteln

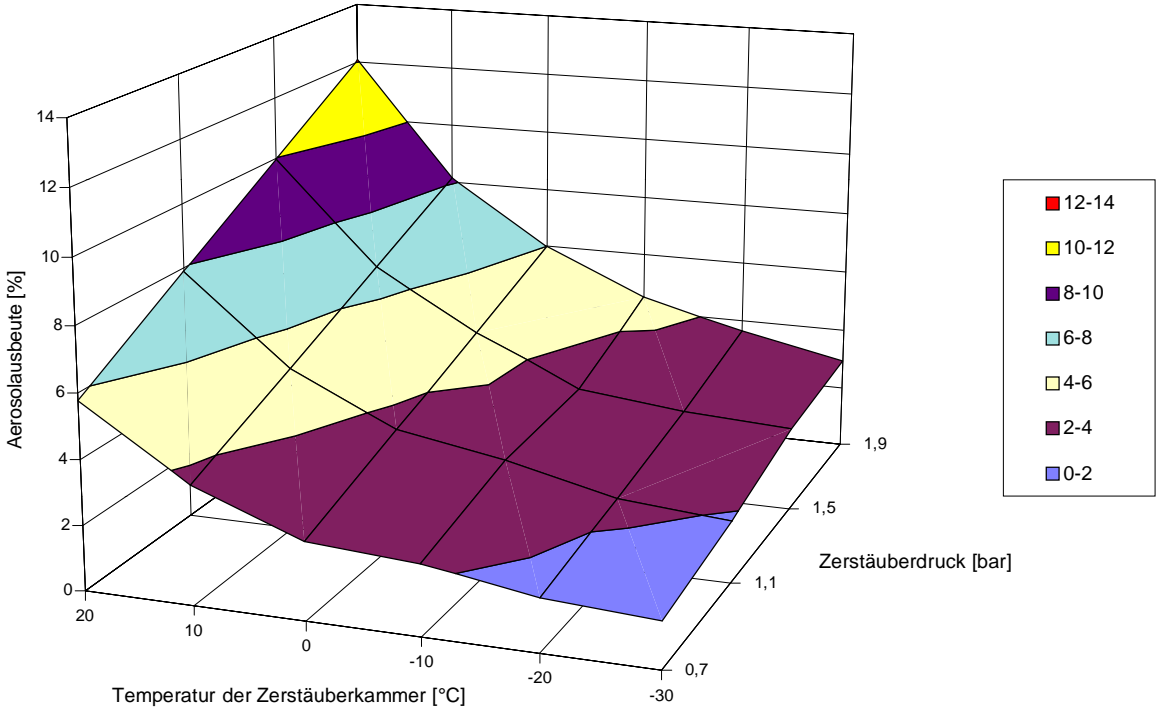
Lösungsmittel	Temperaturbereich [°C]	Schrittweite [°C]	Druckbereich [bar]	Schrittweite [bar]
Wasser	+5...+20	5	0,7-1,9	0,4
Ethanol	-30...+20	10	0,7-1,9	0,4
Methanol	-30...+20	10	0,7-1,9	0,4
MIBK	-30...+20	10	0,7-1,9	0,4
Aceton	-30...+20	10	0,7-1,9	0,4

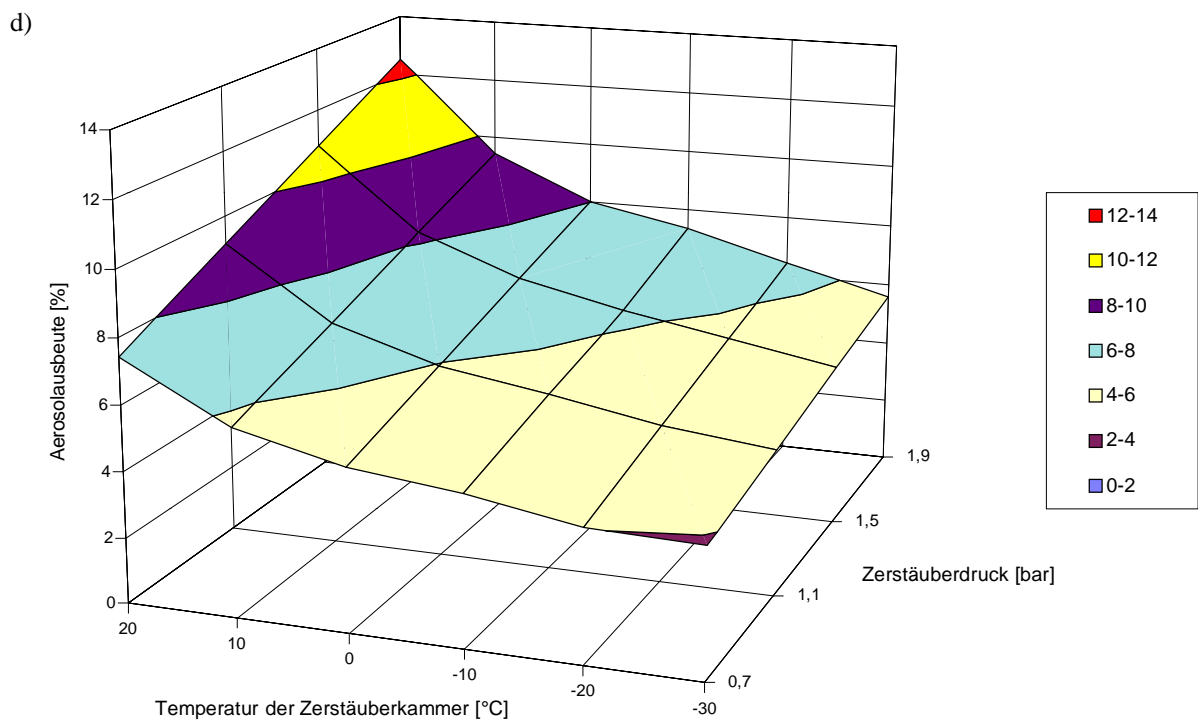
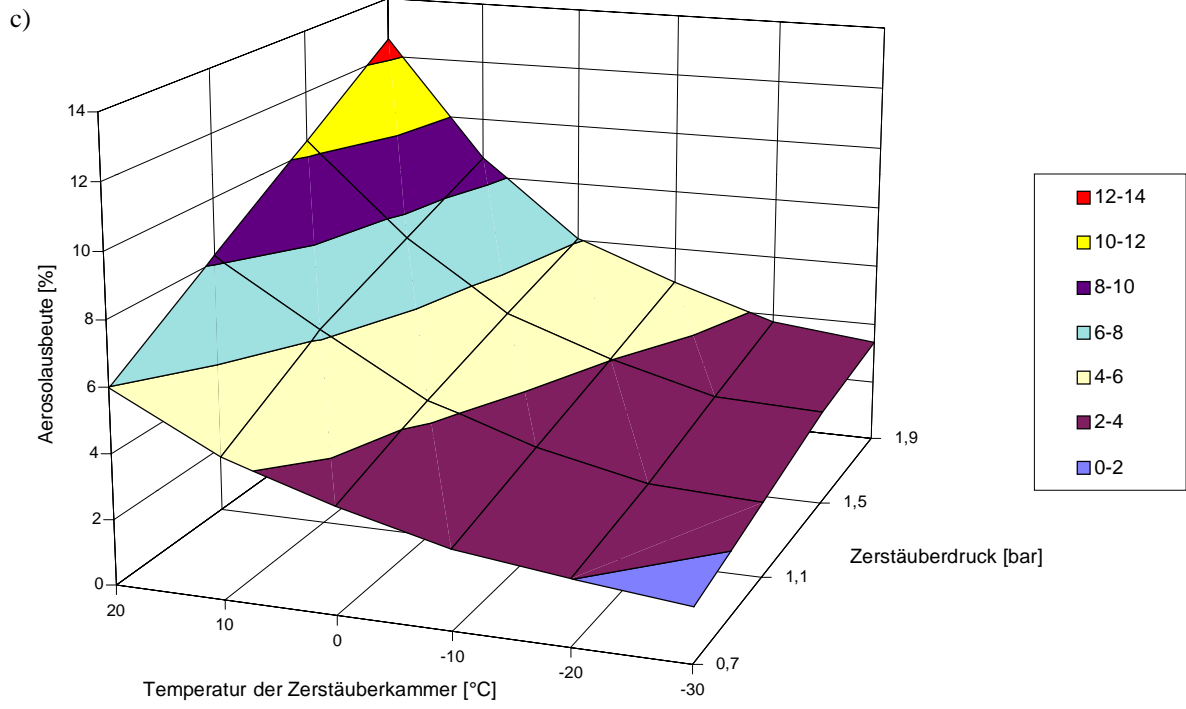
In den folgenden Abb. 45 a-e wird der Zusammenhang zwischen den Effizienzen der Aerosolbildung und den Zerstäubedrücken bzw. der Temperatur der Zerstäuberkammer wiedergegeben.

a)



b)





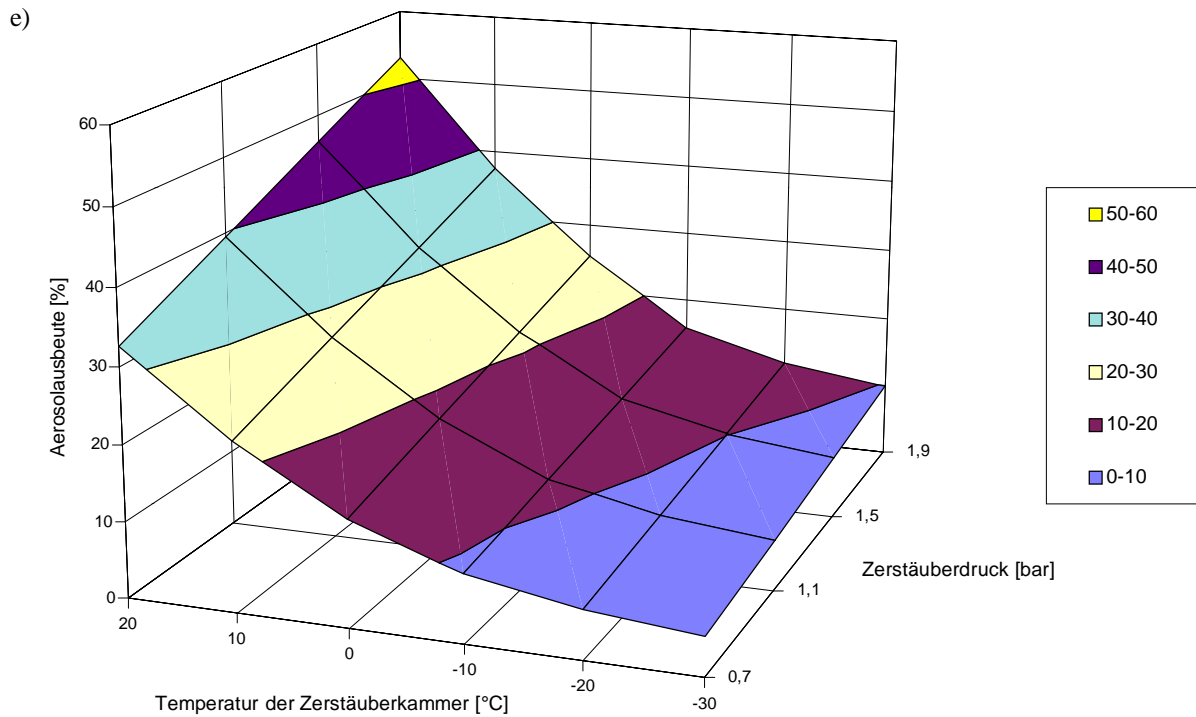


Abb. 45 a-e: Einfluß des Druckes und der Temperatur der Zerstäuberammer auf die Effizienz der Aerosolbildung von Wasser (a), Ethanol (b), Methanol (c), MIBK (d) und Aceton (e)

Es zeigte sich, daß bei abnehmender Temperatur der Zerstäuberammer der Großteil des in der Zerstäuberammer befindlichen Lösungsmitteldampfes auskondensiert werden kann. Erwartungsgemäß nähert sich die Auskondensation von Lösungsmitteldampf und Lösungsmittel einem Grenzwert. Aus den Abb. 45 a-e läßt sich ableiten, daß die Effizienz der Aerosolbildung linear vom Zerstäuberdruck und polynomisch von der Temperatur der Zerstäuberammer abhängt.

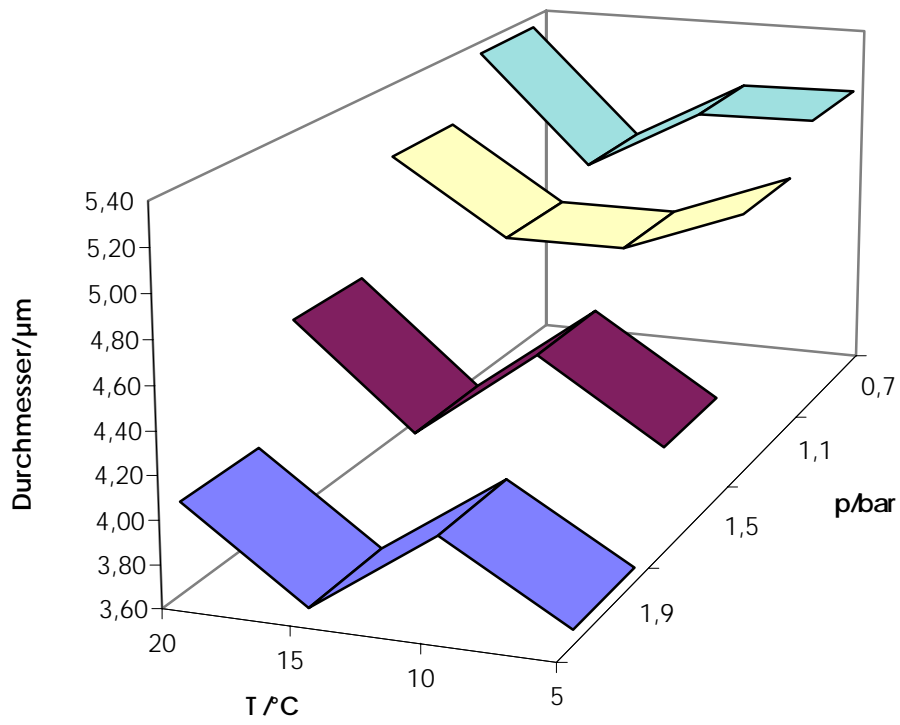
13.4 Einfluß von Druck und Temperatur der Zerstäuberkammer auf die Tröpfchengröße des Aerosols

Da die Größe eines Aerosoltröpfchens einen entscheidenden Einfluß auf dessen Verdampfungsverhalten hat, ist es wichtig, die Größenverteilung der Aerosoltröpfchen Aerosol zu kennen. Ein Maß für den Tröpfchendurchmesser ist der sogenannte Sauter-Durchmesser. Dieser ist definiert als der Durchmesser, für den das Volumen/Oberflächen-Verhältnis der Aerosoltröpfchen gleich ist wie das Volumen/Oberflächen-Verhältnis für das gesamte Aerosol. Mathematisch läßt er sich wie folgt wiedergeben:

