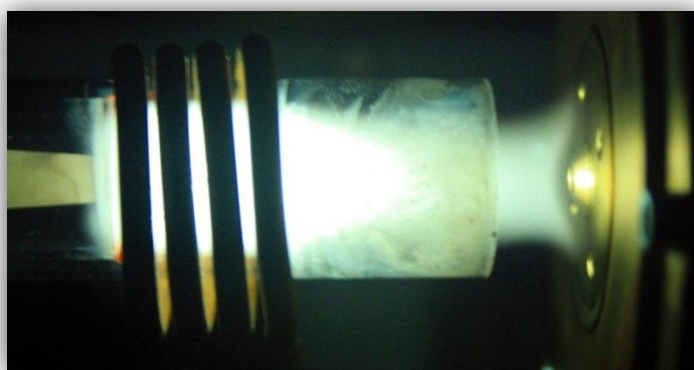




Diplomarbeit

Entwicklung und Charakterisierung eines geschlossenen,
axialen optischen Interface für die ICP-OES-Spektrometrie



Eingereicht von

Matthias WOLFGANG, BSc

Betreuer:

Univ.-Ass. Dipl.-Ing. Dr. Helmar WILTSCHE

Graz, im Juni 2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Datum)

.....

(Unterschrift)

Statutory declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, on

(date)

.....

(signature)

Abstract:

Multielementanalysen mittels ICP-OES gehören heute zu den Standard-Methoden der Routineanalytik. Diese Technik vereint Vorteile wie simultane Multielementfähigkeit, niedrige Nachweisgrenzen, einen großen messbaren Konzentrationsbereich über mehrere Größenordnungen mit einer kurzen Analysendauer. Trotzdem ist die Empfindlichkeit speziell im Bereich der Elemente mit hohen Ionisierungsenergien wie Arsen, Phosphor und Selen geringer als bei Metallen. Um die Leistungsfähigkeit im kurzwelligen UV-Bereich zu verbessern, wurde ein geschlossenes Interface zwischen Plasma-Fackel und Spektrometer entwickelt. Dieses sollte spektrale Störungen durch Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Stickstoff im Zwischenraum von Torch und Transferoptik reduzieren und dadurch die Nachweisstärke des Geräts verbessern.

Vorbereitend wurden Untersuchungen zur induktiven Kopplung des elektromagnetischen Streufelds der Load-Coil in einen Kupferschild als Funktion des Abstands durchgeführt. Die eingekoppelten Leistungen wurden quantifiziert und zusammen mit thermischen Messungen am System ausgewertet. Es zeigte sich, dass die Streuverluste mit Leistungen von einigen Watt gering ausfallen. Auch die zusätzliche thermische Belastung stellt kein Problem für die Verwendung metallischer Werkstoffe beim Bau des Interface dar.

Um das Interface betreiben zu können, musste eine neue Load-Coil hergestellt werden. Sie wurde auf ihre Funktion getestet und ihre Leistung mittels Plasmatemperaturmessung über das Magnesium-Linienverhältnis bestimmt. Leider war es nicht möglich, dieselbe analytische Performance wie mit der Original-Coil zu erreichen, da der verwendete RF-Generator auf Änderungen der Coil sehr empfindlich reagiert. Der relative Performanceverlust wurde gemessen und quantifiziert.

Das Interface selbst wurde aus Messing gefertigt und Stufenweise montiert. Jede Stufe wurde begleitend analytisch charakterisiert. Dazu wurden Intensitäten von 56 Emissionslinien von 28 verschiedenen Elementen untersucht und ausgewertet. Sowohl die Ergebnisse der Intensitätsmessungen, als auch die berechneten Nachweisgrenzen belegen die gesteigerte Performance des neuen Interfaces. Es konnte eine relative Steigerung der Nachweisstärke im UV-Bereich des Spektrums von bis zu 150% relativ zum Originalsetup der Maschine festgestellt werden. Besonders ausgeprägt ist die gesteigerte Nachweisstärke bei Ionenlinien mit hoher Anregungsenergie. Zudem konnten die RSD-Werte aller Linien durch das neue Interface verbessert werden.

Abstract (English version):

Multi-element analysis using ICP-OES has become a standard method for routine analysis. This technique combines advantages such as simultaneous multi-element capability, low detection limits, a large measurable concentration range over several orders of magnitude with a short analysis time. Nevertheless, the sensitivity especially for elements with high ionization potentials (e.g. arsenic, phosphorus, and selenium) is inferior to metals. To improve the detection-limits in the short wavelength UV region, a closed interface between the plasma torch and the spectrometer was developed. This interface should reduce spectral interference caused by atmospheric oxygen, nitrogen and moisture in the space between torch and transfer optics, thereby improving the detection sensitivity of the device.

Preliminary investigations for inductive coupling of the electromagnetic stray field from the load-coil into a copper plate as a function of the distance were performed. The coupled power was quantified and evaluated together with thermal measurements on the system. It was shown that the power-losses of the ICP are small (within a few watts). The investigations on thermal stress demonstrate that there is no problem in the use of metals for the construction of the interface.

To run the interface, it was necessary to build a new load-coil. The performance was evaluated through measurements of the plasma temperature using the magnesium-line-ratio-method. Unfortunately, it was not possible to achieve the same analytical performance as with the original coil, since the used RF-generator is rather susceptible to changes in the coil-inductance. The relative performance losses were measured and quantified.

The interface itself was made of brass and was mounted in steps. Each assembling-step was characterized by measuring the analytical performance by evaluating 56 element lines of 28 elements. Both, the results of intensity measurements, and calculated detection limits demonstrate the improved performance of the new interface. A relative increase in the UV-sensitivity of up to 150% could be demonstrated. Especially pronounced were the reduced LOD's for ion lines with high excitation energy. Moreover, the RSD-values for all lines could be improved using the new interface.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	3
Einleitung	4

Theoretische Grundlagen

1. Allgemeiner Aufbau eines ICP-OES	5
1.1 Der Zerstäuber	7
1.1.1 Pneumatische Zerstäuber	8
1.1.2 Der DIHEN-Zerstäuber	10
1.1.3 Ultraschallzerstäuber.....	11
1.1.4 Der eNeb (Perkin Elmer)	13
1.1.5 Solid Sampling	14
1.1.6 Laserablation.....	15
1.1.7 Hydrid- und Kaltdampftechnik	16
1.1.8 GC-Kopplung	17
1.2 Die Sprühkammer	18
1.3 Die ICP-Kammer	21
1.3.1 Der Hochfrequenzgenerator (RF-Generator).....	21
1.3.2 Die Induktionsspule (Load-Coil)	27
1.3.3 Das Plasma.....	30
1.3.4 Atomemission.....	32
1.3.5 Die Plasmafackel	36
1.3.6 Die Transferoptik.....	40
1.4 Das Spektrometer	42
1.4.1 Aufbau eines Spektrometers	42
1.4.2 Detektoren	47
1.4.3 Der Foto-Effekt.....	52

Praktischer Teil:

2. Untersuchungen zur induktiven Kopplung	54
2.1 Die neue Load-Coil.....	55
2.2 Untersuchungen mit der neuen Load-Coil	55
2.3 Ergebnisse der Schild-Potentialmessungen	62
2.4 Untersuchungen zur Plasmatemperatur	71
2.5 Fazit der Schilduntersuchungen	74
3. Planung und Zusammenbau des Interface	75

Auswertung und Ergebnisse

4. Charakterisierung des neuen Interface	83
4.1. Charakterisierung der neuen Load-Coil.....	85
4.2. Vergleich verschiedener Schildstärken.....	89
4.3. Interface mit Schild und Pressluftkühlung.....	92
4.4. Untersuchungen zur Plasmarobustheit.....	95
4.5. Vergleich offenes und geschlossenes Interface.....	96
4.6. Thermische Untersuchungen am geschlossenen Interface	99
4.7. Der Argon-Fluss durch das Interface	104
4.8. Analytische Performance des Interface	106
4.9. Erreichbare Nachweisgrenzen	112
5. Zusammenfassung und Interpretation	115
6. Ausblick	117
7. Anhang	119
Quellenverzeichnis:	119
Abbildungsverzeichnis und Bildquellen.....	121
Tabellenverzeichnis.....	124

Vorwort

Schon vor Beginn der vorliegenden Arbeit bestand für mich eine Faszination, mit Hilfe moderner Analysengeräte selbst geringste Stoffmengen nachweisen und quantifizieren zu können. Schnell entwickelte sich mein Interesse für die ICP-Geräte. Einerseits wegen der Möglichkeit mit einem 10.000K heißen Plasma Analysen durchführen zu können und zum Anderen, durch meine Vorliebe für die optische Spektroskopie.

Da eine Masterarbeit niemals ausschließlich nur das Ergebnis eigener Bemühungen ist, möchte ich mich an dieser Stelle bei einigen Personen für ihren Rat und ihre Hilfe bedanken. An erster Stelle ist dabei mein Betreuer DI Dr. Helmar Wiltsche zu nennen. Mit seiner Begeisterung für die Thematik und seiner fachlichen Kompetenz eröffnete er mir immer wieder neue Aspekte zum Thema. Auch für seine Geduld beim Diskutieren und Besprechen von Messergebnissen und Plänen möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Bei Ing. Herbert Motter möchte ich mich für seine Hilfestellungen beim praktischen analytischen Arbeiten und für seine Hilfsbereitschaft beim Umbauen der Messgeräte bedanken. Paul Tirk und DI Dominik Genser lieferten immer wieder kreativen Input zu den verschiedensten Themen. Auch ihnen möchte ich an dieser Stelle Danken. Günther Fellner hat die wunderschönen Drehteile für das Interface trotz anspruchsvoller Geometrie und schwieriger Umstände in hochwertiger Qualität gefertigt.

Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank auch meinen Eltern, sowie meiner Oma Berni, und meiner Freundin Nina. Ohne ihre Unterstützung hätte ich mein Studium vermutlich nicht beendet.

Einleitung

Multielementanalysen mit Induktiv gekoppeltem Plasma optischer Emissions-Spektrometrie, kurz ICP-OES, gehören heute zu den Standard-Methoden der modernen instrumentellen Analytik. Die verwendeten Geräte sind die „Arbeitstiere“ für eine Vielzahl von anorganisch-analytischen Fragestellungen. Dementsprechend breit gefächert sind die untersuchbaren Proben. Seien es Lebensmittelproben, Klärschlamm, Textilien, Mineralien, Kosmetika, Kunststoffe, Stähle oder Abwässer – jede aufschließbare Probe kann in kurzer Zeit auf eine Vielzahl verschiedener Elemente quer durch das Periodensystem untersucht werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein neuartiges, optisches Interface zwischen Plasmabrennkammer und Spektrometer zu entwickeln. Das Interface sollte gebaut, getestet und nach Möglichkeit charakterisiert werden. Die Hoffnung war, UV-Absorption und spektrale Störungen von atmosphärischem Sauer- und Stickstoff in der Plasmakammer durch Einfassen der Torch zu minimieren. Eine Verbesserung der analytischen Nachweisgrenzen vor allem bei schwer ionisierbaren Analyten wie Arsen, Phosphor und Selen sollte dadurch erreicht werden. Zudem sollte es mit einem geschlossenen Interface möglich sein, quantitative Analysen von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff mittels ICP-OES und ICP-MS durchzuführen. Ein großer Vorteil wäre vor allem in Hinblick auf die Kopplung eines ICP-MS mit Laser-Ablation (LA) oder einem Gaschromatograph (GC) zu erwarten.

Bei der verwendeten Maschine handelt es sich um eine ICP-OES des amerikanischen Herstellers Perkin Elmer. Die Optima 3000 XL erschien durch ihren schnörkellosen und leicht demontierbaren Aufbau, sowie ihre mechanische Robustheit sehr gut geeignet für die durchgeführten Versuche.

Die Arbeit gliedert sich in drei große Themenkreise: Im ersten Teil wird der generelle Aufbau einer ICP-OES und aller relevanten Komponenten behandelt, sowie die theoretischen Grundlagen zur Funktion des Geräts. Der zweite Teil setzt seinen Fokus auf die Planung und den Bau des Interface. Es werden die verschiedenen Spezifikationen und Probleme die während der praktischen Umsetzung des Projekts auftraten beleuchtet und kommentiert. Im dritten Teil werden Messwerte und Ergebnisse dargestellt, diskutiert und zusammengefasst.

Theoretische Grundlagen

1. Allgemeiner Aufbau eines ICP-OES

„ICP-OES“ ist ein Akronym für „Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry“ und bezeichnet eine instrumentelle, analytische Technik zur anorganischen Multielementanalytik. Dabei wird die zumeist flüssige Probe als Aerosol in ein induktiv beheiztes Argon-Plasma eingebracht und zur Emission von elektromagnetischer Strahlung angeregt. Die erzeugte Linienstrahlung ist charakteristisch für die angeregten Atome und Ionen und wird in einem nachgeschalteten Spektrometer spektral zerlegt und von einem Detektor quantifiziert. In Abbildung 1 ist der Schematische Aufbau eines ICP-OES- Systems nachvollziehbar:

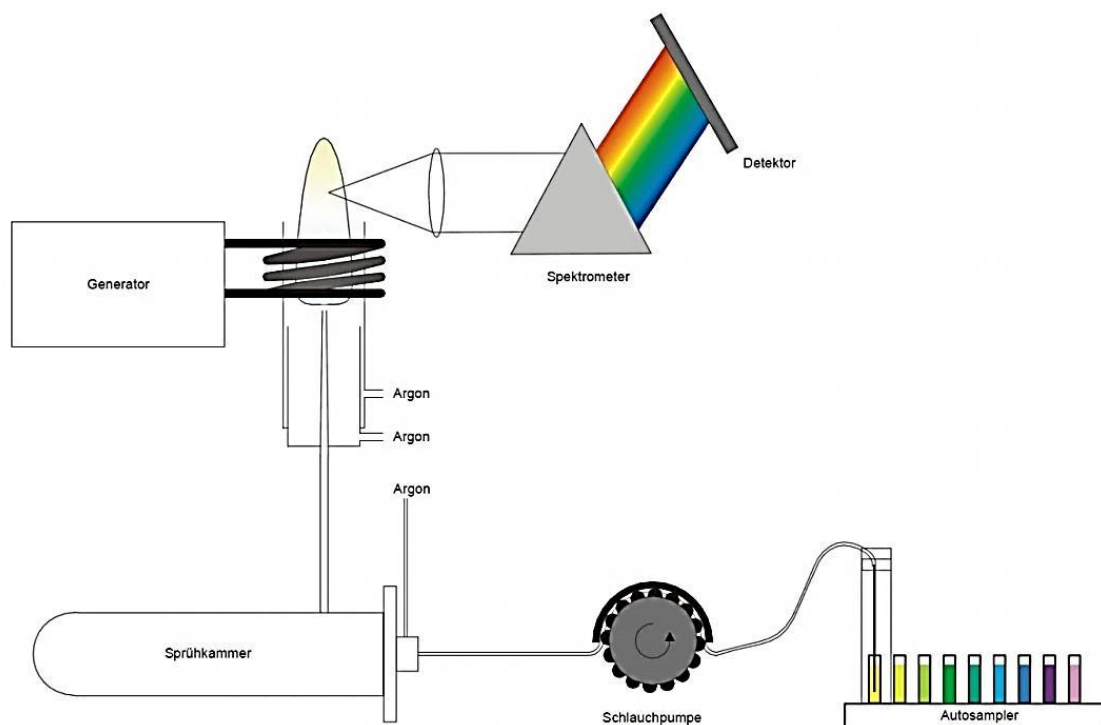


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines ICP-OES

Die Probe kommt aus dem Probenbehälter im Autosampler über die peristaltische Pumpe in den Zerstäuber.

Die zerstäubte Probe durchströmt als Aerosol die Sprühkammer, um anschließend durch den Injektor der Torch ins Plasma zu gelangen. Probe und Matrix werden im Plasma verdampft, atomisiert und zum Emittieren von Linienstrahlung angeregt, welche im Spektrometer optisch zerlegt wird und letztlich auf den Detektor trifft.

Prinzipiell können sowohl feste, als auch flüssige und gasförmige Proben in ein ICP eingebracht und analysiert werden. Aufgrund der leichteren Handhabung werden jedoch mit Abstand am häufigsten Flüssigkeiten analysiert. Sie müssen vor dem Einbringen ins Plasma mit Hilfe eines Zerstäubers zu einem Aerosol zerstäubt werden.

Um Feststoffe analysieren zu können, müssen diese in der Regel in Lösung gebracht werden. Gängige Praxis ist in diesem Fall ein mikrowellenunterstützter Druckaufschluss mit einer geeigneten Säuremischung. Gasförmige Proben wie beispielsweise flüchtige Hydride können direkt über den Injektor ins Plasma eingebracht werden.

Der Transport der Flüssigkeiten in einem ICP-System erfolgt durch chemisch inerte und analytisch indifferente Silikon- oder Teflon[®]-Schläuche (bei Verwendung von HF). Der Transport der Lösungen wird meist durch peristaltische Pumpen gewährleistet.

1.1 Der Zerstäuber

Aufgabe des Zerstäubers ist es, die zu untersuchende Probenlösung mit hoher Effizienz in ein Aerosol mit definierter Tröpfchengröße und schmaler Verteilung zu überführen. Im Idealfall sollten die Tröpfchen möglichst klein und monodispers verteilt sein. Im realen Fall ist die Zerstäuber-Effizienz leider mit 3 bis 5% relativ gering¹. Auch die durchschnittliche Tröpfchengröße des Aerosols ist immer eine mehr oder weniger breite Verteilung.

Tröpfchen mit Durchmessern größer als 10µm im Aerosol stellen ein Problem für ein induktiv gekoppeltes Plasma dar, da sie auf ihrem Weg durch den Zentralkanal des Plasmas nicht vollständig atomisiert und ionisiert werden können. Zudem kühlen sie das Plasma sehr stark und erreichen so, dass die analytische Zone des Plasmas in Richtung Spektrometer – und damit aus dem Fokuspunkt der Optik – wandert. Zudem kommt es bei Eintrag zu großer Tröpfchen zu starken Fluktuationen in der Emissionsstärke, was für manche Detektorsysteme problematisch ist. Den größten Einfluss auf die Qualität des Aerosols nach dem Zerstäuben haben abgesehen von der Zerstäuber-Geometrie die physikalischen Eigenschaften der Probenlösung wie Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte.

Um verschiedene Zerstäuber und ihre Leistungsfähigkeit vergleichen zu können, kann der Sautner-Durchmesser des Aerosols angegeben werden.

$$d_{3,2} = 585 \cdot \left(\frac{\sqrt{\sigma}}{c\sqrt{\varphi}} \right) + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\varphi}} \right)^{0,45} \cdot \left(\frac{1000 \cdot Q_L}{Q_G} \right)^{1,5} \quad [1]$$

$d_{3,2}$	Sautnerdurchmesser [µm]	Q_L	Volumenstrom Flüssigkeit [ml*min ⁻¹]
σ	Oberflächenspannung [dyn*cm ⁻¹]	Q_G	Volumenstrom Gas [ml*min ⁻¹]
φ	Dichte [g*cm ⁻³]	c	Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Flüssigkeit
μ	Viskosität [dyn*cm ⁻²]		

¹ Die Zerstäuber-Effizienz hängt stark von Probenfluss und Zerstäubertyp ab. So haben beispielsweise µFlow-Zerstäuber eine wesentlich höhere Zerstäuber-Effizienz.

Der Sautner-Durchmesser gibt einen Äquivalentdurchmesser monodispers verteilter Tröpfchen mit der gleichen Oberfläche wie die betrachtete Polydispersion an. Die Faktoren der Gleichung sind empirische Werte und müssen für jeden Zerstäuber experimentell bestimmt werden. Die Faktoren in der angegebenen Gleichung sind für einen konzentrischen Zerstäuber angegeben.

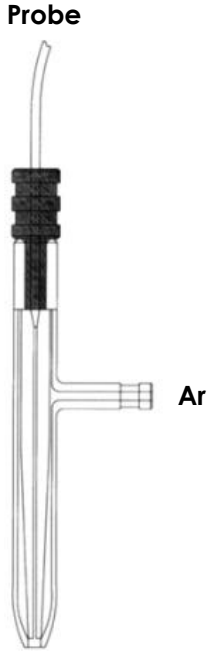
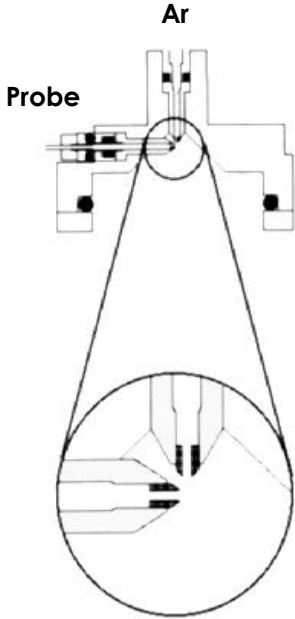
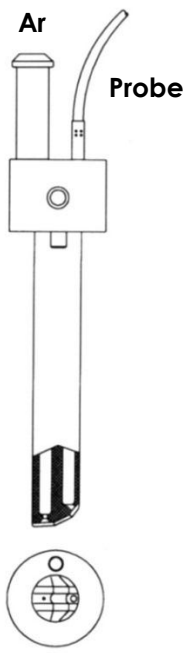
Abhängig von Probenmatrix und analytischer Fragestellung haben sich in den letzten Jahrzehnten verschiedene Zerstäuber-Typen etabliert. Im Folgenden sollen einige wichtige Vertreter besprochen werden.

1.1.1 Pneumatische Zerstäuber

Bei den Pneumatischen Zerstäubern ist ein Trägergasstrom für die Zerteilung bzw. Zerstäubung des Flüssigkeitsstromes verantwortlich. Er strömt aus einer kleinen Düse mit hoher Geschwindigkeit aus und erzeugt so einen Unterdruck (Bernoulli-Effekt). Dieser Unterdruck zerreißt die Flüssigkeit, welche durch ihre Oberflächenspannung Tröpfchen bildet, die ihrerseits wiederum das Aerosol bilden. Wichtige Vertreter der pneumatischen Zerstäuber sind der Meinhard- oder konzentrische Zerstäuber, der Crossflow- und der V-Spaltzerstäuber.

In der Regel sind pneumatische Zerstäuber durch den Unterdruck an der Gasaustrittsdüse selbstansaugend. Eine Ausnahme bildet dabei der V-Spalt, bei welchem die Probenlösung durch eine Rinne (=V-Spalt) nach unten über eine Düse rinnt. Trotzdem wird die Probe immer gepumpt, um einen definierten Probenfluss über die ganze Messung gewährleisten zu können. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften und Besonderheiten einiger gängiger pneumatischer Zerstäuber zusammengefasst.

Tabelle 1: Verschiedene Zerstäubertypen im Vergleich [2]

	Meinhard	Crossflow	V-Spalt
Vorteile	Vergleichsweise gute Aerosolausbeuten (bis 5%); Wenig Probe nötig	Sehr Matrixtolerant	Geeignet für hohe Matrixbelastungen und getrübe Lösungen
Nachteile	Die Kapillare verstopft bei höherer Matrixbelastung oder Partikeln in der Lösung relativ schnell	Mittelmäßig gute Aerosolausbeute	Geringe Aerosolausbeute
Abbildung			

Würde durch die Pumpe kein konstanter Probenfluss erzwungen, würden sich Änderungen in der Probenviskosität entsprechend der Hagen-Poiseuille-Gleichung in einer Änderung der Probenansaugrate (und damit in einer Änderung der Aerosolmenge) niederschlagen.

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l}$$

\dot{V} Volumenstrom durch das Rohr [m³/s]
 r Innenradius [m]
 l Länge [m]

η dynamische Viskosität [Pa*s]
 Δp Druckdifferenz [Pa]

1.1.2 Der DIHEN-Zerstäuber

DIHEN ist eine Abkürzung für „Direct Injection High Efficiency Nebulizer“. Es handelt sich hierbei um eine Spezialform des pneumatischen Meinhard-Zerstäubers. Dieser Zerstäuber eignet sich zum Direkteintrag geringster Probenmengen in das Plasma.

Er arbeitet ohne Umwege über eine Sprühkammer direkt in der Torch anstelle des Injektors und bläst das erzeugte Aerosol somit direkt in das Plasma. Somit vermeidet dieser Zerstäuber eine Vielzahl von Fehlerquellen und Problemen konventioneller Systeme mit Sprühkammern.

Der DIHEN-Zerstäuber besteht wie der Meinhard-Zerstäuber aus einem koaxialen Glas- oder Quarzrohr. Das Innenrohr ist auch hier eine Kapillare. Der Probenfluss durch die Kapillare beträgt typischerweise zwischen 5 und 40 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Im Außenrohr wird das Zerstäubergas transportiert, das wie beim Meinhard-Zerstäuber an der Spitze mit der Probe zusammengeführt wird. Die genaue Position der Zerstäuberspitze in der Torch ist kritisch. Sie darf nicht zu nah am Plasma sein, da es sonst zum Verstopfen durch verdampfende Probenlösung oder Abschmelzen der Kapillare kommen kann. Experimente haben gezeigt, dass es vorteilhaft ist, die Kapillare 0,1mm über das Außenrohr des Zerstäubers hinausstehen zu lassen [3]. Der Zerstäuber endet wie in Abbildung 2 ersichtlich ist, 2 bis 5mm vor dem Ende des Torch-Innenrohres. Üblicherweise werden diese Zerstäuber mit hoher Plasmaleistung (1300–1600W) betrieben, um die erhöhte Last durch die fast 100%ige Aerosolausbeute auszugleichen. Im Gegensatz zu ihren Vorläufern (High Efficiency Nebulizer; HEN) arbeiten die heutigen Zerstäuber dieses Typs ohne Hochdruckpumpen für das Zerstäubergas.

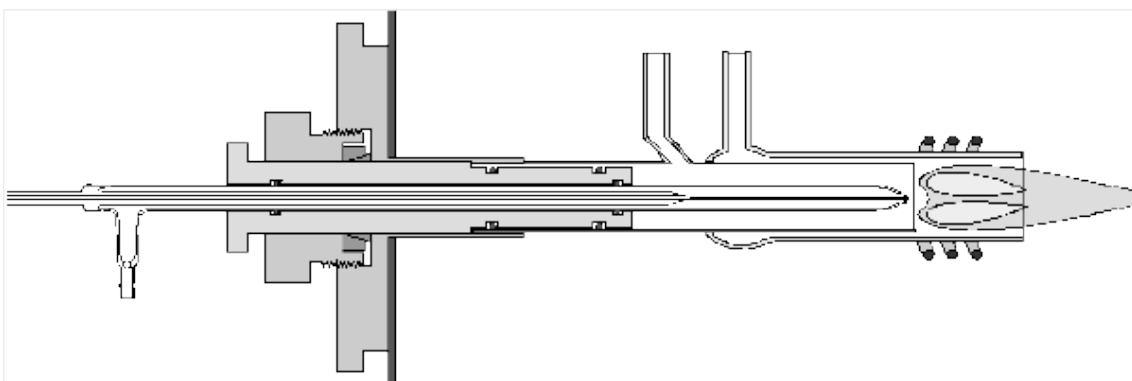


Abbildung 2: Querschnitt durch eine ICP-Torch mit DIHEN-Zerstäuber

Die Vorteile dieses Zerstäubers liegen zum einen in der geringen notwendigen Probenmenge von 1-100µL/min, dem winzigen Totvolumen von 10-20µl und den geringen Zerstäubergasflüssen von etwa 0,15 l/min. Andererseits können mit dem entsprechenden Setup unter Verwendung dieses Zerstäuber-Typs hervorragende Nachweisgrenzen, eine hohe Empfindlichkeit und hohe Messpräzision erreicht werden. Sein volles Potential spielt dieser Zerstäuber bei giftigen, radioaktiven, sehr kostspieligen oder in sehr geringer Menge verfügbaren Proben in Kombination mit einem ICP-MS aus. Sofern es nötig ist kann dieser Zerstäuber auch höhere Probenflüsse, ähnlich den Flüssen in einem Standard-Meinhard-Zerstäuber verarbeiten.

Unter den Mikro-Sample-Zerstäubern sind die DIHEN und d-DIHEN-Zerstäuber am vielversprechendsten für weitere Optimierungen. Sie verbrauchen weniger Zerstäubergas und benötigen geringere Gasdrücke als vergleichbare Mikro-Sample-Zerstäuber [4]. Zudem liefern sie vergleichsweise homogene Aerosole mit kleinem Sautner-Durchmesser (~8µm) [3].

1.1.3 Ultraschallzerstäuber

Der Ultraschallzerstäuber nimmt eine gewisse Sonderstellung unter den Zerstäuber-Typen ein. Apparativ am aufwändigsten, hat er abgesehen vom DIHEN die höchste Zerstäuber-Effizienz zu bieten. Dieser Vorteil ist auch gleichzeitig sein Nachteil, da ein zu großer Aerosoleintrag ins Plasma die Plasmatemperatur absenkt, bzw. im schlimmsten Fall das Plasma destabilisiert.

Die Probe gelangt bei diesem Zerstäuber kontinuierlich auf ein chemisch inertes Plättchen, welches durch einen Ultraschallerzeuger in Schwingung versetzt wird. Die verwendeten Frequenzen können in einem relativ breiten Bereich von 100 bis ca. 3000 kHz variieren [5]. Die Frequenz hängt von Bauform und Größe des verwendeten Quarzplättchens ab, welches als Ultraschallquelle fungiert. Gespeist wird das piezoelektrische Element durch einen resonanten Wechselstrom. Der mittlere Tröpfchen-Durchmesser ist anders als bei den pneumatischen Zerstäubern nicht vom Gasstrom abhängig, sondern ist eine Funktion der Frequenz, sowie der Viskosität und der Oberflächenspannung.

Auch für den Ultraschallzerstäuber kann der Sautner-Durchmesser mit Hilfe empirischer Faktoren berechnet werden:

$$\bar{d} = 0.34 \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2}\right)} \quad [1]$$

\bar{d}	Mittlerer Tropfendurchmesser [cm]
σ	Oberflächenspannung [dyn·cm ⁻¹]
ρ	Dichte [g·cm ⁻³]
f	Ultraschall-Frequenz [Hz]

Um mit der hohen Aerosolausbeute das Plasma nicht unnötig zu belasten, passiert der Aerosolstrom nach der Zerstäubung eine Entwässerungsapparatur. Im Verlauf dieses Trockenprozesses durchströmt das Aerosol eine Heiz- und eine Kühlstrecke.

Während dieser Trocknung wird dem Aerosol Wasser entzogen. Das Aerosol darf jedoch auch nicht zu trocken werden, da das Wasser Anregungsstörungen im Plasma abpuffern kann und somit das Plasma stabilisiert. Der Ultraschallzerstäuber verbessert die Nachweisgrenzen gegenüber herkömmlichen pneumatischen Zerstäubern abhängig von betrachteten Analyt um den Faktor 5 bis 50, ist aber für hohe Matrixkonzentrationen ungeeignet und leidet an dem Manko, dass die Zerstäuber-Effizienz teilweise Speziesabhängig ist.

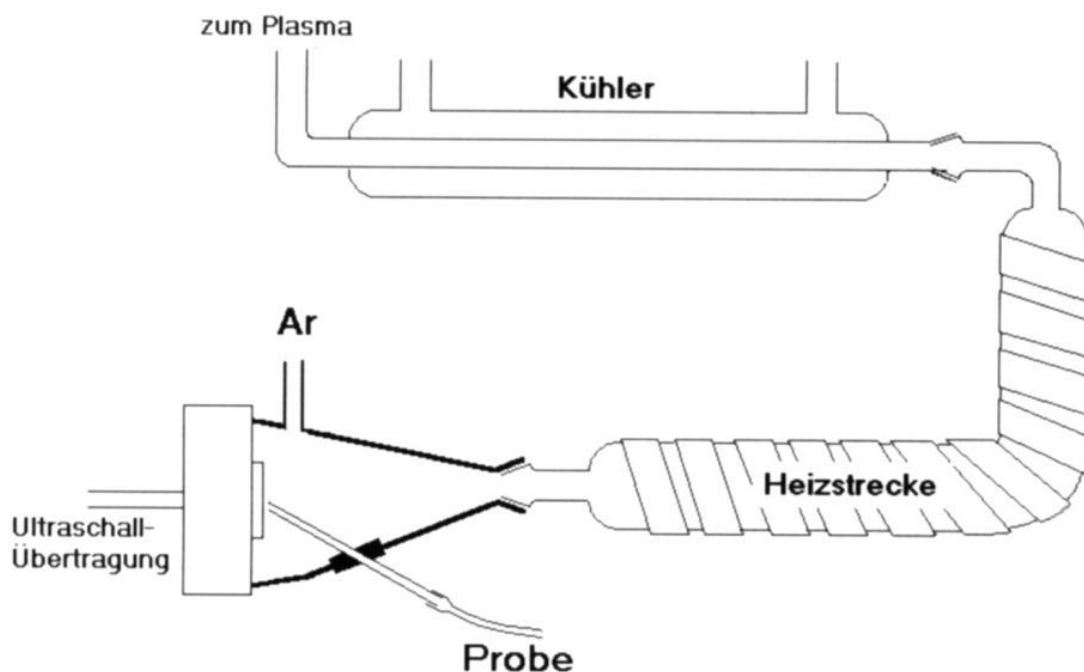


Abbildung 3: Schema eines Ultraschallzerstäubers

1.1.4 Der eNeb (Perkin Elmer)

Der eNeb-Zerstäuber von Perkin Elmer stellt in gewisser Weise eine partielle Neuentwicklung auf dem Zerstäubermarkt dar. Gefertigt aus dem korrosionsbeständigen und hochtemperaturfesten Hochleistungspolymer Kapton[®] (Poly-4,4'-oxydiphenylpyromellitimid) der Firma DuPont, besitzt er eine lasergebohrte Perforation, durch welche die Probe zerstäubt wird

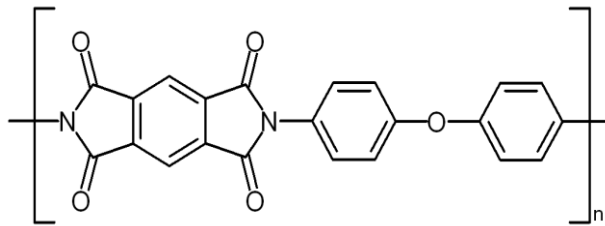


Abbildung 4: Struktur von Kapton

Im Betrieb wird die Kaptonmembran in Schwingung (Ultraschall) versetzt und die Probe wie durch ein Sieb zerstäubt. Durch diese mechanische Zerstäubung kann laut Perkin Elmer eine sehr definierte Tröpfchengröße von ca. 6µm bei sehr hoher Matrixtoleranz erreicht werden. Mit „ausgezeichneter Stabilität bei niedrigsten Nachweisgrenzen – 2 bis 4-fach besser als mit konzentrischen Zerstäubern“ wird geworben.