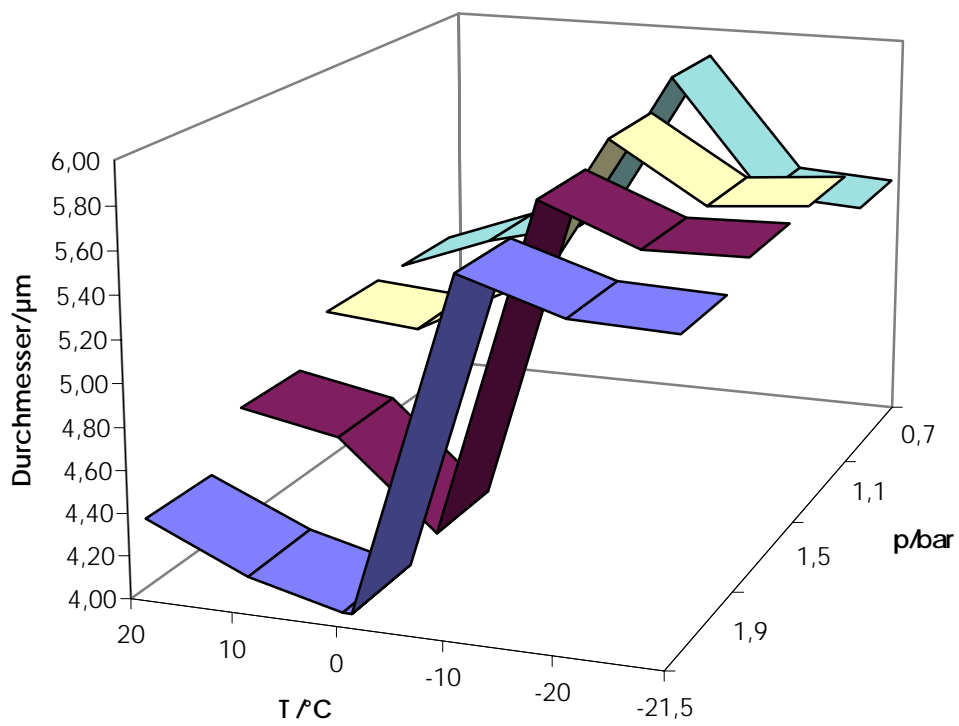
$$d_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (22)$$

Die Aerosoltröpfchengrößenverteilungen wurden mit Hilfe der Laserdiffraktometrie (Particle and Droplet Analyzer 2600, Fa. Malvern, Hersching) bestimmt. Das Meßprinzip beruht auf der Fraunhofer Beugung von Laserstrahlung [199]. Der Beugungswinkel ist dabei ein Maß für die Aerosoltröpfchengröße und die Intensität der Laserstrahlung für die Anzahl der Aerosoltröpfchen. Prinzipiell lassen sich mit dem verwendeten Gerät Partikelgrößenverteilungen in einem Bereich zwischen 0,5-188 µm messen. Die Aerosoltröpfchengrößenverteilungen wurden am Ausgang der Zerstäuberkammer gemessen. Um eine gleichmäßige und reproduzierbare Bestimmung durchführen zu können wurde an den Ausgang der Zerstäuberkammer ein Glasrohr von ca. 12 cm Länge und 2 cm Durchmesser angebracht, das gegenüberliegend mit zwei Löchern versehen wurde, durch die der Laserstrahl ungehindert passieren konnte. Gleichzeitig wurde der Aerosolstrom am offenen Ende des Glasrohres mit Hilfe eines Wasserstrahlvakuum leicht abgesaugt, um Verwirbelungen innerhalb des Glasrohres zu vermeiden und die Arbeitsplatzbelästigung im Laboratorium niedrig zu halten. Auch war dieser Aufbau nötig, da ansonsten Luftbewegungen innerhalb des Laboratoriums, die durch das Personal und den Abzügen verursacht wurden, den Aerosolstrom aus der Laserstrahlung abgelenkt hätten. In den folgenden Abb. 46 a-e sind die ermittelten Sauter-Durchmesser für die verschiedenen Lösungsmittel als Funktion der Temperatur der Zerstäuberkammer und des Zerstäuberdrukkes wiedergegeben. Aufgrund der in diesem Laboratorium herrschenden hohen Umgebungstemperatur konnte lediglich eine Temperatur von -21,5 °C erreicht werden.

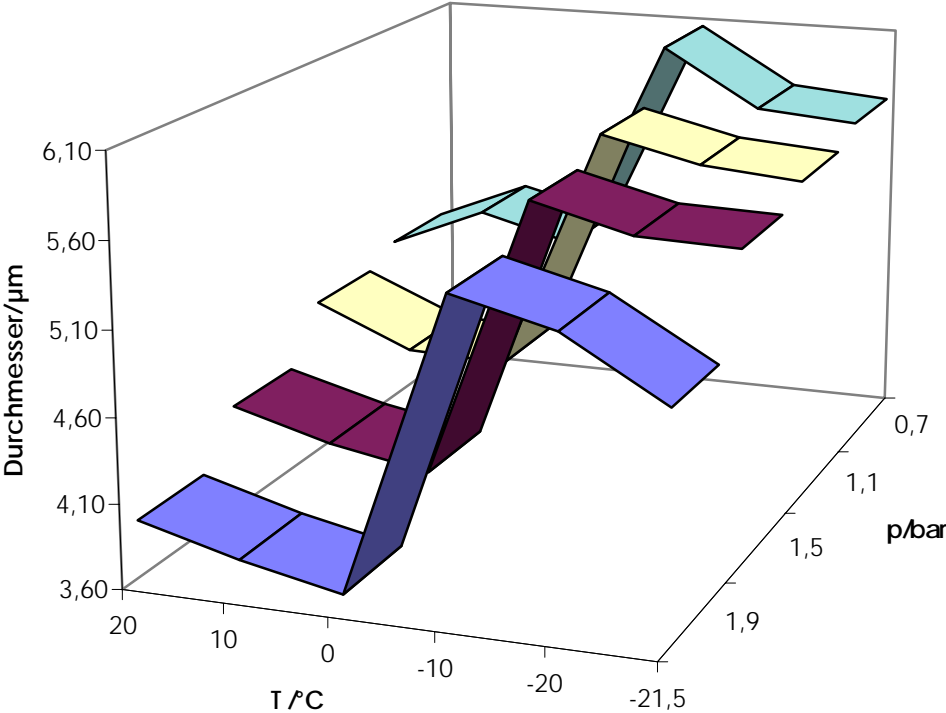
a)



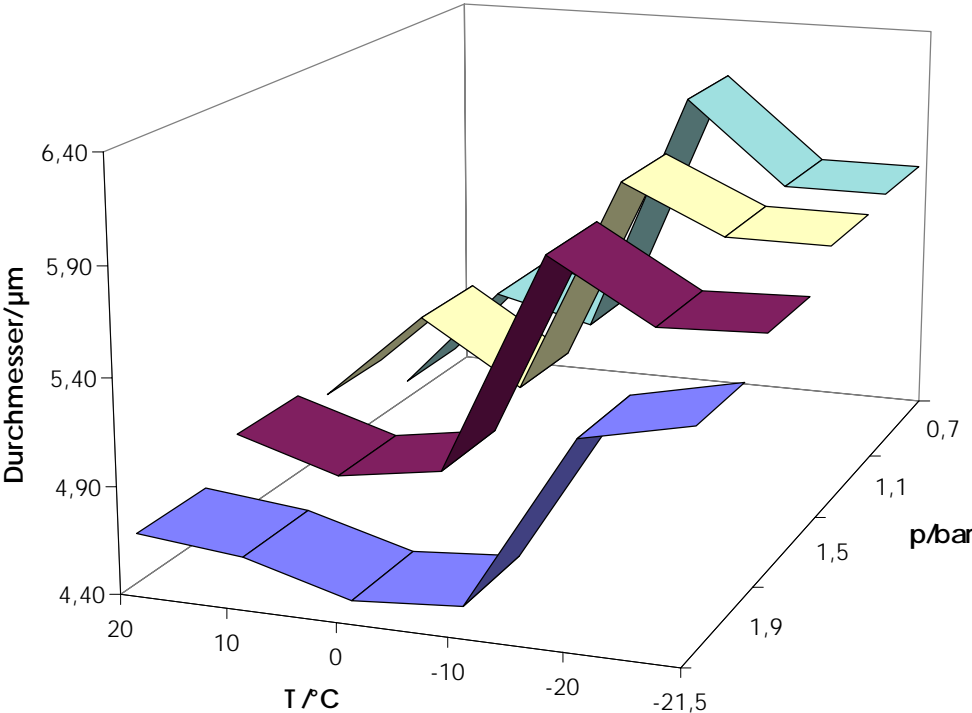
b)



c)



d)



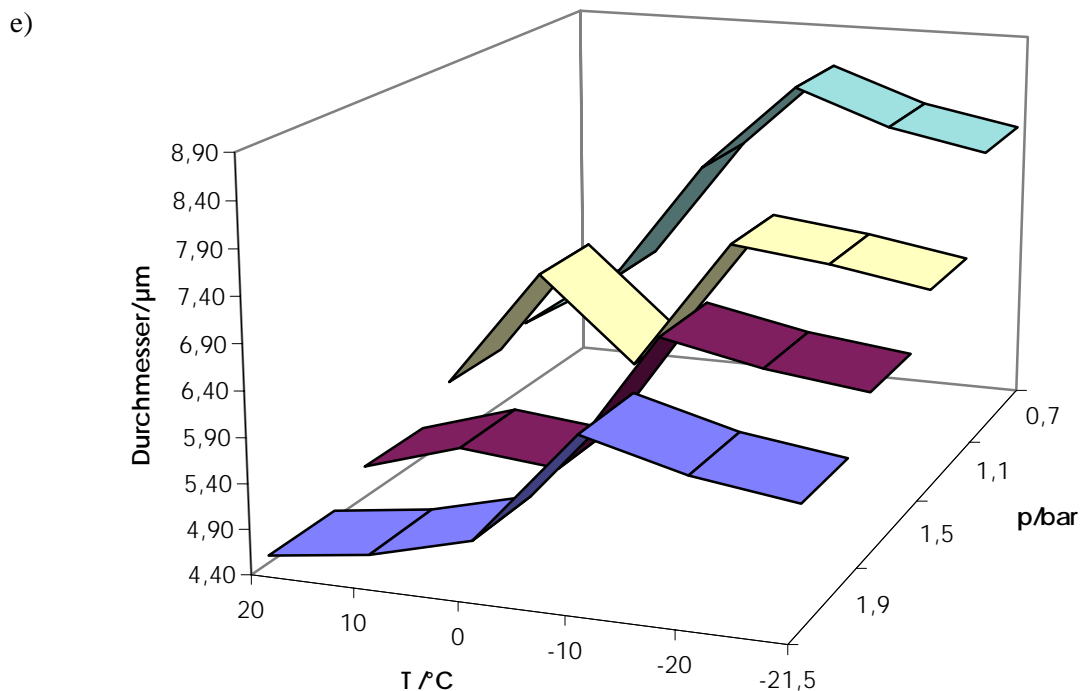


Abb. 46 a-e: Tröpfchengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur der Zerstäuberkammer und vom Druck für Aerosole, die aus Wasser (a), Ethanol (b), Methanol (c), MIBK (d) und Aceton (e) erzeugt wurden

Wie aus den Abb. 46 a-e zu ersehen ist, liegen die gemessenen Sauter-Durchmesser unter den vorgegebenen Bedingungen im Bereich von 3,5-9 µm. Bei den organischen Lösungsmitteln nimmt der Sauter-Durchmesser zunächst bei Abkühlung von 20 auf 0 °C ab. Wird die Zerstäuberkammer weiter abgekühlt, so steigt der Sauter-Durchmesser wieder an und liegt ungefähr bei 6-7 µm. Erwartungsgemäß hängt der Sauter-Durchmesser deutlich vom Druck ab. Dies ist verständlich, da bei geringen Drücken die Kraft zum Zerreißen der Flüssigkeit geringer wird und somit größere Tröpfchen gebildet werden. Das erneute Ansteigen der Sauter-Durchmesser könnte dadurch verursacht werden, daß die kleineren Tröpfchen aufgrund des größeren Verhältnis von Oberfläche zu Masse schneller auskondensiert werden als die größeren Tröpfchen.

14. Betrieb eines ICPs mit organischen Lösungsmitteln

Aus den bisherigen Untersuchungen zur Zerstäubung von organischen Lösungsmitteln und deren Abhängigkeit von Temperatur und Druck läßt sich nun unmittelbar folgern, daß für den Betrieb eines induktiv gekoppelten Plasmas mit organischen Lösungsmitteln der Einsatz einer gekühlten Zerstäuberkammer sehr vorteilhaft ist. Die Temperatur der Zerstäuberkammer sollte so tief wie möglich gehalten werden, um den größten Teil des Lösungsmitteldampfes aus dem Aerosol auszukondensieren. Durch die Verwendung einer gekühlten Zerstäuberkammer alleine kann aber nicht für die Stabilität des Plasmas garantiert werden. Beim Einbringen von Aerosolen aus organischen Lösungen in das Plasma treten deutliche Instabilitäten auf, die Extremfall zum Erlöschen des Plasmas führen können. Nicht nur an das Zerstäubersystem sondern auch an das Injektorrohr müssen Forderungen gestellt werden, ohne deren Erfüllung ein Plasma mit Aerosolen aus organischen Lösungen nicht stabil betrieben werden kann.

14.1 Einfluß des Innendurchmessers des Injektorrohres

Durch das Injektorrohr wird das Aerosol in das Plasma eingebracht und dabei bildet sich ein kleiner dünner Kanal aus. Dieser kontinuierliche Vorgang sollte die Stabilität des Plasmas so wenig wie möglich beeinträchtigen. Das Plasma selbst stellt aufgrund seiner Viskosität eine Gegenkraft dar, die von dem Fluß des Zerstäubergases und dem Aerosol überwunden werden muß. Sinnvoll wäre es daher, Injektorrohre mit kleinen Innendurchmessern einzusetzen, was aber zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten des Aerosols und somit zu einer geringeren Verweilzeit der Analyten im Plasma führt. Der Einsatz eines kommerziell erhältlichen Injektorrohres, wie es auch für die Analyse von wäßrigen Lösungen verwendet wird, erwies sich als wenig sinnvoll. Bei dem relativ großem Innendurchmesser von 2,8 mm ($6,16 \text{ cm}^2$ Fläche) bildete sich kein Aerosolkanal aus sondern das Aerosol strömte außen am Plasmarand vorbei. Dabei trat ein starkes pulsieren des Plasmas und eine Emission von sehr intensiven grünen C_2 -Banden [200] auf. Bei einer Verringerung des Innendurchmessers des Injektorrohres auf 1,1 mm ($1,21 \text{ cm}^2$ Fläche) wurde das Plasma deutlich stabiler. Es kam zu der Ausbildung eines Aerosolkanals und die C_2 -Banden waren in den Spektren nicht mehr zu erkennen. Um dieses zu dokumentieren wurden beim Einsatz der verschiedenen Injektorrohre Rauschspektren aufgenommen. Die Rauschspektren in Abb. 47 zeigen, daß das Plasma stabiler wird. Durch die Verwendung eines Injektorrohres mit einem Innendurchmesser von 1,1

werden die Oberschwingungen der peristaltischen Pumpe deutlich zurückgedrängt. Gleichzeitig wird die Amplitude der von der Pumpe verursachten Rauschbande kleiner. Bei den weiteren Untersuchungen wurde daher nur noch ein Injektorrohr mit einem Innendurchmesser von 1,1 mm verwendet.

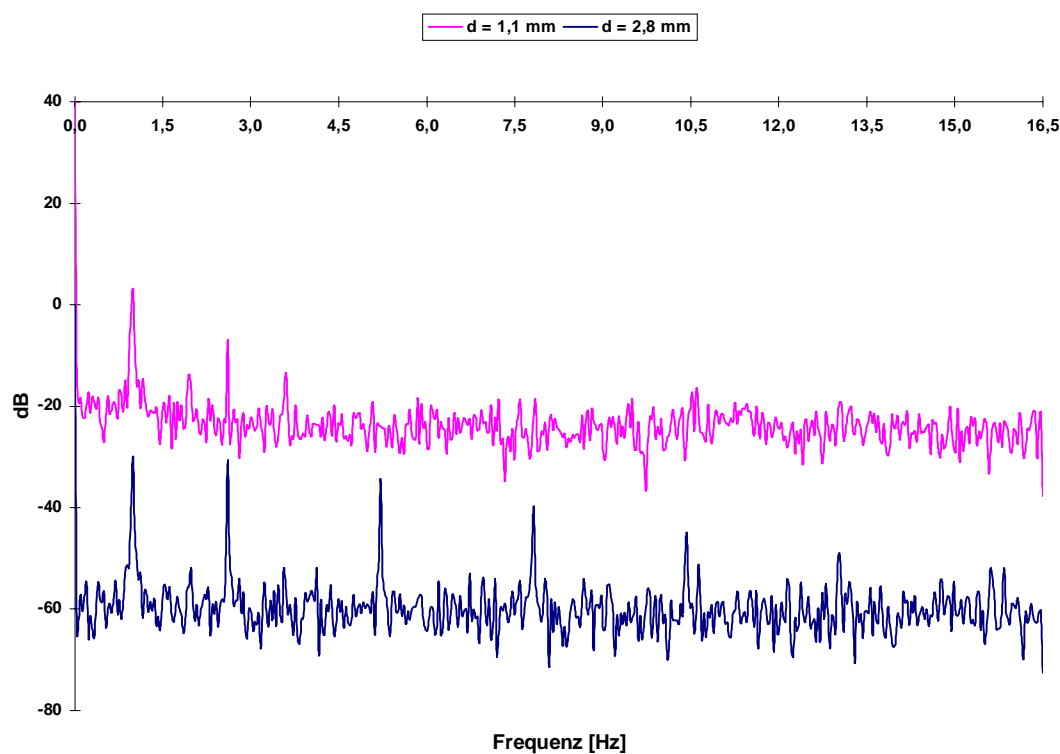


Abb. 47: Rauschspektren bei ICP-Brennern mit Injektorrohren mit verschiedenen Innendurchmesser

14.2 Zumischen von Sauerstoff zum Argon-Plasma

Das Zumischen von Sauerstoff sollte zu einer besseren Verbrennung der organischen Lösung im Plasma und somit zu geringeren Rußablagerungen am Brennersystem führen. Gemäß den Verbrennungsreaktionen für organische Verbindungen sollte aus Wasser, Kohlenstoff und Kohlendioxid bei den hohen Temperaturen gemäß dem BOUDOARD-Gleichgewicht [166] Kohlenmonoxid entstehen. Um den Einfluß von Sauerstoff zu untersuchen, wurden die Plasma definierte Mengen an Sauerstoff zugesetzt. Wie bei den Simplexoptimierungen wurde wieder das Signal/Untergrundverhältnis verfolgt. Es stellte sich heraus, daß bereits bei kleinen Zumischungen an Sauerstoff das Signal/Untergrundverhältnis schlechter wird (Abb. 48). Bei einer Zumischung von 0,4 L/min Sauerstoff erlosch das Plasma. Dies kann unter Umständen an der geringen Leistung des Hochfrequenzgenerators liegen, der im Fall von organischen Lösun-

gen nur mit maximal 1,4 kW betrieben wurde. Für weitere Untersuchungen wurde daher auf die Zumischung von Sauerstoff zum Plasma verzichtet

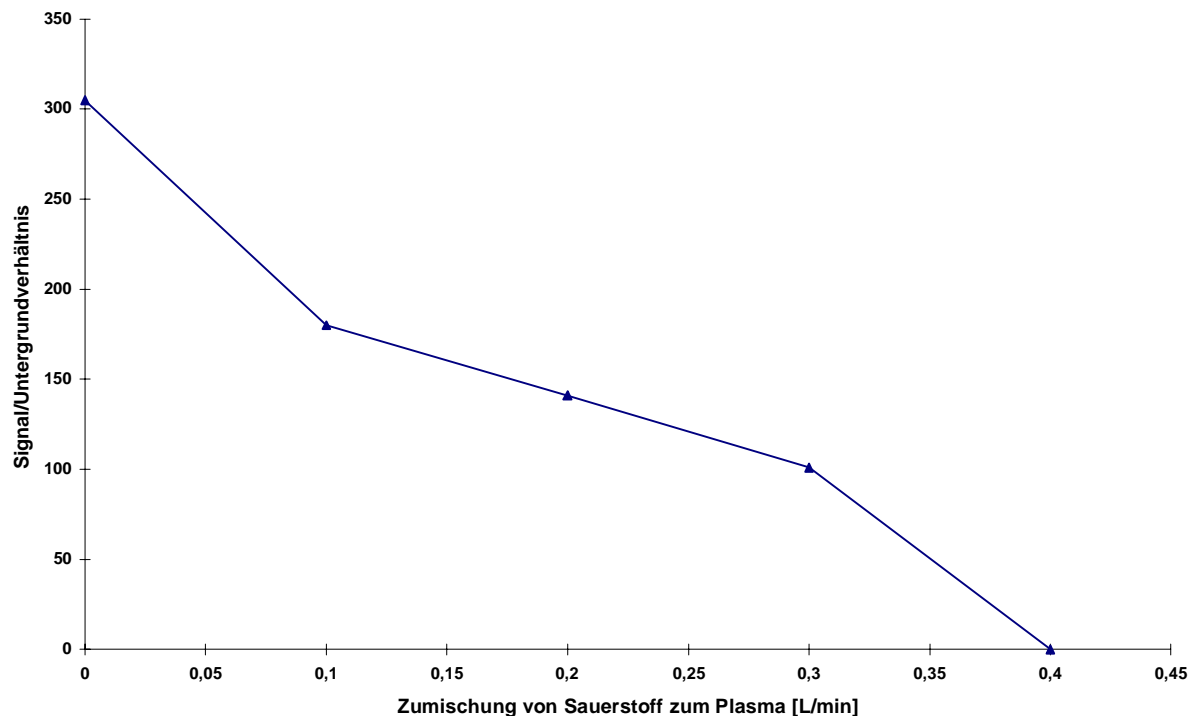


Abb. 48: Zumischung von Sauerstoff zum Argon-ICP bei der Zerstäubung organischer Lösungsmittel

14.3 Optimierung der Arbeitsparameter für die ICP-OES beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln

Nachdem gezeigt werden konnte, daß es möglich war, das zur Verfügung stehende ICP für Bestimmungen in organischen Lösungsmitteln stabil zu betreiben, wurde für verschiedene Lösungsmittel eine Optimierung hinsichtlich des Signal/Untergrundverhältnisses (S/U) durchgeführt. Auch hier wurde wieder von dem modifizierten Simplex-Verfahren Gebrauch gemacht. In Tab. 12 sind die variierten Parameter sowie deren Grenzen und die Schrittweiten für die Optimierung wiedergegeben. Die Simplex-Optimierung wurde mit einer Lösung von 10 µg/mL an Fe durchgeführt. Als Analysenlinie diente die Fe (II) Linie bei 238,204 nm.

Tab. 12: Variierte Parameter bei der Simplex Optimierung für die ICP-OES im Falle von organischen Lösungsmitteln

	Minimalwert	Maximalwert	Schrittweit
Arbeitsgas [L/min]	14	18	1
Hilfsgas [L/min]	0,2	1,4	0,1
Coatergas [L/min]	0,0	1,0	0,1
Probenezufuhr rate [mL/min]	0,5	1,5	0,1
Zerstäuberdruck [bar]	0,5	1,9	0,2

Tab. 13: Optimierte Parameter beim Betrieb der ICP-OES für Bestimmungen in organischen Lösungen

Matrix	Arbeitsgas [L/min]	Hilfsgas [L/min]	Coatergas [L/min]	Probenezufuhr rate [mL/min]	Zerstäuberdruck [bar]	S/U- Verhältnis
Ethanol	16	0,8	0,1	1,2	1,3	360
Methanol	16	0,8	0,1	1,2	1,3	344
MIBK	17	0,9	0,1	1,2	1,2	209
Aceton	16	0,7	0,1	1,3	1,2	307

Wie aus Tab. 13 ersichtlich wird, gibt es keine großen Unterschiede zwischen den optimierten Parametern im Falle der einzelnen Lösungsmittel. Auffällig gegenüber dem Betrieb mit wäßrigen Lösungen ist der geringe Coatergasstrom (bei wäßrigen Lösungen 0,3 L/min) und der niedrige Zerstäuberdruck (bei wäßrigen Lösungen 1,9 bar). Die hohen Signal/Untergrundverhältnisse weisen auf niedrige Nachweisgrenzen hin.

14.4 Bestimmung der Nachweisgrenz

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen wurde bei Analyten in Ethanol, Methanol und Aceton durch Zugabe wäßriger Elementlösungen durchgeführt, da diese Lösungsmittel mit Wasser homogene Mischungen bilden. Im Falle des Lösungsmittels MIBK werden aber mit Wasser

keine homogenen Gemische gebildet. Deshalb wurde bei diesem Lösungsmittel nur die Nachweisgrenze für Fe bestimmt, da dieses in Form von Eisen(III)acetylacetonates zugefügt werden kann. In Tab. 14 sind die Nachweisgrenzen für die Elemente Cd, Fe und Mn in den vier Lösungsmitteln wiedergegeben.

Tab. 14: Nachweisgrenzen der ICP-OES bei Bestimmungen in organischen Lösungsmitteln

	Ethanol	Methanol	MIBK	Aceton
	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]
Cd (II) 214,438 n	9,6	1,52	---	7,9
Fe (II) 238,204 n	1,9	1,65	1,0	6,2
Mn (II) 257,610 n	0,20	0,50	---	0,19

Aus den Ergebnissen in Tab. 14 ist zu entnehmen, dass man bei den untersuchten Lösungsmitteln niedrige Nachweisgrenzen erhält. Teilweise werden Werte erreicht (z.B. für Mn), die mit denen beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen vergleichbar sind.

14.5 Image Spektren

Im Falle der einzelnen Lösungsmittel wurden, mit Hilfe des Systems Image Navigator (Jobi Yvon, Frankreich), Spektren im Spektralbereich von 165-421 nm aufgenommen. Diese Spektren sind prinzipiell alle identisch, lediglich treten Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Linien und hier insbesondere bei den Kohlenstofflinien auf. Exemplarisch ist das mit dem Image System erhaltene Spektrum im Fall von Aceton wiedergegeben (Abb. 49).

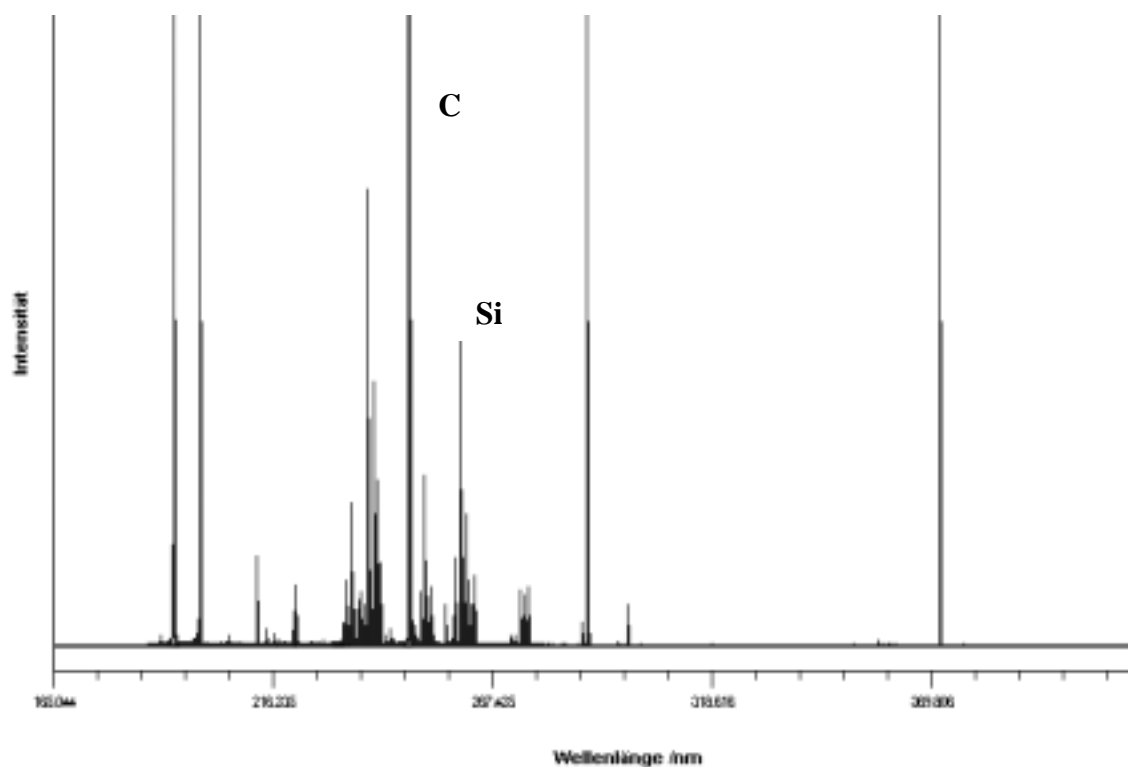


Abb. 49: Mit dem Image System erhaltenes Spektrum für den Fall von Aceton im Wellenlängenbereich von 165-421 nm

Die intensivste Emissionslinie bei der Verwendung eines organischen Lösungsmittels ist die Kohlenstofflinie C (I) 247,856 nm. Um die Struktur des spektralen Untergrundes sichtbar zu machen, mußte die Verstärkung im Vergleich zur Registrierung der Kohlenstofflinie 140000fach erhöht werden. Die einzelnen Emissionslinien lassen sich keinen Elementen zuordnen, bis auf die Si (I) 251,611 nm Linie. Diese beruht wahrscheinlich auf Blindwerten, die durch die Plasmafackel verursacht werden. Bei den anderen Emissionslinien handelt es sich mit hoher Sicherheit um Emissionen von C₂-, CH-, OH-, CN-, NH- und NO-Banden [191]. Der spektrale Untergrund ist hinsichtlich seiner Intensität und Struktur ähnlich wie der spektrale Untergrund beim Arbeiten mit wäßrigen Lösungen.