Warum PE diesen Zerstäuber jedoch als „elektronischen Zerstäuber“ anführt entzieht sich dem Verständnis des Autors. Im Frühjahr 2012 wurde dieser Zerstäuber von Perkin Elmer kommentarlos vom Markt genommen.



Abbildung 5: eNeb von Perkin Elmer

1.1.5 Solid Sampling

In den vergangenen Jahren bestand ein zunehmendes Interesse an Möglichkeiten Feststoffe direkt analytisch auf Spurenelemente untersuchen zu können. Die Vorteile liegen auf der Hand: So entfallen Kontamination bzw. Fehler bei der Verdünnung der Probenlösung oder durch den Aufschluss. Außerdem können Chemikalien, Betriebs- und Verbrauchsmittel eingespart werden und zudem sind bessere Nachweisgrenzen erreichbar. Eine bereits vielfach untersuchte Möglichkeit Feststoffe direkt zu analysieren bietet die Laserablation.

Das Solid Sampling birgt jedoch einige Probleme. Um feste Proben aus Metalloxiden, Karbonaten oder Legierungen verdampfen zu können sind extreme Temperaturen zwischen 1000 und etwa 3400°C notwendig. Bewerkstelligen kann man diese extremen Temperaturen mit einem Graphitrohr, einem Lichtbogen oder einem Wolframschiffchen. Bei diesen Techniken sind im Besonderen der Verschleiß und die Ladekapazität der Schiffchen bzw. Graphitrohre in gewisser Weise limitierend. Auch physikalische und chemische Störungen, wie zum Beispiel die Bildung von hochschmelzenden Legierungen wie Karbiden oder Oxiden, sind nicht unproblematisch. Auch die analysierbare Probenmenge ist mit einigen 100mg relativ gering und damit nicht unproblematisch. So muss bewerkstelligt sein, dass die Probe sehr homogen und vor allem repräsentativ für die in der Regel wesentlich größere Gesamtprobe ist.

Bis vor kurzem gab es kommerzielle Solid-Sampling-Geräte nur als Maßanfertigung in Kleinserie von spezialisierten Kleinunternehmen. Seit Ende 2011 bietet auch der deutsche Analysengerätehersteller Analytik Jena eine Grafitrohr-AAS mit der Möglichkeit zum Solid Sampling in seinem Produktportfolio an. Analytik Jena vertreibt seine Solid-Sampling-Apparatur unter der Bezeichnung SSA 600 [6].

Für eine detaillierte Beschreibung der Probleme, den Stand der momentanen Entwicklungen und Möglichkeiten verweise ich auf die Masterarbeit meines Kollegen Paul Tirk [7]. In seiner Arbeit stellt er neben den theoretischen Grundlagen zum Thema auch ein neuartiges Konzept zur direkten Analyse fester Proben mit Hilfe eines elektrisch beheizten Wolframschiffchens vor.

1.1.6 Laserablation

Die Laserablation stellt eine sehr elegante Möglichkeit dar, Feststoffe direkt in das Plasma eines ICP-OES oder ICP-MS-Gerätes einzubringen. Die Vorteile liegen auf der Hand: keine Kontamination durch den Aufschluss und allfällige Verdünnungsschritte. Die Probenoberfläche wird bei der Laserablation mit gepulster Laserstrahlung hoher Energiedichte beschossen, um die Probe an der Einschlagstelle schlagartig (innerhalb einiger Nano- bis Femto-Sekunden) extrem zu erhitzen. Dabei wird die Probe an der Einschlagstelle schlagartig verdampft und teilweise ionisiert. Es entsteht ein Probenplasma, welches mit Hilfe von Argon oder Helium in das Analysengerät gespült werden kann.

Erklärtes Ziel bei der Laserablation (LA) ist es, möglichst gleichmäßig größenverteilte Partikel mit stöchiometrischer, für die Probe repräsentativer Zusammensetzung zu erzeugen. Leider ist dieses Ziel für verschiedene Matrices nicht ohne weiteres erreichbar. Faktoren wie Pulsdauer, verwendete Wellenlänge und Fokussierung des Lasers, sowie Schmelzpunkte, spezifische Wärmeleitung und Transparenz der beschossenen Probenmatrix haben großen Einfluss auf die Eigenschaften des erzeugten Aerosols. Zudem hat auch noch die Atmosphäre über der Probe Einfluss auf das Ablations-Ergebnis und die Güte des erzeugten Aerosols [8],[9].

Im Hinblick auf aktuelle Forschungsergebnisse erscheint es so, dass es mindestens zwei verschiedene Mechanismen der Aerosolbildung bei der Laserablation gibt: Plasmaexplosion und thermische Verdampfung. Durch die Vielfalt an Einflussfaktoren auf das Ablationsergebnis unterteilt man die Proben für die LA heute in zwei Gruppen: Nichtleiter (Gläser, Mineralien, etc.) und Leiter (Metalle).

Aufgrund der Tatsache, dass Wärmeleitung und Stofftransport Zeit benötigen, ist die Eindringtiefe mit einigen μm bei der Laserablation in der Regel gering. Um eine gute Absorption des Laserlichts in der Probe gewährleisten zu können haben viele Forschergruppen Experimente mit UV-Lasern durchgeführt, um der geringen Transparenz von Gläsern und Metallen im UV-Bereich Rechnung zu tragen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die verwendete Laserwellenlänge bei metallischen Proben weit weniger kritisch ist, als die Pulsdauer. Die Größenverteilung des Aerosols wird zwar bei Verwendung von langwelligerem Laserlicht breiter, aber die Massendiskriminierung beim Ablatieren nimmt ab.

Bei Nichtleitern wie Gläsern und Keramiken hat die verwendete Wellenlänge des Lasers interessanterweise einen größeren Einfluss auf das erzeugte Aerosol als die Pulsdauer. Das Ablationsergebnis hängt also sehr stark von der Beschaffenheit der Matrix ab. Ihr müssen die Laserbetriebsparameter angepasst werden, um gute Ablationsergebnisse zu erzielen [10].

Vorteile bei der Laserablation sind einerseits die Möglichkeit der orts aufgelösten Spurenanalytik und andererseits der Umstand, dass selbst kleinste Probenmengen ohne aufwändigen Aufschluss analysiert werden können. Nachteile sind der vergleichsweise hohe apparative Aufwand und die örtlich sehr begrenzte Probenmenge aufgrund der sehr kleinen bestrahlten Fläche und geringen Eindringtiefe des Lasers, welche keine hohe Repräsentativität der Analyse garantieren können. Ein weiterer Nachteil ist die relativ breite Größenverteilung der Aerosolkomponenten und die Massendiskriminierung durch verschiedene Siedepunkte und Dampfdrücke der Elemente in der Probe.

1.1.7 Hydrid- und Kaltdampftechnik

Die Hydridtechnik ist eine Anreicherungstechnik mit breitem Anwendungsgebiet. Sie ist auf fast alle Halbmetalle und Nebengruppenelemente im Periodensystem anwendbar [11], hat jedoch ihren analytischen Haupteinsatz bei den Elementen Antimon, Arsen, Bismut, Blei, Selen und Tellur, da diese Elemente aufgrund ihres hohen ersten Ionisierungspotentials eine relativ geringe Empfindlichkeit in den ICP-Geräten aufweisen.

Als Reagenz wird NaBH_4 in einer Hydrid-Zelle in die saure Probenlösung eingebracht. Dadurch entsteht naszierender Wasserstoff, welcher bei Raumtemperatur mit den entsprechenden Analyten stabile Hydride bildet. Die Hydride werden anschließend mit einem Inertgas (bei ICP-OES Argon) ins Plasma gespült. Die Hydridtechnik dient zur Anreicherung der Analyten im Aerosol und zur Separation der Analyten von der Probenmatrix. Sie gewährleistet so eine erhöhte Transporteffizienz ins ICP, einen niedrigeren Plasmauntergrund und damit niedrigere Nachweisgrenzen.

Die Kaltdampftechnik ist ebenfalls eine Anreicherungstechnik, um die Nachweisgrenzen zu verbessern. Sie ist ausschließlich für Quecksilber anwendbar. Dabei werden ionisch vorliegende Quecksilbersalze in der Probenlösung mittels NaBH_4 oder SnCl_2 zu metallischem Quecksilber reduziert. Das Quecksilber wird ebenfalls mit Inertgas (meistens Argon oder Stickstoff) ins Analysengerät gespült. Um die Anreicherung noch zu steigern kann ein Amalgamierungsschritt folgen. Dabei wird das Quecksilber auf einem Goldnetz amalgamiert, welches nach einer definierten Anreicherungszeit stark erhitzt wird. Durch die hohe Temperatur entweicht das gesamte Quecksilber schlagartig und kann ins Analysengerät gespült werden. Die Erreichbaren Nachweisgrenzen [12] sind mit dieser Technik exzellent ($<5\text{ppt}^2$).

1.1.8 GC-Kopplung

Eine weitere Möglichkeit der Probeneinbringung in ein ICP-OES ist die Direktkopplung mit einem Gas-Chromatographen (GC). Dabei wird der Trägergasstrom am Ende der GC-Säule direkt mit dem Injektor des ICP gekoppelt. Der Fluss des Trägergases (Wasserstoff, Helium oder Stickstoff) ist sehr klein und belastet das Plasma nur gering. Auch die geringen Mengen organischer Verbindungen stellen kein Problem für das Plasma dar, wie es zum Beispiel das direkte Zerstäuben von organischen Lösungsmitteln im klassischen Setup mit einem pneumatischen Zerstäuber der Fall wäre. So ist es möglich Multielementanalytik mit den Vorteilen der organischen Analytik zu verbinden.

Eine Problemstelle bei der direkt-GC-Kopplung an ein ICP ist die Transfer-Line zwischen GC-Säule und Injektor. Sie muss gleichmäßig beheizt werden, da es sonst zum Auskondensieren der heißen Analyten kommen kann. Zudem sollte sie möglichst kurz sein, um Adsorptionseffekte und Peak-Verbreiterung gering zu halten.

² Nachweisgrenzen für eine Kaltdampf-Apparatur mit Amalgamierungs-Schritt, Detektion mittels AAS

1.2 Die Sprühkammer

Aufgabe der Sprühkammer ist die Einengung der Tröpfchen-Größenverteilung der Aerosol-Tropfen nach dem Zerstäuben. Das Aerosol hat in der Regel eine sehr breite Verteilung der Tropfengrößen wenn es vom Zerstäuber kommt. In der Sprühkammer werden alle Tröpfchen deren Durchmesser größer als der kritische Durchmesser der verwendeten Sprühkammer ist, durch Kollision mit der Sprühkammerwand abgetrennt. Am Ausgang der Sprühkammer erhält man ein in seiner Tröpfchen-Größenverteilung definiertes Aerosol, welches das Plasma gleichmäßiger belastet.

Eine weitere wichtige Aufgabe der Sprühkammer ist das Ausgleichen von Oszillationen im Aerosolstrom bedingt durch den Zerstäubungs-Prozess. Druckschwankungen kommen vor allem von der peristaltischen Pumpe und vom pneumatischen Zerstäuber. Die Fähigkeit Druckschwankungen abzufedern hängt direkt mit dem Volumen der Sprühkammer zusammen – je größer, desto mehr „Pufferkapazität“ hat die Sprühkammer.

Wichtig für die einwandfreie Funktion einer Sprühkammer ist ihre Oberflächenbeschaffenheit. Die Oberfläche darf nicht zu glatt sein, um ein gutes und schnelles Auswaschverhalten und eine reproduzierbare und definierte Tröpfchen-Größenverteilung gewährleisten zu können. Im Lauf der Jahre haben sich zwei Typen von Sprühkammern mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen etabliert: Die Scott- und die Zyklon-Sprühkammer.

Die Scott-Sprühkammer besteht aus zwei koaxial angeordneten Rohren, wobei das äußere Rohr einen sphärischen Abschluss hat. Der Zerstäuber sprüht in das innere Rohr und zwingt den Aerosolstrom so durch das Innenrohr bis zum unteren Ende der Sprühkammer, wo der Strom um 180° gedreht in das Außenrohr strömt. Am Ende des äußeren Rohrs gelangt das Aerosol in die Torch.

Die Scott-Sprühkammer besitzt ein relativ großes Innenvolumen und hat in Folge dessen eine große Oberfläche. Bedingt durch ihre Größe benötigt sie lange Spülzeiten. Sie ist die Standard-Sprühkammer in der ICP-OES. Bedingt durch ihr großes Volumen ist sie in der Lage Schwankungen im Aerosolstrom besonders gut auszugleichen.

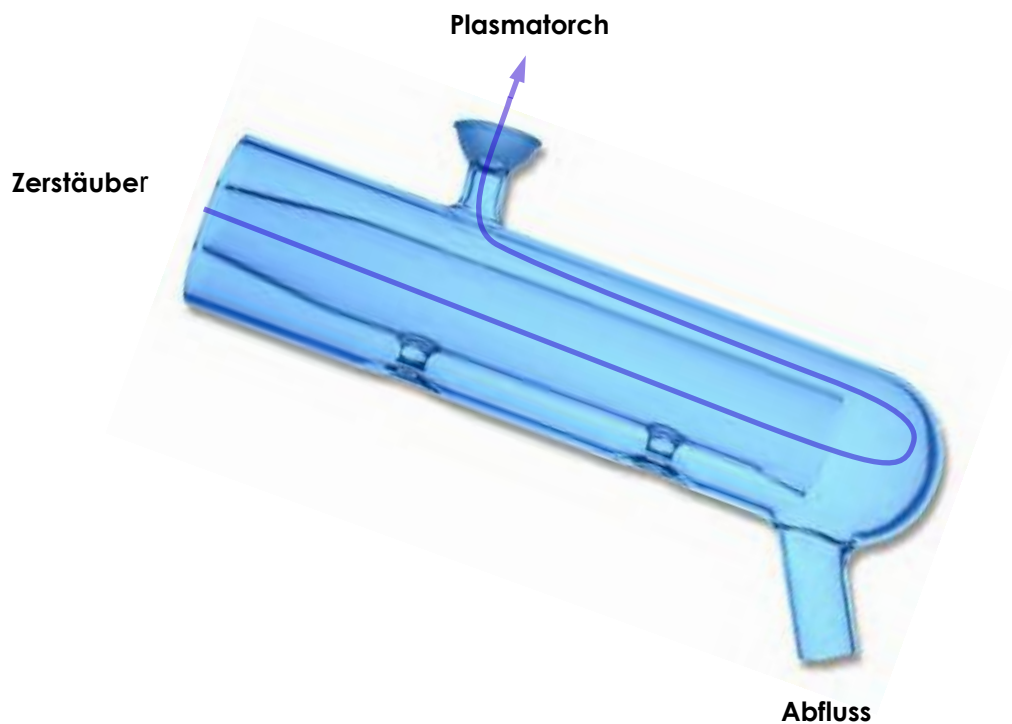


Abbildung 6: Weg des Aerosols durch eine Scott-Sprühkammer

Die Zyklon-Sprühkammer hat die Form eines abgeplatteten Rotationsellipsoids und weist oft ein vertikales (unterbrochenes) Zentralrohr auf. Der Zerstäuber sitzt tangential zur Hauptachse. Das Aerosol tritt somit tangential in die Sprühkammer ein und bewegt sich auf einer Spiralbahn ins Zentrum, um dann durch den Zentralkanal nach oben in die Torch zu gelangen.

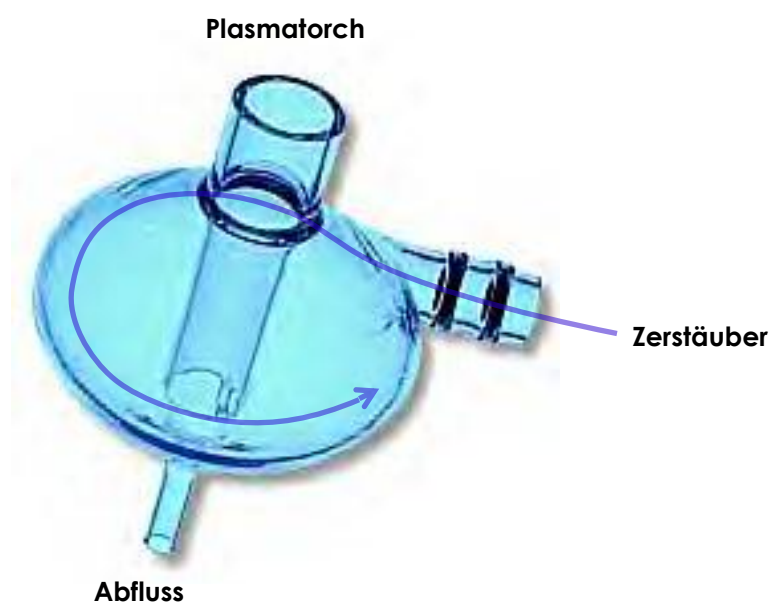


Abbildung 7: Weg des Aerosols durch eine Zyklon-Sprühkammer

Die Zyklon-Sprühkammer zeichnet sich durch eine im Vergleich zum Scott-Typ höhere Aerosolausbeute, kurze Spülzeiten und ein geringes Innenvolumen aus. Fluktuationen im Aerosolgas von Zerstäuber und Pumpe gleicht sie nicht so gut aus wie der Scott-Typ. Sie wird besonders gerne in der ICP-MS eingesetzt.

1.3 Die ICP-Kammer

Die ICP-Kammer beherbergt sowohl bei der ICP-OES, als auch bei der ICP-MS die Torch mit Load-Coil und Gasleitungen, das Interface zum Spektrometer und in vielen Fällen die Sprühkammer. Sie besitzt eine Absaugvorrichtung und in den meisten Fällen ein getöntes und abgeschirmtes Fenster, durch welches das Plasma im Betrieb gefahrlos beobachtet werden kann.

1.3.1 Der Hochfrequenzgenerator (RF-Generator)

Der Radiofrequenzgenerator erzeugt die notwendige Hochfrequenz-Wechselspannung zum Betrieb des Plasmas. Diese Wechselspannung wird benötigt, um in der Load-Coil ein starkes elektromagnetisches Wechselfeld zu erzeugen, welches seinerseits das Plasma durch induktive Kopplung mit Energie versorgt. Die nominelle HF-Leistung beträgt bei handelsüblichen ICP's etwa 2500 Watt in der Load-Coil. Übliche Betriebsfrequenzen der RF-Generatoren sind 27,12 und 40,68 MHz, entsprechend den international frei zugelassenen Industriefrequenzbändern. Heute verwendet der Großteil der Hersteller von ICP-OES-Geräten das 27-MHz-Band (Agilent Technologies, Thermo und Spektro). Der Vorteil der niedrigeren Frequenz liegt aber nicht in einer gesteigerten analytischen Performance, sondern im vereinfachten Generatordesign und dem etwas breiter nutzbaren 27-MHz-Band. Die Firmen Perkin Elmer und Horiba (früher auch Varian) verbauen 40-MHz-Generatoren in ihren Geräten.

Der Vorteil der 40,68 MHz-Generatoren, zu welchen auch der für diese Arbeit verwendete gehört, liegt in einer etwas besseren Kopplung des elektromagnetischen Wechselfeldes in das Plasma. Dadurch wird das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (SN-Ratio) geringfügig verbessert [1]. Zudem wird der Analytkanal im Plasma durch den mit steigender Frequenz stärker auftretenden Skin-Effekt aufgeweitet, was sich in einer verringerten Flussgeschwindigkeit im Analytkanal, geringeren Argon-Flüssen und verbesserten Nachweisgrenzen bemerkbar macht [13]. Ein Nachteil der 40,68 MHz-Generatoren ist die geringe erlaubte Bandbreite von 40,660 bis 40,700 MHz im Gegensatz zu 26,957 bis 27,283 MHz bei den 27,12 MHz-Generatoren. In der Praxis können diese Beschränkungen allerdings nicht immer eingehalten werden, wie aus dem praktischen Teil ersichtlich ist.

Bei modernen ICP-Geräten gibt es hinsichtlich der Performance zwischen den beiden Betriebsfrequenzen keine nennenswerten Unterschiede mehr.

Beim Bau eines RF-Generators haben sich aus technischen Überlegungen zwei verschiedenen Schaltungsdesigns etabliert: freilaufende und frequenzstabilisierte Generatoren. Zusätzlich kann noch zwischen Generatoren der klassischen Bauweise mit Hochleistungsröhren und den heute populäreren Halbleitergenerator-Designs unterschieden werden.

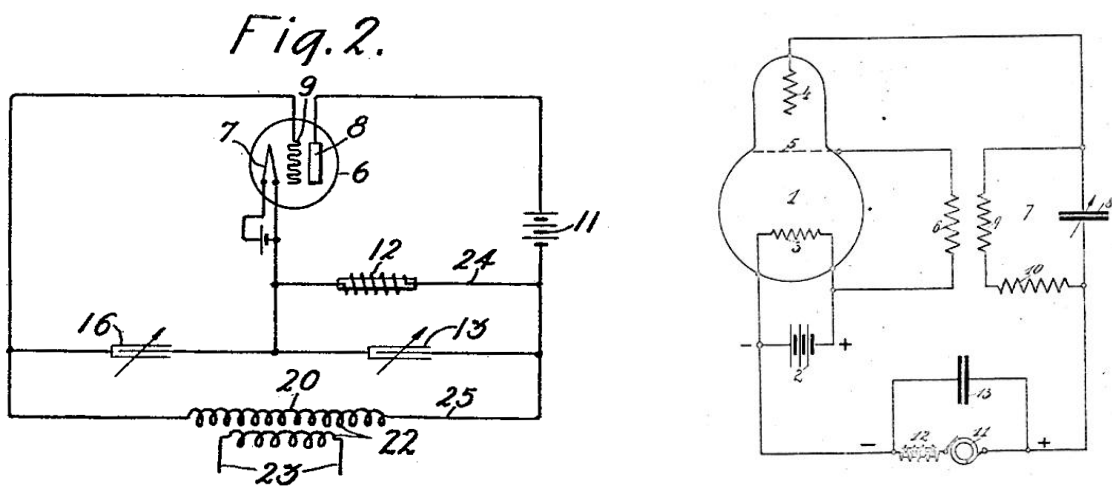
Schaltungstechnisch besteht zwischen Halbleiter- und Röhrendesigns ein gravierender Unterschied. So sind Halbleiterschaltungen aufgrund der geringen Gain-Bandwidth-Produkte der verwendeten Halbleiter bei hohen Frequenzen in ihrer Verstärkung limitiert und müssen deshalb oft mehrstufig aufgebaut werden. Auch lässt sich die benötigte Leistung nicht ohne weiteres mit einem Halbleiter allein bereitstellen. Aus diesem Grund mussten bei älteren Halbleiterdesigns mehrere Endstufen parallel betrieben und synchronisiert werden. Das wiederum steigert den Schaltungsaufwand und die Komplexität des Generator-Designs. So verwundert es nicht, dass sie sich erst in den letzten ca. 15 Jahren bedingt durch immer leistungsfähigere Hochleistungshalbleiter und immer billigere Fertigung gegen die Röhrenschaltungen behaupten konnten. Ein weiteres Problem für Halbleiterschaltungen sind die in älteren Geräten verwendeten hohen Spannungen von bis zu 6000 Volt. Standardhalbleiter arbeiten heute bis zu Betriebsspannungen von einigen 100 Volt – nicht aber bis über 7000 Volt.

Röhren sind in diesem Anwendungsgebiet klar im Vorteil. Durch ihre hohen Betriebsspannungen von vielen tausend Volt und ihre hohe Schaltgeschwindigkeit erlauben sie den Bau von Hochleistungs-Hochfrequenzequipment mit einfachsten Mitteln. Aus diesem Grund werden Sendeverstärker für Funk, Fernsehen und Radar nach wie vor mit Hochleistungsröhren gebaut.

In den 80er- und 90er-Jahren wurden in ICP-OES-Geräten fast ausschließlich frequenzstabilisierte Generator-Designs verwendet. Hauptgrund war vermutlich die penible Einhaltung der Industriefrequenzbänder. Heute nimmt man es aufgrund nahezu perfekter Abschirmung der Maschinen nicht mehr ganz so genau mit diesen Beschränkungen. Aktuell werden fast ausschließlich freilaufende Generatoren verwendet. Sie bieten den Vorteil, dass sie Änderungen in der Plasma-Impedanz durch verändern der Resonanzfrequenz automatisch und verzögerungsfrei ausgleichen können. Somit ist eine gute Einkopplung der elektrischen Energie ins Plasma in jedem

Betriebszustand gewährleistet. Gängige Schaltungen sind nach wie vor Oszillatordesigns nach Colpitts, Meißner oder Huth-Kühn.

Bei allen drei Schaltungen handelt es sich um Sinus-Oszillatoren mit hohem Wirkungsgrad³. Alle drei Schaltungen arbeiten zudem mit Leistungstriodenröhren. Die Meißner-Schaltung und der Colpitts-Oszillator verfügen über eine Rückkopplung mit den dazugehörigen Problemen wie harmonische Oberwellen (=Verzerrungen) und Phasenproblemen bei Änderung der Lastimpedanz. Dessen ungeachtet zeichnen sich beide Schaltungen durch eine große Zuverlässigkeit im Betrieb und eine hohe Toleranz bei der Dimensionierung aus.



Originalzeichnung Colpitts-Oszillator [14]

Originalzeichnung Meißner-Schaltung [15]

Abbildung 8: Oszillatordesigns nach Colpitts und Meißner

Frequenzbestimmende Bauteile sind die Trimmkondensatoren 13 und 16 beim Colpitts-Typ, bzw. 7 bei der Meißner-Schaltung und die Spulen 20 (Colpitts), bzw. 9 und 10 (Meißner). Die Resonanzfrequenz der Generatoren ergibt sich aus der Thomschen Resonanzformel für den Colpitts-Typ zu:

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_1 \left(\frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \right)}}$$

³ Sogenannte Klasse E-Verstärker

Für die Meißner-Schaltung ergibt sich die Resonanzfrequenz zu:

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi\sqrt{C_1(L_1 + L_2)}}$$

Das Schaltungsdesign nach Huth-Kühn ist in gewisser Weise besonders: es kommt ohne Rückkopplung zwischen Anoden- und Gitterkreis aus. Folglich erzeugt dieser Oszillator eine perfekte Sinuswelle ohne harmonische Verzerrungen durch das Schaltungsdesign. Auch Phasenprobleme treten bei dieser Schaltung nicht auf, weshalb diese Art Oszillator für fast jede beliebige Frequenz verwendet werden kann (entsprechende Bauteile vorausgesetzt).

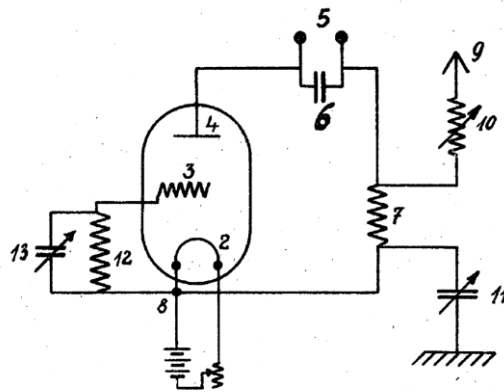


Abbildung 9: Oszillatordesign nach Huth-Kühn

Frequenzbestimmende Bauteile sind hier der Trimmkondensator 13 und die Spule 12. An den Anschlüssen 5 wird die Betriebsspannung angelegt und an der Spule 7 kann das Signal galvanisch oder induktiv gekoppelt abgenommen werden. Die Resonanzfrequenz ergibt sich zu:

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$$

Für die ICP-OES bringen die freilaufenden Generatoren einen nicht zu unterschätzenden Vorteil mit: Sie reagieren auf Änderungen in der Lastimpedanz, wie beispielsweise durch Einbringen einer Probe ins Plasma, mit einer leichten Änderung der Oszillatorfrequenz und schaffen dadurch wieder Resonanzbedingungen. Im resonanten Fall koppelt das HF-Feld optimal in das Plasma ein.

Der Generator der Optima 3000 XL, der für die vorliegende Arbeit genutzt wurde, gehört auch zu den freilaufenden Generatoren.



Abbildung 10: Der RF-Oszillator der Optima 3000 XL

Es handelt sich um ein abgewandeltes Colpitts-Design mit einer Bandbegrenzung, um zu verhindern, dass der Generator zu weit aus dem erlaubten Industrie-Frequenzband hinausarbeitet. Die verwendete HF-Röhre des Typs 3CX1500D3 ist in der Lage bei einer Maximalspannung von bis zu 7000V einen Maximalstrom von etwa 800mA zu schalten. Im normalen Schaltungsbetrieb kann sie bei einer Versorgungsspannung von ca. 6000V nach Abzug aller Systemverluste problemlos eine RF-Leistung von etwa 2800W abgeben.



Abbildung 11: Die Hochleistungstriode der Optima 3000 XL

Die Generatorschaltung wurde zum besseren Verständnis der Maschine rekonstruiert, da es leider keinerlei erhältliche Unterlagen zum Generatordesign der verwendeten Maschine gibt. Sofern sie erkennbar waren, sind die Werte der Bauteile angegeben. „7W“ bedeutet in der Skizze „7 Windungen Kupferdraht“. Eine Einsicht in das Hochspannungsnetzteil war leider nicht möglich.

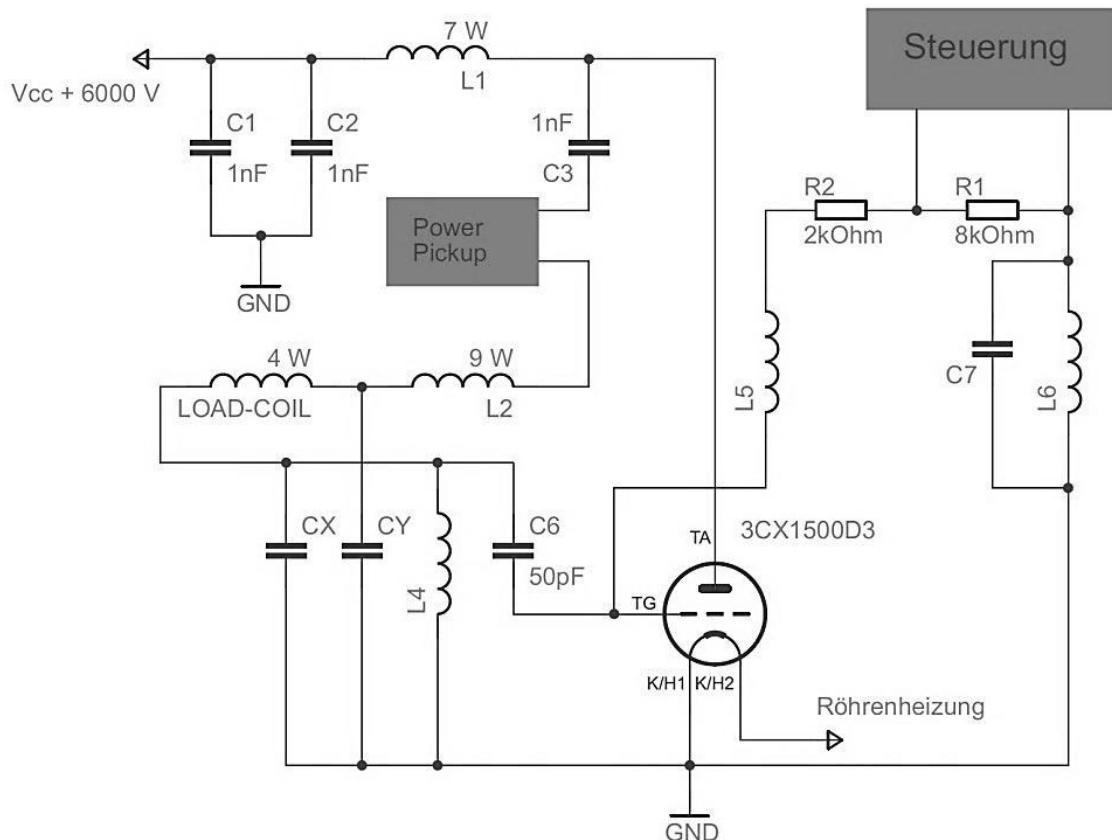


Abbildung 12: Schaltplan des verwendeten RF-Oszillators

Im Gegensatz zu den freilaufenden Generatoren ist die Load-Coil bei den frequenzstabilisierten Generatoren nicht Bestandteil des frequenzbestimmenden Schwingkreises. Die Frequenz wird von einem Quarzoszillator vorgegeben und über mehrere Stufen verstärkt. Deshalb ändert sich die Betriebsfrequenz des Generators nicht, wenn sich die Eigenschaften des Plasmas ändern. Die Leistungsstufe kann sowohl als Röhrenstufe, als auch aus Halbleitern aufgebaut sein.

Der Vorteil von Halbleiterverstärkerstufen ist ihr hoher Wirkungsgrad und die hohe Stromverstärkung im Gegensatz zu Röhrendesigns. Mit Halbleitern ist es zudem möglich bei geringeren Spannungen zu arbeiten, was einerseits die Betriebssicherheit erhöht und andererseits das Netzteil stark vereinfacht und die Kosten senkt.

Ein weiterer Vorteil der Halbleiterschaltungen ist, dass sie keinen Betriebsverschleiß wie alle Elektronenröhren aufweisen. Sie müssen also nicht nach einer gewissen Betriebszeit ausgetauscht werden. Nach momentanem Stand der Technik ist es mittlerweile möglich mit nur einem einzigen Hochleistungs-Halbleiter die notwendige Leistung von ca. 2800W RF-Leistung mit der gewünschten Frequenz zu generieren [16]. Entsprechende Patente wurden bereits erteilt.

1.3.2 Die Induktionsspule (Load-Coil)

Die Induktionsspule umgibt die Torch und stellt mit dem Plasma die Last für den RF-Generator dar. Sie erzeugt in ihrem Zentrum ein starkes elektromagnetisches Wechselfeld, welches das Plasma durch induktive Kopplung mit Energie versorgt. Die Spule besteht aus 3 bis 5 Wicklungen eines 1/8" Kupferrohres und wird aufgrund der hohen thermischen Belastung, der sie im Betrieb ausgesetzt ist, in vielen Fällen mit Wasser gekühlt. Die höhere Wicklungszahl ist bei den 27-MHz-Generatoren notwendig um die gleichen Feldstärken erreichen zu können.



Abbildung 13: Load-Coil für einen 40 MHz-Generator

Durchmesser und Wicklungsabstand der Spule müssen bei freilaufenden Generatoren penibel eingehalten werden, da bereits eine kleine Veränderung in der Induktivität den Resonanzkreis stark beeinflussen kann. Aus diesem Grund muss ein freilaufender Generator auf die verwendete Load-Coil eingestellt werden.

Bei frequenzstabilisierten Halbleitergeneratoren ist das nicht mehr nötig, da das Impedanz-Matching-Netzwerk diese Aufgabe übernimmt.

Für eine Sonderform der Load-Coil wurde dem Hersteller Perkin Elmer im Jahr 2009 ein Patent erteilt [17]. Es handelt sich um eine Spule aus zwei planen Einzelwicklungen, welche aus Aluminiumscheiben gestanzt sind. Sie sind in etwa 20mm Abstand zueinander im gleichen Bereich wie eine normale Load-Coil angeordnet. Diese Konfiguration soll die elektrische Feldstärke gleichmäßig zwischen den Teilspulen verteilen und so das Plasma homogenisieren. Perkin Elmer behauptet durch diese Technologie den Argon-Verbrauch für das Plasma bei gleichbleibender Performance auf 8 Liter pro Minute halbieren zu können. Es gibt jedoch auch die Möglichkeit den Argon-Verbrauch durch verwenden einer Mini-Torch (mit einer normalen Load-Coil) zu halbieren, wie es beispielsweise die Firma Shimadzu in ihrer ICPE-9000 macht.

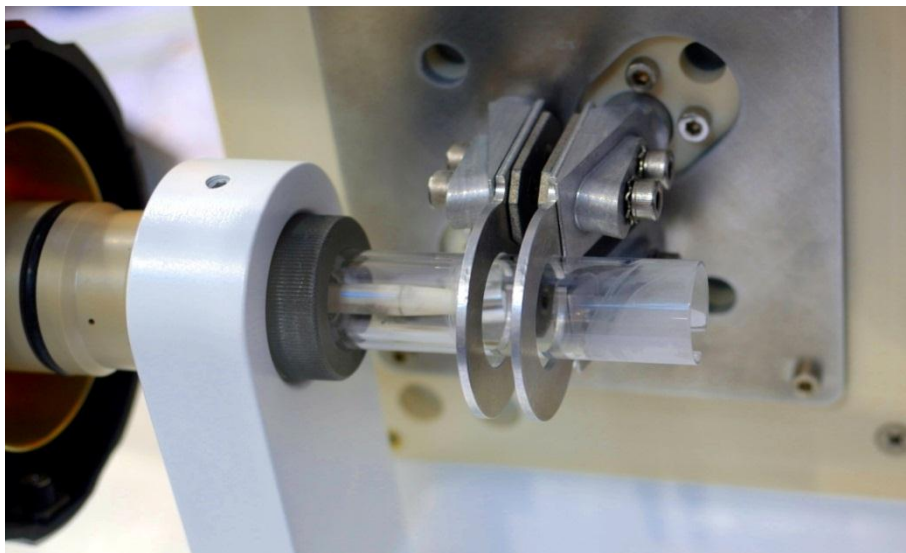


Abbildung 14: Flat Plate Load-Coil von Perkin Elmer

Induktion

Die elektromagnetische Induktion beschreibt den Zusammenhang von elektrischer und magnetischer Energie und die Überführung der einen in die andere Form. Unter elektromagnetischer Induktion versteht man also das Überführen einer magnetischen Flussänderung in einen sich proportional ändernden Stromfluss. Natürlich ändert sich auch die Spannung proportional, da Spannung und Strom über das Ohm'sche Gesetz miteinander verknüpft sind.

Eine Induktionsspannung entsteht also durch magnetische Flussänderung in einem elektrischen Leiter. Sie kennzeichnet sich durch geschlossene elektrische Feldlinien im Gegensatz zu einem Potentialfeld, wie es beispielsweise bei einer Batterie auftritt. Die zwei gängigsten Formulierungen für dieses Phänomen sind die differentielle und die Integralform des Induktionsgesetzes:

differentielle Form

$$\operatorname{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$$

Integralform I

$$\oint_{A(t)} \vec{E} d\vec{s} = -\int_{A(t)} \frac{\partial\vec{B}}{\partial t} d\vec{A}$$

- \vec{E} elektrische Feldstärke
- \vec{B} magnetische Flussdichte
- $d\vec{A}$ gerichtetes Flächenelement
- ∂A Konturlinie der Integrationsfläche

Das Induktionsgesetz besagt, dass ein elektrisches Feld entsteht, sobald sich die magnetische Flussdichte eines Magnetfeldes ändert. Elektrische und magnetische Feldstärke sind somit untrennbar miteinander verknüpft. Änderung im magnetischen Fluss induzieren deshalb Ströme in einem elektrischen Leiter. In einer Spule können sich magnetische Felder konstruktiv überlagern, und damit verstärkt werden. Die räumliche Ausrichtung der Felder gehorcht der „3-Finger-Regel“, bei welcher Stromfluss, Magnetfeld und Lorentzkraft (Richtung der Wirkung) jeweils normal zueinander stehen.

Die Load-Coil ist also nichts anderes, als ein Hochfrequenztransformator mit dem Plasmatorus als Sekundärwicklung. Dieser „Transformator“ hat bei der verwendeten ICP-OES ein Übertagungsverhältnis von 4: 1, das heißt, 6000Volt in der Load-Coil entsprechen ca. 1500V im Plasma. Dafür muss aufgrund der Energieerhaltung der vierfache Strom im Plasma fließen. Dieser Effekt ist erwünscht, da Stromfluss nichts anderes ist als Elektronenbewegung. Diese Elektronenbewegung heizt durch Kollisionen der Ringstrom-Elektronen mit den Atomen des Plasmagases den Plasmatorus auf bis zu 10.000K auf

Praktische Anwendung findet das Induktionsgesetz – neben der Plasmaheizung für die ICP-Techniken - in einer unüberschaubaren Vielzahl elektrischer Maschinen wie Transformatoren, Elektromotoren, Generatoren, Messgeräten, Funk, etc...

1.3.3 Das Plasma

Der Plasmazustand nimmt in der Naturwissenschaft eine gewisse Sonderstellung ein. So stellt er einen eigenen Aggregatzustand der Materie neben fest, flüssig und gasförmig dar. Ein Plasma ist ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas mit einer nicht genau definierbaren Menge an freien Ladungsträgern. Plasmen charakterisieren sich durch ihre Zusammensetzung, ihre elektrische Leitfähigkeit aufgrund der freien Ladungsträger (Elektronen, Ionen und geladene Moleküle), ihre Dichte und ihre Temperatur. Sie sind normalerweise als Gesamtes betrachtet nach außen hin elektrisch neutral, bzw. ihre Nettoladungsdichte ist sehr gering im Vergleich zur Elektronendichte des Plasmas. Ein weiteres Merkmal von Plasmen ist ihr typisches Leuchten durch Emission angeregter Atome.

Bei der technischen Anwendung ist ein weiteres wichtiges Merkmal, ob sich das Plasma im thermischen Gleichgewicht befindet oder nicht. Man unterscheidet Plasmen im thermischen Gleichgewicht (TE), Plasmen im lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE) und nicht thermische Plasmen. Im thermischen Gleichgewicht haben alle Komponenten des Plasmas die gleiche Temperatur ($T_{\text{Gas}}=T_{\text{Anregung}}=T_{\text{Elektronen}}=T_{\text{Ionen}}$). Es wird sogenannte Hohlraumstrahlung emittiert. Hohlraumstrahlung ist homogen, isotrop, unpolarisiert und vom Volumen des Hohlraums unabhängig. Sie hängt nur von der Temperatur und der Emissionsfrequenz ab.

Ein Plasma befindet sich im lokalen thermischen Gleichgewicht wenn alle Atome, Ionen und Moleküle die gleiche Temperatur wie ihre zugehörigen Elektronen besitzen. Es werden charakteristische Emissionslinien an Stelle der Hohlraumstrahlung emittiert, welche in einem geeigneten Spektrometer analysiert werden können.

Ein ICP-Plasma befindet sich nahe am lokalen thermischen Gleichgewicht. Jedoch gibt es in einem ICP-Plasma verschiedene Anregungstemperaturen für verschiedene Elemente. Somit ist können verschiedene Plasmatemperaturen, je nach betrachteter Komponente angegeben werden ($T_{\text{Gas}}<T_{\text{Anregung}}<T_{\text{Ionen}}<T_{\text{Elektronen}}$). Damit gehört das ICP-Plasma streng genommen zu den nichtthermischen Plasmen.

Bei nichtthermischen Plasmen haben die freien Elektronen eine viel höhere Temperatur als der Rest des Plasmas.

Beim Start eines ICP-Plasmas muss zuerst elektrische Energie in das Argon eingebracht werden. Da Argon als Edelgas elektrisch neutral und ein Isolator ist, muss es vorionisiert werden. Die Vorionisation wird mit einem Hochspannungsfunken erreicht, der sich vom Gaseilass bis ans Ende der Torch zieht. Er ionisiert einen Teil des Argons zu Ar^+ mit den dazugehörigen freien Elektronen. Erst in dieses „Protoplasma“ kann das elektromagnetische Wechselfeld der Load-Coil einkoppeln.

Es bildet sich bedingt durch Geometrie und Anordnung von Torch und Load-Coil ein toroidaler Plasmakern mit einer Temperatur von ca. 8000-10000K. Außerhalb des Plasmakerns nimmt die Temperatur schnell ab. Sie beträgt im Zentralkanal, in welchem das Proben-aerosol zur Emission angeregt wird, noch etwa 6000K. In Abbildung 15 sind typische Temperaturen für ein ICP-Plasma angegeben.

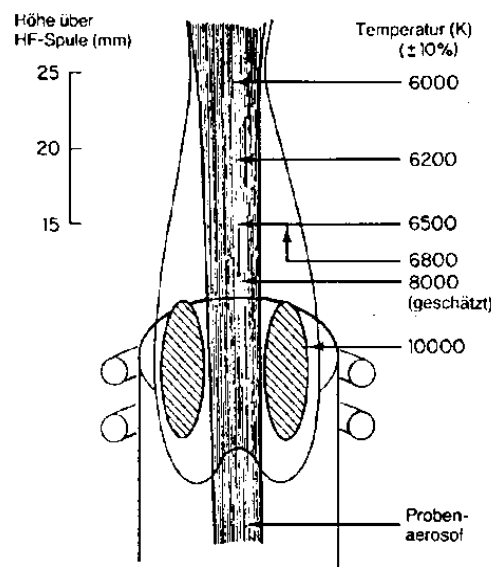


Abbildung 15: Temperaturprofil eines ICP-Plasmas [18]

Argon wird wegen seines vergleichsweise hohen ersten Ionisierungspotenzials von 15,759eV, seiner chemischen Inertheit und des vergleichsweise niedrigen Preises schon seit Beginn der ICP-Spektrometrie verwendet [19]. Argon weist als einatomiges Gas keine störenden Bandenspektren auf und ist in großer Menge weltweit verfügbar.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Plasmen ist ihr Ionisierungsgrad. Gasdruck und Ionisierungsgrad bestimmen die Ladungsträgerdichte, die wiederum Einfluss auf den spezifischen elektrischen Widerstand des Plasmas haben.

Der Ionisierungsgrad eines Plasmas im thermischen Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur wird durch die Saha-Gleichung beschrieben. Aus der Saha-Gleichung lässt sich ein Zusammenhang von Plasmatemperatur und Emissionsintensität ableiten. Zur Abschätzung der Plasmatemperatur bei ICP-Geräten wird daher oft das Intensitätsverhältnis einer Atom- und der dazugehörigen Ionenlinie gebildet. Die Saha-Gleichung lautet für reine Gase:

$$\frac{n_{i+1} \cdot n_e}{n_i} = \frac{2}{\Lambda^3} \cdot \frac{Z_{i+1}}{Z_i} e^{-\left[\frac{(\epsilon_{i+1} - \epsilon_i)}{k_B T}\right]} \quad \Lambda \equiv \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T}}$$

n_i	Teilchendichte der ionisierten Spezies
n_e	Elektronendichte
$(\epsilon_{i+1} - \epsilon_i)$	Ionisierungsenergie um ein weiteres e^- zu entfernen
Λ	De-Broglie-Wellenlänge
Z_i	Anteil Ionen pro Teilchen gesamt
T	Temperatur [K]
m_e	Masse eines Elektrons ($9,10938291 \cdot 10^{-31}$ kg)
k_B	Boltzmannkonstante ($1,3806488 \cdot 10^{-23}$ J/K)
h	Planck-Konstante ($6,62606957 \cdot 10^{-34}$ Js)

Durch die unterschiedlichen Anregungsenergien und Übergangswahrscheinlichkeiten kann so die Plasmatemperatur in guter Näherung berechnet werden.

1.3.4 Atomemission

Wird ein Probenaaerosol über den Injektor ins Plasma eingebracht, so wird das Aerosol in mehreren Stufen verdampft, atomisiert und durch Stoßionisation mit freien Elektronen ionisiert. Durch weitere Energieaufnahme werden die äußeren Elektronen angeregt und so auf energetisch höhere Zustände gehoben. Da der angeregte Zustand dieser Elektronen nicht stabil ist, kehren sie in den Grundzustand zurück. Dabei wird charakteristische Linienstrahlung definierter Wellenlänge, entsprechend der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand emittiert. Die Wellenlänge ergibt sich aus dem Planck-Gesetz zu

$$\lambda = \frac{c \cdot h}{\Delta E}$$

ΔE	Energiedifferenz ($E_{\text{angeregt}} - E_{\text{Grund}}$)
h	Planck-Konstante ($6,62606957 \cdot 10^{-34}$ Js)
c	Lichtgeschwindigkeit (299792458 m/s)
λ	Wellenlänge des emittierten Lichts (m)

Da im Unterschied zur Atomabsorption die Anregung nicht ausschließlich vom Grundzustand aus erfolgen muss, ergeben sich in der ICP-OES teilweise extrem linienreiche Spektren. Als ein Beispiel ist im folgend ein Linienspektrum einer Wasserstofflampe abgebildet:

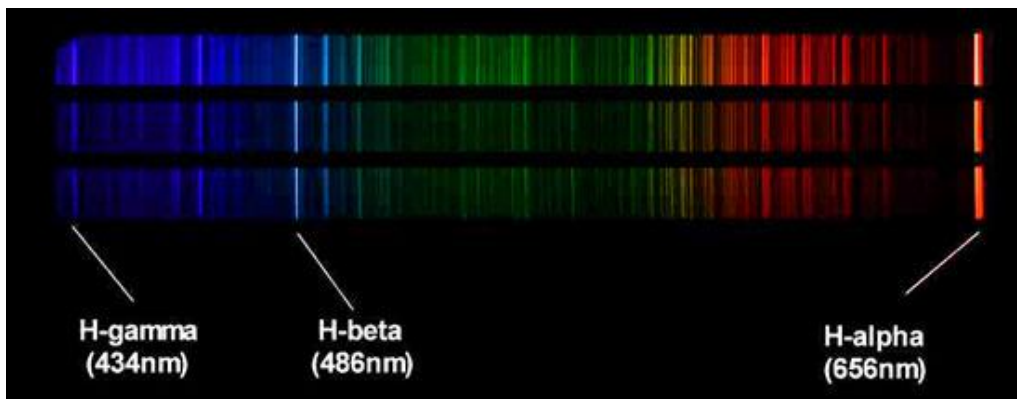


Abbildung 16: Linienspektrum einer Wasserstofflampe

Das Zustandekommen dieser sehr komplexen Linienspektren kann anhand des Jablonski-Termschema für Natrium anschaulich demonstriert werden. Obwohl Natrium nur ein Valenzelektron besitzt, gibt es eine Vielzahl von Anregungsmöglichkeiten.

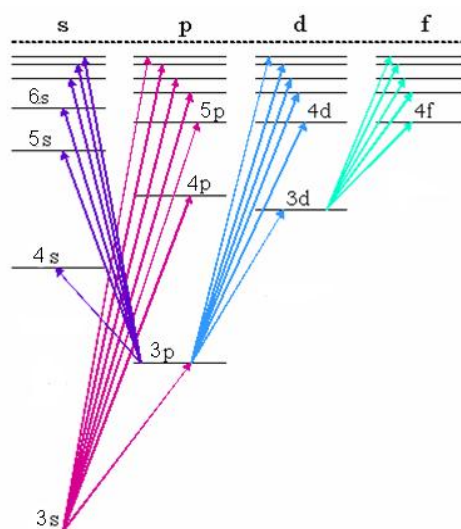


Abbildung 17: Spektrale Anregungsmöglichkeiten für Natrium

In der Emissionsspektroskopie werden die verschiedenen Emissionslinien mit römischen Ziffern gekennzeichnet. (I) bedeutet, dass der Grundzustand für die Anregung das Atom ist, (II) steht für einen Übergang, bei welchem das einfach geladene Ion den Grundzustand der Anregung darstellt. Ist der Grundzustand das doppelt geladene Ion so wird der Übergang mit (III) gekennzeichnet.

Die Intensität einer Emissionslinie ist von den jeweiligen Anregungsbedingungen abhängig und ergibt sich aus:

$$I = \Phi \left(\frac{h \cdot c \cdot g_m \cdot A \cdot N}{4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot z} \right) e^{\frac{-E_m}{kT}}$$

I	Strahlungsintensität	N	Anzahl der Atome und Ionen
Φ	Isotropie-Koeffizient	π	3,1415926535
h	Planck-Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)	λ	Emissionswellenlänge
c	Konzentration	z	Zustandssumme
g_m	Entartung des Grundzustandes	$-E_m$	Anregungsenergie
A	Einsteinkoeffizient	k	Boltzmannkonstante ($1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K)
		T	Anregungstemperatur

Es zeigt sich, dass bei konstanter Anregungstemperatur auch die Zustandssumme konstant bleiben muss. Dieser Zusammenhang macht ein quantitatives Analysenverfahren auf Basis der Emissionsspektrometrie überhaupt erst möglich. Da A, E_m und g_m für eine bestimmte Wellenlänge (λ) konstant sind, hängt die Emissionsintensität nur noch von der Anregungstemperatur und der Analytkonzentration ab. Kann also gewährleistet werden, dass die Anregungstemperatur konstant bleibt, so kommt es zu einem linearen Zusammenhang von Intensität und Konzentration. Bei extrem hohen Konzentrationen weicht die reale Messung allerdings von diesem Modell ab. Gründe sind Selbstabsorption, Änderung der Elektronendichte im Plasma und Strahlung aus dem Plasmauntergrund. Somit ist diese Betrachtungsweise nur innerhalb gewisser Grenzen zulässig.

Änderungen in der Plasmatemperatur bringen einen exponentiellen Term in die Betrachtung der Emissionsintensität und damit nichtlineare Änderungen in der Intensität der emittierten Strahlung. Aus diesem Grund ist es notwendig die in das ICP eingekoppelte RF-Leistung – und damit die Temperatur des Plasmas – während der Messung so konstant wie möglich zu halten.

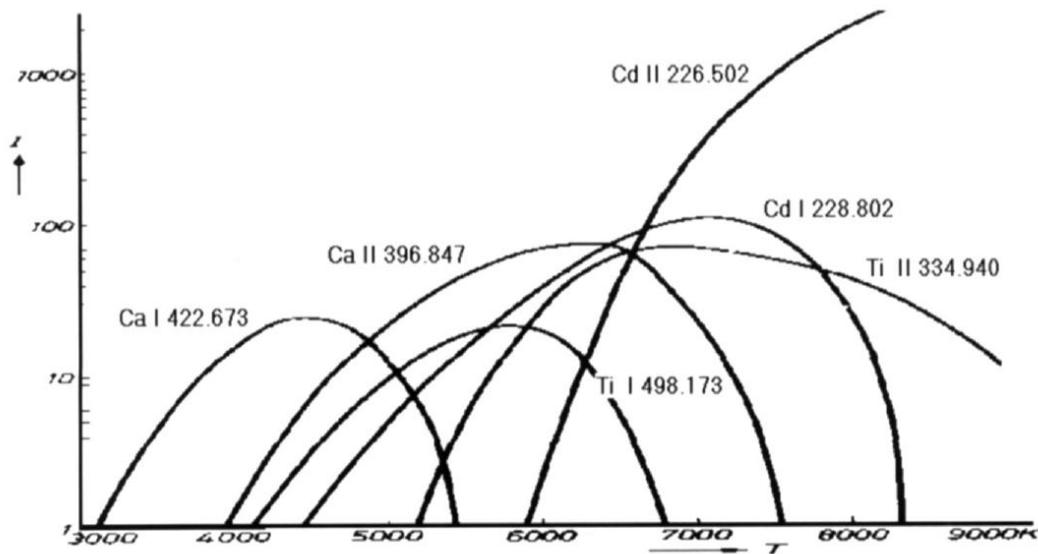


Abbildung 18: Intensität als Funktion der Temperatur für einige Linienspektren

Aktuelle Forschungen untersuchen Möglichkeiten, die Anregung systemisch zu erfassen, um ausschließlich aufgrund der gemessenen Intensitäten ohne spezielle Kalibration auf die Analytkonzentrationen rückschließen zu können. Bei diesen Untersuchungen fließt zusätzlich ein partielles LTE-Model zur Beschreibung des Plasmas in die Betrachtungen mit ein [20]. Die Ergebnisse sind jedoch aufgrund verschiedener Effekte nur als semiquantitativ anzusehen. Dessen Ungeachtet ist es durch eine ausreichende Beschreibung des Plasmas und der Anregungsbedingungen prinzipiell möglich mit nur einer Stützkalibration für ein einzelnes Element eine semiquantitative Multielement-Analyse durchzuführen.

Ein weiteres Problem in der Emissionsspektroskopie ist der kontinuierliche Plasmauntergrund. Er entsteht bei der ICP-OES durch die Bremsstrahlung der Elektronen im Plasma. Aufgrund der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten, ein Elektron einer bestimmten Energie anzuregen ist der Plasmauntergrund im Nahinfrarot weitaus intensiver als im UV-Bereich des Spektrums. Der Plasmauntergrund weist also das Emissionsspektrum wie ein „schwarzer Körper“ mit einer Temperatur von 10.000K auf.

Bandenspektren entstehen durch Anregung von Molekülen im Plasma. Besonders atmosphärischer Stickstoff erzeugt breite Rotationsverschiebungen in einem Bereich um seine eigentlichen Emissionslinien. Das gleiche Verhalten zeigen auch OH-Linien. Die Intensität der Linien korrespondiert mit der Elektronendichte in Plasma.

1.3.5 Die Plasmafackel

Das Plasma in einem ICP ist örtlich begrenzt und muss an einer fixen Position im Raum gehalten werden, um die gewünschte Anregung der Analyten im Fokus des Spektrometers zu halten. Um dieses bewerkstelligen zu können wird das Plasma innerhalb einer sogenannten Fessel-Torch erzeugt und betrieben. Diese Art der Plasmafackel ist koaxial aufgebaut aus einem äußeren, längeren Quarzrohr mit 20mm Durchmesser und einem inneren kürzeren Rohr mit ca. 15mm Durchmesser. In der Mitte (also auf Achse) befindet sich das in vielen Fällen demontierbare Injektor-Rohr.

Die Plasmaentladung findet im vorderen Teil der Torch und innerhalb der Load-Coil statt. Da aufgrund des Skin-Effekts die im Plasma induzierten Ströme an der Außenseite des Plasmatorus am stärksten sind, ist an der Plasmaaußenseite auch die Temperatur am höchsten. In Folge dessen ist die thermische Belastung der Torch in diesem Bereich sehr hoch und muss durch geeignete tangentielle Kühlung minimiert werden. Aus diesem Grund wird das Plasmagas tangential und mit relativ hohem Fluss (ca. 15 L/min.) in die Torch eingebracht.

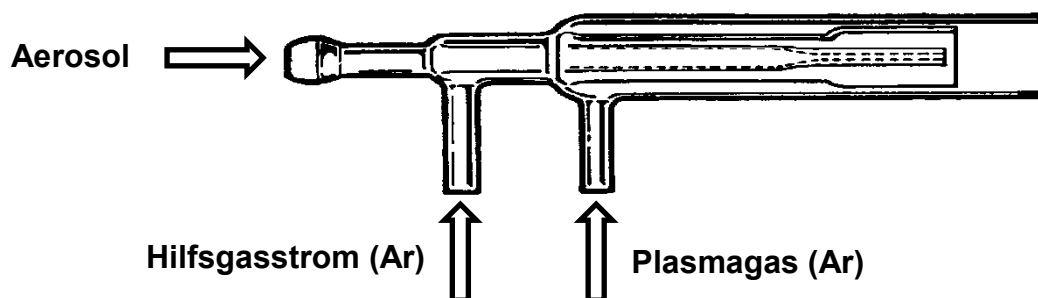


Abbildung 19: Gasanschlüsse einer ICP-Fackel

Der Hilfsgasstrom bestimmt die Position des Plasmas auf der Längsachse der Torch und schützt den Injektor, indem er das Plasma vom Injektor wegdrückt. So wird verhindert, dass die Spitze des Injektors schmilzt und gleichzeitig, dass das Probenaaerosol nicht vorzeitig verdampft und sich auf dem Injektor anlegt und ihn verstopft.

Durch eine entsprechende Geometrie der Fackel und geeignete Wahl der Argonflüsse kann ein toroidales Plasma erzeugt werden, welches für die gewünschte gleichmäßige Energieübertragung auf das Probenaaerosol im Zentralkanal der Fackel bestens geeignet ist.

Die Fackeln in der ICP-OES sind in der Regel etwas länger als bei der ICP-MS, um Umgebungsluft vom Plasma fern zu halten. Andernfalls würden Molekülspektren von N_2 , NO_x und OH^- den Plasmauntergrund im UV-Bereich des Spektrums durch Rotationsspektren stark strukturieren.

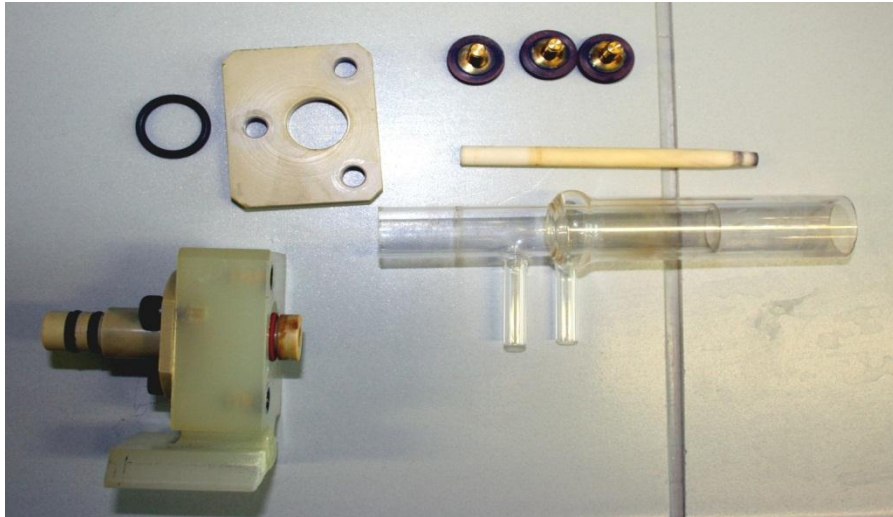


Abbildung 20: Einzelteile einer Fesseltorch

Gasflüsse und Temperaturprofile in einer ICP-Torch sind sehr komplex und dynamisch. Aus diesem Grund sind sie nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung [21].

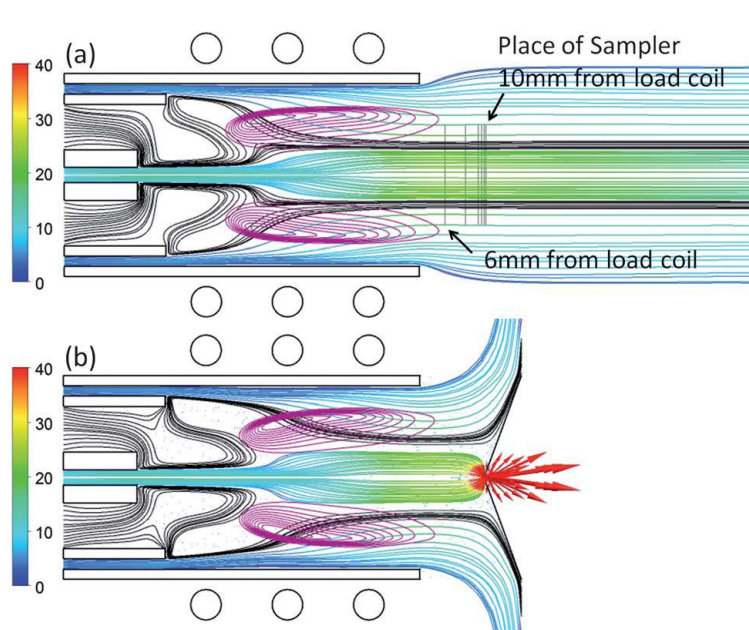


Abbildung 21: Strömungsprofil und Gasflüsse [$m \cdot s^{-1}$] in einer ICP-Torch

(a): ICP-OES (b): ICP-MS

Aufgrund der extremen Temperaturen im Plasma ist es sehr aufwändig, eine direkte Messung von Temperaturprofilen und Elektronendichten durchzuführen. Zudem beeinflussen direkte Messungen das Plasma und verfälschen so die Ergebnisse. Moderne Untersuchungen stützen sich aus diesem Grund auf Strahlungsprofile oder computergestützte Rechenmodelle.

Die Beobachtungsregion im Plasma ist bei der ICP-OES von essentieller Bedeutung. Mit ihr steigt und fällt die Güte der durchgeführten Messung. Es haben sich historisch zwei unterschiedliche Spektrometer-Anordnungen in der ICP-OES etabliert: axiale und radiale Spektrometer. Da bei der axialen Anordnung das Spektrometer auf einer Linie mit der Plasmafackel liegt, kann die gesamte analytische Zone des Plasmas beobachtet werden. Dadurch sind die Intensitäten höher und die erreichbaren Nachweisgrenzen wesentlich niedriger als bei radialer Anordnung. Auch das Signal-zu-Rauschen Verhältnis ist beim axialen Setup besser. Durch die höhere Signalintensität bei axialer Beobachtung sind allerdings auch Störungen und Plasmauntergrund intensiver [22].