15. „On-line“-Bestimmung von Spurenelementen in Zirkondioxidpulvern

Bei der Bestimmung von Spurenelementen in Zirkondioxidpulvern wurde von der Eigenschaft des Zirkons, mit Hilfe geeigneter Komplexbilder stabile spezifische Komplexe zu bilden, Gebrauch gemacht, um das linienreiche Matrixelement in „on-line“-Kopplung mit der Bestimmung der Spurenelemente abzutrennen. Als Komplexbildner kann für diese Aufgabe Theonyltrifluoroacetone (TTA) verwendet und nach der Komplexbildung der Komplex z.B. mit Xylol extrahiert werden [158]. Nach dieser Matrixabtrennung können Interferenzen von Zirkonlinien mit den zu bestimmenden Elementen vermieden und durch Zirkon verursachte Erhöhungen des spektralen Untergrundes und Signaldepressionen bei den zu bestimmenden Elementen verringert werden.

Ähnlich wie bei den Arbeiten von KOHL [201] und VOGT [158] wurde für die „on-line“-Abtrennung von Zirkon eine Mikrosäule verwendet. Diese Mikrosäulen werden in der HPLC oft als Vorsäule benutzt und sind mit einem oberflächenmodifizierten Silikagel (Reversed Phase-18) gefüllt. Sie halten den bei der HPLC verwendeten Drücken gut stand und können in einem pH-Bereich von 2-9 stabil verwendet werden. Da die Pumprate in den Arbeiten von KOHL und VOGT auf die Abtrennung des Zr-Komplexes hin optimiert wurde, wurde die Pumprate von 1,66 mL/min in der weiteren Arbeit beibehalten. Da aber anstelle der bei der FAAS eingesetzten Hochdruckzerstäubung (HHPN) ein pneumatischer Zerstäuber verwendet wurde, baute sich im Falle der ICP-OES nur ein Druck von 8-9 MPa auf. Die pneumatische Zerstäubung wurde der HHPN vorgezogen, da hier eine wesentlich kleinere Zerstäuberkammer (Zyklonkammer) benutzt werden kann. Dieses führt anders als bei dem großen Volumen der Zerstäubervorrichtung bei der HHPN gerade im Falle transients Signale zu einer Verbesserung der Signal/Untergrundverhältnisse, was sich unter anderem in einer Verbesserung der Empfindlichkeit und des Nachweisvermögens bemerkbar macht.

Als Trägerlösung wurde eine Mischung aus 60 Vol-% an Ethanol (p.a.) und 40 Vol-% an bidestilliertem Wasser eingesetzt, deren pH-Wert mit HNO_3 auf einen Wert von 2 eingestellt wurde. Dieses Gemisch ist ein Kompromiß zwischen einem rein wässrigen und einem rein organischen Medium, da sich sowohl das TTA als auch der Zr-TTA-Komplex in dem Medium lösen lassen müssen. Dieses Mischungsverhältnis erlaubt es, zirkonhaltige Lösungen mit

Konzentrationen zwischen 10 und 200 µg/mL und einem bis zu 9-fachen Überschuß an TTA herzustellen.

Für die Zerstäubung wurde aufgrund des relativ hohen Anteils an Ethanol ein Zerstäuber nach Meinhard und eine kühlbare Zyklonkammer verwendet. Mit diesem System sollten hohe Signal/Untergrundverhältnisse erreicht werden. Vorversuche zeigten, daß das Ethanol/Wasser-Gemisch auch bei -30 °C nicht ausfriert. Da bei dieser Temperatur die größte Trocknungseffizienz erreicht wird, wurden alle weiteren Versuche bei dieser Temperatur durchgeführt. Bei dem mit 40 Vol-% noch recht hohen Wasseranteil in der Trägerlösung konnte bei einer moderaten Leistung von 900 W das Plasma noch stabil betrieben werden. Während der Zr-TTA-Komplex auf der Säule absorbiert wurde, konnten die nicht komplexierten Kationen die Säule ungehindert passieren. Die Wiederfindungsraten für die untersuchten Elemente Magnesium, Mangan und Yttrium lagen jeweils über 95 %. Zur Regenerierung wurde die Säule dreimal mit 2 mL 99 %-igen Ethanol gespült, wobei der Zr-TTA-Komplex quantitativ desorbiert werden konnte. Zur Probenaufgabe wurde eine 100 µL Probenschleife verwendet und zur Desorption des Zr-TTA-Komplexes eine Probenschleife von 2 mL.

Tab. 15: Übersicht über die experimentellen Bedingungen bei der „on-line“-Bestimmung von Spuren in ZrO₂-Pulvern

Leistung	900 W
Zerstäuberdruck	1,2 bar
Zerstäuber	nach Meinhard
Zerstäuberkammer	thermostatisierbare Zyklonkammer (Eigenbau)
Trägerlösung	Ethanol/Wasser (60 Vol-%/40 Vol-%)
Pumprate für die Trägerlösung	1,66 mL/min
TTA-Lösung	10 g in 100 mL Ethanol
Probenschleif	100 µL
Elutionsschleife (zur Desorption des Zr-TTA-Komplexes)	2 mL

15.1 Rauschspektrum der Kopplung einer HPLC-Pumpe mit der Zyklonkammer

Bei dem verwendeten System wurde ebenfalls eine Rauschanalyse durchgeführt. Hierbei wurde eine Trägerlösung verwendet, die aus dem Ethanol/Wasser-Gemisch bestand und 10 µg/mL Fe enthält. Das aufgenommene Rauschspektrum ist in Abb. 50 wiedergegeben.

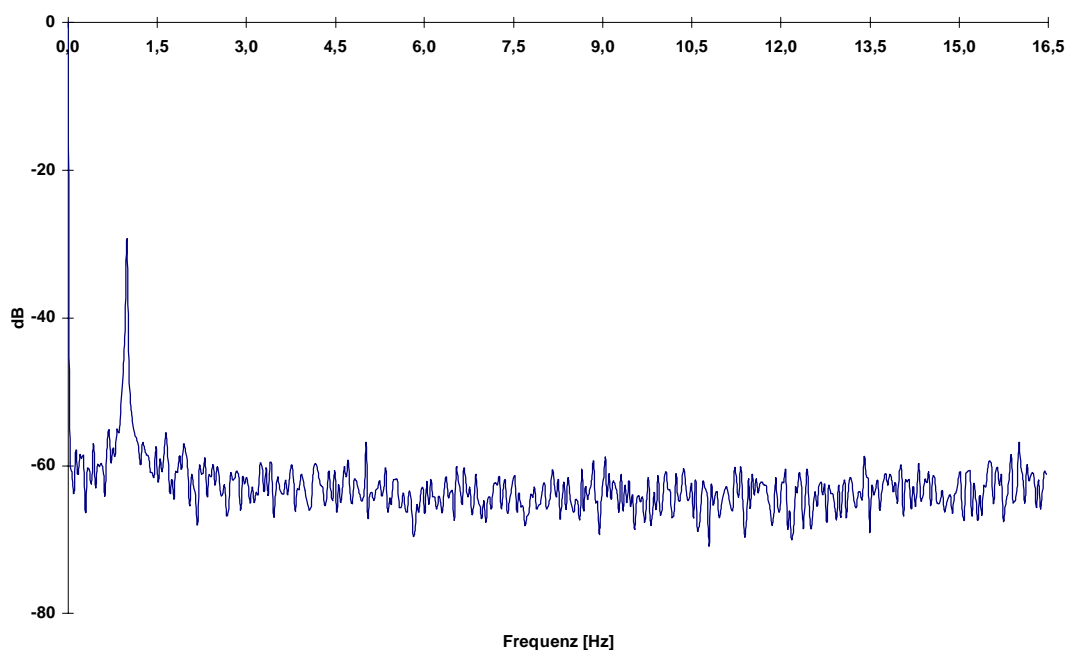


Abb. 50: Rauschspektrum bei der ICP-OES und einer Kopplung einer HPLC-Pumpe mit einer Zyklonkammer

Das Rauschspektrum hat eine glatte Grundlinie, wie es bei der Verwendung einer HPLC Pumpe zu erwarten war. HPLC Pumpen müssen, bedingt durch ihre Anwendung in der Flüssigkeitschromatografie, absolut pulsationsfrei arbeiten, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Zu diesem Zweck besitzen HPLC Pumpen zur Förderung der Trägerlösung üblicherweise zwei Kolben. Diese arbeiten phasenversetzt um 180 °, so dass eine wirklich pulsationsfreie Förderung der Trägerlösung erfolgt. Dieses schlägt sich unmittelbar im Rauschspektrum nieder. Die sonst durch eine peristaltische Pumpe verursachte Rauschbande tritt hier nicht auf. Die Rauschbande bei ca. 1 Hz wird, wie bereits erwähnt, durch die Meßapparatur verursacht.

15.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen für Magnesium, Mangan und Yttrium

In den Zirkondioxidpulvern sollten nach Aufschluß die Elemente Mn, Mg und Y bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden Kalibrierlösungen hergestellt, die neben dem Matrixelement auch die zu bestimmenden Elemente in definierten Konzentrationen enthielten. Die Konzentrationen in den jeweiligen Kalibrierlösungen betragen für Mg, Mn und Y jeweils 50, 100, 250 und 500 $\mu\text{g/L}$. Als Analysenlinien wurden jeweils die nachweisstärksten Linien benutzt. In einzelnen handelt es sich um die Linien Mg (II) 279,553 nm, Mn (II) 257,610 nm und Y (II) 371,030 nm. Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgte unter realen Bedingungen, d.h. die 100 μL Probenschleife wurde mit der entsprechenden Analysenlösung befüllt und mittels eines Ventils in den Trägerstrom geschaltet. Das transiente Signal bei der ICP-OES wurde mit einem eigens für diesen Zweck entwickelten LabVIEW[®] Programm registriert und anschließend mit einem ebenfalls speziell für transiente Signale entwickeltem Programm integriert.

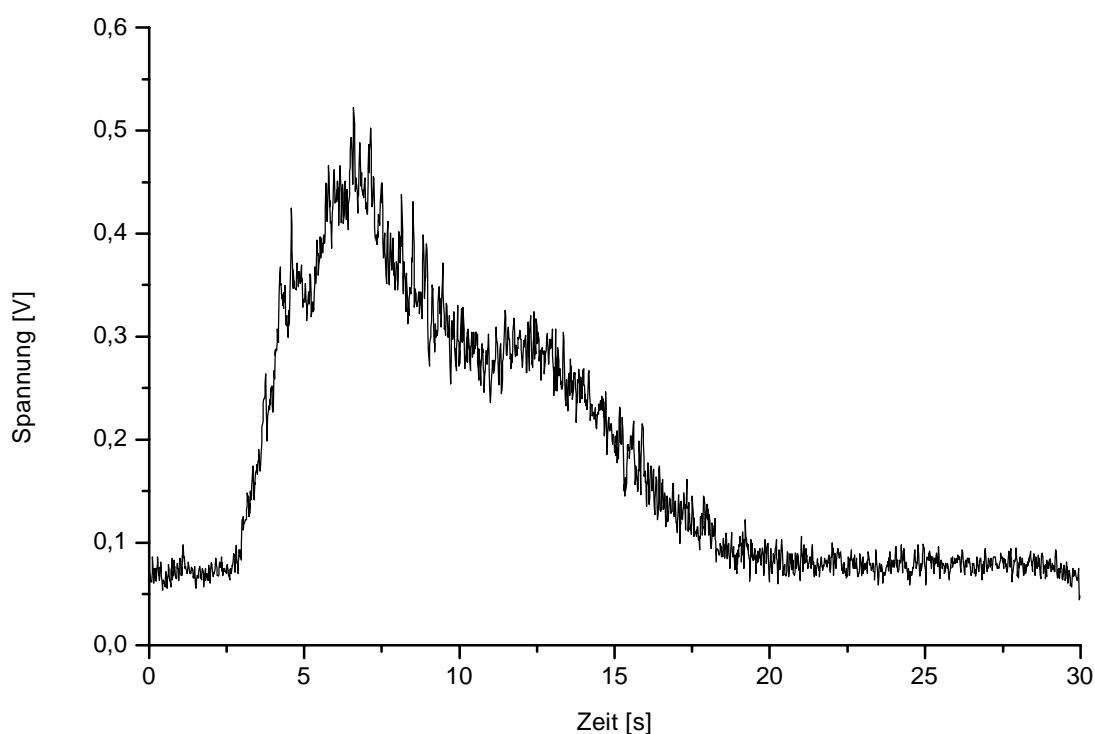


Abb. 51: Verlauf eines transienten Signales bei der ICP-OES bei der „on-line“-Bestimmung von Elementspuren in ZrO_2 -Pulvern

Wie aus den Kurven in Abb. 52 ersichtlich wird, sind die Kalibrationskurven für die untersuchten Elemente über mehrere Dekaden der Konzentration linear.

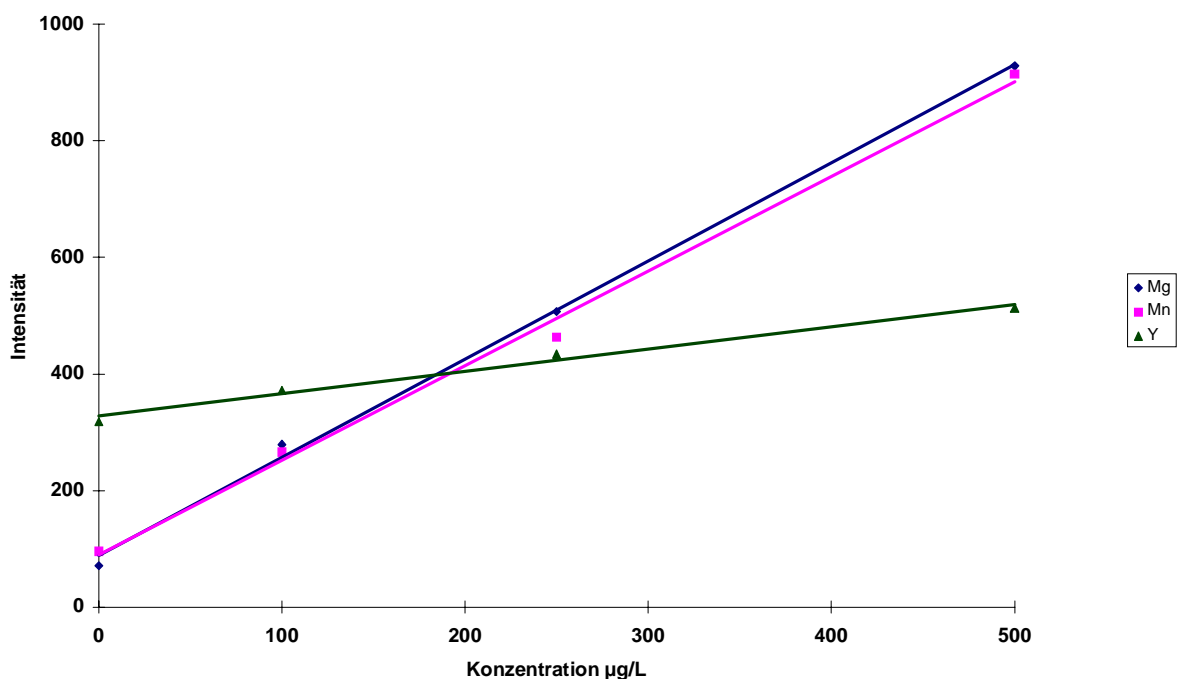


Abb. 52: Kalibrationskurven für Mg, Mn und Y

Für Y war die Empfindlichkeit niedriger als für Mg und Mn. Als Nachweisgrenzen wurden für Mg 0,13 µg/L, für Mn 0,21 µg/L und für Y 81 µg/L erhalten.

15.3 Analyse des Zirkondioxidpulvers TZ-8Y

Als reale Probe wurde das Zirkondioxidpulver TZ-8Y (Tosoh/Japan) analysiert. Dieses wurde von MERTEN [203] wie auch in einer weiterführenden Arbeit, in der ausschließlich die „on-line“-Abtrennung von Zirkon bei der Analyse von aufgeschlossenen Zirkondioxidpulvern untersucht wird, eingehend charakterisiert.

Das Pulver wurde in einem konventionellen Druckaufschlußsystem (DAB III, Fa. Berghoff, Eningen) aufgeschlossen. Insgesamt wurden drei Proben von jeweils 100 mg und eine Probe von 100,7 mg aufgeschlossen. Als Aufschlußmittel wurde eine Säuremischung von 6 mL HNO₃, 6 mL H₂SO₄ und 4 mL H₂O verwendet. Die Aufschlußgefäße wurden mit einer Kraft von 35 Nm verschlossen, die Proben 15 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend 10 h

bei einer Temperatur von 220 °C beheizt. Bei diesen Bedingungen konnte das ZrO₂-Pulver vollständig aufgeschlossen werden. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch quantitativ in 100 mL Kolben überführt und mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt.

Für die eigentliche „on-line“-Matrixabtrennung muß die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aber modifiziert werden. Dies liegt an der hohen Säurekonzentration, die unweigerlich zu einer Zerstörung des Säulenmaterials führen würde. Zu diesem Zweck wurden 1 mL der Aufschlußlösung mit 5 mL Wasser, 600 µL konzentrierter Natronlauge und 100 µL der TTA-Lösung versetzt. Mit dieser Lösung kann die 100 µL Probenschleife befüllt und in getrennten Analysengängen sequentiell die Elemente Mg, Mn und Y bestimmt werden. Jede Messung wurde dreimal wiederholt. In Tab. 16 sind die Ergebnisse von jeweils drei Bestimmungen wiedergegeben.

Tab. 16: Analysenergebnisse für die untersuchte Zirkondioxidprobe TZ-8Y

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Vergleichswert
	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g] [202]
Mg	3,3 ± 0,2	2,5 ± 0,1	3,2 ± 0,2	2,6 ± 0,3	3,2 ± 0,5
Mn	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,2	< 1,3 (*)
Y	108000 ± 6500	113000 ± 4520	105000 ± 4100	102000 ± 7100	112000 ± 7000

(*) Semi-quantitative Bestimmung mit der ICP-MS

Wie aus den Ergebnissen in Tab. 16 ersichtlich wird, eignet sich die „on-line“-Abtrennung des Zr-TTA-Komplexes sehr gut zur Bestimmung von Elementspuren in Zirkondioxidpulvern. Die erhaltenen Analysenergebnisse stimmen gut mit den erhaltenen Ergebnissen von MERTEN [202] überein.

16 Zusammenfassung und Ausblick

Der Hauptteil dieser Arbeit befaßte sich mit der Aquisition und Interpretation von Rauschspektren, die bei unterschiedlichen Plasmaquellen und Probenzuführungssystemen erhalten wurden. Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Arbeiten mit der ICP-OES im Falle von organischen Lösungsmitteln untersucht und dieses diente als Grundlage und zur Vorbereitung des dritten Teils der Arbeit, der „on-line“-Abtrennung der Matrix bei der Bestimmung von Elementspuren in einem Zirkondioxidpulver. Auch wurden in dieser Arbeit Rauschanalysen zur Aufklärung von Instabilitäten, welche die erreichbare Präzision in der Plasmaspektrometrie bestimmen, eingesetzt.

Rauschanalysen wurden bei dem ICP, dem CMP und dem MIP durchgeführt. Die Rauschanalysen bei der ICP-OES wurden im wesentlichen für den Fall von pneumatischen Zerstäubern und peristaltischen Pumpen aufgenommen, um deren Einfluß auf die erreichbare Präzision bei Analysen zu untersuchen. Dabei stellte es sich heraus, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen und zum Teil baugleichen Zerstäubern wesentlich größer sind als die Unterschiede bei den einzelnen Pumpensystemen. Bei den Zerstäubern muß man allerdings berücksichtigen, für welche Probenart und in Verbindung mit welcher Zerstäuber kammer diese verwendet werden. Während bei der Analyse von Lösungen mit hohen Konzentrationen an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ der „Cross-Flow“- und der GMK-Zerstäuber die höchste Präzision und Reproduzierbarkeit ermöglichte, ist in diesen Fällen der Zerstäuber nach Meinhard ungeeignet. Dieser Zerstäuber kann bestenfalls für die Analyse von Lösungen mit einer Gesamtsalzkonzentration unterhalb von 1 % (m/v) verwendet werden. Hier ermöglicht es der Zerstäuber nach Meinhard in Kombination mit einer Zyklonkammer sehr gute Ergebnisse zu erreichen, wie es durch Rauschanalysen am IFW in Dresden gezeigt werden konnte. Unter den baugleichen Zerstäubern nach Meinhard war der von der Fa. Glass Expansion (Australien) hergestellte Zerstäuber besonders gut. Von allen getesteten Zerstäubern wurde hier die von der peristaltischen Pumpen zwangsläufig hervorgerufene Rauschbande am wenigsten auf das Plasma übertragen und es konnten sehr erfolgreich Präzisionsanalysen von weichmagnetischen Werkstoffen durchgeführt werden [172]. Der Grund hierfür könnte in der unterschiedlichen Herstellung des Zerstäubers liegen. Während Zerstäuber nach Meinhard meistens geblasen werden, wurde dieser Zerstäuber gebohrt und er zeigte an den Wandungen eine Rauheit. Die anderen Zerstäuber nach Meinhard ergaben in Kombination mit einer großvolumigen

Zerstäuber kammer nach Scott im Vergleich zu einer Zyklonkammer auch ein niedrigeres Rauschen. Hier kommt es jedoch zu einer Dämpfung der durch die peristaltischen Pumpe verursachten Rauschbande, was sich positiv auf die Präzision, aber negativ auf die Empfindlichkeit auswirkt.

Da in der optischen Atomemissionspektrometrie peristaltische Pumpen für den Transport der Probenlösung eingesetzt werden, waren diese ebenfalls Gegenstand gezielter Rauschanalysen. Bedingt durch ihr Pulsieren haben peristaltische Pumpen den größten Einfluß auf die Präzision. Untersucht wurden drei verschiedene peristaltische Pumpen: eine Einkanalpumpe, eine Einkanalpumpe, bei der zwischen Anpressbügel und Schlauch eine Terephthalatfolie gespannt wurde und eine peristaltische Pumpe mit um 180° versetzten Pumpenköpfen. Mit Hilfe von Rauschanalysen und Messungen von Linienintensitäten konnte keines der verwendeten Pumpensysteme generell als optimal eingestuft werden, lediglich konnte eine Tendenz zugunsten des Systems mit den phasenversetzten Köpfen festgestellt werden. Dieses System ist aber nur sehr schwer so zu justieren, daß eine vollkommene Pulsationsfreiheit gewährleistet ist. Um Pulsationsfreiheit zu gewährleisten, sollte bei jeder peristaltischen Pumpe der Anpressdruck des Anpressbügels elektronisch und reproduzierbar geregelt werden, da es gezeigt werden konnte, daß er großen Einfluß auf das Rauschspektrum und die Präzision des Analyseergebnisses hat.

In dieser Arbeit wurden erstmals Rauschspektren bei einem mit Luft betriebenen CMP und einem mit einer elektrochemischen Hydrierzeugung gekoppelten MIP registriert. Beim CMP wurden im Falle von wäßrigen Lösungen im niederfrequenten Bereich bis 16,5 Hz lediglich die durch die peristaltische Pumpe verursachte Rauschbande sowie Flickerrauschen festgestellt. Im höherfrequenten Bereich bis 500 Hz macht sich neben dem Flickerrauschen auch die 50 Hz Netzfrequenz sowie einige Oberschwingungen bemerkbar. Wird anstelle einer wäßrigen Lösung Öl zerstäubt, so wird die durch die peristaltische Pumpe verursachte Rauschbande deutlich verstärkt und das Flickerrauschen wird zurückgedrängt. Im höherfrequenten Bereich nehmen dagegen die Amplituden der Rauschbande bei 50 Hz sowie deren Oberschwingungen zu. In den bei dem MIP erhaltenen Rauschspektren treten bis zu einer Frequenz von 16,5 Hz lediglich weißes Rauschen und Flickerrauschen auf. Im höherfrequenten Bereich bis 500 Hz treten von der Netzspannung herrührende sowie weitere Rauschbanden bei 72 und 144 Hz auf. Bei einer Änderung des Arbeitsgasdurchflusses auf 60 L/h treten eine Reihe weiterer

Rauschbanden bei Frequenzen von 200 und 300 Hz auf. Durch Variation der einzelnen Parameter wie Arbeitsgasdurchfluß oder eingekoppelte Leistung verändern sich zwar die Amplituden dieser Rauschbanden, nicht jedoch deren Frequenzen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die ICP-OES im Falle von organischen Lösungsmitteln erfolgreich eingesetzt werden. Neben grundlegenden Arbeiten über die Reaktion eines ICPs auf das Einbringen von organischen Lösungsmitteln wurden Bestimmungen zur Effizienz der Aerosolbildung für organische Lösungsmittel als Funktion der Temperatur der Zerstäuberkammer und des Zerstäuberdrukkes durchgeführt. Das gesamte ICP-System wurde für den Fall der Zerstäubung organischer Lösungsmittel optimiert, um auch eine gute Langzeitstabilität zu gewährleisten. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Kühlung der Zerstäuberkammer und der Innendurchmesser des Injektorrohres einen großen Einfluß auf die Stabilität des ICPs haben. Nach sorgfältiger Optimierung sämtlicher Parameter, bei denen auch wieder Rauschspektren zu Hilfe gezogen wurden, konnte auf das sonst übliche Zumischen von Sauerstoff verzichtet werden. Es konnten sehr niedrige Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich erreicht werden, die mit denen in rein wäßrigen Lösungen vergleichbar sind.

Nachdem der stabile Betrieb des ICPs erreicht worden war, konnte die „on-line“-Bestimmung von Elementspuren in Zirkondioxidpulvern erfolgreich durchgeführt werden. Nach der notwendigen Entwicklung von Programmen zur Erfassung und Auswertung transienter Signale konnten die von der FAAS bekannten und durch VOGT [158] ermittelten Arbeitsbedingungen auf die ICP-OES übertragen werden. Dabei konnten die Nachweisgrenzen für die Elemente Mg, Mn und Y in aufgeschlossenen Zirkondioxidpulvern verbessert werden. Die erhaltenen Analysenergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von MERTEN [202] überein. Da es sich bei dem ICP-OES Spektrometer um ein sequentielles Gerät handelt, liegt in dieser Methode noch ein hohes Entwicklungspotential. Neben der Automatisierung der Datenaquisition (Read-Befehl vom Rheodyne Ventil) sollte ein Polychromator für die simultane Bestimmung verschiedener Elemente eingesetzt werden. Hierdurch kann die Effizienz dieser Methode wesentlich gesteigert werden und es können auch die Möglichkeiten des Einsatzes eines internen Standards genutzt werden.

17. Anhang

17.1 Geräte und Reagenzien

17.1.1 Geräte

ICP-OES Spektrometer:

1. ICP-OES: Sequentielles Spektrometer JY 24 (Fa. Jobin Yvon,
Frankreich)
(radiale Beobachtung)

Generator: Frequenz: 40,68 MHz, maximale Leistung: 1500 W
Brenner: demonzierbarer Brenner, Injektorrohr aus Korund mit
 $D_i = 2,8$ mm (wäßrige Lösungen) und $D_i = 1,1$ mm
(organische Lösungen)

Monochromator: 0,64 m Czerny-Turner Aufstellung
Gitter: 2400 Linien/mm
praktische Auflösung: 12 p

2. ICP-OES: Simultanspektrometer Plasmaquant 110
(Fa. Carl Zeiss Jena, Jena)
(radiale Beobachtung)

Generator: Frequenz: 27,12 MHz, maximale Leistung: 2500 W
Brenner: demonzierbarer Brenner für HF-Lösungen, Injektorrohr
aus Korund mit $D_i = 1,7$ mm

Polychromator: 0,50 m Echellepolychromator
Echelle Gitter: 75 Linien/mm
praktische Auflösung: 8 p

3. ICP-OES:	Simultanspektrometer Optima 3000 DV (Fa. Perkin Elmer, Überlingen) (wahlweise radiale oder axiale Beobachtung)
Generator:	Frequenz: 40,68 MHz, maximale Leistung 1500
Brenner:	demontierbarer Brenner, Injektorrohr aus Korund mit $D_i = 2,0 \text{ mm}$
Polychromator:	0,50 m Echellepolychromator Echelle Gitter: 79 Linien/mm praktische Auflösung: 36 p
Arbeits- und Trägergase:	Argon 4.6 (Fa. Messer Griesheim, Griesheim)
Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP):	
Plasmabrenner:	Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen
Magnetron:	ZM 167 B, Matsushita Electronics Corp.
Hochspannungsgenerator:	Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen
Monochromator:	1 m Czerny-Turner Aufstellung Gitter: 1200 Linien/mm Applied Research Laboratories (ARL)
Arbeits- und Trägergase:	Druckluft (Laborinstillation)
Mikrowellen gekoppeltes Plasma (MIP):	
TE ₁₀₁ -Resonator:	nach MATUSIEWICZ [69] Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen

Mikrowellengenerator:	GMW 24-302 DR, 2,45 GHz, maximale Leistung: 300 Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen
Monochromator:	1 m Czerny-Turner Aufstellung Gitter: 1200 Linien/mm Applied Research Laboratories (ARL)
Arbeits- und Trägergase:	Argon 4.8 (Fa. Messer Griesheim, Griesheim)
Miniaturisierte Elektrolysezelle:	Fa. Istran LtD. (Slowakei)
Spannungsversorgung:	Digi 40 (Fa. Voltcraft, England)
Desolvatisierungseinheit:	Eigenbau

Probenzuführungssysteme:

In Verbindung mit den induktiv gekoppelten Plasmen sowie dem kapazitiv gekoppelten Plasma wurden verschiedene Zerstäuber und Zerstäuberammern verwendet. Diese sind jeweils bei den entsprechenden Kapiteln im experimentellen Teil erwähnt.