Die radiale Anordnung bietet eine robustere Plasmabeobachtung und bietet die Möglichkeit auch hochkonzentrierte Probenlösungen zu messen. Zudem ist es möglich einen Bereich optimaler Temperatur in der analytischen Zone für den untersuchten Analyten zu wählen. Es gibt Geräte am Markt die beide Beobachtungsmöglichkeiten bieten wie zum Beispiel die Optima 8300 von Perkin Elmer oder aktuelle Geräte der Firma Thermo.

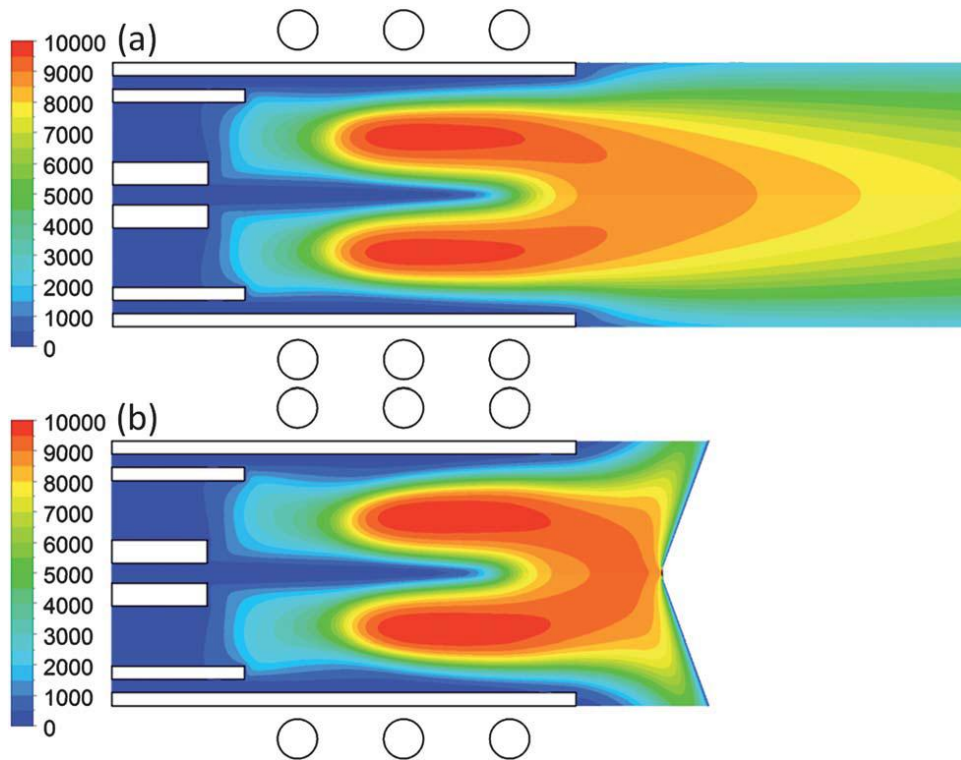


Abbildung 22: Temperaturprofil [K] in einer ICP-Torch

(a): ICP-OES (b): ICP-MS

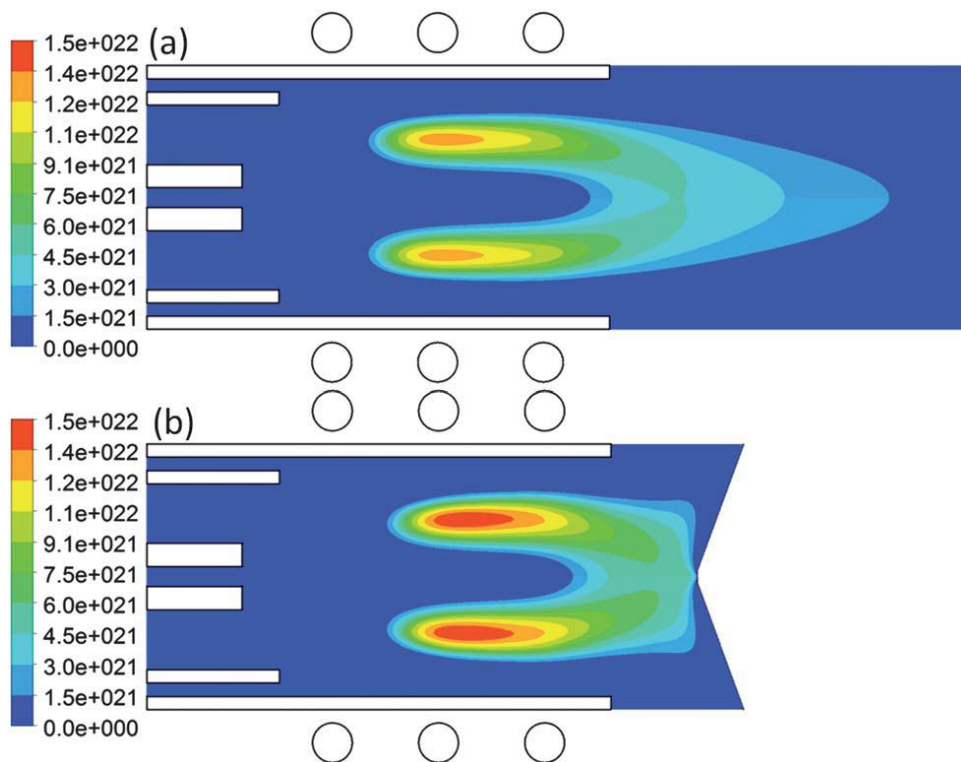


Abbildung 23: Elektronendichteprofil in einer ICP-Torch

(a): ICP-OES (b): ICP-MS

1.3.6 Die Transferoptik

Ein großes Problem vor allem bei axialen ICP-Geräten stellt die Rekombinationszone oder der „Nachschweif“ des Plasmas dar. Der Nachschweif ist die Zone des Plasmas, in der die Temperatur soweit gesunken ist, dass Ionen und Elektronen zu Atomen rekombinieren. Es bilden sich zudem auch Moleküle im Plasmastrom. Moleküle sind besonders unerwünscht, da sie Bandenspektren erzeugen und damit die Linienspektren aus dem Plasma überdecken. Zudem schwächen sie durch breitere Absorptionsbanden die Linienspektren. Dadurch mindern sie die Signalintensität und –Qualität der optischen Emission.

Zur Vermeidung oder zumindest Minderung des Nachschweifs gibt es verschiedene Lösungsansätze. Die technisch einfachste Variante ist die Verwendung eines „Shear-Gases“. Dabei wird Pressluft oder ein Inertgas mit hohem Druck und hoher Geschwindigkeit aus einer Schlitzdüse im rechten Winkel gegen die Plasmaspitze geblasen. Sie wird im wahrsten Sinn des Wortes abgeschert. Ein erwünschter Nebeneffekt des Shear-Gases ist, dass die Transferoptik zum Spektrometer vor Erwärmung und Ablagerungen aus der Torch geschützt wird.

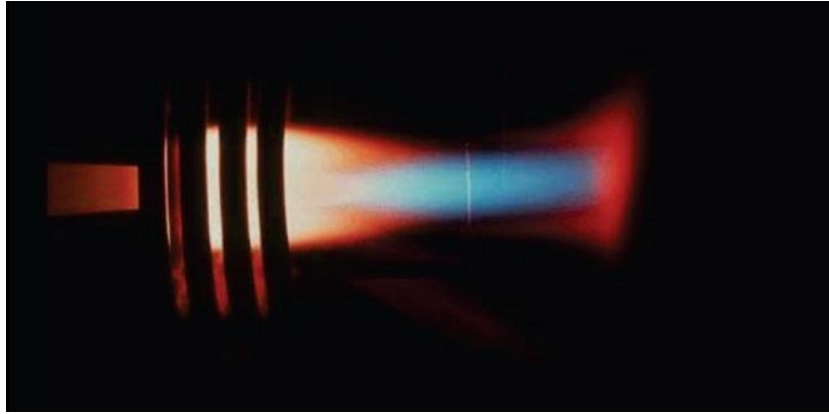


Abbildung 24: Mit Yttrium eingefärbtes Plasma mit Shear-gas

Eine andere Möglichkeit zur Beseitigung des Nachschweifs ist die Verwendung eines „End-on-Gas-flow-Interface“. Hierbei brennt das Plasma direkt auf die Transferoptik. Dieses Interface besteht aus einer massiven Metallplatte mit Wasserkühlung. Es hat im Zentrum ein ca. 3mm durchmessendes Loch für den Strahlengang. Aus diesem Loch wird ein Argon-Gegenstrom aus der Transferoptik gegen das Plasma geblasen. Der Nachschweif brennt also wie eine Korona radial um das Zentrum des Interfaces.

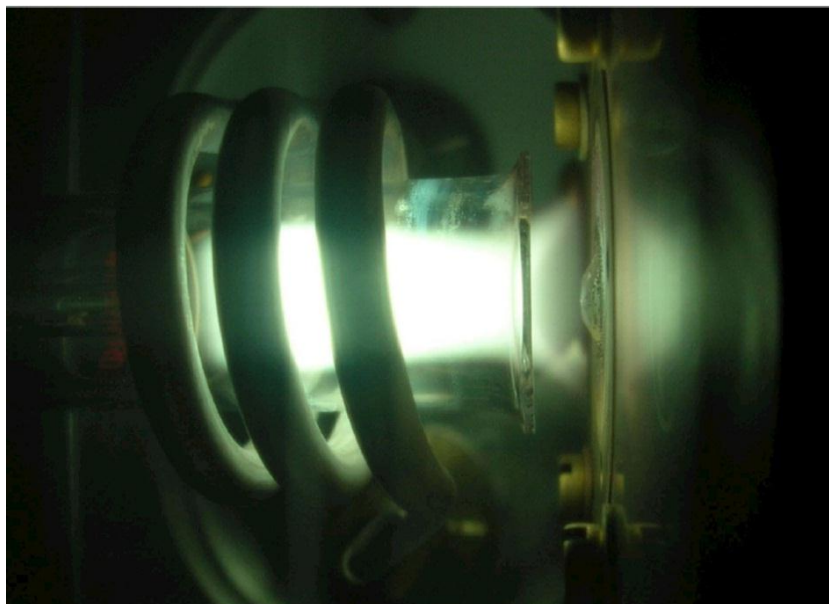


Abbildung 25: Plasma mit einem Eng-on-Gas Interface

Eine weitere Möglichkeit, den Nachschweif aus dem Strahlengang zu halten ist die Verwendung eines gekühlten Kegels, ähnlich dem Skimmer wie er in allen ICP-MS-Geräten eingesetzt wird.

1.4 Das Spektrometer

Über die Transferoptik gelangt das Licht der im Plasma angeregten Elemente in das Spektrometer. Im Spektrometer wird die linienreiche Strahlung in die jeweiligen Wellenlängen zerlegt. Die Intensitäten werden anschließend mit einem Detektor quantifiziert.

1.4.1 Aufbau eines Spektrometers

Aufgrund der nahezu unüberschaubaren Vielfalt an Emissionslinien in der ICP-OES sind an das Spektrometer sehr hohe Anforderungen gestellt. Es muss in der Lage sein bei minimalem Intensitätsverlust Wellenlängen vom nahen Infrarot mit ca. 800nm bis in den Bereich harter Ultraviolettstrahlung mit Wellenlängen kleiner 180nm zu verarbeiten. Obwohl schon diese Anforderung allein einen gewissen technischen Aufwand erfordert, muss zudem eine spektrale Auflösung von einigen Pikometern erreicht werden, um die Linien am Detektor ausreichend trennen zu können. Zudem soll das Spektrometer in der Lage sein den gesamten Spektralbereich simultan erfassen zu können. Auch an den Platzbedarf sind hohe Anforderungen gestellt. So soll das Spektrometer so kompakt wie möglich aufgebaut sein.

Aus den genannten Gründen sind die sequenziellen Spektrometer mit klassischem Czerny-Turner oder Ebert-Aufbau für die ICP-OES in den letzten Jahren sehr selten geworden. In modernen Geräten findet man fast ausschließlich Echelle-Polychromatoren. Eine Ausnahme bildet der Paschen-Runge-Polychromator, wie ihn die Firma Spektro in abgewandelter Form einsetzt.

Beim Paschen-Runge Aufbau liegen Eintrittsspalt, Gitter und Detektoren auf einem Kreis, dem so genannten Rowland-Kreis. Das verwendete Gitter ist konkav geformt. Diese speziellen Gitter sparen einen weiteren Spiegel und erhöhen somit den Lichtdurchsatz der Optik. Der Paschen-Runge Aufbau kann sowohl sequenziell, als auch simultan betrieben werden. Den sequenziellen Aufbau mit drehbarem Gitter nennt man Seya-Namioka Aufbau.

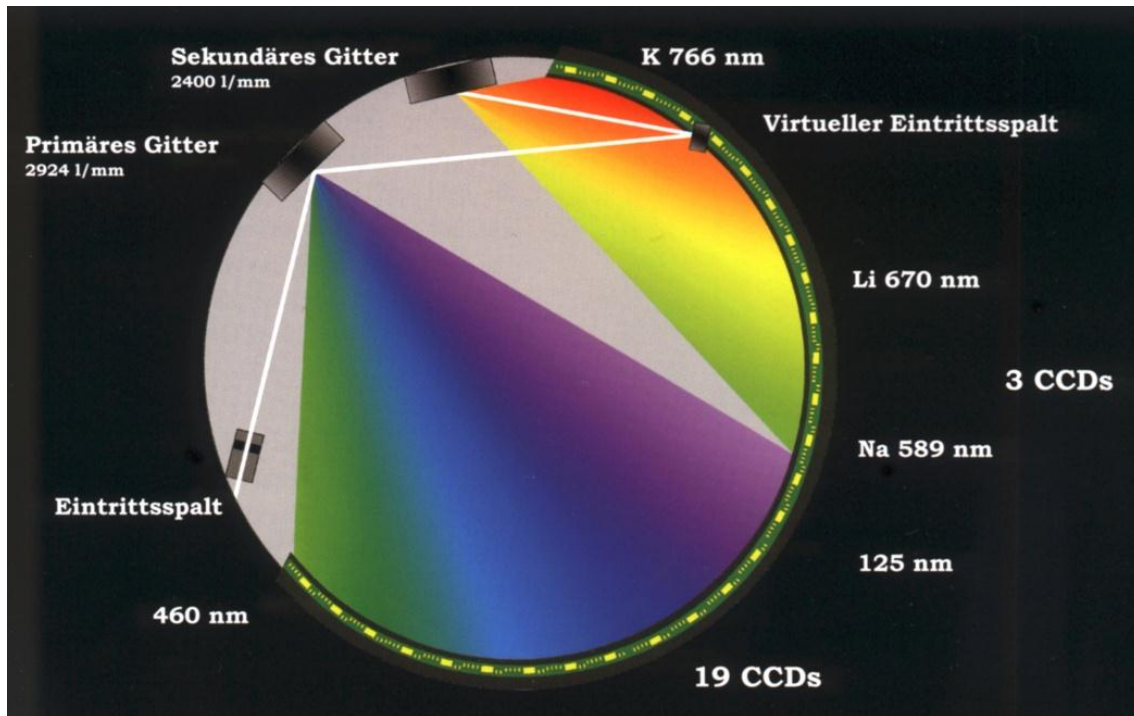


Abbildung 26: Paschen-Runge-Aufbau des Spektrometers der Firma Spektro

Moderne Paschen-Runge-Spektrometer besitzen im Gegensatz zu den älteren Modellen keine Austrittspalte mit dahinterliegenden Einzeldetektoren mehr, sondern sind entlang des Rowland-Kreises mit Halbleiterdetektoren ausgekleidet.

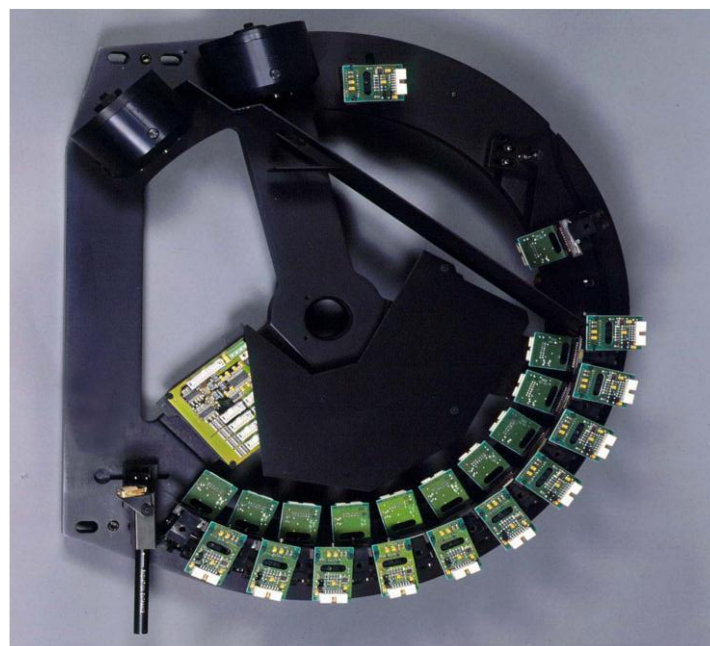


Abbildung 27: Rowland-Kreis eines Spektrometers der Firma Spektro

Durch diesen Aufbau kann simultan das gesamte Spektrum mit hoher spektraler Auflösung vermessen werden. Ein großer Vorteil dieses Spektrometers ist die hohe Geschwindigkeit, mit der die Spektren aufgenommen werden können. Bei klassischen Geräten mit Austrittspalten waren die Wellenlängen vorgegeben.

Das Spektrometer in Abbildung 26 und 27 benutzt zwei holographische Gitter zur Dispersion. Ein Gitter arbeitet im kurzwelligen Bereich von 125 bis 460nm und das zweite im langwelligeren Bereich von 460 bis 800nm. Die Gitter sind so hergestellt, dass die erste Beugungsordnung in ihrer Intensität sehr bevorzugt wird. Dadurch sind Interferenzen durch höhere Beugungsordnungen nur noch schwach ausgeprägt. Die Anordnung mit zwei Gittern hat neben der Optimierung der Gitter für ihren Einsatzwellenlängenbereich auch noch den Vorteil, dass der Rowland-Kreis relativ klein gebaut werden kann und trotzdem einen sehr breiten Spektralbereich abdeckt. Mit einem Gitter allein wäre ein spektraler Arbeitsbereich von 125-800nm nicht machbar.

Zur Unterdrückung der höheren Beugungsordnungen ist der UV-Bereich des Detektors mit einem Fluoreszenz-Farbstoff beschichtet. Dieser wandelt die harte UV-Strahlung (die den Detektor auf Dauer zerstören würde) in sichtbares Licht um, welches vom Detektor verarbeitet werden kann. Der VIS-Bereich des Detektors ist unbeschichtet und kann kein UV-Licht verarbeiten. Somit ist er für die höheren Beugungsordnungen des UV-Spektrums blind. Die höheren Beugungsordnungen des VIS-Bereichs fallen aus dem Detektorbereich und stellen somit kein Problem dar.

Der mit Abstand am häufigsten eingesetzte Polychromator in modernen ICP-OES-Geräten ist das Echelle-Spektrometer. Bei der Echelle-Anordnung wird das Signal der Fackel nicht nur nach der Wellenlänge, sondern auch nach der Beugungsordnung aufgeschlüsselt. Man erhält somit 2-dimensionale Spektren. Anders als bei den klassischen Spektrometern arbeiten im Echelle-Spektrometer zwei dispersive Elemente zusammen: Ein Gitter und ein Prisma.

Eine essentielle Komponente eines Echelle-Spektrometers ist das mechanisch geritzte Gitter mit geringer Strichanzahl (20 bis 100 Striche/mm). Anders als bei holografischen Gittern hat das Echelle-Gitter ein stark asymmetrisches Furchenprofil. Dieses „Sägezahn-“ oder Stufenprofil ist nötig, um bei der Brechung gewisse Ordnungen, bzw. Wellenlängen in ihrer Intensität zu bevorzugen. Es gibt also für jede Wellenlänge und Ordnung einen speziellen Einfallswinkel, unter welchem die Intensität maximal ist.

Diesen Winkel nennt man Blaze-Winkel, sowie die zugehörige Wellenlänge Blaze-Wellenlänge. Echelle-Gitter sind genau genommen eigentlich Blaze-Gitter mit sehr großem Blaze-Winkel.

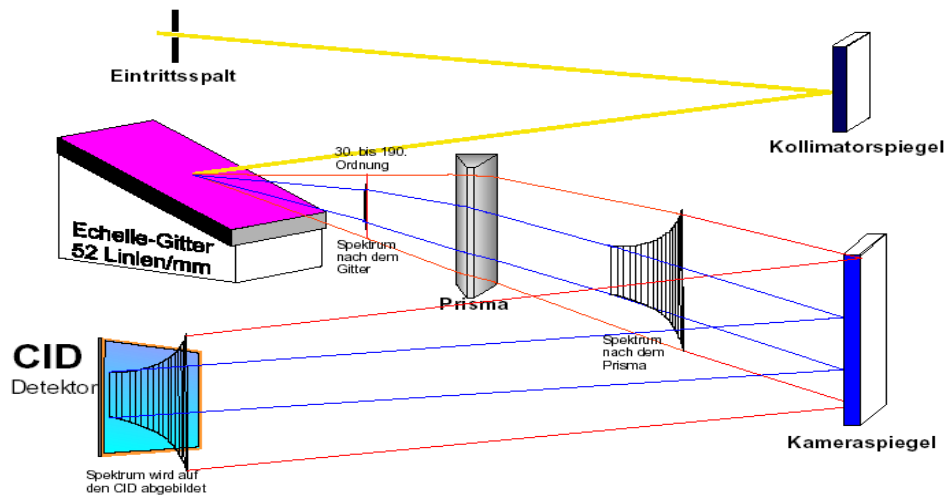


Abbildung 28: Prinzipaufbau eines Echelle-Spektrometers

Da bei der ICP-OES der UV-Bereich des Spektrums aufgrund der Vielzahl der messbaren Linien besonders interessant ist, werden die verwendeten Gitter auf einen Arbeitsbereich von ca. 200 – 250nm optimiert. Das Gitter wird unter sehr geringem Winkel mit dem Licht aus dem Plasma beleuchtet, so dass der Furchenabstand viel enger erscheint, als er tatsächlich ist. Da der Blaze-Winkel fix eingestellt ist, erhält man auch bei hohen Beugungsordnungen noch einen guten Lichtdurchsatz. Wichtig ist dabei, dass nicht jede Ordnung das volle Spektrum repräsentiert.

Nach dem Echelle-Gitter liegen alle Brechungsordnungen noch überlagert vor. Würde man das Licht an die Wand projizieren, könnte man ein normales Spektrum sehen. Erst durch ein zweites dispersives Element – in diesem Fall ein Prisma – können die jeweiligen Ordnungsspektren sichtbar gemacht werden.

Das Prisma steht normal zur Achse, in der die Ordnungsbänder nach der Brechung liegen. Man erhält ein zweidimensionales Spektrum ohne Interferenzen durch überlagerte Brechungsordnungen aus der Optik.

Da Glasprismen im UV-Bereich des Spektrums relativ starke Absorption zeigen und der VIS-Bereich des Spektrums bei einem Echelle-Polychromator sehr gestaucht ist, hat die Firma Perkin Elmer für ihre Geräte eine modifizierte Echelle-Anordnung entwickelt.

Bei dieser speziellen Optik wird mit Hilfe eines Schmidt-Cross-Disperses das Licht in einen VIS- und einen UV-Strahlengang getrennt. Andere Hersteller lösen das Problem ohne Auftrennung des Strahlengangs mit einem weiteren Prisma.

Der Schmidt-Cross-Disperser ist ein Plangitter mit einer leichten Krümmung zum Ausgleich von Abbildungsfehler des planaren Echelle-Gitters. Er hat ein Loch in der Mitte, durch welches etwa die Hälfte des Lichts vom Echelle-Gitter hindurch auf ein Prisma fallen kann. Dieses Licht gelangt als Echellogramm weiter auf den VIS-Detektor. Der Strahlteiler ist so ausgeführt, dass er für die UV-Wellenlängen als querdispersives Element zum Echelle-Gitter fungieren kann. Somit wird das restliche Licht als Echellogramm auf den UV-Detektor geworfen [23].

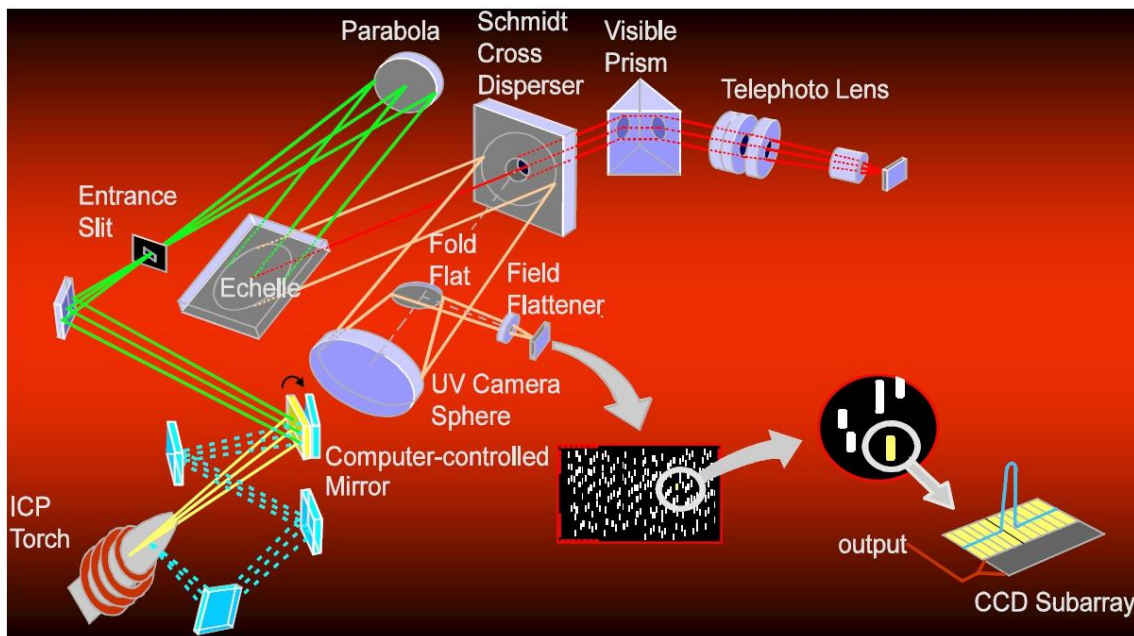


Abbildung 29: Modifizierte Echelle-Anordnung der Perkin Elmer Optima Serie

Das ganze Spektrometer muss mechanisch vollständig entkoppelt werden, um Vibrationen und Stöße von der Präzisionsoptik fernzuhalten. Dieses Ziel wird durch eine Kombination aus einem massiven optischen Tisch mit Absorbern und Dämpfern erreicht. Das Spektrometer selbst muss zudem absolut Lichtdicht ausgeführt sein, um zu verhindern, dass versehentlich Streulicht von außen die Messung verfälscht. Auch im Inneren des Spektrometers müssen Maßnahmen gegen Streulicht von den optischen Bauteilen unternommen werden. So sind alle Flächen im Inneren mit einem schwarzen, stark absorbierenden Lack beschichtet.

Auch eine exakte Thermostatisierung ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) der optischen Komponenten ist notwendig, da die Längenausdehnung durch Temperaturanstieg die Brennweiten und Fokalebene verändern würde.

Letztlich ist es auch obligatorisch, das Spektrometer mit Stickstoff oder Argon zu spülen, um Feuchtigkeit und Staub durch einen leichten Überdruck im Spektrometer fern zu halten. Zudem ist die Transparenz im UV-Bereich von Stickstoff oder Argon im Gegensatz zu Luft hoch genug, um bis ca. 180nm messen zu können.

1.4.2 Detektoren

Die Aufgabe des Detektors ist es, die Intensität der auftreffenden Strahlung quantitativ in eine proportionale elektrische Spannung umzuwandeln. Prinzipiell unterscheidet man Röhren- und Halbleiterdetektoren. Nachteile der Röhrendetektoren sind:

- Voluminöse Bauart
- Notwendigkeit einer Hochspannungsversorgung
- Die Empfindlichkeit ist nicht homogen über die Detektorfläche
- Vergleichsweise sehr hoher Preis
- Vergleichsweise schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis
- Relativ hoher Dunkelstrom

Dessen ungeachtet werden sie aufgrund ihres großen dynamischen Arbeitsbereichs von fast 10 Größenordnungen immer noch in Massenspektrometern und speziellen ICP-OES-Geräten (HORIBA Jobin Yvon Ultima 2) verbaut. Sie bieten im Gegensatz zu den Halbleiterdetektoren eine optimale Basis zur Durchführung transienter Messungen, da aufgrund ihrer veränderlichen Empfindlichkeit die Integrationszeit angepasst werden kann. Außerdem können PMTs im Puls-Betrieb angewendet werden und bieten zusätzlich die Möglichkeit durch Setzen einer Schwellspannung ohne Untergrund und fast ohne Rauschen zu messen.

Beim Photomultiplierdetektor (PMT) setzt einfallendes Licht auf der Fotokathode Elektronen frei, welche über eine Dynodenkaskade beschleunigt werden. Der fließende Elektronenstrom ist proportional zur einfallenden Intensität.

Durch verändern der Dynodenvorspannung kann die Verstärkung des Multipliers verändert werden – je höher die Spannung wird, desto höher ist die Verstärkung.

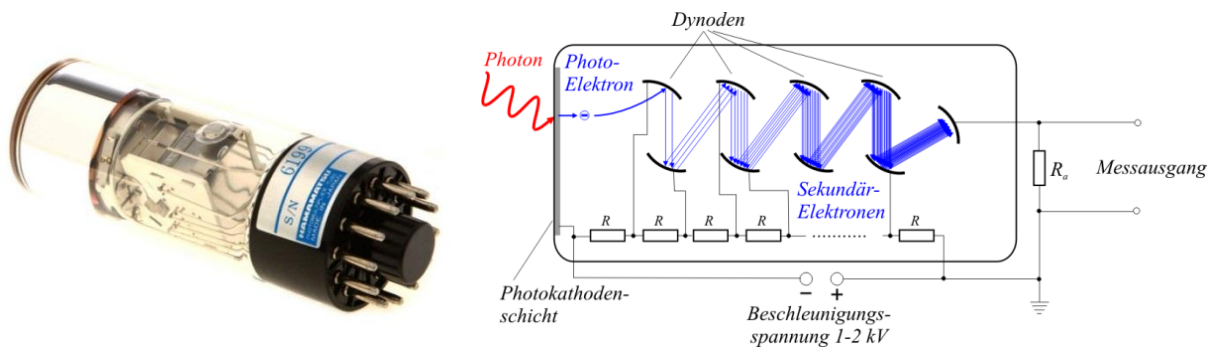


Abbildung 30: Photomultiplier-Röhre

Anders als die PMTs haben die Halbleiterdetektoren ein breites Anwendungsspektrum in der modernen Spektroskopie. Technisch wichtige Halbleiterdetektoren für die ICP-OES sind und waren:

- Fotodioden-Array (DA), wird heute jedoch fast nicht mehr verwendet
- Charge-Injection-Device (CID)
- Charge-Coupled-Device (CCD)
- Segmented-Charge-Coupled-Device (SCD)

Fotodioden-Array (DA)

Ein Fotodioden-Array besteht aus vielen einzelnen Halbleiter-Fotodioden, die in einer Reihe auf einem CMOS-Chip zusammen mit einer Integrations- und Ausleseeinheit angeordnet sind. Jede Fotodiode besteht aus einem PN dotierten Halbleiter, wobei im Gegensatz zu normalen Dioden eine der Schichten sehr dünn ist, so dass Licht in die Grenzschicht eindringen und dort Ladungsträger freisetzen kann.

Das Halbleitermaterial und seine Schichtstärken bieten Möglichkeiten zur Optimierung auf einen speziellen Spektralbereich. So wird für den UV- und VIS-Bereich Silizium und für den IR-Bereich Indium-Gallium-Arsenid oder Bleisulfid als Halbleitermaterial favorisiert.

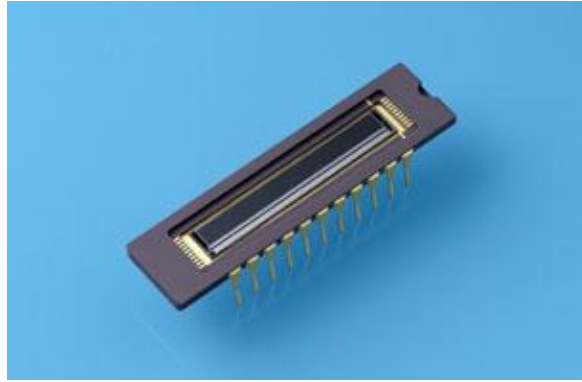


Abbildung 31: Fotodiodenarray

Die gemessenen Daten wurden früher parallel ausgelesen, bei modernen Dioden-Arrays erfolgt das Auslesen in der Regel seriell. Dieser Detektor bietet eine sehr geringe Auslesezeit von $<1\text{ms}$ für ein ganzes Array, was keine nennenswerte zeitliche Limitierung darstellt. Gängige Arrays bestehen üblicherweise aus 1024 Einzeldioden. Ein Vorteil der Fotodioden-Arrays im Vergleich zu anderen Halbleiterdetektoren ist ihr günstiger Preis. Allerdings verhindert ihr hoher Dunkelstrom und das vergleichsweise hohe Ausleserauschen eine Anwendung in der ICP-OES.