Zerstäuber:	„Cross-Flow“-Zerstäuber (Fa. Jobin Yvon, Frankreich) Zerstäuber nach Meinhard (Fa. Glass Expansion, Hawthorn, Victoria (Australia)) Zerstäuber nach Meinhard (Fa. Carl Zeiss Jena, Jena) Zerstäuber nach Meinhard (Fa. Spetec, Erding) GMK-Zerstäuber (Fa. Labtest, Ratingen) Feuerbacher Zerstäuber V-Groove (Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen) Mikrokonzentrischer Zerstäuber MCN (Fa. Cetac, Freudenberg) GMK V-Spalt Zerstäuber nach Légère (Eigenbau)
-------------	---

Zerstäuberkammern:	Zerstäuberkammer nach Scott (Fa. Jobin Yvon, Frankreich) Zerstäuberkammer nach Scott mit Kühlmantel (Eigenbau) GMK Zerstäuberkammer (Fa. Labtest, Ratingen) Feuerbacher Rotationskammer (Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen) modifizierte Rotationskammer (Eigenbau, IFW Dresden) Zyklonkammer (Fa. Analysentechnik Feuerbacher, Tübingen) Zyklonkammer mit Kühlmantel (Eigenbau)
Peristaltische Pumpen:	Perimax 12 (2 pulsierende Kanäle, 12 Rollen) Perimax 16 Antipuls Pumpe (wahlweise 3 nicht pulsierende oder 6 pulsierende Kanäle, 8 Rollen je phasenversetzten Kopf) (Fa. Spetec, Erding)
HPLC Pumpe:	HPLC Pumpe 64 (Fa. Knauer, Berlin)
Kryostat:	MGW Lauda Typ S15/TK (Fa. Lauda, Lauda-Königshofen)
Laserbeugungssystem:	Malvern 2600 (Fa. Malvern, Herrsching)
Druckaufschlußapparatur:	DAB III (Aluminiumheizblock mit Temperaturautomat) (Fa. Berghoff Labortechnik GmbH, Eningen)
Rauschspektrenaquisition: Software:	LABVIEW® 3.0 (Fa. National Instruments, München)

A/D Wandlerkarte:	AT-MIO-16L-9 (Fa. National Instruments, München)
maximale Abtastfrequenz:	100 kHz
maximale Kanalzahl:	16
Analysenwaage:	Model 2474 (Fa. Satorius, Göttingen)
Ultraschallbad:	Sonorex Super RK 510H (Fa. Bandelin, Berlin) Leistung: 450 W bei 35 kHz

Neben den vorstehend genannten Geräten wurden die in der chemischen Analytik üblichen Geräte verwendet. Dazu zählen unter anderem Vollpipetten (diverse Größen, Klasse AS), Meßkolben (diverse Größen, Klasse A) sowie Mikroliterpipetten (diverse Größen, Typ Eppendorf).

17.1.2 Reagenzien

Bidestilliertes Wasser

Das bidestillierte Wasser zum Ansetzen von Stammlösungen und Verdünnungen wurde mit einer Milli-Q Anlage der Fa. Millipore Waters GmbH, Eschborn hergestellt.

Stammlösungen

Die Stammlösungen wurden, bis auf die Se-Lösung ($1,000 \pm 0,002$ g/L, Art. Nr. 38573, Fa. Riedel de Haen, Seelze) aus Titrisol Standard Lösungen (Fa. Merck, Darmstadt), hergestellt und mit Salpetersäure stabilisiert. Im einzelnen handelt es sich um folgende Titrisol Standard Lösungen mit einer Analytkonzentration von jeweils $1,000 \pm 0,002$ g/L:

Tab. A1: verwendete Stammlösungen

Element	wäßriger Standard
Ca	9943
Cd	9960
Cu	9987
Cr	9948
Fe	9972
K	9924
Mn	9988
Ni	9989
Pb	9969
Sn	9929
Y	112516
Zn	9953

Salpetersäure	65-%ig, reinst, Art. Nr. 07006, (Fa. Merck, Darmstadt)
Flußsäure	38-%ig, p. A., Art. Nr. 6079, (Fa. J. T. Baker, Griesheim)
Borsäure	p. A., Art. Nr. 165 (Fa. Merck, Darmstadt)
Ethanol	p. A., Art. Nr. 100982 (Fa. Merck, Darmstadt)
Methanol	p. A., Art. Nr. 106002 (Fa. Merck, Darmstadt)
Aceton	p. A., Art. Nr. 100014 (Fa. Merck, Darmstadt)
MIBK	p. A., Art. Nr. 106146 (Fa. Merck, Darmstadt)
Chloroform	p. A., Art. Nr. 102445 (Fa. Merck, Darmstadt)

4-Methyl-2-pentanon

99-%ig, Art. Nr. 3146

(Fa. Lancaster Synthesis, England)

TTA-Lösung

99-%ig, Art. Nr. 3146,

(Fa. Lancaster Synthesis, England)

Keramisches ZrO₂-Pulver TZ-8Y

Tosoh, Japan

18 Literaturverzeichnis

- [1] M. W. Blades, Excitation mechanisms and discharge characteristics – recent developments, In P. W. J. M. Boumans: Inductively coupled plasma emission spectroscopy, Part 2, Wiley, New York (1987).
- [2] K. L. Li and J. D. Wineforder, Analyte excitation mechanisms in the inductively coupled plasma, in: J. Sneddon (Ed.): Advances in atomic spectroscopy **1**, JAI Press Inc., Greenwich, 1-36 (1992).
- [3] J. A. C. Broekaert, Atomic spectroscopy, in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Verlag Chemie, Band **5**, 559-652 Weinheim (1994).
- [4] J. A. C. Broekaert, Plasma optical emission and mass spectrometry, in: Z. B. Alfass (Ed.): Determination of trace elements, Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [5] P. W. J. M. Boumans and F. J. De Boer, An experimental study of a 1 kW, 50 MHz inductively coupled plasma with pneumatic nebulizer and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism, Spectrochim. Acta **32B**, 365-395 (1975).
- [6] B. Welz, Atomabsorptionsspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1985).
- [7] H. Falk, E. Hoffmann and C. Lüdtke, FANES (Furnace Atomic Nonthermal Excitation Spectrometry) - A new emission technique with high detection power, Spectrochim. Acta **36B**, 767-771 (1981).
- [8] W. Finkelburg und H. Maecker, Elektrische Bögen und thermisches Plasma, in: Handbuch der Physik, Vol. XXII, Springer Verlag, Berlin (1965).
- [9] T. R. Mattoon, E. H. Piepmeier, Three-phase argon plasma arc for atomic emission spectrometry, Anal. Chem. **55**, 1045-1050 (1983).
- [10] K. Slickers, Die automatische Emissions-Spektralanalyse, Verlag der Brühlschen Universitätsdruckerei, Gießen (1992).
- [11] S. Greenfield, H. McD, Mc Geachin and P. B. Smith, Plasma emission sources in analytical spectroscopy II, Talanta **22**, 1-15 (1975).
- [12] M. Thomson and J. N. Walsh, A handbook of ICP spectrometry, Chapman & Hall, New York (1983).
- [13] C. I. M. Beenakker, P. W. J. M. Boumans and P. J. Rommers, Ein durch Mikrowellen induziertes Plasma als Anregungsquelle für die Atomemissionsspektroskopie, Philips Techn. Rdsch. **39**, 65 (1980/1981).

-
- [14] S. Greenfield, H. McD, Mc Geachin and P. B. Smith, Plasma emission sources in analytical spectroscopy II, *Talanta* **22**, 553-562 (1975).
- [15] W. Grimm, Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionspektralanalyse, *Spectrochim. Acta* **23B**, 443-454 (1967).
- [16] C. G. Bruhn and W. W. Harrison, Sputter-atomization studies with a glow discharge, *Anal. Chem.* **50**, 16-21 (1978).
- [17] K. Laqua, Analytical spectroscopy using laser atomizers, in: N. Omenetto (Ed.): *Analytical laser spectroscopy*, Wiley, New York (1979).
- [18] W. Hittorf, Über die Electricitätsleitung der Gase, *Ann. Phys.* **20**, 705-755 (1884).
- [19] J. J. Thomson, The electrodeless discharge through gases, *Phil. Mag. Ser. 7*, 1128-1140 (1927).
- [20] G. I. Babat, Electrodeless discharges and some allied problems, *J. Instn. Elec. Engrs. (London)*, Pt III, **94**, 27-38 (1947).
- [21] T. B. Reed, Induction-coupled plasma torch, *J. Appl. Phys.* **32**, 821-824 (1961).
- [22] T. B. Reed, Growth of refractory crystals using the induction plasma torch, *J. Appl. Phys.* **32**, 2534-2535 (1961).
- [23] R. H. Wendt and V. A. Fassel, Induction-coupled plasma spectrometric excitation source, *Anal. Chem.* **37**, 920-922 (1965).
- [24] S. Greenfield, I. Jones and C. T. Berry, High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources, *Analys* **89**, 713-720 (1964).
- [25] R. H. Wendt and V. A. Fassel, Atomic absorption spectroscopy with induction-coupled plasmas, *Anal. Chem.* **38**, 337-339 (1965).
- [26] A. Montaser and V. A. Fassel, Inductively coupled plasmas as atomization cells for atomic fluorescence spectrometry, *Anal. Chem.* **48**, 1490-1498 (1976).
- [27] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flash, H. J. Svec, A. L. Gray and C. E. Taylor, Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, *Anal. Chem.* **52**, 2283-2289 (1980).
- [28] A. Fono, S. Birch, T. Schmidt und H. Billhofer, Generatoren für die ICP-Spektroskopie, *Labor Praxi* **6**, 512-516 (1991).
- [29] R. K. Winge and V. A. Fassel, Spectral information atlas in: *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York (1985).

-
- [30] A. T. Zander and G. M. Hieftje, Microwave-supported discharges, *Appl. Spectrosc.* **35**, 357-371 (1981).
- [31] R. K. Skogerboe and G. N. Coleman, Microwave plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.* **48**, 611A-622A (1976).
- [32] G. Heltai, J. A. C. Broekaert, F. Leis and G. Tölg, Study of a toroidal argon and a cylindrical helium microwave induced plasma for analytical atomic emission spectrometry - I. Configurations and spectroscopic properties, *Spectrochim. Acta* **45B**, 301-311 (1990).
- [33] A. Disam, P. Tschöpel und G. Tölg, Emissionsspektrometrische Bestimmung von Elementspuren in wäßrigen Lösungen mit einem mantelgasstabilisierten, kapazitiv angekoppelten Mikrowellenplasma (CMP), *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **310**, 131-143 (1982).
- [34] J. D. Cobine and D. A. Wilbur, The electronic torch and related high frequency phenomena, *J. Appl. Phys.* **22**, 835-841 (1951).
- [35] W. Schmidt, Der Mikrowellen-Plasmabrenner, *Elektronische Rundschau* **13**, 404-406 (1959).
- [36] R. Mavrodineanu and R. C. Hughes, Excitation in radio-frequency discharges, *Spectrochim. Acta* **19B**, 1309-1317 (1963).
- [37] W. Kessler, Der Mikrowellenplasmabrenner als Lichtquelle für die Emissionsspektralanalyse, *Glastech. Ber.* **44**, 479-483 (1971).
- [38] F. Gebhardt und H. Horn, Anwendung der Plasmafackel zur Analyse von Gläsern und Glasrohstoffen, *Glastech. Ber.* **40**, 483-487 (1971).
- [39] W. Kessler und F. Gebhardt, Quantitative emissionsspektrometrische Bestimmung der Nebenbestandteile in Kalkstein und Dolomit mit einem Hochfrequenz-Plasmabrenner, *Glastech. Ber.* **40**, 194-200 (1967).
- [40] N. H. Bings and J. A. C. Broekaert, The use of different plasma gases for CMP-OES (Ar, N₂, air): figures of merit and temperature measurements, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355**, 242-243 (1996).
- [41] Kin C. Ng, T. G. Garner, Microwave induced plasma atomic absorption spectrometry with solution nebulization and desolvation-condensation, *Appl. Spectrosc.* **47**, 241-243 (1993).

-
- [42] J. Alvarado, M. Wu and J. W. Carnahan, Electrothermal vaporization and ultrasonic nebulization for the determination of aqueous sulfur using a kilowatt-plus helium microwave-induced plasma, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 1253-1256 (1992).
- [43] E. Bulska, P. Tschöpel, J. A. C. Broekaert and G. Tölg, Different sample introduction systems for the simultaneous determination of As, Sb and Se by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **271**, 171-181 (1993).
- [44] M. Wu and J. W. Carnahan, Direct determination of aqueous carbon, phosphorus and sulfur using a kilowatt-plus helium microwave-induced plasma system with ultrasonic nebulization, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 1249-1252 (1992).
- [45] N. W. Barnett, Further experience with a miniature hydride generation device used in conjunction with microwave induced plasma-atomic emission spectrometry (MIP-OES) for the determination of antimony, arsenic, lead and tin, *Spectrochim. Acta* **42B**, 859-864 (1987).
- [46] N. W. Barnett, L. S. Chen and G. F. Kirkbright, The rapid determination of arsenic by optical emission spectrometry using a microwave induced plasma source and a miniature hydride generation device, *Spectrochim. Acta* **39B**, 1141-1147 (1984).
- [47] E. Bulska, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg, Comparative study of argon and helium plasma in a TM_{010} cavity and a surfatron and their use for hydride generation microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **276**, 377-384 (1993).
- [48] S. Luge and J. A. C. Broekaert, The use of optical emission spectrometry with microwave induced plasma (MIP) discharges in a surfatron combined to different types of hydride generation for the determination of arsenic, *Mikrochim. Acta* **113**, 277-286 (1994).
- [49] F. Lunzer, R. Pereiro-Garcia, N. Bordel-Garcia and A. Sanz-Medel, Continuous hydride generation low-pressure microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic, antimony and selenium, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10**, 311-315 (1995).
- [50] H. Matusiewicz, R. E. Sturgeon and S. S. Berman, In situ hydride generation preconcentration of arsenic in a graphite furnace with sample vaporization into a microwave induced plasma for emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **45B**, 209-214 (1990).