Charge-Injection-Device (CID)

CIDs sind in Rastern aufgebaut und ermöglichen nicht nur die Messung der Intensität, sondern auch eine örtliche Zuordnung der Intensität am Detektor wie bei CCD und SCD, da jede Zelle im Raster definierte Koordinaten besitzt. Besonders am CID ist, dass jede Zelle eine eigene Adresse hat und ohne Zwangslöschung gesondert ausgelesen werden kann. Somit kann für jeden Pixel die optimale Integrationszeit erfasst und quantifiziert werden.

Das zerstörungsfreie Auslesen der Zellen während der Bestrahlung im Messvorgang erlaubt eine kontinuierliche Überwachung des Detektors und zudem die Durchführung transientser Messungen. Anders als beim CCD muss die Integrationszeit also nicht schon in einer „Vormessung“ ermittelt werden. Um einen CID-Detektor zu betreiben ist eine vergleichsweise hohe Rechenleistung der angeschlossenen Auswerte-Elektronik erforderlich. Diese Anforderung stellt jedoch kein Problem für moderne Analog-Digital-Wandler dar.

Charge-Coupled-Device (CCD)

Ähnlich dem CID sind auch CCDs in Rastern aufgebaut, allerdings ohne Einzel-Adressierung für jeden Pixel. Es können immer nur ganze Zeilen unter Löschung der betreffenden Zeile ausgelesen werden. Jede Zelle besteht aus 3 Bereichen: Dem A-, B- und C-Register. Das A-Register Generiert Ladungsträger wenn es bestrahlt wird, welche im B-Register gesammelt und gepuffert werden können. Das C-Register fungiert während der Belichtung als Sperrschicht, um keine Ladungen zu verlieren und beim Auslesen als Potentialsenke, um alle Ladungen quantitativ in die Auswertelektronik fließen zu lassen. B- und C-Register sind durch eine Deckschicht vor Lichteifall geschützt.

Bei CCD-Detektoren werden mehrere Zellen zu einer Zeile zusammengefasst und ausgelesen. Um die Einzelpotentiale nicht über die ganze CCD-Zeile zu verschmieren, hat jede Zelle in einer Zeile ihr eigenes Potential. Angefangen bei der ersten Zelle wird das Potential beim Auslesen in Stufen verändert um jede Zelle gesondert auslesen zu können.

Wird eine Zelle während der Messung mit Ladungen gesättigt, so „läuft die Zelle über“ und es fließen Ladungsträger in die benachbarten Zellen ab. Dieser Effekt wird „Blooming“ genannt und muss durch geeignete Belichtungszeiten unterbunden werden. Aus diesem Grund brauchen die CCDs wird in der Optima 3000 XL, die für die vorliegenden Arbeit verwendet wurde, eine kurze Vorbelichtung um die maximale Integrationszeit für den CCD berechnen zu können. Der dynamische Arbeitsbereich von CCDs umfasst leider nur etwa 4,5 Größenordnungen. Dieses Manko kann durch geschickte Messroutinen jedoch teilweise kompensiert werden.

Andere Hersteller lösen das Problem des Blooming durch Mehrfachmessungen mit verschiedenen fix eingestellten Integrationszeiten und anschließendem Vergleich der Daten. Aus diesen Daten werden für jeden Pixel des Detektors die optimalen Integrationszeiten zu einem Gesamtbild kombiniert. Auch diese Strategie liefert gute Ergebnisse, jedoch verhindert sie das Blooming nicht. Ein ähnliches Verfahren nutzt unter anderem ein namhafter Hersteller für Digitalkameras zur Optimierung der Aufnahmen mit seinen CCD-Chip.

Segmented-Charge-Coupled-Device (SCD)

SCDs sind streng genommen CCDs. Sie wurden speziell für Echelle-Spektrometer entwickelt, da bei diesen nicht die gesamte Detektorfläche, sondern nur bestimmte, analytisch relevante Bereiche am Detektor verwertbare Informationen liefern. Die Aufteilung der Fläche in kleine Segmente hat einige technische Vorteile: Zum einen wird das Blooming stark reduziert, da Ladungen nur innerhalb eines CCD-Elements übertragen werden können. Zum anderen können durch implementieren der Auswertelektronik zwischen den Segmenten die Signalwege kurz und die Parasitärkapazitäten gering gehalten werden. Diese Maßnahmen ermöglichen extrem kurze Auslesezeiten und reduzieren das Detektorrauschen signifikant. Jedes Subarray bei der verwendeten Optima 3000 XL besteht aus 20 bis 80 Pixeln.

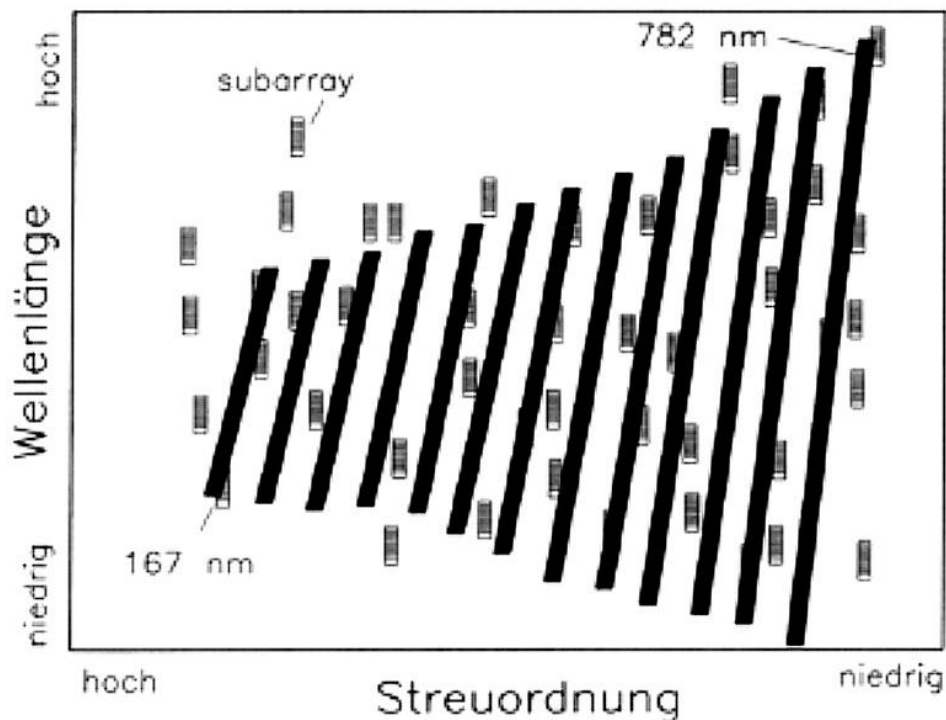


Abbildung 32: Darstellung der Projektion eines Echellogramms auf die Oberfläche eines SCDs

Um das Detektorrauschen zu reduzieren, müssen die Halbleiter gekühlt werden. Durch die Kühlung werden statistische Ladungstrennungen im Halbleitermaterial durch Gitterschwingungen (Phononen) reduziert. Da durch die Kühlung jedoch auch Valenz- und Leitungsband des Halbleiters auseinanderdriften gibt es eine sinnvolle Grenze, da anderenfalls der Halbleiter zum Isolator wird.

Die Kühlung wird mittels Peltier-Elementen erreicht, da sie vibrations- und wartungsfrei arbeiten. Zum Abtransport der Wärme dient in der Regel eine Wasserkühlung. In Kombination mit einem Echelle-Polychromator konnte Perkin Elmer mit SCD-Detektoren in den vergangenen Jahren einige hochwertige und leistungsfähige Spektrometer bauen [23, 24].

1.4.3 Der Foto-Effekt

Alle optischen Halbleiterdetektoren basieren in ihrer Funktion auf dem Foto-Effekt in Halbleitern. Im Gegensatz zum äußeren photoelektrischen Effekt (Herauslösen von Elektronen aus einer Oberfläche durch Strahlung) und der Fotoionisation erlaubt der innere fotoelektrische Effekt die direkte Wandlung von elektromagnetischer Strahlung in elektrischen Strom. Dieses Phänomen liegt der Funktionsweise einer Vielzahl moderner Geräte zugrunde. Digitalkameras, optische Sensoren, Photovoltaik-Systeme zur Stromerzeugung, LEDs und vieles mehr wären ohne Foto-Effekt undenkbar.

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Ausprägungen des Fotoeffekts in Halbleitern: Die Fotoleitung und den fotovoltaischen Effekt. Bei der Fotoleitung wird die Leitfähigkeit eines Halbleiters durch strahlungs-induzierte Generierung von Elektron-Loch-Paaren im Halbleitermaterial erhöht. Dabei werden die Elektronen im Valenzband des Halbleiters durch Absorption von Photonen mit entsprechend hoher Energie ins Leitungsband angehoben. Die Löcher verbleiben im Valenzband. Durch die Generierung von freien Ladungsträgern erhöht sich die Leitfähigkeit im Material. Die Energie der Photonen muss mindestens der Energiedifferenz der Bandlücke des Halbleiters entsprechen. Technische Anwendung findet dieser Effekt vor allem in Fotowiderständen, Fototransistoren, Fotodioden und CCDs. Dieser Effekt ist auch mitverantwortlich für den „thermal runaway“ von Halbleitern, bei Überlast. Aus diesem Grund müssen Leistungshalbleiter immer gut gekühlt werden.

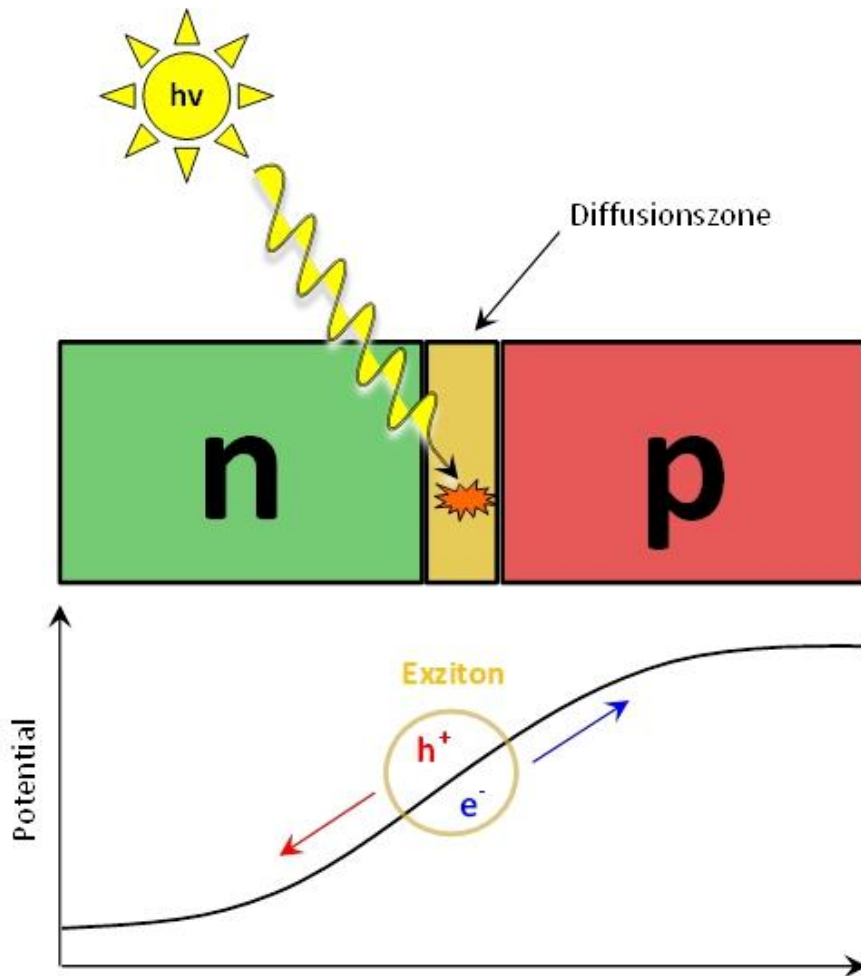


Abbildung 33: Der Foto-Effekt in Halbleitermaterialien

Beim photovoltaischen Effekt trifft Licht auf die Grenzschicht zwischen zwei unterschiedlich dotierten Halbleitern, beispielsweise in einer Diode. Die Photonen werden absorbiert und erzeugen bei ausreichender Energie durch Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das nahe gelegene Leitungsband ein Elektron-Loch-Paar (Exziton). Die Photonenenergie muss dabei natürlich gleich groß oder größer sein als die Bandlücke. Das erzeugte Exziton würde jedoch ohne den elektrischen Feldgradienten in der Grenzschicht aufgrund der Dotierung früher oder später unter Wärmeabgabe rekombinieren. Durch den Feldgradienten werden die Ladungen jedoch getrennt: das Elektron fließt in Richtung P-dotierter Schicht ab und das Loch bewegt sich in Richtung der n-dotierten Schicht. Es wird ein Strom entgegen der Durchlassrichtung der Diode generiert. Also stellt der n-dotierte Halbleiter den Pluspol und der p-dotierte Halbleiter den Minuspol dieser Spannungsquelle dar. Die erzeugte Spannung entspricht der Höhe der Bandlücke des Halbleiters abzüglich der Leitungsverluste und die Stromstärke ist proportional zur Menge der absorbierten Photonen.

Praktischer Teil:

2. Untersuchungen zur induktiven Kopplung

Die Basis-Technologie der ICP-OES ist im Großen und Ganzen seit 20 Jahren unverändert. Mit kosmetischen Eingriffen ins sichtbare Design der Maschinen, Halbleiter- statt Röhrengeneratoren und leistungsfähigeren Computern zur Datenauswertung sind die Innovationen relativ überschaubar. Ein Wesentliches Problem bei allen bisherigen ICP-Maschinen (auch ICP-MS) stellt der verhältnismäßig hohe Verbrauch von Argon dar. Auch sind spektrale Störungen bei der ICP-OES im UV-Bereich der Spektralemission durch atmosphärischen Stick- und Sauerstoff in der ICP-Kammer ein systembedingter Nachteil. Zudem ist es durch die Normalatmosphäre in unmittelbarer Umgebung des Plasmas unmöglich Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlenstoff mit einem ICP-System zu quantifizieren.

Grundidee dieser Diplomarbeit war es, das Plasma und seine unmittelbare Umgebung von der Atmosphäre in der ICP-Kammer abzuschirmen. Nach kurzer Literaturrecherche war klar, dass auf diesem Gebiet für die ICP-OES bisher wenig untersucht und publiziert wurde. Xianzhong et al. publizierten im Jahr 2010 Untersuchungen zu einem geschlossenen ICP-MS-Interface mit Heliumatmosphäre in einer die Torch umgebenden Kammer [25]. Sie erreichten damit einen geringeren Plasmauntergrund, bessere Linearitäten bei der Kalibration und niedrigere Nachweisgrenzen für Schwefel. Die Frage stellt sich jedoch, ob diese Beobachtungen auch für die ICP-OES nachvollziehbar sind, da es sich um ein völlig anderes Detektionssystem handelt. Bisherige Versuche das Plasma von der es umgebenden Atmosphäre abzuschirmen waren wenig erfolgreich [26].

Ein erster Arbeitsansatz war, das optische Interface der verwendeten Maschine vom Sheargasbetrieb auf ein „end-on-gas-interface“ umzustellen, da die verwendete Pressluft Stickstoff, Sauerstoff und Feuchtigkeit enthält und zudem zu Turbulenzen im Plasma führt. Es war zu Beginn noch nicht klar, wie der freilaufende RF-Generator des ICP mit Metallaufbauten in unmittelbarer Nähe zur Load-Coil zurechtkommt. Es waren also eine Vielzahl an Voruntersuchungen notwendig, um abschätzen zu können, ob das Vorhaben überhaupt durchführbar ist.

2.1 Die neue Load-Coil

Die originale Load-Coil der Optima 3000 XL ist mit Swagelock[®]-Anschlüssen am Generatorgehäuse befestigt. Sie ist so geformt, dass eine ihrer Zuleitungen parallel zur Torch in ca. 2cm Abstand zu dieser verläuft. Diese Zuleitung verstellt jedoch den Raum radial um die Torch und verhindert so, dass Anbauten im vorderen Bereich der Torch angebracht werden können. Es war also notwendig, einen Load-Coil zu designen, deren Zuleitungen allfälligen Aufbauten im vorderen Bereich der Torch nicht im Weg stehen.

Es wurde eine alte Load-Coil an einem ihrer massiven und starren Anschlussenden so gekürzt, dass sich das angelötete Kupferrohr gleich hinter dem Anschluss biegen lässt. Der neue Zuleitungsverlauf wurde gebogen und die Wicklungen der Coil mit Hilfe einer Wickelbank in die geforderte Geometrie gebracht. Erste Tests mit der neuen Coil zeigten, dass es nicht unproblematisch ist die Coil zu tauschen, da der Generator auf die neue Coil eingestellt werden müsste. Leider war die Einstellung des Generators nicht möglich, da die dafür notwendigen Informationen über den Generator fehlten.

Aufgrund der Tatsache, dass die neue Coil nicht exakt die gleiche Länge und Wickelgeometrie hatte, war auch ihre Impedanz geringfügig anders als bei der Original-Coil. Aus diesem Grund arbeitete der freilaufende Generator auch nicht bei optimalen Resonanzbedingungen. Es verwundert also nicht, dass die Plasmatemperaturen und gemessenen Intensitäten mit der neuen Spule immer etwas niedriger ausfielen als mit der Original-Coil.

2.2 Untersuchungen mit der neuen Load-Coil

Nachdem die neue Load-Coil gefertigt war, konnten Aufbauten rund um die Torch angebracht werden. Als weiterer Schritt musste das Streufeld um die Load-Coil und die Kopplung in metallische Flächen als Funktion des Abstands untersucht werden. Diese Untersuchung war nötig, um abschätzen zu können, inwiefern das Hochfrequenzfeld ausgehend von der Spule etwaige Metallteile in ihrer Umgebung durch induktive Kopplung erhitzt. In einem ersten Schritt wurde ein 2mm starker Kupferschild mit 8cm Durchmesser gebaut. Der Schild hatte ein Loch für die Torch in der Mitte mit 22mm Durchmesser und wurde wie aus der Skizze ersichtlich an der Unterseite geschlitzt.

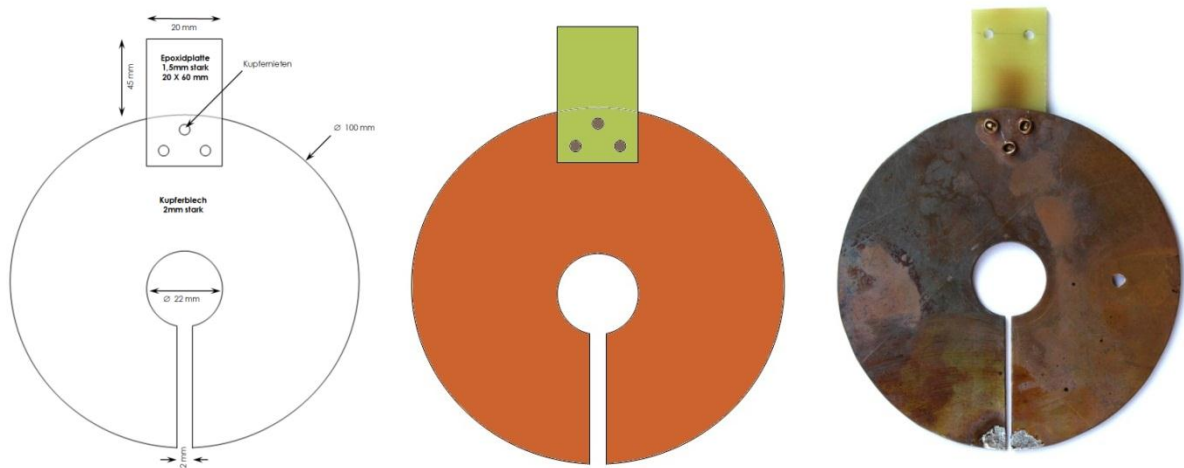


Abbildung 34: Computerzeichnung, Bauplan und fertiger Kupferschild

Das Schild wurde auf einen ausrangierten CD-Player-Laserschlitten montiert, welcher so in der ICP-Kammer befestigt wurde, dass sich der Schild in einem Bereich von ca. 5mm vor der Load-Coil bis ca. 1 cm hinter das Ende der Torch bewegen konnte.

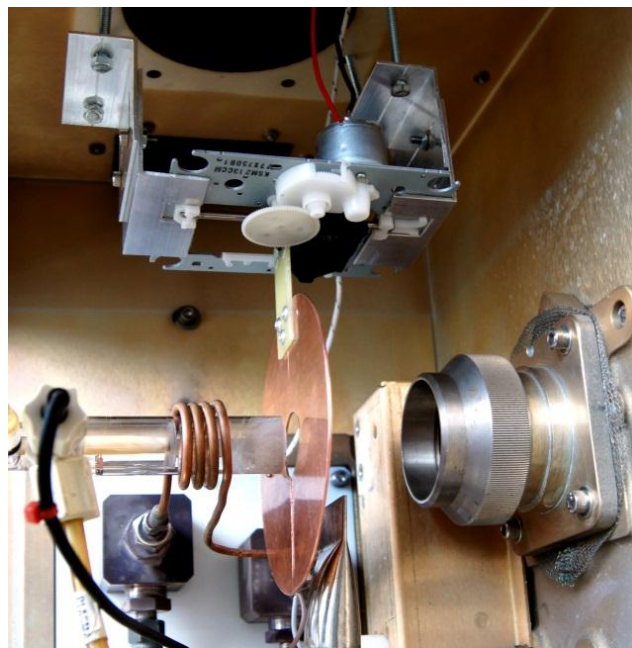


Abbildung 35: Der fertige Kupferschild im ICP

Zum Schutz der Transferoptik wurde eine massive Edelstahlplatte anstelle des keramischen Interfaces eingespannt, um das Spektrometer durch die ersten Versuche nicht zu kontaminieren oder gar zu beschädigen.

Um ein Überslagern der Radiofrequenz von der HF-Spule auf den Schild zu unterbinden, wurde ein Bonnet aus Quarz über die Load-Coil gesteckt. Die Materialstärke des Bonnets betrug 1,2mm. Der minimale Abstand zwischen Schild und Load-Coil war also durch das Bonnet begrenzt.

Mit dem Schlitz an der Unterseite bildet der Schild eine „Ein-Wicklungen-Spule“ ähnlich wie das Plasma. Mit ihm sollte es möglich sein das elektromagnetische Streufeld der Load-Coil durch induktive Kopplung in das Schild zu messen. Zu diesem Zweck wurden beide Seiten des Schlitzes mit Kabeln zu Strommessung kontaktiert. Ein zusätzlich angebrachter Thermosensor sollte sie Schildtemperatur während der Messung überwachen. Im ersten Probelauf zündete das Plasma gut und lief in einem Leistungsbereich von 1100 bis 1500 Watt stabil. Der Schlitten nahm eine Position am Ende der Torch ein. Leider schmolz die Übersetzung des Transportschlittens im ersten Probelauf nach wenigen Minuten, da die Abluft des Plasmas die Kunststoffteile zu stark erwärmte. Es war also ein Neubau des Transportschlittens nötig.

Obwohl der Schlitten nach kurzer Zeit bewegungsunfähig war konnten trotzdem nützliche Messwerte erhalten werden. Mit einer sogenannten „Dummy-Load“ wurde die eingekoppelte HF-Leistung vermessen. Es handelt sich dabei um einen sehr hochohmigen Spannungsteiler, um auch sehr hohe Spannungen gefahrlos messen zu können. Die Widerstandskaskade hatte einen Gesamtwiderstand von 21,9 Megaohm. Wie sich herausstellte, war die Vorsicht jedoch unbegründet, da die eingekoppelten Potentiale alle in einem Spannungsbereich von etwa 35 Volt lagen.

Tabelle 2: Gemessene Potentiale der ersten Kopplungs-Versuche

Zeit [min.]	Temperatur [°C]	U_{Schild} [V]	U_{Erde} [V]
2	38	30	-
4	60	33	-
14	62	33	40
16	63	29	33
19	62	29	25
22	70	33	38



Abbildung 36: Der geschmolzene Transportschlitten

Der Verlust des ersten Positionierungs-Schlittens machte es notwendig einen Neuen Transportschlitten zu bauen. Er wurde aufgrund der thermischen Belastung massiv und aus Metall gefertigt. Zur Positionierung wurde ein Schrittmotor mit einer Präzisionsspindel eingesetzt. Wie in Abbildung 37 erkennbar, wurden zudem Endpositionen an den Schienen des Schlittens angebracht, um mechanische Beschädigung am ICP zu verhindern. Der Minimalabstand zur Load-Coil wurde auf 1,5mm begrenzt. Der Maximalabstand zur Coil wurde auf 27,5mm fixiert.

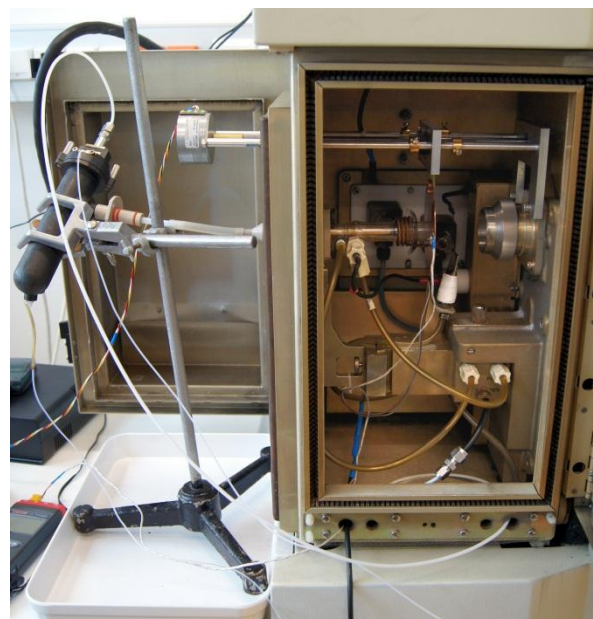
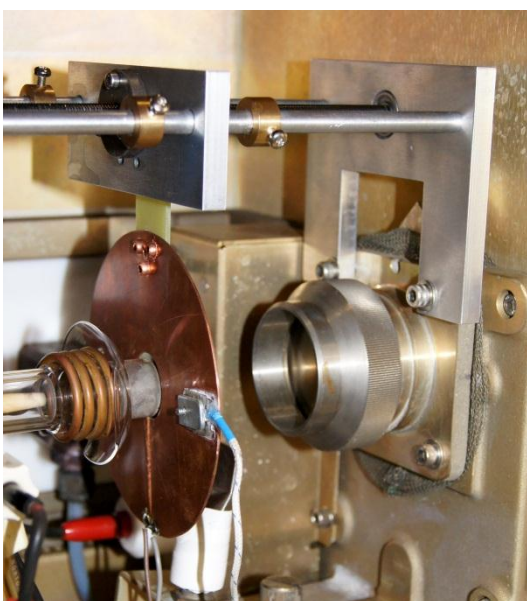


Abbildung 37: Versuchsaufbau mit dem neuen Transportschlitten

Als sichergestellt war, dass der gesamte Versuchsaufbau gefahrlos betriebsfähig war, musste ein weiteres Problem gelöst werden. Messungen von Strom und Spannung sind in der Hochfrequenztechnik leider nicht ohne weiteres mit handelsüblichen Multimetern durchführbar. Da jedoch kein entsprechendes Spezialequipment zur Verfügung stand, musste improvisiert werden. Die eingekoppelte HF-Leistung wurde vom Kupferschild mit zwei starren versilberten Kupferkabeln aus dem Gerät geführt und anschließend mit ultraschnellen Dioden vom Typ 1N4454 gleichgerichtet. Aufgrund der geringen Restwelligkeit wurden Strom und Spannung direkt mit einem hochwertigen Multimeter (Voltcraft VC 920) vermessen. Es wurden verschiedene Lastzustände durch verschiedene Lastwiderstände im Stromkreis simuliert. Aus den gemessenen Daten konnten die eingekoppelten Leistungen berechnet und als Funktion des Abstandes zur Loascoil aufgetragen werden.

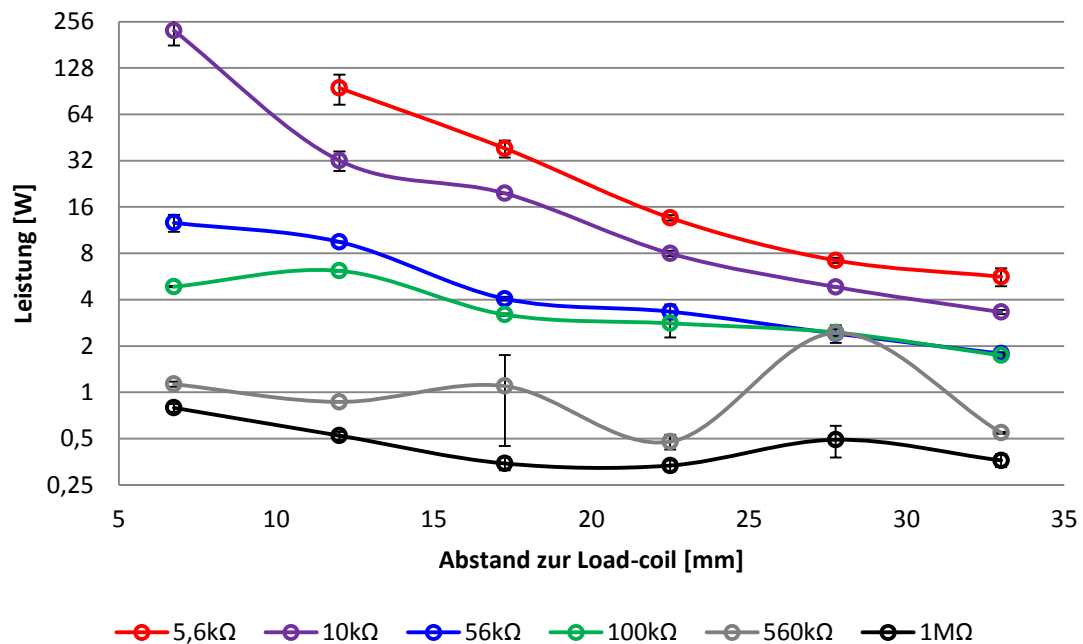


Abbildung 38: Scheinbar eingekoppelte Leistungen. Vermutlich um den Faktor 10 zu hoch (siehe Text)

Für die Darstellung der Leistung wurde eine logarithmische Darstellung auf Basis 2^n gewählt, um alle Lastzustände gut sichtbar darstellen zu können. Die gemessenen Leistungen wurden mit Standard-Betriebsparametern für die Pump- und Gasflüsse aufgenommen.

Tabelle 3: Standard-Betriebsparameter für Optima 3000 XL

Name der Methode	Plasmagas [l/min]	Hilfsgas [l/min]	Zerstäubergas [l/min.]	Pumpe [ml/min.]	Leistung [W]
Kopplung	15	0,5	0,8	1,5	1300

Da jeder Betriebszustand mehrfach vermessen wurde, konnten auch die Messfehler berechnet werden. Die Fehlerbalken repräsentieren den Größtfehler der jeweiligen Messung.

Wie aus Abbildung 37 ersichtlich ist, sind die eingekoppelten Leistungen bei geringem Abstand zur Load-Coil durchaus erheblich. Es kam relativ schnell Zweifel am Wahrheitsgehalt der Daten auf, da Ströme über 3 Ampere gemessen wurden und die verwendeten Dioden spätestens bei 600mA Laststrom durchbrennen hätten müssen. Nach einem Gegencheck mittels Oszilloskop (Tektronix TDS 2022B - 200MHz mit 2GS/s) stand fest, dass die Werte um über den 10-fachen Wert zu hoch lagen und somit nur als Tendenz der Kopplungsverhältnisse anzusehen sind.

Nachdem fest stand, dass Verbesserungen am Messequipment nötig waren, wurde ein neuer Messstand aufgebaut. Um für die Durchführung der Schildpotentialmessungen einen sinnvollen Arbeitsbereich der Dummy-Load zu haben wurde eine Messbox mit umschaltbarem Lastwiderstand und HF-Leistungsdioden (4 x MBR16-150 in Brückenschaltung) gebaut. Als Lastwiderstände wurden Metallfilmwiderstände mit 1% Toleranz mit den Werten 1M Ω , 560k Ω , 100k Ω , 56k Ω , 10k Ω , 5,6k Ω , 1k Ω , 560 Ω , 270 Ω , 100 Ω , 56 Ω und 0 Ω (=Kurzschluss) gewählt.

Der Kondensator am Ausgang wurde mittels Oszilloskop auf geringe Restwelligkeit der Ausgangsspannung optimiert und die Spannungen mit den Werten am Multimeter verglichen. Der Kondensator hatte einen Wert von 3300pF bei einer Spannungsfestigkeit von 2000V.

Wie aus den ersten Messwerten ersichtlich ist, erscheint es sinnvoll den Lastbereich mit niedrigeren Lastwiderständen zu erweitern. Also wurden weitere Messwerte zusätzlich mit externen Leistungswiderständen mit 10,2 Ω , 5,1 Ω und 2,55 Ω generiert.

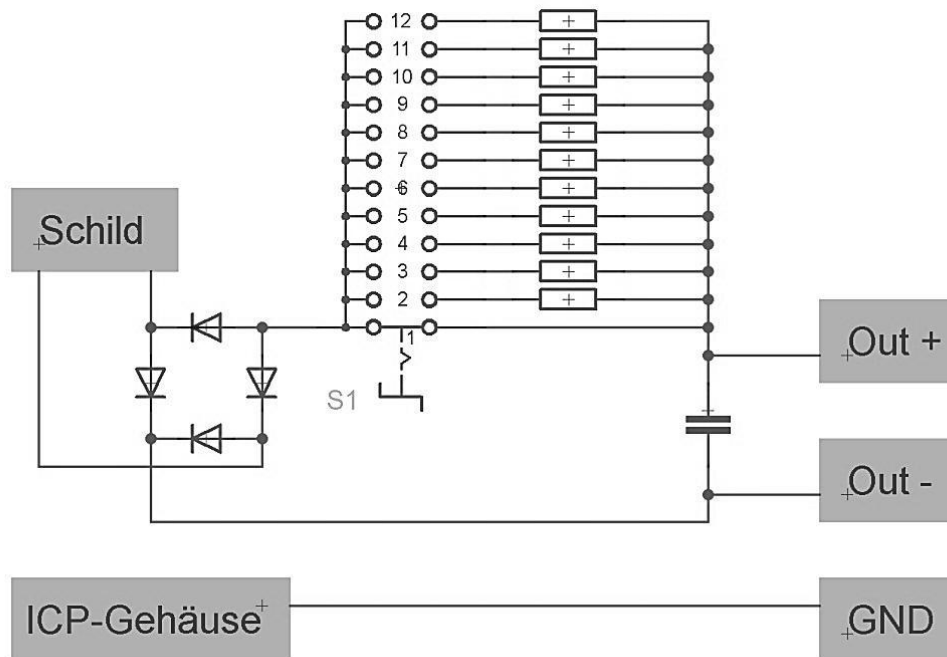


Abbildung 39: Schaltplan der Messbox

Es wurde auch die Arbeitsfrequenz des Generators als Funktion der Schildposition mituntersucht. Zu diesem Zweck wurde eine „Pickup-Coil“ hergestellt. Sie wurde aus 5 Wicklungen mit einem isolierten Kupferdraht auf einen Gummiträger mit 20mm Außendurchmesser gewickelt und ca. 2,5cm über der Load-Coil befestigt. Diese Spule wurde über ein kurzes koaxiales BNC-Kabel aus der Maschine geführt und das Signal in einen Frequenzzähler (TTi TF930 3GHz) gespeist. Das Signal wurde zudem in das Oszilloskop zur Überwachung der Wellenform durchgeschliffen.

Mit diesem neuen Setup wurde die Transferoptik zum Spektrometer wieder geöffnet. Alle Plasma-Startversuche waren zu diesem Zeitpunkt mit der selbstgebauten Coil immer erfolgreich und die Messungen mit Frequenzzähler, Oszilloskop und den Multimetern zuverlässig.

Bevor jedoch brauchbare Messwerte generiert werden konnten musste das Gerät aufgrund von Kühlproblemen am Detektor entkalkt und gereinigt werden. Auch ein Austausch des Hauptventilators war leider notwendig. Nachdem die Betriebssicherheit der Maschine wiederhergestellt war, wurden 43 Messserien mit dem Kupferschild aufgenommen.

Jede Messserie enthielt eine Vielzahl von Parametern als Funktion der Schildposition. Die untersuchten Parameter waren Schildpotential, Temperatur, Generatorfrequenzverhalten, Stromstärke, sowie spektrale Informationen einer vermessenen 1ppm-Magnesiumlösung.

Die vermessene Mg-Lösung wurde aus einem Merck CertiPur® 1g/l-Stock⁴ und hauseigenem mit subboiled HNO₃ angesäuertem MilliQ-Wasser hergestellt. Die gemessenen Spannung U_{Schild} entspricht dem Potential an den beiden Seiten des Schlitzes im Schild. U_{Erde} entspricht der Spannung, die gegen das Gehäusepotential (=Schutzleiterpotential) gemessen wurde. Es muss an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass die elektrischen Messungen eine gewisse Unsicherheit aufgrund des Skin⁵- und des Proximity⁶-Effekts aufweisen. Diese Effekte sind leider systembedingt vorhanden und nicht korrigierbar.

2.3 Ergebnisse der Schild-Potentialmessungen

Das eingekoppelte Potential und der dazugehörige Strom wurden einmal im Schild selbst und ein weiteres Mal vom Schild gegen Erdpotential gemessen. Die Messung gegen Erde wurde durchgeführt da das Spektrometer auf Erdpotential liegt und somit auch in weiterer Folge das zukünftige (metallische) Interface. Es könnte bei Auftreten hoher elektrischer Feldstärken zur Ausbildung von Lichtbögen von der Load-Coil ins Schild, bzw. Interface kommen (sogenanntes „Arcing“). Die Messung der eingekoppelten Leistung wurden durchgeführt, um abschätzen zu können wie viel Plasmaleistung durch induktive Kopplung in ein geschlossenes Interface verloren geht.

⁴ Los Nr. 1.19788.0500, ICP-Grade

⁵ Skin-Effekt: Auch Stromverdrängung genannt. Der Leiterquerschnitt wird nur mehr an der Oberfläche des Leiters durchflossen, der Stromfluss auf einer Platte verläuft am geometrisch kürzesten Weg.

⁶ Proximity-Effekt: Auch Wirbelstromeffekt genannt. Durch den Schlitz im Schild und nicht-parallele Leitungen entstehen Streuverluste.

Eine Beobachtung, die aus den folgenden Grafiken nicht hervorgeht, ist das Generatorverhalten beim Start des Plasmas. Es zeigte sich, dass die Generatorfrequenz beim Starten des Plasmas kurzzeitig bei knapp 80 MHz liegt, bis sich ein stabiles Plasma gebildet hat. Erst dann wechselte die Generatorfrequenz zur Betriebsfrequenz von 40,68MHz. Offensichtlich wird der Generator im Setup mit dem Kupferschild versehentlich in der Startsequenz bei seiner ersten harmonischen Oberwelle (Oktave) betrieben. Dieser Betrieb ist so nur mit Röhren durch ihre sehr ausgeprägte Schwingungsneigung zu harmonischen Oberschwingungen möglich.

Später durchgeführte Messungen mit dem Interface und auch im Original-Setup konnten dieses Phänomen nicht reproduzieren. Im Originalsetup verbleibt die Frequenz auch während der Startroutine bei ca. 40 MHz wie aus Abbildung 40 ersichtlich ist. Offensichtlich war die Konstellation mit der neuen Coil und dem Kupferschild begünstigend für Resonanzphänomene.

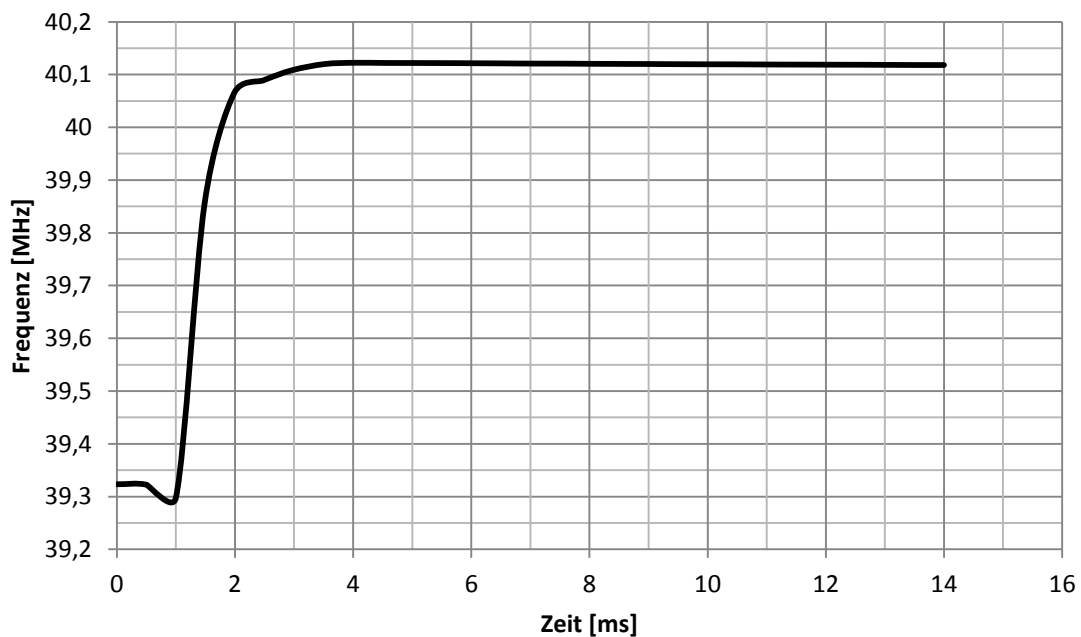


Abbildung 40: Frequenzverlauf in der Startphase des Plasmas im Originalsetup

Die Messungen von Temperatur und Frequenz als Funktion der jeweiligen Position des Schildes zur Load-Coil sind bei allen durchgeführten Messungen in ihrem Verlauf sehr ähnlich. Aus diesem Grund wurden Frequenz und Temperatur als relative Abweichungen ihres arithmetischen jeweiligen Mittelwerts berechnet, da sich sowohl Temperatur, als auch die Frequenz im Mittel über die Messungen leicht änderten.

Die Normierten Kurven einer Messserie mit verschiedenen Widerständen weisen eine bemerkenswerte Korrelation auf. Alle Einzelkurven bilden eine eng beieinanderliegende Kurvenschar. Dadurch war es möglich die Relativkurven auf eine einzige „Masterkurve“ zu reduzieren, deren Abweichung die Gesamtheit zur ganzen Kurvenschar repräsentiert.

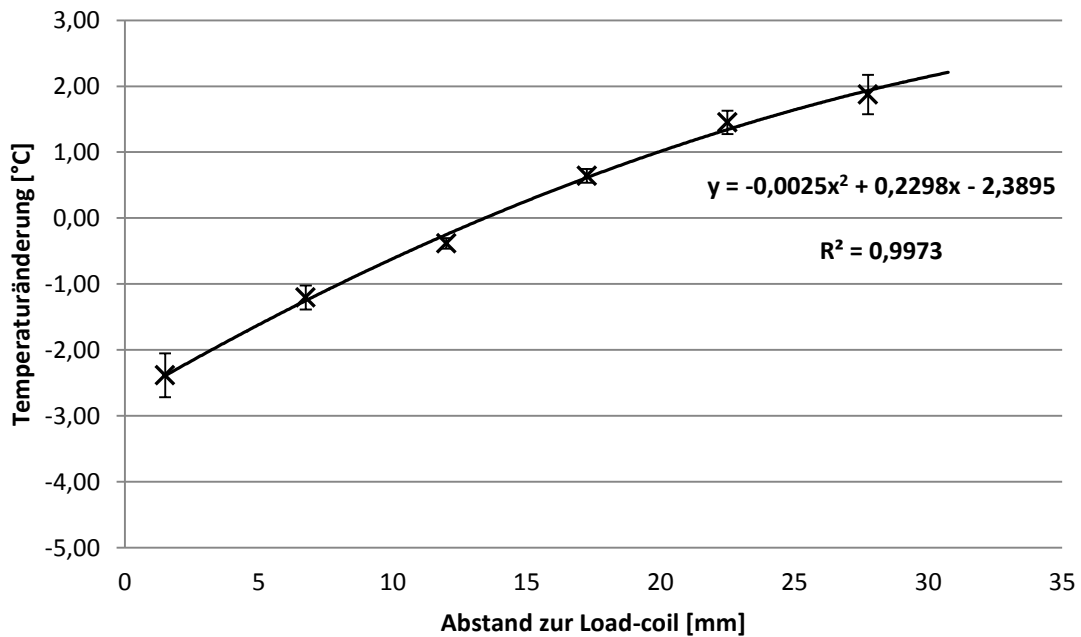


Abbildung 41: Masterkurve relative Abweichung der Schildtemperatur mit geerdetem Schild.
 $\Delta T=0$ entspricht 54,9°C

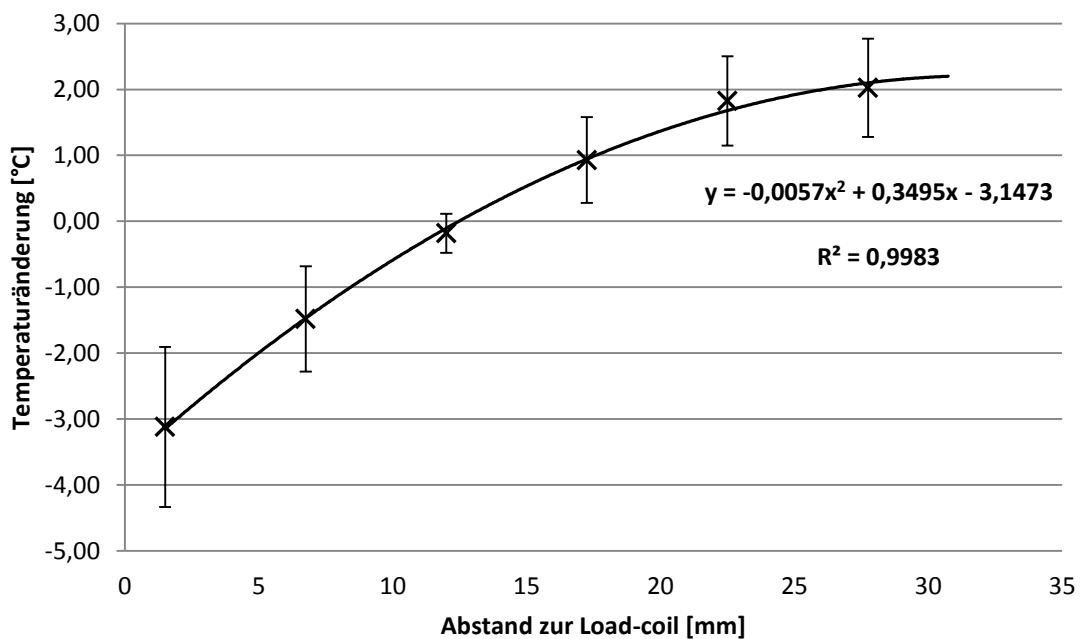


Abbildung 42: Masterkurve relative Abweichung der Schildtemperatur mit isoliertem Schild.
 $\Delta T=0$ entspricht 53,9°C

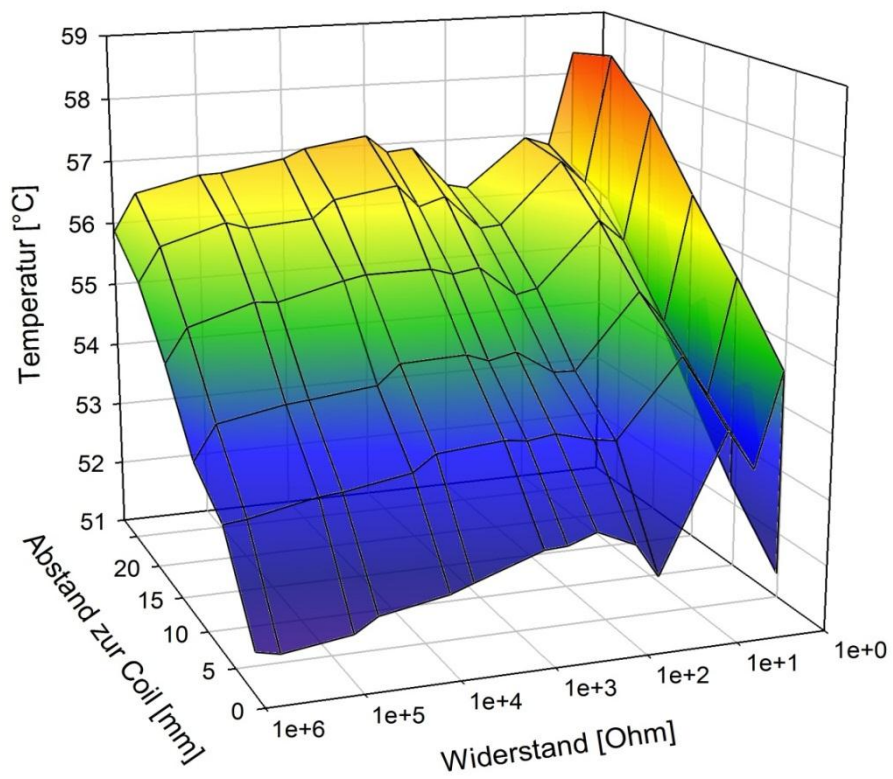


Abbildung 43: Temperaturverlauf mit geerdetem Schild

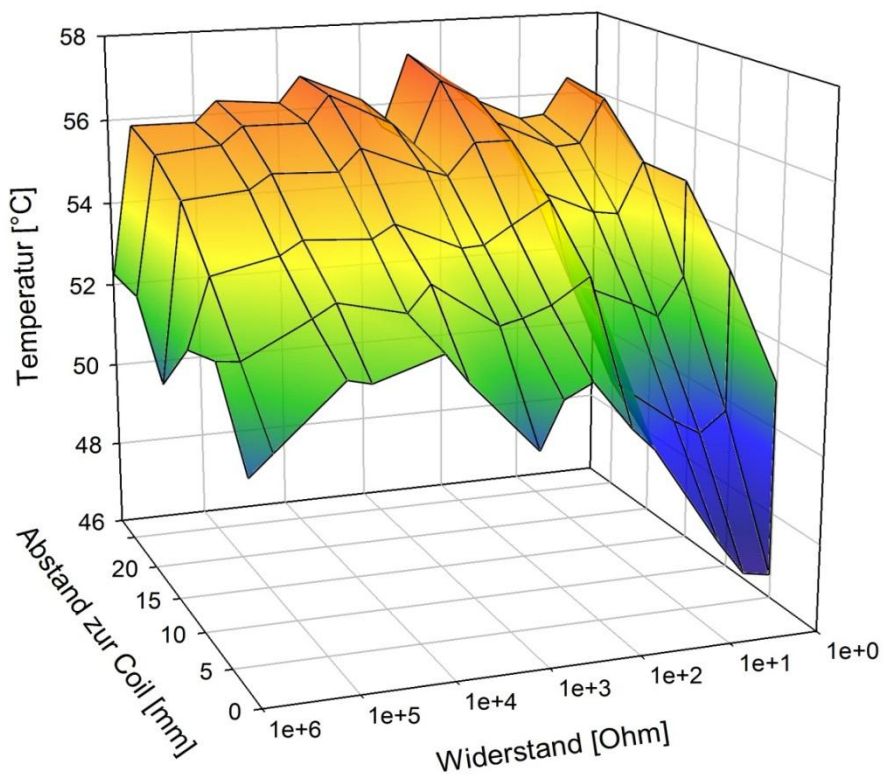


Abbildung 44: Temperaturverlauf mit isoliertem Schild

Aus den Temperaturverläufen zeigt sich, dass die Temperatur mit dem Abstand zur Load-Coil in allen Fällen zunimmt. Diese Temperaturzunahme resultiert aus der Absorption von Strahlungswärme, welche vor der Torch, wo das Plasma frei brennen kann, am größten ist. Die Temperaturmessungen zeigen, dass es zu keiner erkennbaren Erwärmung des Schildes durch Kopplung des HF-Feldes in den Schild kommt.

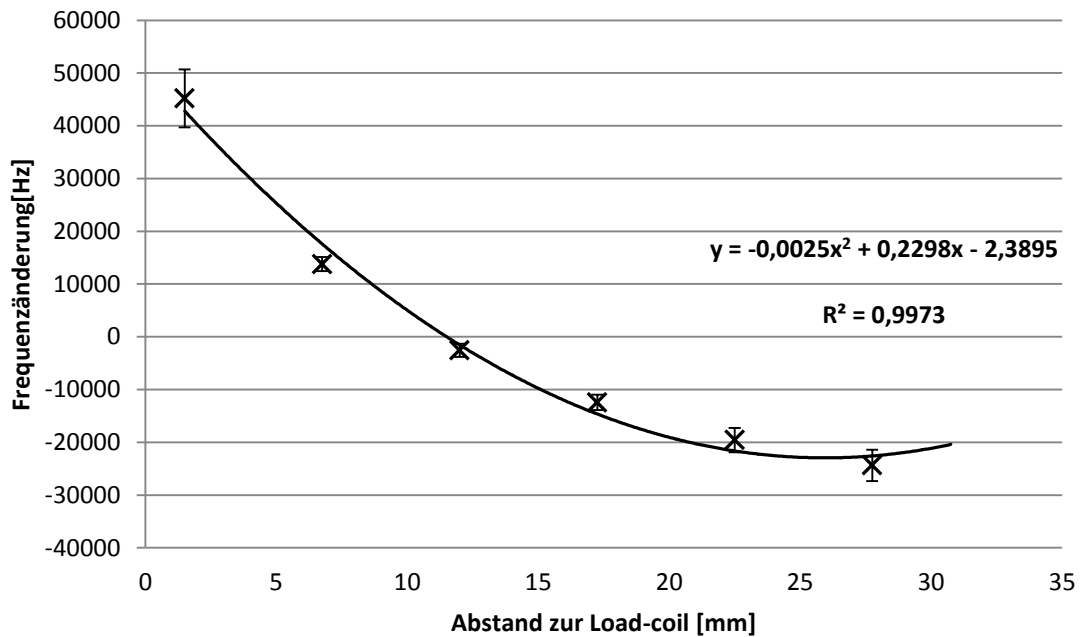


Abbildung 45: Masterkurve relative Abweichung der Frequenz mit geerdetem Schild.
 $\Delta F=0$ entspricht 40,34MHz

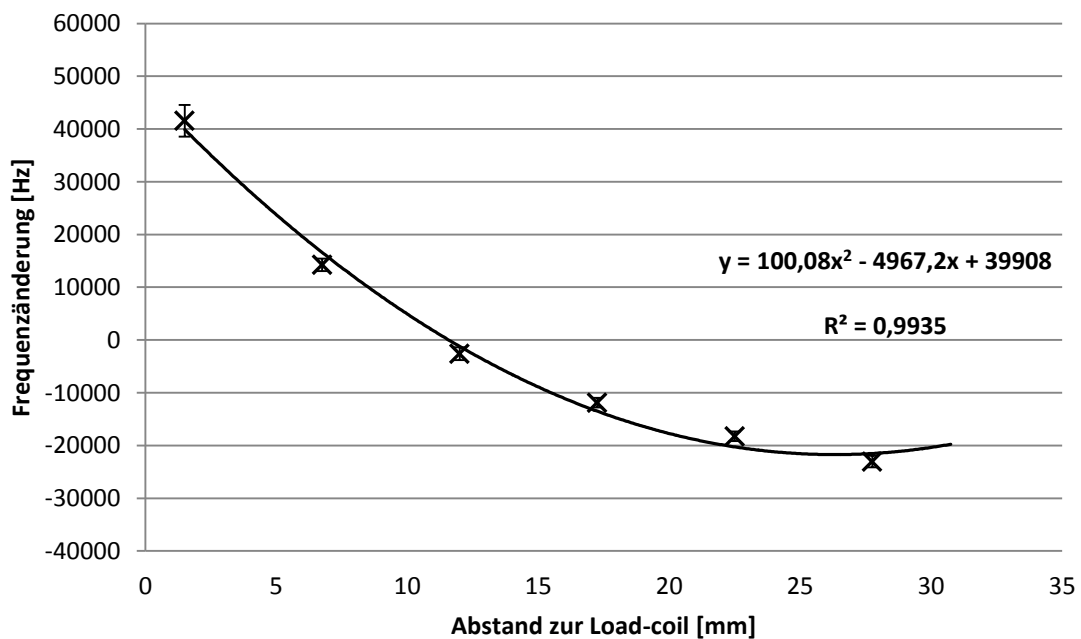


Abbildung 46: Masterkurve relative Abweichung der Frequenz mit isoliertem Schild.
 $\Delta F=0$ entspricht 40,35MHz

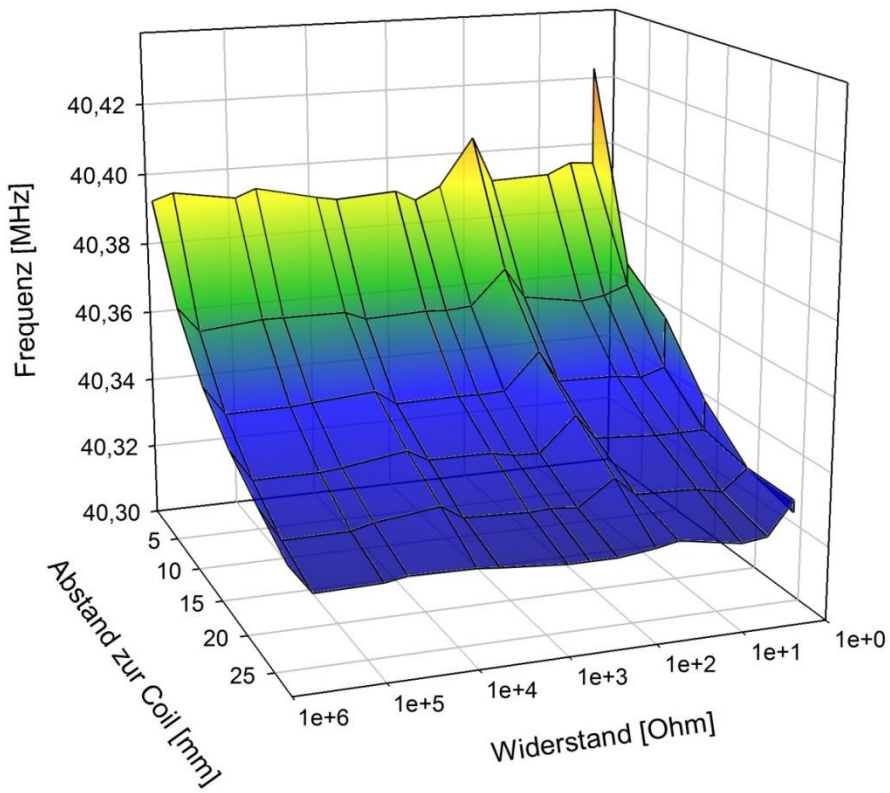


Abbildung 47: Frequenzverlauf mit geerdetem Schild

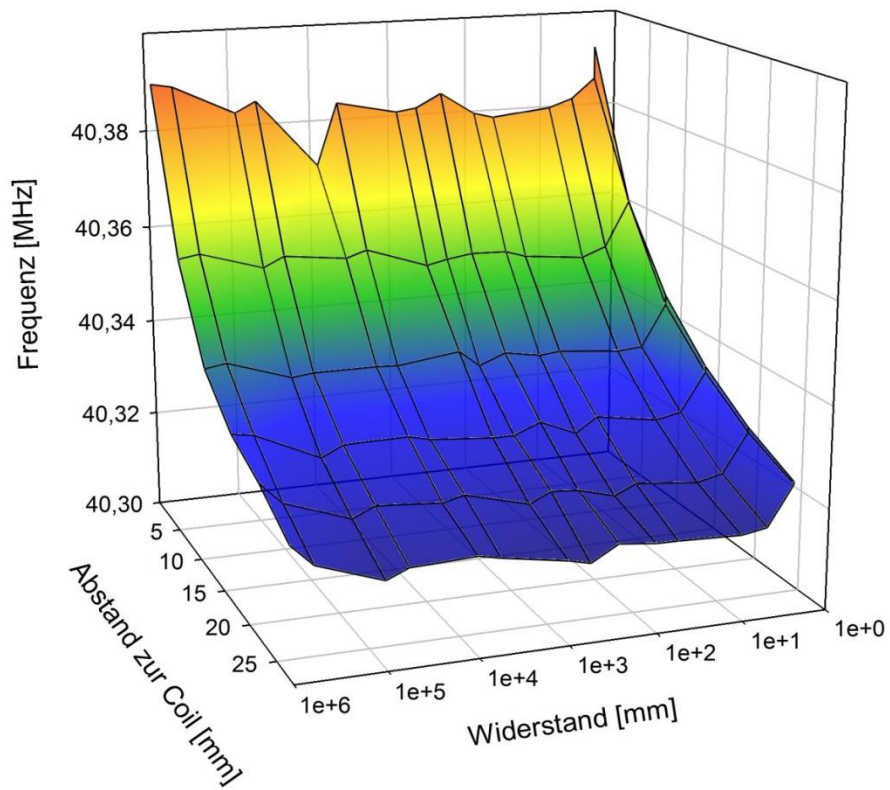


Abbildung 48: Frequenzverlauf mit isoliertem Schild

Die Frequenzmessungen sind ebenso wie die Temperaturmessungen konsistent. Sie zeigen eine leichte Zunahme der Generatorfrequenz bei geringem Abstand zwischen Schild und Load-Coil. Dies kann ein Hinweis auf geringfügige kapazitive Kopplung sein. Mit einer relativen Frequenzänderung von knapp einem Promille bezogen auf den Messwert ist der Effekt allerdings bestenfalls marginal.

Die elektrischen Messungen der eingekoppelten Potentiale und Ströme wurden zu Leistungen zusammengefasst. Es wurde wie erwähnt die Leistung im Schild und die Leistung gegen das Gehäuse (Erdpotential) untersucht. Es zeigt sich, dass die eingekoppelten Leistungen im Schild mit einigen Watt gering ausfallen. Gegen Erdpotential ist die abfließende Leistung noch viel geringer – sie ist außer bei Kurzschlussbedingungen fast nicht messbar. Die eingekoppelte Leistung nimmt in allen Messungen wie zu erwarten war quadratisch mit dem Abstand ab.

Besonders auffällig ist die kammartige Kurvenform der Leistungsmessungen bei verschiedenen Lastwiderständen. Sie wäre bei logarithmischer Z-Achse auch bei den Messungen gegen Erde sichtbar. Eine Erklärung dafür wäre die Ausbildung einer Frequenzschwebung durch die Leitungskapazität in Verbindung mit dem Lastwiderstand.

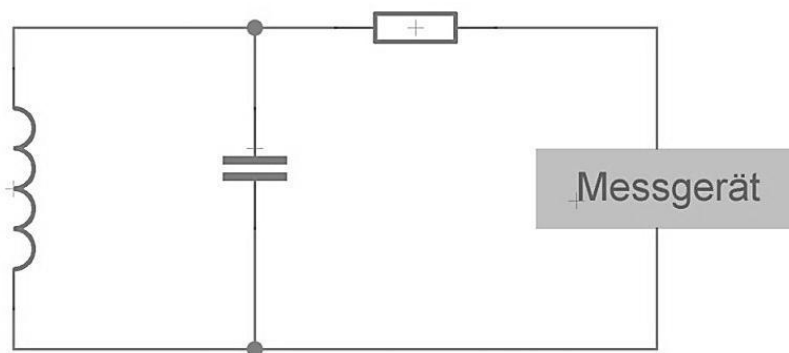


Abbildung 49: Ersatzschaltbild für die Messanordnung

Dabei bilden Messgerät und Lastwiderstand einen Parallelwiderstand, der in Verbindung mit dem Schild als Spule und der Leitungskapazität (durch die Schirmung) als Kondensator einen gedämpften Schwingkreis bilden. Je nach relativer Phase zum RF-Feld wird die eingekoppelte RF-Leistung mehr oder weniger stark gedämpft.