-
- [51] R. Pereiro, M. Wu, J. A. C. Broekaert and G. M. Hieftje, Direct coupling of continuous hydride generation with microwave plasma torch atomic emission spectrometry for the determination of arsenic, antimony and tin, *Spectrochim. Acta* **49B**, 59-73 (1994).
- [52] W. B. Robbins, J. A. Caruso and F. L. Fricke, Determination of germanium, arsenic, selenium, tin and antimony in complex samples by hydride generation-microwave induced plasma atomic emission spectrometry, *Analys* **104**, 35-40 (1979).
- [53] C. Schickling, Optische Emissionsspektrometrie mit zwei mikrowelleninduzierten Plasmen (Surfatron, TE₁₀₁-Resonator) in Verbindung mit verschiedenen Probenzuführungstechniken zur Bestimmung von Elementspuren in biologischen Proben. Dissertation, Universität Dortmund (1996).
- [54] H. Tao and A. Miyazaki, Determination of germanium, arsenic, selenium and mercury at trace level by continuous hydride generation-helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Sci.* **7**, 55-59 (1991).
- [55] J. Yang, C. Schickling, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg, Evaluation of continuous hydride generation combined with helium and argon microwave induced plasma using a surfatron for atomic emission spectrometric determination of arsenic, antimony and selenium, *Spectrochim. Acta* **50B**, 1351-1363 (1995).
- [56] Y. Duan, Y. Li, Z. Du, Q. Jin and J. A. Olivares, Instrumentation and fundamental studies on Glow-Discharge-microwave-induced plasma (GD-MIP) tandem source for optical emission spectrometry, *Appl. Spectrosc.* **50**, 977-984 (1996).
- [57] J. F. Camuna-Aguilar, R. Pereiro-Garcia, J. E. Sanchez-Uria and A. Sanz-Medel, A comparative study of three microwave induced plasma sources for atomic emission spectrometry - I. Excitation of mercury and its determination after on-line continuous cold vapor generation, *Spectrochim. Acta* **49B**, 475-484 (1994).
- [58] A. Corine, L. Hiddemann, J. Uebbing and K. Niemax, Measurement of trace elements in ceramic and quartz by laser ablation microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 273-278 (1993).
- [59] A. Ciocan, J. Uebbing and K. Niemax, Analytical application of the microwave induced plasma used with laser ablation of solid samples, *Spectrochim. Acta* **47B**, 611-617 (1992).
- [60] J. Uebbing, A. Ciocan and K. Niemax, Optical emission spectrometry of a microwave induced plasma used with laser ablation of solid samples, *Spectrochim. Acta* **47B**, 601-610 (1992).

-
- [61] A. Aziz, J. A. C. Broekaert and F. Leis, A contribution to the analysis of microamount of biological samples using a combination of graphite furnace and microwave induced plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta* **37B**, 381-389 (1982).
- [62] E. I. Brooks and K. I. Timmins, Sample introduction device for use with a microwave induced plasma, *Analys* **110**, 557-558 (1985).
- [63] G. Heltai, J. A. C. Broekaert, P. Burba, F. Leis, P. Tschöpel and G. Tölg, Study of a toroidal argon MIP and a cylindrical helium MIP for atomic emission spectrometry - II. Combination with graphite furnace vaporization and use for analysis of biological samples, *Spectrochim. Acta* **45B**, 857-866 (1990).
- [64] R. Lobinski and F. C. Adams, Recent advances in speciation analysis by capillary chromatography microwave induced plasma atomic emission spectrometry, *Trends Anal. Chem.* **12**, 41-49 (1993).
- [65] D. R. Luffer and M. Novotny, Microwave plasma detection in SFC, *J. Chromatogr. Libr.* **53**, 171-196 (1992).
- [66] W. C. Story and J. A. Caruso, Gas chromatographic determination of phosphorus, sulfur and halogens using a water-cooled torch with reduced-pressure helium microwave induced plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 571-575 (1993).
- [67] Y. Wang and J. W. Carnahan, Binary mobile phases for supercritical fluid chromatography with helium microwave-induced plasma detection, *Anal. Chem.* **65**, 3290-3294 (1993).
- [68] L. K. Olson and J. A. Caruso, Determination of halogenated compounds with supercritical fluid chromatography-microwave-induced plasma mass detection, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 993-998 (1992).
- [69] H. Matusiewicz, A novel microwave plasma cavity assembly for atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47B**, 1221-1227 (1992).
- [70] H. Matusiewicz, Design considerations and preliminary characterization of a microwave induced plasma atomic emission spectrometry system, *Chem. Anal.* **40**, 667-674 (1995).
- [71] H. Matusiewicz and R. E. Sturgeon, Liquid cooling of a torch for microwave-induced plasma spectrometry, *Spectrochim. Acta* **48B**, 515-519 (1993).
- [72] H. Matusiewicz, A novel microwave plasma cavity assembly for atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47B**, 1221-1227 (1992).

-
- [73] H. Matusiewicz, Use of a Hildebrandt grid nebulizer as a sample introduction system for microwave-induced plasma spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 961-964 (1993).
- [74] H. Matusiewicz and R. E. Sturgeon, Slurry sample introduction with microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **48B**, 723-727 (1993).
- [75] J. Jäger, Plasmadiagnostik, in: *Einführung in die Plasmaphysik*, G. Hertz, R. Rompe, Akademie-Verlag, Berlin (1968).
- [76] Y. Talmi, R. Crosman and N. M. Larson, Characteristic noise spectra of some common analytical spectrometric sources, *Anal. Chem.* **48**, 326-335 (1976).
- [77] G. M. Hieftje and R. I. Bystroff, An investigation of noise spectra from sheathed and unsheathed air-acetylene flames, *Spectrochim. Acta* **30B**, 187-201 (1975).
- [78] N. W. Borer and J. D. Ingle (Jr.), Noise power spectra of flame absorption spectrometric measurements, *Spectrochim. Acta* **34B**, 275-282 (1979).
- [79] K. Fujiwara, A. H. Ullman, J. D. Bradshaw, B. D. Pollard and J. D. Wineforder, A evaluation of the spectral noise distribution in analytical flames, *Spectrochim. Acta* **34B**, 137-150 (1979).
- [80] C. T. J. Alkemade, H. P. Hooymayers, P. L. Lijsne and T. J. M. J. Vierbergen, Emission noise spectrum in a premixed H₂-O₂-N₂ flame, *Spectrochim. Acta* **27B**, 149-152 (1972).
- [81] G. M. Hieftje, Noise: Friend or foe?, *Am. Lab.* **20**, 110-115 (1988).
- [82] J. Alkemade, W. Snelleman, G. D. Boutilier, B. D. Pollard, J. D. Wineforder, T. L. Chester and N. Omenetto, A review and tutorial discussion of noise and signal to noise ratios in analytical spectrometry - I. Fundamental principles of signal to noise ratios, *Spectrochim. Acta* **33B**, 383-399 (1978).
- [83] C. T. J. Alkemade, W. Snelleman, G. D. Boutilier and J. D. Wineforder, A review and tutorial discussion of noise and signal to noise ratios in analytical spectrometry - III. Multiplicative noises, *Spectrochim. Acta* **35B**, 261-270 (1980).
- [84] D. Pollmann, C. Pilger, R. Hergenröder und F. Leis, Noise power spectra of inductively coupled plasma mass spectrometry using a cooled spray chamber, *Spectrochim. Acta* **49B**, 683-690 (1994).

-
- [85] A. Van Borm and J. A. C. Broekaert, Noise characteristics in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization and direct powder introduction techniques, *Anal. Chem.* **62**, 2527-2532 (1990).
- [86] N. Furuta, C. A. Monnig, P. Yang and G. M. Hieftje, Noise characteristics of an inductively coupled plasma-mass spectrometer, *Spectrochim. Acta* **44B**, 649-656 (1989).
- [87] R. K. Winge, D. E. Eckels, E.L. DeKalb and V. A. Fassel, Spatiotemporal characteristics of the inductively coupled plasma, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **4**, 849-855 (1988).
- [88] J. Davies and R. D. Snook, Studies of a low-noise laminar flow torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - Part 1: Fundamental Characteristics, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1**, 195-201 (1986).
- [89] J. Davies and R. D. Snook, Low-noise laminar flow torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analys* **110**, 887-888 (1985).
- [90] A. Montaser, R. H. Clifford, S. A. Sinex and S. G. Capar, Atomic emission spectrometric detection limits and noise power spectra of argon inductively coupled plasma discharges formed with laminar- and tangential-flow torches, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **4**, 499-503 (1989).
- [91] M. Belchamber and G. Horlick, Noise power spectra of optical and acoustic emission signals from an inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta* **37B**, 17-27 (1982).
- [92] T. D. Hettipathirana and D. E. Davey, Analytical performance in flow injection-simultaneous multi-element-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry employing a cyclonic spray chamber, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1015-1022 (1996).
- [93] S. F. Easley, C. A. Monnig and G. M. Hieftje, Reduction of acoustic noise in ICP emission by the addition of a chimney, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1368-1371 (1991).
- [94] A. Montaser, I. Ishii, H. Tan, R. H. Clifford and D. W. Golightly, Noise power spectra comparing He and Ar ICP discharges, *Spectrochim. Acta* **44B**, 1163-1169 (1989).
- [95] D. G. Weir and M. W. Blades, Characteristics of an inductively coupled argon plasma operating with organic aerosols, Part 4: Noise power spectra, *J. Anal. Atom Spectrom.* **11**, 1011-1018 (1996).
- [96] M. Wu, Y. Madrid, J. A. Auxier and G. M. Hieftje, New spray chamber for use in flow-injection plasma emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **286**, 155-167 (1994).

-
- [97] S. Luan, H. Pang, S. C. K. Shum and R. S. Houk, Noise characterisation of aerosols produced by inductively coupled plasma nebulizers, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 799-805 (1992).
- [98] M. P. Goudzwaard and M. T. C. De Loos-Vollebregt, Characterization of noise in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **45B**, 887-901 (1990).
- [99] J. S. Crain, R. S. Houk and D. E. Eckels, Noise power spectral characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Anal. Chem.* **61**, 606-612 (1989).
- [100] S. R. Goode and L. K. Kimbrough, An experimental study of signal to noise ratio in the microwave-induced plasma gas chromatographic detector, *Spectrochim. Acta* **42B**, 309-322 (1987).
- [101] B. W. Pack and G. M. Hieftje, An improved microwave plasma torch for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta* **52B**, 2163-2168 (1997).
- [102] Y. Madrid, M. W. Borer, C. Zhu, Q. Jin and G. M. Hieftje, Noise characterisation of the microwave plasma torch, *Appl. Spectrosc.* **48**, 994-1002 (1994).
- [103] R. L. A. Sing and J. Hubert, Noise characterization of a „Surfatron“ MIP and the implications for Fourier-Transform-Based detection in GC-MIP-AES, *Appl. Spectrosc.* **44**, 1605-1612 (1990).
- [104] R. D. Deutsch and G. Hieftje, Identification of limiting noise sources in the microwave-induced nitrogen discharge at atmospheric pressure, *Appl. Spectrosc.* **39**, 19-24 (1985).
- [105] D. A. Skoog and J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin (1996).
- [106] D. Barschdorff, W. Hensle und B. Stühlen, Geräuschanalyse zur Schadenfrüherkennung an stationären Turbomaschinen als Problem der Mustererkennung, *Techn. Messe* **5**, 181-189 (1977).
- [107] R. Kotterba, Echtzeitauswertung von Schall- und Schwingungssignalen, Kongreßband MessLab '89, Network GmbH (1989).
- [108] D. Wach, R. Sunder und J. Weingarten, Überwachungssysteme und Diagnosetechniken zur Schadensfrüherkennung in Kernkraftwerken, VGB Konferenz "Forschung in der Kraftwerkstechnik" Essen (1983).
- [109] R. Jamal und C. Fox, Die neue Generation Multifunktionskarten, *Elektronik Industrie* **9**, 44-48 (1994).
- [110] R. Jamal und H. Illig, Multifunktionskarten - worauf kommt es an? *Elektronik plus* **5**, 47-54 (1994).

-
- [111] E. Schrüfer, *Signalverarbeitung*, Carl Hauser Verlag, München (1990).
- [112] B. Pahlavanpour, J. H. Pullen and M. Thompson, Determination of trace concentrations of selenium in soils and sediments by the introduction of hydrogen selenide into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry, *Analys* **105**, 274-278 (1980).
- [113] J. A. C. Broekaert and F. Leis, Application of two different ICP-hydride techniques to the determination of arsenic, *Fresenius' Z. Anal. Chem* **300**, 22-27 (1980).
- [114] R. C. Hutton and B. Preston, A simple versatile hydride-generation configuration for inductively coupled plasmas, *Analys* **108**, 1409-1411 (1983).
- [115] T. Nakahara and N. Kikui, Determination of trace concentrations of selenium by continuous hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **40B**, 21-28 (1985).
- [116] L. Halicz and G. M. Russell, Simultaneous determination by hydride generation and ICP-AES of arsenic, antimony, selenium and tellurium in silicate rocks containing noble metals and sulphide ores, *Analyst* **111**, 15-18 (1986).
- [117] J. M. Hershey and P. N. Keliher, Some hydride-generation interelement interference studies utilizing absorption and inductively coupled plasma emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **41B**, 713-723 (1986).
- [118] M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton and G. F. Kirkbright, Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry, Part II: Interference studies, *Analyst* **103**, 705-713 (1978).
- [119] I. S. Krull and S. Jordan, Interfacing GC and HPLC with plasma emission spectroscopy, *Int. Lab.* **8**, 13-25 (1980).
- [120] M. I. Turnes, I. Rodriguez, M. C. Mejuto and R. Cela, Determination of chlorophenol in drinking water samples at the subnanogram per millilitre level by gas chromatography with atomic-emission detection, *J. Chromatogr.* **1**, 21-29 (1994).
- [121] S. J. Hill, M. J. Bloxham and P. J. Worsfold, Chromatography coupled with inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 499-515 (1993).