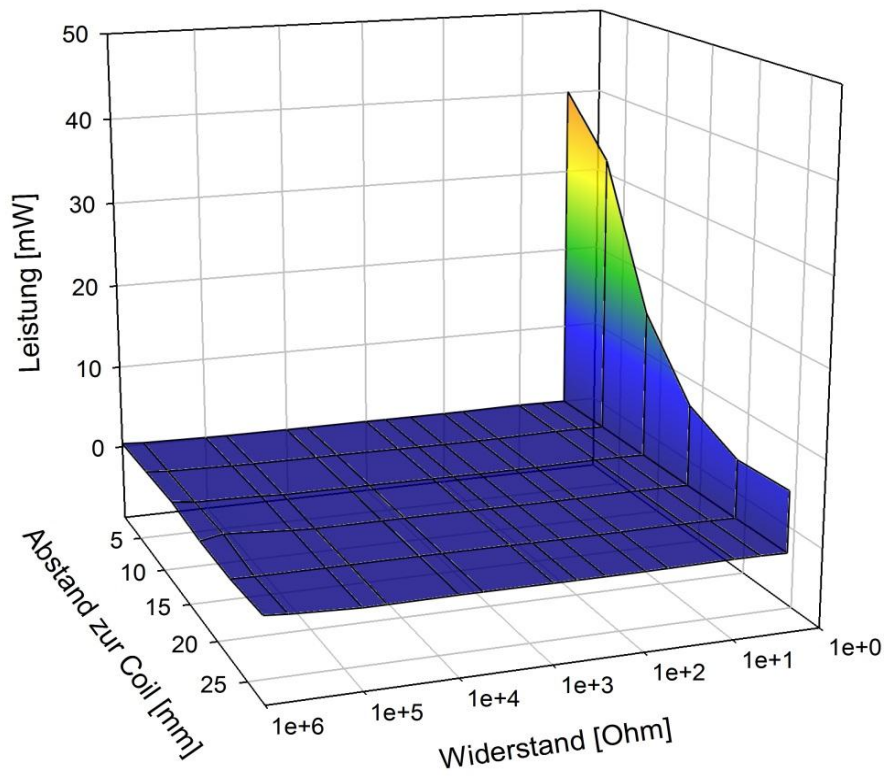


Abbildung 50: Einkoppelte Leistung gemessen gegen Erdpotential

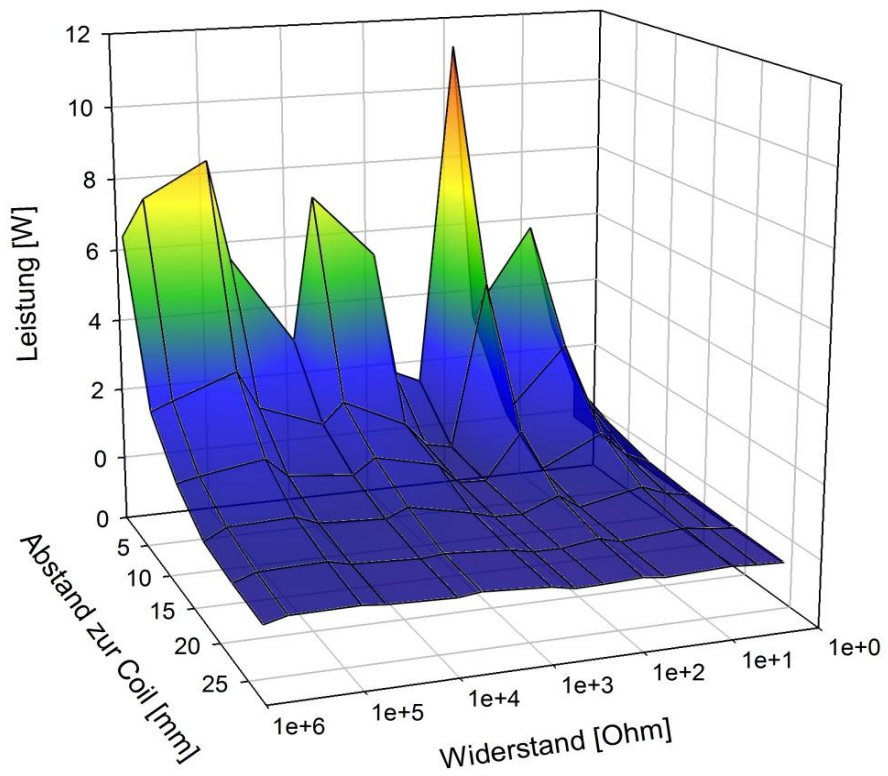


Abbildung 51: Einkoppelte Leistung im Schild

Als interessantes Detail an Rande ist noch zu erwähnen, dass die Potentialverläufe im Schild und gegen Erde sich gegengleich verhalten:

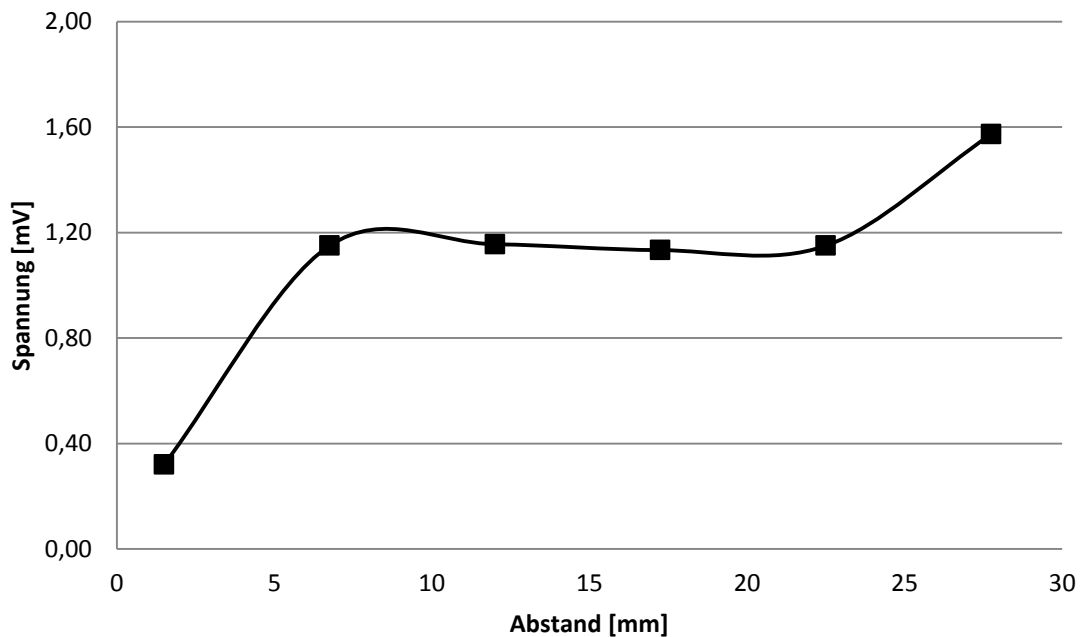


Abbildung 52: Potentialverlauf des Schildes gegen Erde

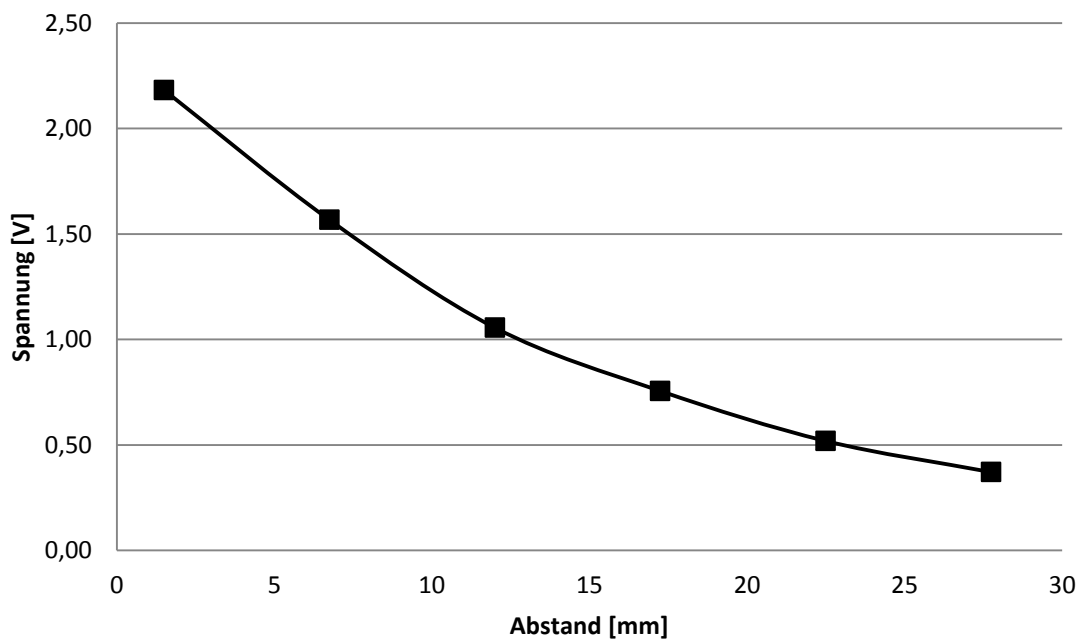


Abbildung 53: Potentialverlauf im isolierten Schild

Zusätzlich zu den elektrischen Messungen wurden auch spektrale Messungen durchgeführt, um die direkten Auswirkungen des Kupferschildes auf die Emissionsintensität, bzw. die Plasmatemperatur zu untersuchen.

2.4 Untersuchungen zur Plasmatemperatur

Zur Untersuchung der Auswirkungen des Kupferschildes auf die Plasmatemperatur wurden Magnesiumlinien-Verhältnisse gemessen. Es wurden sowohl die Magnesium-Elementarlinie [Mg(I)] bei einer Wellenlänge von 285,213nm, als auch die Ionenlinie [Mg(II)] bei 280,271nm und zusätzlich die Argonlinie [Ar(I)] bei 420,069nm vermessen.

Da Ionenlinien im Gegensatz zu Atomlinien sehr empfindlich auf Änderungen in der Plasmaanregungstemperatur reagieren, sind die relativen Intensitätsänderungen der Linien zueinander ein exzellenter Indikator für Änderungen in der Anregungstemperatur des Plasmas [27]. Ändert sich also das Intensitätsverhältnis zwischen Ionen- und Atomlinie, so ändert sich die im Plasma vorhandene Energie, bzw. die Temperatur des Plasmas. Da im verwendeten Gerät ein segmentierter Detektor mit einem Echelle-Polychromator arbeitet, befinden sich die beiden Magnesiumlinien auf verschiedenen Detektor-Subarrays⁷. Deshalb muss ein Korrekturfaktor von 1,8 mit dem gebildeten Quotienten multipliziert werden. Erst durch diesen „Echelle-Faktor“ wird der erhaltene Wert mit Messungen auf anderen Geräten und mit anderen Publikationen vergleichbar [22]. Änderungen dieses Faktors sind also ein geeigneter Indikator zur Feststellung von Änderungen in der Ionisierungstemperatur des Plasmas. Werte zwischen ca. 7 und 10 sind typisch für ein stabiles und robustes Plasma.

In den folgenden Abbildungen sind die Messungen der Magnesium-Verhältnisse zusammengefasst. In den Diagramm-Legenden stellt die linke Zahl in der Klammer immer den Lastwiderstand zwischen den beiden Schildkontakten und die rechte Zahl den Widerstand gegen Erde dar. „X“ bedeutet, dass keine Verbindung besteht, also der Widerstand fast unendlich ist.

In Abbildung 54 kann man erkennen, dass verschiedene Lasten zwischen den Schildkontakten und in weiterer Folge auch gegen Erdpotential eine sehr geringe Auswirkung auf die Ionisierungs-Temperatur des Plasmas haben. Tatsächlich ist der Unterschied in der Anregungsenergie an verschiedenen Tagen mit gleichem Messaufbau viel größer (die ersten 3, blauen Messreihen) als die Unterschiede zwischen allen möglichen Betriebszuständen und Positionen des Schilds. Einzig der komplett isolierte, unbelastete Schild weist eine etwas höhere Ionisierungsenergie auf.

⁷ Mg(I) befindet sich auf Array Nr. 105 und Mg(II) auf Array Nr. 115

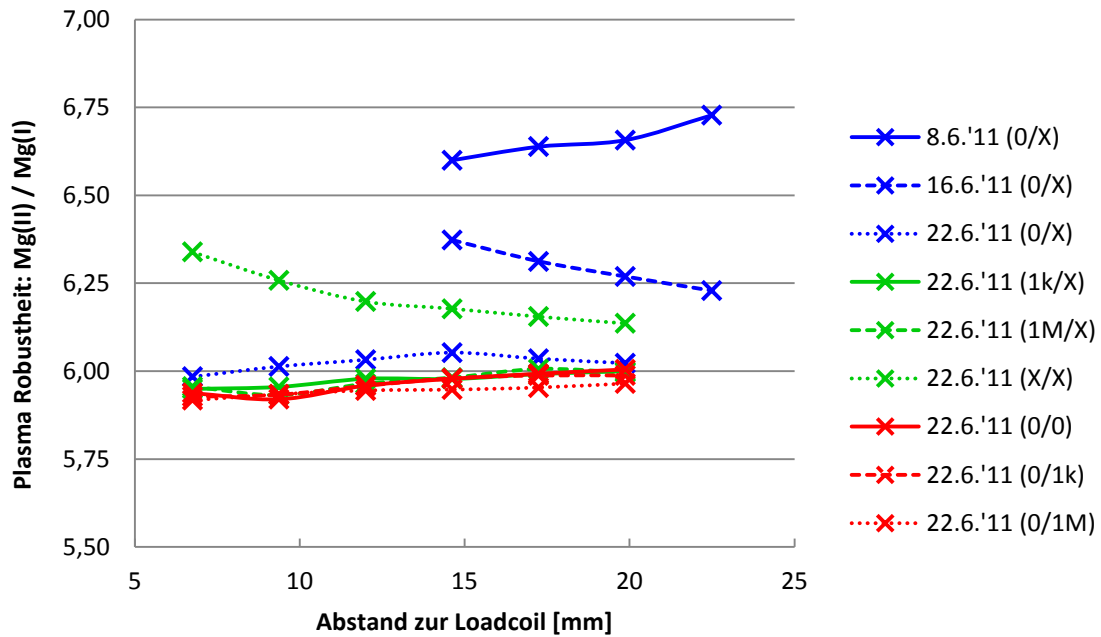


Abbildung 54: Mg II (280.271nm) / Mg I (285.213nm) als Funktion des Lastwiderstands

Abbildung 55 zeigt dieselben Messwerte unter Berücksichtigung der Messfehler. Als Messfehler wurde die Standardabweichung ($\mu \pm s$; $n=10$) angegeben. Es zeigt sich, dass eine Veränderung der Plasmatemperatur durch die Schildposition oder den Lastwiderstand viel geringer ausfällt, als die Messfehler.

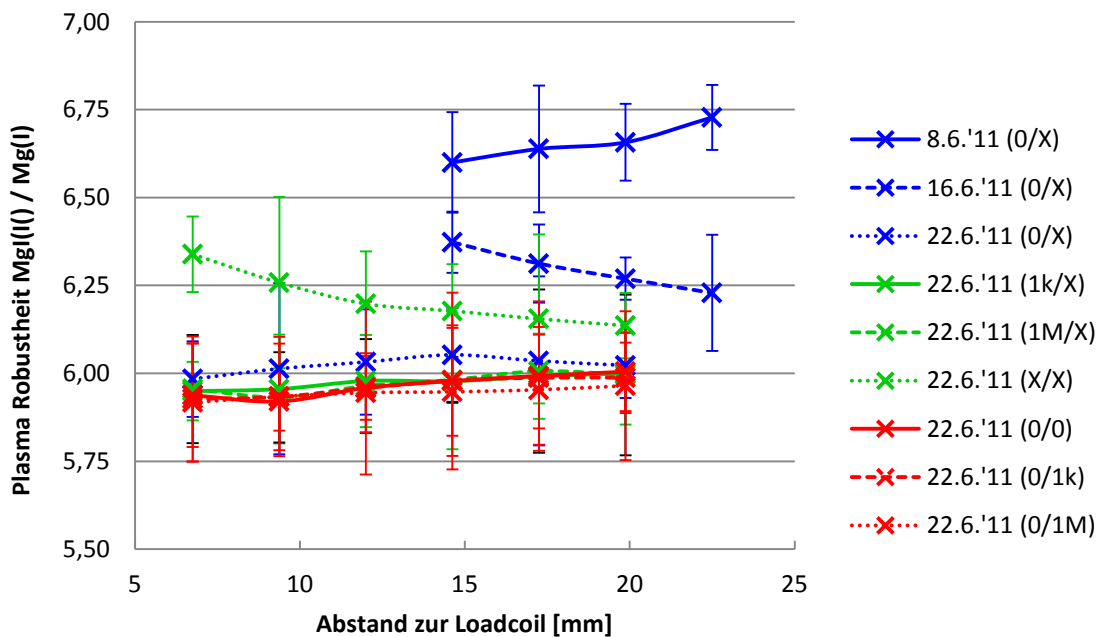


Abbildung 55: Mg II (280.271nm) / Mg I (285.213nm) mit Fehlerbalken

Auch die Argon-Signalintensitäten liefern keine weiterführenden Erkenntnisse. Es zeigt sich auch hier, dass ein offener und isolierter Schild geringfügig höhere Argon-Signale erzeugt. Die Fehlerbalken sind bei den Argon-Signalmessungen so klein, dass sie nicht dargestellt werden können. Aus diesem Grund sind sie vorhanden, aber nicht sichtbar.

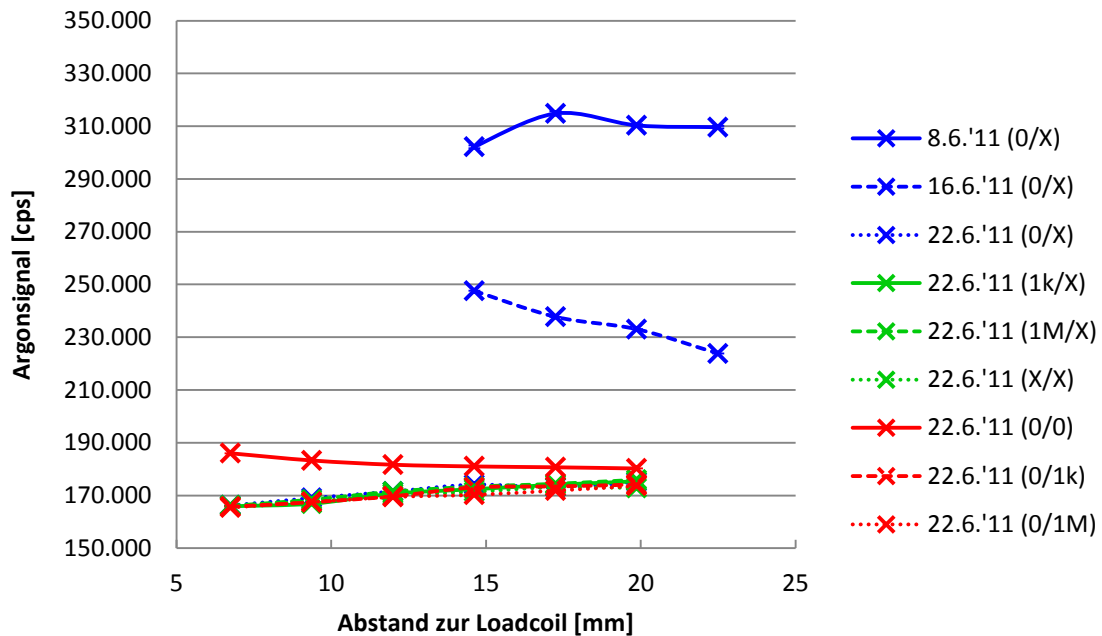


Abbildung 56: Verlauf der Signalintensität von Ar(I) bei 420,069nm

Als ergänzende Messung war ursprünglich geplant, zusätzlich verschiedene Eisen-Atomlinien mit verschiedenen Anregungsenergien zu untersuchen. Mit den Signalintensitäten wäre es möglich gewesen, einen Boltzmann-Plot zu erstellen und aus der Steigung die Anregungstemperatur zu ermitteln. Leider war dieses nicht möglich, da die verwendete ICP-OES einen segmentierten Detektor mit Echelle-Optik besitzt und die Intensitäts-Korrekturfaktoren der verschiedenen Arrays untereinander nicht bekannt sind. Zudem stehen zu wenige Linien auf dem Detektor für einen derartigen Plot zur Auswahl.

2.5 Fazit der Schilduntersuchungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die induktive Kopplung des RF-Feldes der Load-Coil in den Versuchsschild mit einigen Watt vernachlässigbar klein ausfällt. Auch die Temperaturbelastung des Schilds mit knapp 60°C stellt keine Herausforderung für einen metallischen Werkstoff dar. Es gibt Anzeichen für geringfügige kapazitive Kopplung mit dem Schild, jedoch ist diese so schwach, dass sie nicht quantifizierbar ist. Auch die spektralen Daten belegen nur geringe Einbußen in der Performance durch einen metallischen Schild. Zudem sind die Intensitätsverluste in Größenordnung der Messfehler.

Es spricht also keine der durchgeführten Messungen gegen die Verwendung eines metallischen Interfaces mit einem, die Torch umschließenden Schild.

3. Planung und Zusammenbau des Interface

Das Interface wurde in Anlehnung an das „End-on-Gas-Interface“, wie es in den ICP-OES-Geräten der Firma Spektro verwendet wird, geplant. Bevor mit der Detailplanung begonnen werden konnte, musste die ICP-Kammer und die Transferoptik der verwendeten Maschine ausgemessen werden. Aus dem Strahlengang konnte der nötige Durchmesser der Interfaceöffnung für eine bestimmte Horizontalposition berechnet werden

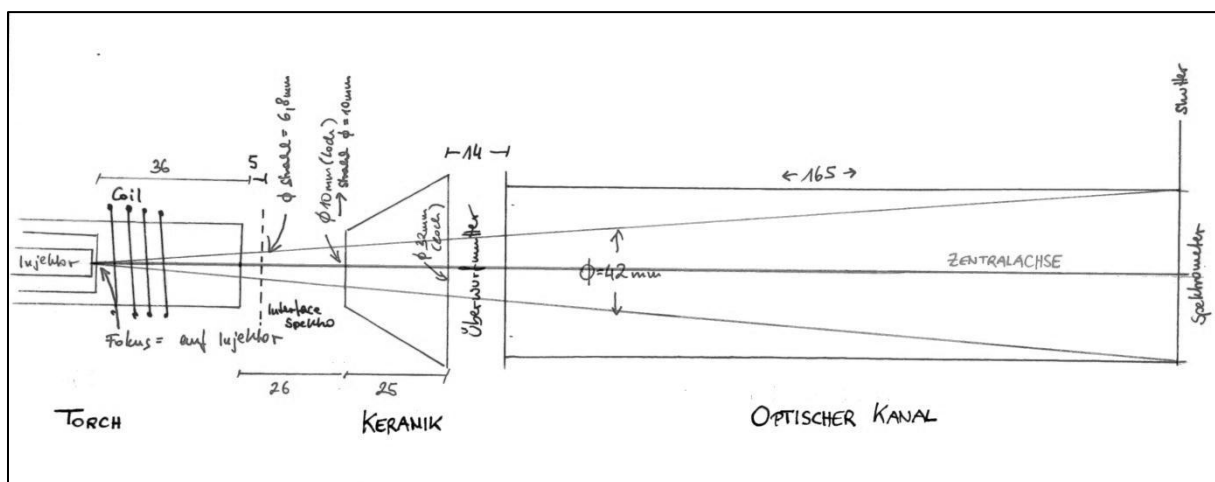


Abbildung 57: Handskizze vom Strahlengangs der Optima 3000 XL

Zur Materialwahl wurde folgendes Anforderungsprofil erstellt: Es sollte metallisch sein (Wärmeleitung), leicht zu bearbeiten, günstig in der Anschaffung und es sollte einen geeigneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Da die ICP-Kammer und die Transferoptik aus korrosionsbeständigem Edelstahl gebaut wurden, fiel die Materialwahl auf Messing. Es lässt sich leicht bearbeiten, ist relativ billig, besitzt eine sehr gute Wärmeleitung und hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $18,5 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$, der handelsüblichen Edelstählen wie X12CrNi188 mit $16 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ ähnlicher ist als beispielsweise der Ausdehnungskoeffizient von Aluminium mit knapp $24 \cdot 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$.

Da bei einer „End-on-Gas“-Architektur das Plasma direkt auf das Interface brennt, musste eine aktive Kühlung mitbedacht werden. Die Wahl fiel auf eine Wasserkühlung im Außenmantel des Interface. Da zu erwarten war, dass die Temperaturen der

Interfaceoberfläche 100°C weit übersteigen, war es nötig temperaturbeständige Dichtungen für das Interface vorzusehen. Die Wahl fiel letztlich auf ein Hochtemperatursilikon, wie es in der Herstellung von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (HT-PEMs) verwendet wird.

In den ersten Entwürfen sollte das Interface aus einem einzigen Teil gedreht werden. Die Ausfräsung für die Wasserkühlung war auf der Rückseite (in Richtung Spektrometer) angebracht. Das Interface sollte mit einem Quarzfenster abschließen.

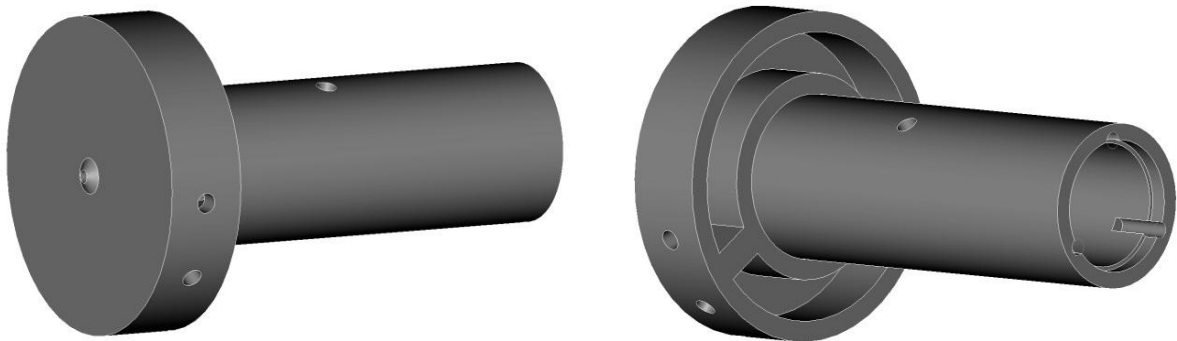


Abbildung 58: Erster 3D-Entwurf des Interface mit ViaCAD 7.0

Nach Rücksprache mit unserer Werkstatt stellte sich heraus, dass vieles am ersten Entwurf aus fertigungstechnischen Gründen verbesserungsfähig war. So entstanden in weiterer Folge ca. 15 weitere Bauplanskizzen. Begleitend wurden Detailmessungen am Gerät zur besseren Anpassung des Interface an die ICP-Kammer durchgeführt. Es wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Die Wasserkühlung wurde auf die Vorderseite des Interface verlegt.
- Die Öffnung des Strahlengangs auf Seite des Plasmas wurde auf einen Durchmesser von 3mm festgesetzt.
- Die vordere Öffnung des Strahlengangs wurde als selbständiges, austauschbares Teil geplant, um zu später flexibel bei Umbauten am Strahlengang zu sein.
- Das Quarzfenster wurde ins Innere des Interfaces verlegt, um Absorption im Fenster durch die kleinere bestrahlte Fläche am Fenster zu reduzieren.
- Auch die Vorderseite des Interfaces wird als ein zusätzliches Drehteil geplant. Es verschließt die Kühlschleife der Wasserkühlung.

- Im hinteren Teil des Interface werden 3 Druckausgleichsbohrungen gebohrt. Sie ermöglichen den Druckausgleich für Argon aus dem Spektrometer bei geöffnetem Shutter.
- Die Gaszuleitung wurde direkt vor dem Quarzfenster angebracht, um Argon aus dem Interface gegen das Plasma blasen zu können.

Das Ergebnis aller Überlegungen und Vorarbeiten resultierte in den folgend abgebildeten Plänen. Das komplette Interface besteht aus insgesamt 18 Teilen: Dem Hauptteil, dem Einsatz für den Strahlengang, der frontalen Abschlussplatte, dem Bolzen (welcher die Kühlschleife teilt), der Silikondichtung, 3 Anschlussnippeln für Wasser und Argon, dem Quarzfenster mit Sprengring und 8 Innensechskant-Schrauben.

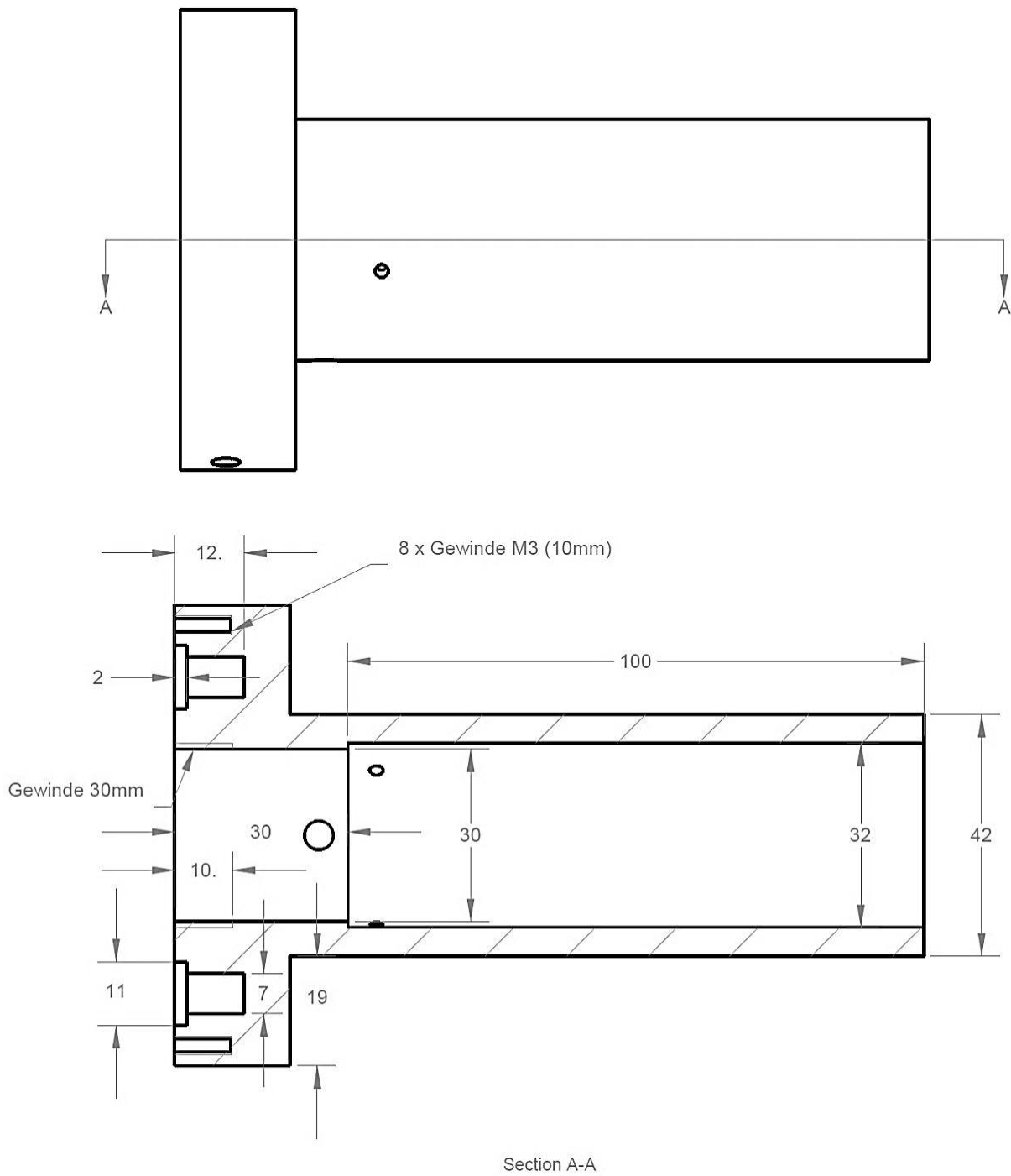


Abbildung 59: Detailplan des Hauptdrehteils

Alle Pläne wurden mit ViaCAD 7.0 gezeichnet. Diese Software zeichnet sich im Gegensatz zu AutoCAD durch eine sehr intuitive Bedienbarkeit ohne Vorkenntnisse im CAD-Zeichnen aus. Um sich die Bauteile vorstellen zu können, wurden zusätzlich 3D-Modelle aller Komponenten erstellt.