-
- [122] L. Ebdon, S. Hill and R. W. Ward, Directly coupled chromatography-atomic spectroscopy. I. Directly coupled gas chromatography-atomic spectroscopy. A review., *Analyst* **111**, 1113-1138 (1986).
- [123] D. O. Duebelbeis, S. Kapila, D. E. Yates and S. E. Manahan, Gas chromatographic-inductively coupled plasma emission spectrometry: determination of volatil organometallic species, *J. Chromatogr.* **351**, 465-473 (1986).
- [124] A. Hagege, S. Niemczyk and M. J. F. Leroy, Separation of selenium compounds using HPLC-ICP AES, *Analusi* **23**, 476-479 (1995).
- [125] P. Rivaro, L. Zaratini, R. Frache and A. Mazzucotelli, Determination of organotin compounds in marine mussel samples by using high-performance liquid chromatography-hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analys* **120**, 1937-1939 (1995).
- [126] J. Schoepenthan and L. Dunemann, Hyphenated HPLC/ICP-MS and HPLC/ICP-OES techniques for the characterization of metal and non-metal species, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **349**, 794-799 (1994).
- [127] N. Ybanez, D. Velez, W. Tejedor and R. Montoro, Optimization of the extraction, clean up and determination of arsenobetaine in manufactured seafood products by coupling liquid chromatography with inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10**, 459-465 (1995).
- [128] J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg, Atomspektrometrische Methoden für die Spurenanalytik von Hochleistungskeramiken, in: *Hochleistungskeramik*, Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [129] J. A. C. Broekaert, C. Lathen, R. Brandt, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tschöpel and G. Tölg, The use of plasma atomic spectrometric methods for the analysis of ceramic powders, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **349**, 20-25 (1994).
- [130] K. D. Ohls, J. A. C. Broekaert, A. Kehden und J. Flock, Das optimale Einbringen von Analyten in die Plasmaanregung, *GIT Fachz. Lab.* **42**, 1249-1254 (1998).
- [131] L. Moore, *Analytical Spectroscopy Library Vol. 3: Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, First Edition, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [132] E. Kranz, Untersuchungen über die optimale Erzeugung und Förderung von Aerosolen für spektroskopische Zwecke, *Spectrochim. Acta* **27B**, 327-343 (1972).

-
- [133] P. W. J. M. Boumans and J. A. C. Broekaert, Sample introduction techniques in ICP-AES, in: P. W. J. M. Boumans (Ed.): Inductively coupled plasma emission spectroscopy – Part 1, Methodology, instrumentation and performance, Wiley & Sons, (1987).
- [134] R. H. Kniseley, H. Amenson, C. C. Butler and V. A. Fassel, An improved pneumatic nebulizer for use at low nebulizing gas flows, *Appl. Spectrosc.* **28**, 285-286 (1974).
- [135] G. L. Moore, P. J. Humphries-Cuff and A. E. Watson, The transport efficiency of a GMK nebulizer in emission spectrometry using an inductively coupled plasma, *ICP Inf. Newsl.* **9**, 763-777 (1984).
- [136] P. J. Humphries-Cuff, G. L. Moore and A. E. Watson, Three nebulizers for use with a 15 kW inductively coupled plasma spectrometer system, Randburg, Council for mineral technology, Report **M167**, (1984).
- [137] T. Kreuzer, Entwicklung und Anwendung von Verfahren zur Metallspeziesanalyse durch on-line Kopplung von HPLC und ICP-AES. Dissertation, Universität Paderborn (1992).
- [138] J. A. C. Broekaert and G. Tölg, Advanced ceramics and their basic products: a challenge to the analytical sciences, *Mikrochim. Acta* **II**, 173-188 (1990).
- [139] J. A. C. Broekaert, T. Graule, H. Jenett, G. Tölg and P. Tschöpel, Analysis of advanced ceramics and their basic products, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **332**, 825-838 (1989).
- [140] H. Endl und H. Hausner, Einfluß von Spurenverunreinigungen und Sinteratmosphäre auf optische und elektrische Eigenschaften von Aluminiumoxid: I. Optische Messungen, *cfi Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **57**, 121-127 (1980).
- [141] H. Endl und H. Hausner, Einfluß von Spurenverunreinigungen und Sinteratmosphäre auf optische und elektrische Eigenschaften von Aluminiumoxid: II. Elektrische Messungen, *cfi Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **57**, 128-134 (1980).
- [142] M. J. Verkerk, J. A. Winnubst and A. J. Burggraf, Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* **17**, 3113-3122 (1982).
- [143] H. Kruidhof, The determination of small amounts of aluminium and silicon in stabilized zirconia ceramics, *Anal. Chim. Acta* **99**, 193-195 (1978).
- [144] W. T. Perkin, N. J. G. Pearce and R. Fuge, Analysis of zirconium by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of solution preparation with laser ablation analysis, *Anal. Proc.* **29**, 287-288 (1992).

-
- [145] S. A. Darke and J. F. Tyson, Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 145-209 (1993).
- [146] R. Klockenkämper, Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz, in: H. Günzler, *Analytiker Taschenbuch Band 10*, Springer Verlag, Berlin (1991).
- [147] R. M. Agrawal, S. N. Jha, R. Kaimal, S. K. Malhotra and B. L. Jangida, Determination of small concentrations of hafnia in zirconia by selective excitation energy-dispersive X-ray emission spectrometry, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **349**, 434-437 (1994).
- [148] M. J. Heintz, P. J. Galley and G. M. Hieftje, Emission features of a conventional radio frequency glow discharge source and a magnetically enhanced source, *Spectrochim. Acta* **49B**, 745-759 (1994).
- [149] D. C. Duckworth and R. K. Marcus, Radio frequency powered glow discharge atomization/ionization for solids mass spectrometry, *Anal. Chem.* **61**, 1879-1886 (1989).
- [150] B. Raeymaekers, T. Graule, J. A. C. Broekaert, F. Adams, P. Tschöpel and G. Tölg, Characteristics of nebulized suspensions of refractory oxide powders used for the production of ceramics and their behaviour in an inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta* **43B**, 923-940 (1988).
- [151] R. Lobinski, W. Van Borm, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg, Optimization of slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of ZrO₂-powder, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **342**, 563-568 (1992).
- [152] S. Hauptkorn, G. Schneider and V. Krivan, Determination of silicon in titanium dioxide and zirconium dioxide by electrothermal atomic absorption spectrometry using the slurry technique, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **9**, 463-468 (1994).
- [153] C. Martinez-Lebrusant and M. F. Barba, Chemical analysis of impurities in zirconia and aluminium nitride ceramics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analys* **115**, 1335-1338 (1990).
- [154] J. C. Farinas and M. F. Barba, Determination of macro-consituents in advanced ceramic materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 869-875 (1992).
- [155] S. R. Marin, S. G. Cornejo and L. Arriagada, Spectral line selection for determination of zirconium, cerium, thorium and titanium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **9**, 93-97 (1994).

-
- [156] R. Lobinski, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg, Inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopic determination of trace impurities in ZrO₂-powder, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **342**, 569-580 (1992).
- [157] K. Matsumoto, Y. Misaki, K. Hayashi and K. Terada, Decomposition of titanium dioxide and zirconium dioxide by fusion with ammonium hydrogen sulphate, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **315**, 542-543 (1982).
- [158] T. Vogt, "On-line"-Spurenabtrennung für die Zirkondioxidkeramik, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1996).
- [159] S. N. Deming and S. L. Morgan, Simplex optimization of variables in analytical chemistry, in: B. R. Kowalski (Ed.): *Chemometrics, mathematics and statistics in chemistry*, D. Deidel Publishing Company, Dordrecht (1984).
- [160] S. N. Deming and S. L. Morgan, Simplex optimization of variables in analytical chemistry, *Anal. Chem.* **45**, 278A-283A (1973).
- [161] C. K. Bayne and I. B. Rubin, *Practical experimental optimization methods for chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1986).
- [162] H. Kaiser und H. Specker, "Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren", *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **149**, 46-66 (1956).
- [163] K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1984).
- [164] "Anorganikum", Hrsg. Lothar Kolditz, VEB Berlin (1989).
- [165] D. Sommer, D. Grunenberg und K. H. Koch, Auswahlkriterien für ein optimales Zerstäubersystem für die ICP-Spektrometrie, *GIT Fachz. Lab.* **6**, 524-535 (1985).
- [166] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1985).
- [167] A. Montaser and D. W. Golightly, *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, Second Edition, Verlag Chemie, Weinheim (1992).
- [168] C. Zicai and R. M. Barnes, Characterization of a recycling nebulization system for inductively coupled plasma spectrometry – I. Stability and humidified argon carrier gas, *Spectrochim. Acta* **41B**, 979-989 (1986).
- [169] H. D. Projahn und U. Steeg, Schnelle sequentielle Flammen-AAS: 250 Elementbestimmungen pro Stunde, *GIT Fachz. Lab.* **6**, 616-621 (1997).
- [170] J. Dahmen, Fa. Merck, Darmstadt, private Mitteilung.
- [171] B. L. Sharp, Pneumatic nebulizers and spray chambers for ICP Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**, 939-963 (1988).

-
- [172] D. Wüstkamp, Präzisionsanalysen von weichmagnetischen Werkstoffen mittels automatischem Aufschluß und simultaner ICP-OES. Dissertation, Universität Dortmund (1998).
- [173] G. M. Hieftje, private Mitteilungen.
- [174] J. Noelte, Niedrige Nachweisgrenzen in der ICP-OES mit axialem Plasma und Halbleiterdetektoren (SCD), Perkin Elmer GmbH.
- [175] J. C. Ivaldi and J. F. Tyson, Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **50B**, 1207-1226 (1995)
- [176] D. R. Demers, Evaluation of the axially viewed (end-on) inductively coupled argon plasma source for atomic emission spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* **33**, 584-591 (1979).
- [177] L. M. Faires, T. M. Bieniewski, C. T. Apel and T. M. Niemczyk, "Top-down" versus "Side-on" viewing of the inductively coupled plasma, *Appl. Spectrosc.* **39**, 5-9 (1985).
- [178] J. D. Winefordner, V. Svoboda and L. J. Cline, Critical comparison of atomic emission, atomic absorption and atomic fluorescence flame spectrometry, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1**, 223-229 (1970).
- [179] P. J. T. Zeegers, R. Smith and J. D. Winefordner, Shapes of analytical curves in flame spectrometry, *Anal. Chem.* **40**, 26A-47A (1968).
- [180] N. H. Bings, Diagnostische und analytische Messungen am kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasma unter Verwendung verschiedener Arbeitsgase. Dissertation, Universität Dortmund (1996).
- [181] A. D. King, D. R. Hilligoss and G. F. Wallace, Comparison of results for determination of wear metals in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma, *Atom. Spectrosc.* **5**, 189-191 (1984).
- [182] S. J. Evans and R. J. Klueppel, Analysis of oil with inductively coupled plasma: total process automation, *Spectrochim. Acta* **40B**, 49-55 (1985).
- [183] R. N. Merryfield and R. C. Loyd, Simultaneous determination of metals in oil by inductively coupled plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.* **51**, 1965-1968 (1979).
- [184] M. Murillo, A. Gonzales, A. Ramirez and N. Guillen, Determination of metals in lubricating oils by ICP-OES with emulsion sample introduction, *Atom. Spectrosc.* **15**, 90-95 (1994).

-
- [185] J. D. Algeo, D. R. Heine, H. A. Phillipps, F. B. G. Hoek, M. R. Schneider, J. M. Freelin and M. B. Denton, Of the direct determination of metals in lubricating oils by ICP, *Spectrochim. Acta* **40B**, 1447-1456 (1985).
- [186] R. I. Botto, Applications of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 51-57 (1993).
- [187] J. L. Fischer and C. J. Rademeyer, Direct determination of metals in oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using high temperature nebulization, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **9**, 623-628 (1994).
- [188] G. A. Meyer, Determination of metals in xylene by inductively coupled air plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **42B**, 201-206 (1985).
- [189] H. Berndt, High pressure nebulization: a new way of sample introduction for atomic spectroscopy, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **331**, 321-323 (1990).
- [190] S. K. Luon and H. Berndt, Sample introduction in ICP spectrometry by hydraulic high pressure nebulization, *Spectrochim. Acta* **36B**, 485-492 (1994).
- [191] A. W. Boorn and R. F. Browner, Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **54**, 1403-1410 (1982).
- [192] D. D. Smith and R. F. Browner, Measurement of aerosol transport efficiency in atomic spectrometry, *Anal. Chem.* **54**, 533-537 (1982).
- [193] A. Gustavson, The determination of some nebulizer characteristic, *Spectrochim. Acta* **39B**, 743-746 (1984).
- [194] K. Kato, Indirect measuring method of aerosol transport efficiency in inductively coupled plasma, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **329**, 861-863 (1988).
- [195] A. Gustavson, Comparison of an indirect and a direct method for measuring the efficiency of nebulizer systems, *Spectrochim. Acta* **41B**, 291-293 (1984).
- [196] K. W. Olson, W. J. Haas and V. A. Fassel, Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **49**, 632-637 (1977).
- [197] P. A. M. Ripson and L. De Galan, A sample introduction system for an inductively coupled plasma operating on an argon carrier gas flow of 0.1 L/min, *Spectrochim. Acta* **36B**, 71-76 (1981).

- [198] A. W. Boorn, M. S. Cresser and R. F. Browner, Evaporation characteristics of organic solvent aerosols used in analytical atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta* **35B**, 823-832 (1980).
- [199] M. Alonso und E. J. Finn, *Physik*, Addison-Wesley, Bonn (1988).
- [200] D. L. Windsor and M. B. Denton, Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometry as a method for the elemental analysis of organic compounds, *Appl. Spectrosc.* **32**, 366-371 (1978).
- [201] F. Kohl, Untersuchungen zum Schmelzaufschluß von ZrO₂-Pulvern mit (NH₄)₂SO₄. Dissertation, Universität Dortmund (1995).
- [202] D. Merten, Entwicklung von Direkt- und Verbundverfahren zur Analyse keramischer Pulver auf der Basis von ZrO₂ unter Einsatz der schnellen sequentiellen Atomemissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma. Dissertation, Universität Dortmund (1998).

Lebenslauf

Name	Rainer Nehm
Geburtsdatum	10.03.1967
Geburtsort	Gelsenkirchen-Buer
Wohnort	Ahornstrasse 1 45892 Gelsenkirchen
Schulausbildung	1973 - 1977: Grundschule an der Schulstraße in Gelsenkirchen-Erle 1977 - 1983: Gerhart-Hauptmann-Realschule in Gelsenkirchen-Erle 1983 - 1986: Gymnasialer Zweig der Gesamtschule Berger Feld in Gelsenkirchen
Wehrdienst	01.07.1986 - 31.09.1986 Grundausbildung in Ulmen/Eifel (Luftwaffe) 01.10.1986 - 31.09.1987 Wehrdienst in Oldenburg (Luftwaffe)
Studium	Oktober 1987 - April 1994: Chemiestudium an der Universität Dortmund, Abschluß als Diplomchemiker Titel der Diplomarbeit: „Untersuchungen zum Abfunken metallischer Proben unter Flüssigkeiten“ Mai 1994 - Juli 1999: Promotion an der Universität Dortmund, Fachbereich Chemie Titel der Dissertation: „Rauschuntersuchungen am induktiven, kapazitiven und mikrowelleninduzierten Plasma mit unterschiedlichen pneumatischen Zerstäubern bei emissionspektrometrischen Bestimmungen in wäßrigen und organischen Medien“
Tag der mündlichen Prüfung	30. August 1999