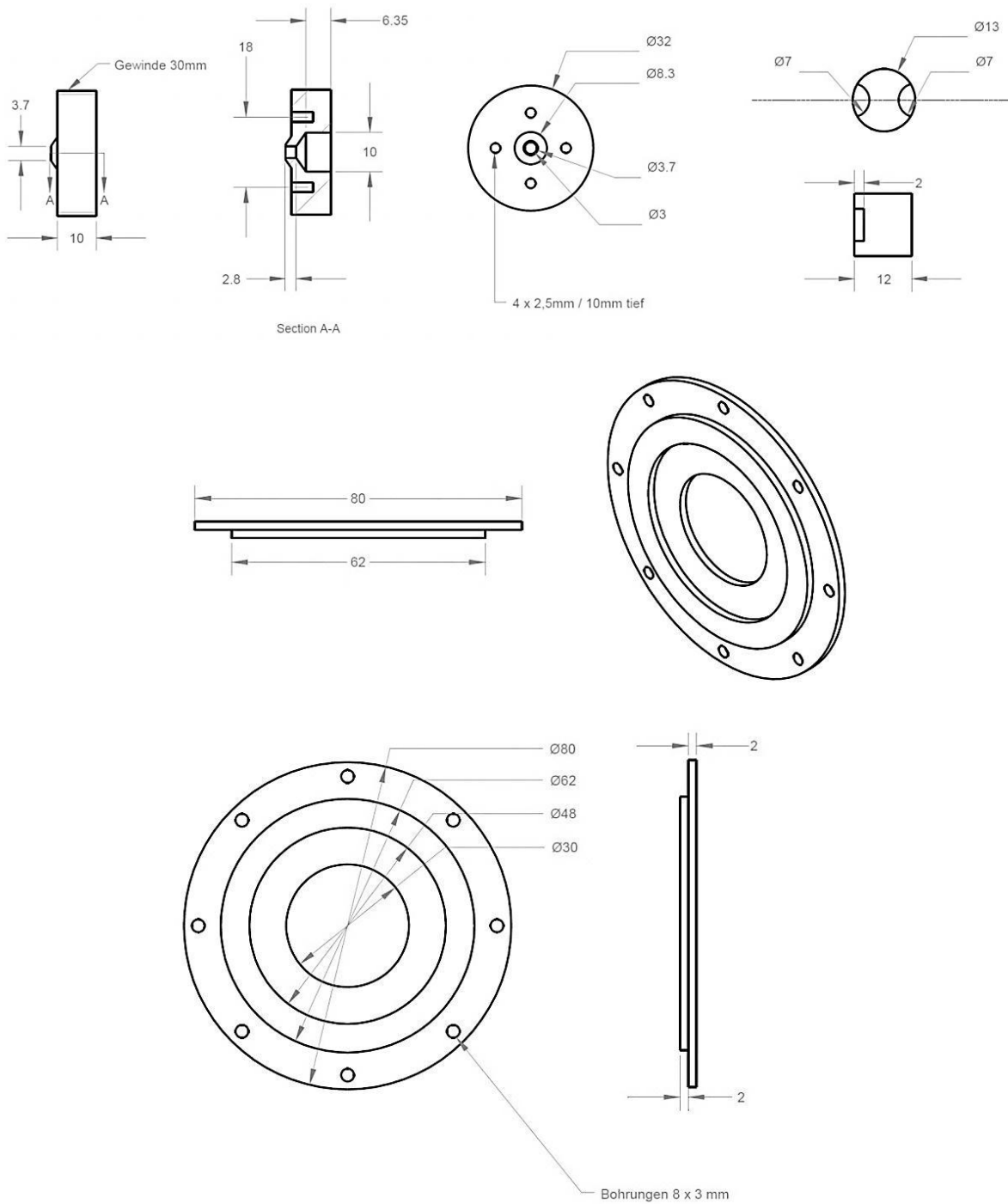


Abbildung 60: Detailplan für die Kleinteile des Interface

Zusätzlich zum Interface wurde auch ein Schild geplant, um den Brennraum zwischen Torch und Interface abschließen zu können. Dieses Schild wurde so designend, dass es mit der Pressluft aus der Sheargas-Düse versorgt werden konnte.

Die Pressluft strömt radial am äußeren Rand in ein Kühlabyrinth im Inneren des Schildes ein und verlässt es durch 8 Bohrungen im Zentrum des Schildes. Die Bohrungen sind im Winkel von 45° gegen die Zentralachse geneigt und sollen ionisierte Luft zwischen Torch und Load-Coil wegblasen.

Der Schild besteht aus zwei Teilen, welche außen die gleiche Lochung aus 8 Löchern besitzen, wie das Interface. So ist es möglich, Interface und Schild über Abstandsbolzen miteinander zu verschrauben.

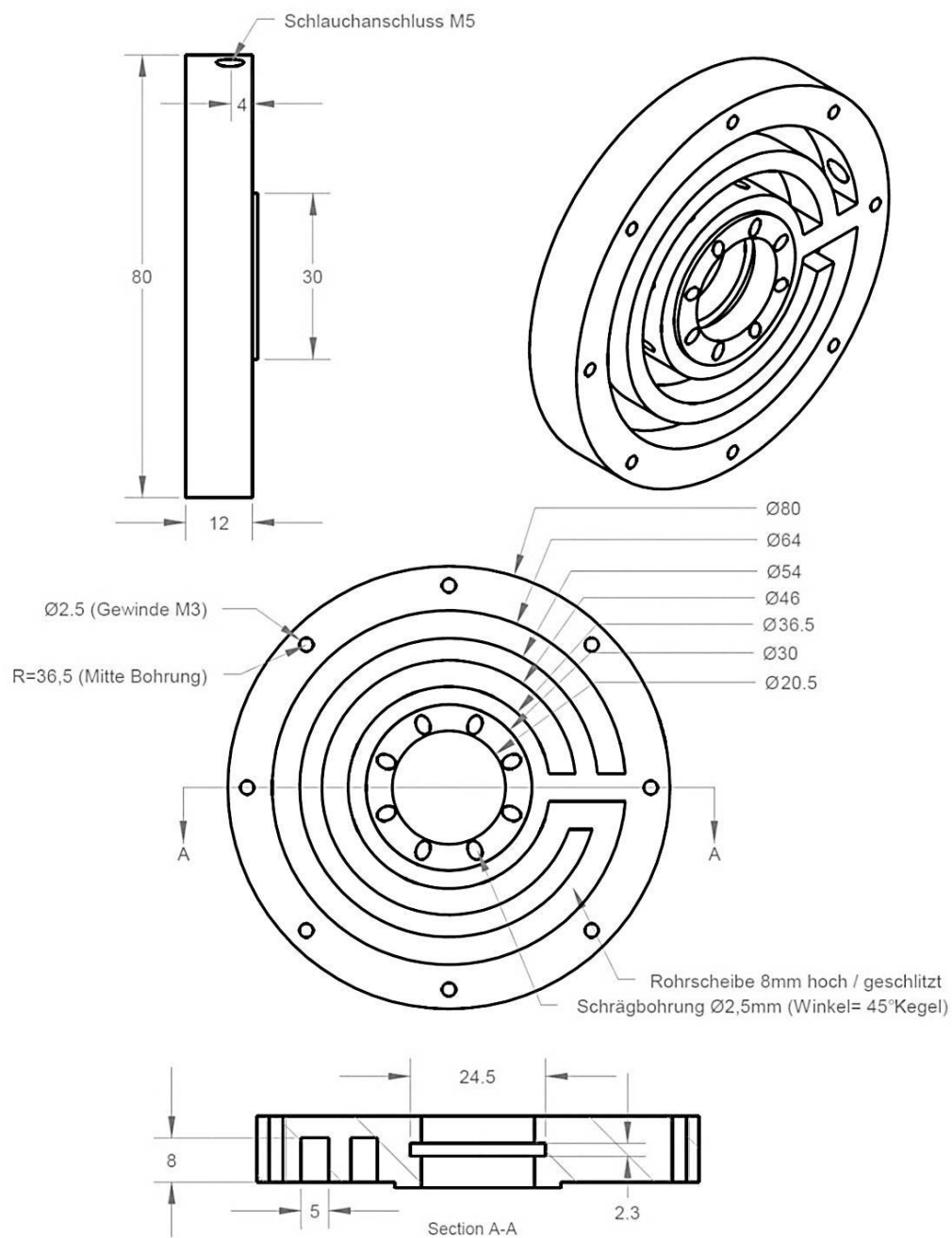


Abbildung 61: Detailplan des Interfaceschildes

Beim Zusammenbau des Interface kam es aufgrund des zu hoch gefertigten Bolzens in der Kühlschleife zu einer Änderung. Zudem war der Deckel in der Fertigung abweichend vom Plan hergestellt worden. So wurde der Deckel des Interface „verkehrt“ eingebaut. Für die Funktion stellt diese Änderung jedoch kein Problem dar.

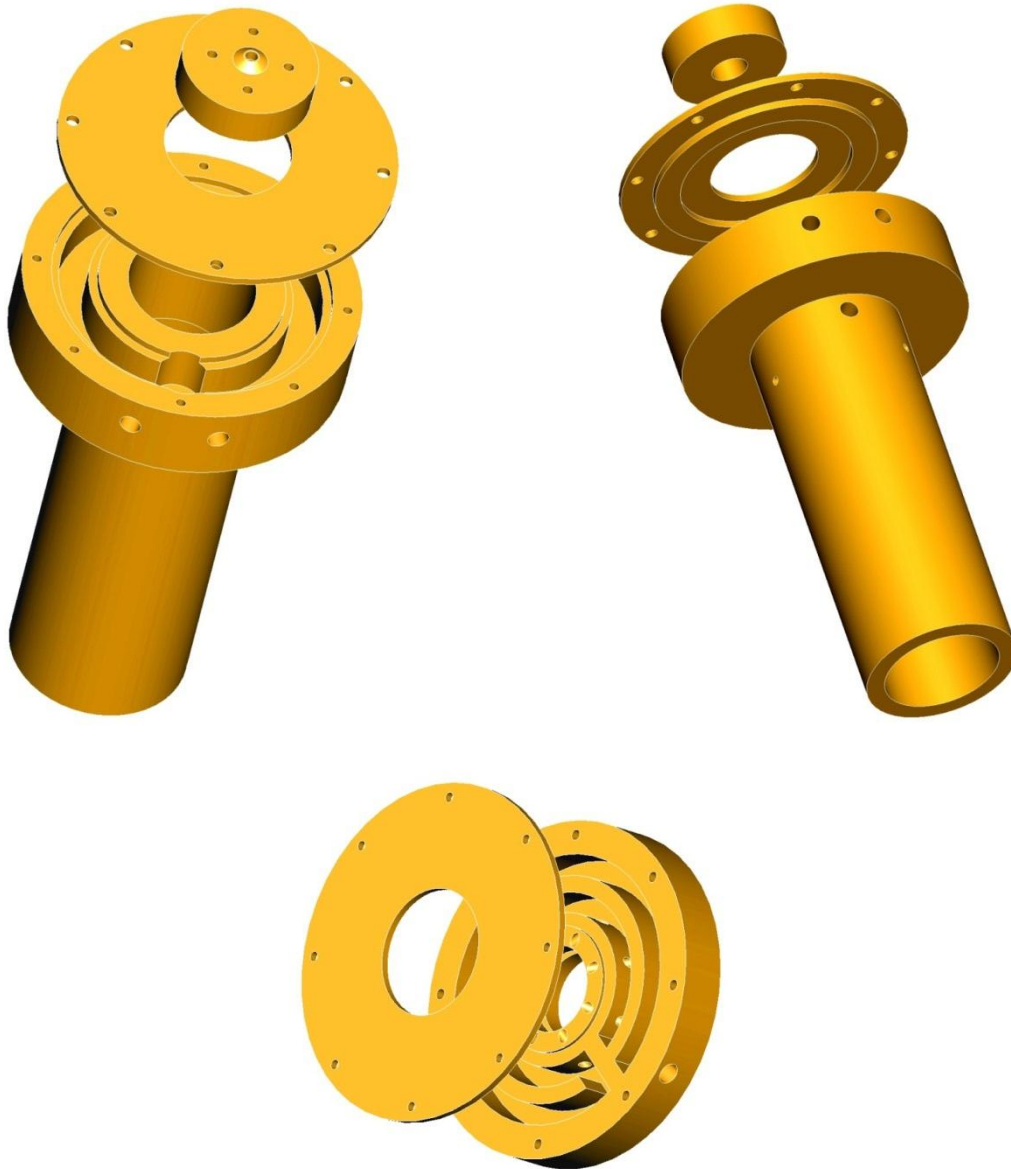


Abbildung 62: 3D-Modelle der fertigen Drehteile

Problematisch war auch die Verarbeitung der aus einer Silikonmasse der Firma Wacker gerakelten Silikondichtung, da sie auch im auspolymerisierten Zustand immer noch relativ klebrig ist und sich sehr leicht überwirft oder einrollt. Aufgrund der hohen Elastizität war auch der Zuschnitt der Dichtung nur unter fester Fixierung mit dem Interfacedeckel möglich.

Bei der Montage des assemblierten Interface in den Strahlengang des Spektrometers zeigte sich, dass die Verbindung zwischen ICP-Kammer und dem Shutter des Spektrometers keinen konstanten Querschnitt hat. Es musste der hintere Teil des Interface nachträglich leicht konisch verjüngt werden, um das Interface tief genug in das Lichtrohr einbringen zu können.

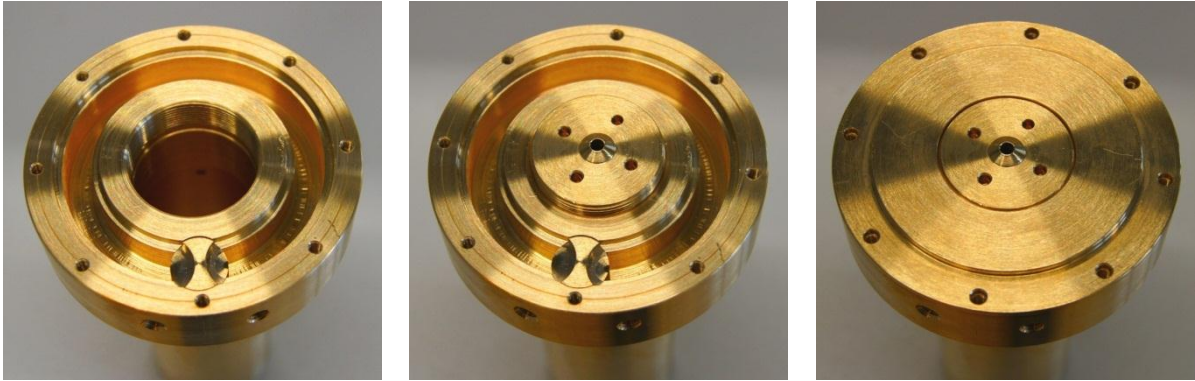


Abbildung 63: Zusammenbau des Interface

Nachdem die Kühlschläuche und eine Versorgungsleitung mit Argon am Interface befestigt waren, konnte ein erster Probelauf durchgeführt werden. Der Argonfluss durch das Interface wurde mit einem Feinventil per Sichtkontrolle eingestellt. Es zeigte sich, dass der optimale Fluss so gering ist, dass es nicht möglich war ihn mit einem normalen Flowmeter zu bestimmen. Um die Kühlleistung zu überwachen wurde am Interface ein Thermosensor angebracht.

Erfreulicherweise zündete das Plasma bereits beim ersten Startversuch und lief über 15 Minuten stabil bis zum geplanten Löschen des Plasmas. Das Interface erwärmte sich in dieser Zeit auf 41°C. Der Abstand zwischen dem Ende der Torch und dem Interface betrug in diesem ersten Versuch 10mm. Es folgten weitere Stabilitätsversuche mit verschiedenen Abständen und Relativpositionen von Interface zur Torch. In allen Fällen zündete Das Plasma zuverlässig und war im Betrieb stabil. Auch die Temperatur des Interface überstieg nie 45°C.

Um die Performance des neuen Interface zu untersuchen, wurden verschiedene ICP-Standards einmal mit dem Interface und ein weiteres Mal im Originalsetup vermessen und anschließend verglichen.

Auswertung und Ergebnisse

4. Charakterisierung des neuen Interface

Um die analytische Performance des neuen optischen Interface quantifizieren zu können, boten sich Vergleichsmessungen zwischen dem Originalzustand des Geräts und dem Zustand mit Interface an. Es wurde 1 Liter eines Multielement-Standards mit einer Konzentration von 5ppm (=mg/l) aus 28 Einzelelementstandards verschiedener Anbieter hergestellt. Der Multielement-Standard enthielt die Elemente Aluminium (Al), Silber (Ag), Arsen (As), Bor (B), Barium (Ba), Bismut (Bi), Kalzium (Ca), Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K), Lithium (Li), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Natrium (Na), Nickel (Ni), Phosphor (P), Blei (Pb), Antimon (Sb), Selen (Se), Strontium (Sr), Titan (Ti), Thallium (Tl), Vanadium (V) und Zink (Zn).

Mit Hilfe dieser Messlösung wurden 26 der enthaltenen Elemente auf jeweils 2 verschiedenen Emissionswellenlängen untersucht. Die vermessenen Linien sind in Tabelle 5 angeführt. Da nicht alle Linien ungestört sind, bzw. manche Linien während der Messung den Detektor sättigten, wurden nur ungestörte Linien ausgewertet, deren Messabweichung (RSD) unter 5% lag und die ohne Sättigung des Detektors messbar waren.

Die Betriebsparameter für die durchgeführten Messungen entsprechen den Standard-Betriebsbedingungen. Jede Abweichung ist an entsprechender Stelle im Text vermerkt.

Tabelle 4: Betriebsparameter für die Interface-Charakterisierung

Name der Methode	Plasmagas [l/min]	Hilfsgas [l/min]	Zerstäubergas [l/min.]	Pumpe [ml/min.]	Leistung [W]
Multielement	15	0,5	0,8	1,5	1300

Tabelle 5: Ausgewählte Spektrallinien für die Charakterisierung des Interface

Atomlinien		Ionenlinien	
Linie [nm]	$E_{p_{total}}$ [eV]	Linie [nm]	$E_{p_{total}}$ [eV]
Al 396.153	3,14	Ba 233.527	10,52
Al 308.215	4,02	Ca 317.933	10,01
As 188.979	6,56	Ca 393.366	9,23
As 228.812	5,42	Cd 214.440	14,77
B 249.772	4,96	Co 228.616	13,70
B 208.889	5,93	Co 238.892	13,46
Bi 223.061	5,55	Cr 267.716	12,95
Bi 306.766	4,04	Cr 205.560	12,80
Cd 228.802	5,42	Fe 238.204	13,07
Cu 327.393	3,79	Fe 259.939	13,09
Cu 324.752	3,82	Mn 257.610	12,25
K 766.490	1,62	Mn 294.920	12,81
K 404.721	3,06	Mo 202.031	13,23
Li 610.362	2,03	Ni 231.604	12,99
Mg 285.213	4,34	Pb 220.353	14,79
Na 589.592	2,10	Ti 334.940	10,56
Na 330.237	3,75	Ti 336.121	10,53
Sb 206.836	5,98	Tl 190.801	12,60
Se 196.026	6,32	V 310.230	12,76
Se 203.985	6,32	Zn 206.200	15,40
Tl 276.787	4,48		

Um die Anregungsleistung des Plasmas über den ganzen spektralen Messbereich der Maschine überprüfen zu können, wurde für jede Linie die entsprechende Anregungsenergie berechnet. Diese setzt sich bei Ionenlinien aus der Ionisierungsenergie und der Differenz der am Übergang beteiligten Energieniveaus zusammen. Um die gemessenen Intensitäten vergleichen zu können, wurden diese auf die jeweilige Intensität des Originalsetup-Messwerts normiert. Es ist so möglich, die relativen Signalstärken einer Messung gegen die jeweiligen Anregungsenergien aufzutragen.

4.1. Charakterisierung der neuen Load-Coil

Für diese ersten Messserien mit dem neuen Interface erschien es nicht sinnvoll Atom- und Ionenlinien getrennt zu beurteilen. Zur besseren Übersicht wurden die gemessenen Intensitäten der Linien auf die jeweilige Intensität des Originalsetups normiert. Es zeigte sich, dass die Signalintensität insgesamt leider wesentlich schlechter war als mit dem Originalsetup. Schlimmer noch, die Performance nahm zu höheren Anregungsenergien noch weiter ab. Zudem erschien das Interface nach den ersten Messungen eine oberflächliche Trennung der Messingkomponenten durch Zinkverlust erlitten zu haben. Dieses Phänomen wird im Kapitel 4.6 „Thermische Untersuchungen am geschlossenen Interface“ behandelt.

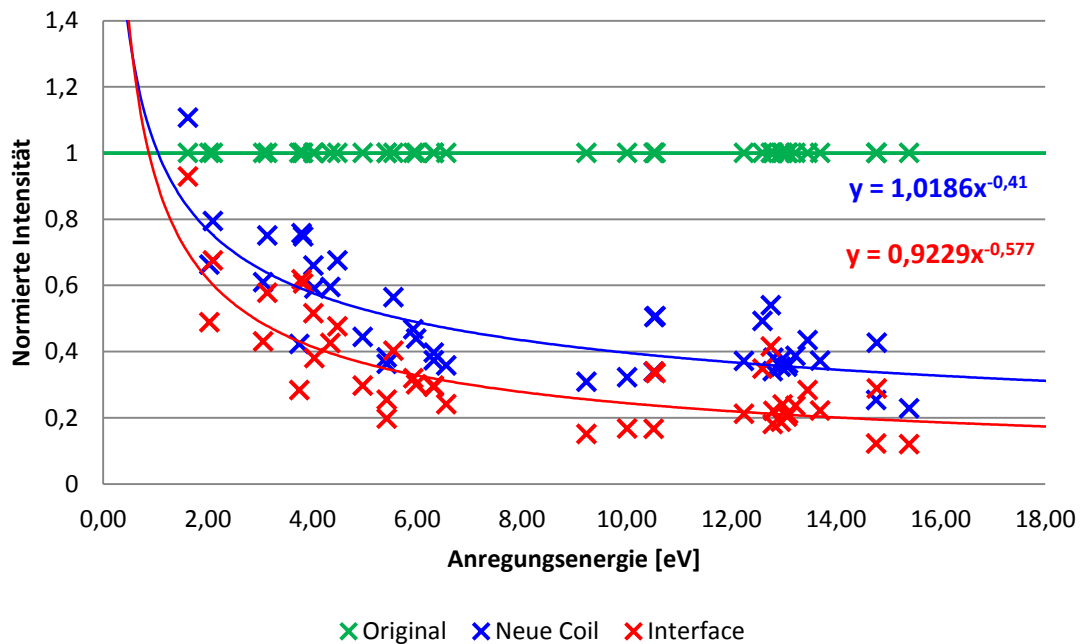


Abbildung 64: Vergleich der relativen Intensitäten

Ein wichtiges Detail zur Interpretation der Messdaten ist, dass der Strahlengang für diese Messungen nicht justiert wurde („Align Spectrometer“). Der Hauptgrund für die geringe Plasmaleistung liegt jedoch mit Sicherheit in der selbst gebauten Load-Coil, welche wie schon erwähnt wurde, nicht sehr gut mit dem Generator abgeglichen ist. Der starke Intensitätsverlust der Messungen mit der neuen Coil (bei sonst gleichen Messbedingungen) unterstreicht diese Beobachtung.

Nachdem die Maschine mit dem neuen Interface trotz Leistungseinbußen tadellos zündete und stabil lief, wurde der Schild auf das Interface montiert. Zur Überwachung der Temperatur wurden Thermosensoren an Schild und Interface angebracht. Der Abstand zwischen Interface und Schild betrug 7mm, wobei das Ende der Torch bündig mit dem Innenrand des Schildes montiert wurde.

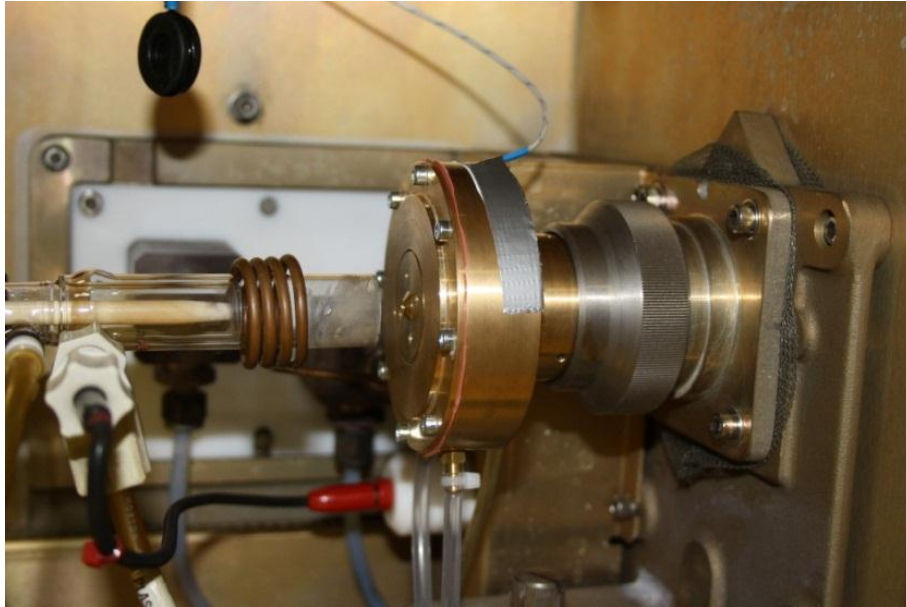


Abbildung 65: Erste Versuche mit dem neuen Interface

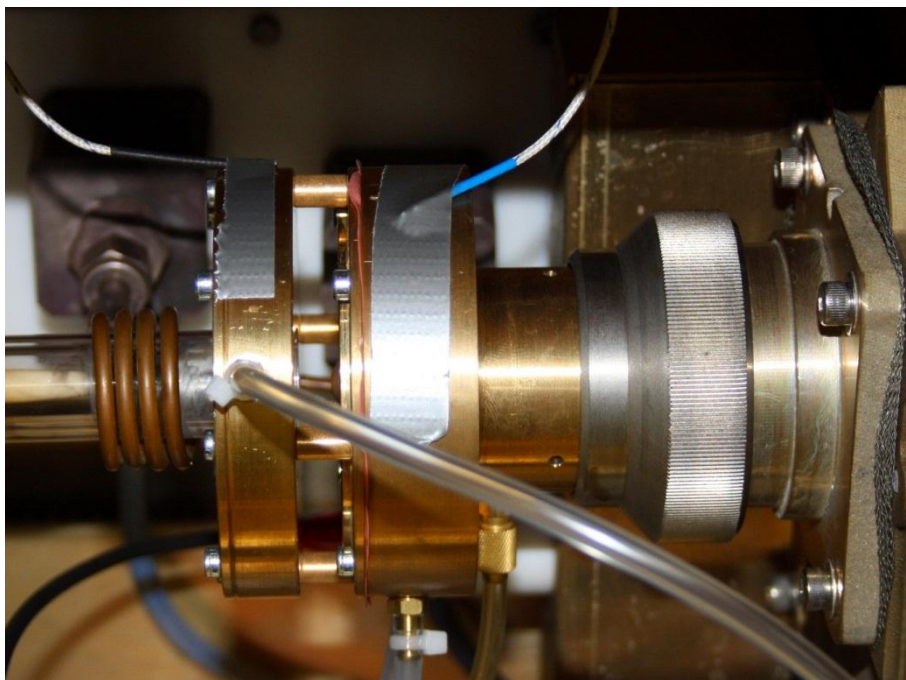


Abbildung 66: Interface mit Schild

Die Startversuche waren sehr ernüchternd: Das Plasma zündete zumindest in den meisten Fällen, erlosch aber sofort nach Erreichen der Standard-Betriebsparameter. Das gebildete Plasma war sehr klein, lichtschwach und reichte nur bis zum Anfang des Schilds, wo es stark eingeschnürt wurde. Die Temperaturen waren aufgrund starker HF-Kopplung in die Messleitungen der Thermosensoren während des Betriebs nicht messbar. Nach spätestens 120 Sekunden erlosch das Plasma bei allen Versuchen und es konnte eine Schildtemperatur von immerhin 185°C trotz starker Pressluftkühlung gemessen werden. Offensichtlich war die induktive Kopplung in einen Schild mit seiner hohen Materialstärke von immerhin 14mm nicht mehr vernachlässigbar. Der aufgrund der gemessenen Temperaturen und eingestellten Plasmaleistungen überschlagene Leistungsverlust im Schild betrug zwischen 300 und 500 Watt. Wegen der hohen Materialstärke ist das vom RF-Feld durchdrungenen Volumen des Schildes vergleichsweise groß. Offensichtlich kam es dadurch zu beträchtlicher Kopplung.

Da dieses massive Schild sich als nicht verwendbar entpuppte, entstand die Idee, nur die Verschlussplatte des Schildes an seiner statt einzuspannen. Es zeigte sich, dass mit diesem 2mm starken Schild das Plasma einwandfrei zündete und auch über längere Zeit stabil lief. Das Plasma erfuhr in dieser Konfiguration immer noch eine leichte Taillierung auf Höhe des Schildes, allerdings war diese jetzt so schwach ausgeprägt, dass Messungen problemlos durchgeführt werden konnten.

Es wurde erneut eine Messserie mit dem Multielementstandard aufgenommen und die Ergebnisse analog zu den bisherigen Ergebnissen ausgewertet. Es zeigt sich auch bei dieser Messreihe, dass die Leistungsfähigkeit, bzw. Empfindlichkeit durch die neue Coil und das Interface stark abnahm. Die Anwesenheit des Schildes drückte die Leistung noch einmal linear um ca. 10%. Dieser Effekt konnte jedoch durch Erhöhen der Leistung auf 1500 Watt kompensiert werden.

Die Temperaturmessungen im Betrieb mit dem Schild ergaben, dass sich der Schild nur auf ca. 70°C während der Messungen erwärmte. Auch das Interface erwärmte sich nur auf maximal 50°C.

Wie eine im Anschluss an die Messungen durchgeführte Justierung des Strahlengangs zeigte, ist der optimale Beobachtungsbereich des Plasmas durch das Interface sehr schmal im Vergleich zum Originalinterface. Der Strahlengang muss also für eine gute Messperformance wesentlich genauer eingestellt werden.

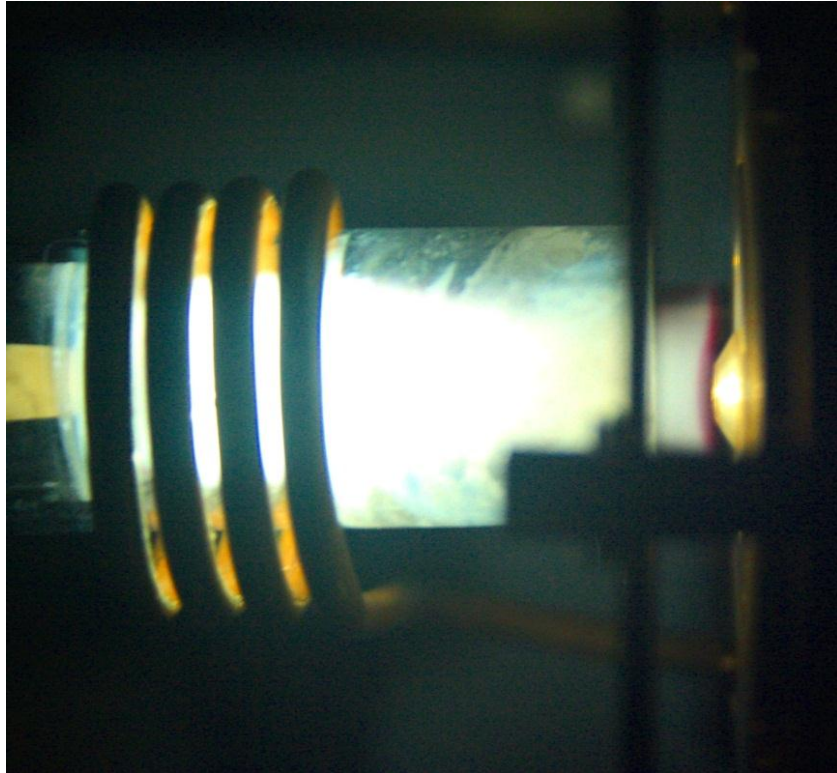


Abbildung 67: Interface mit 2mm-Schild im Betrieb

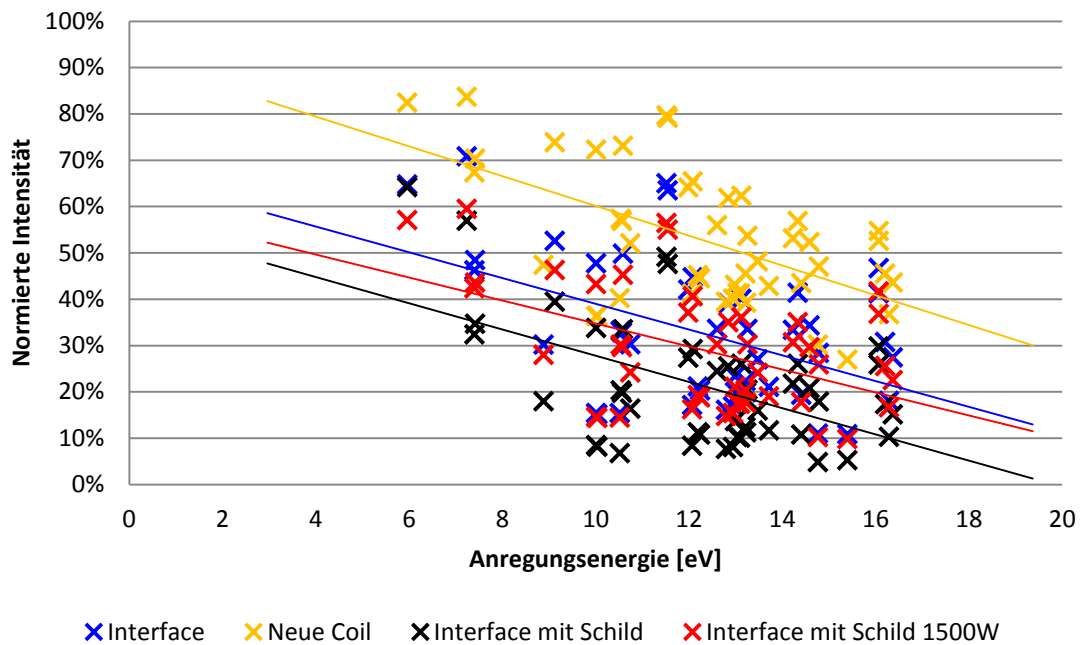


Abbildung 68: Vergleichende spektroskopische Messungen mit dem 2mm Schild.
100% entspricht dem Originalsetup

4.2. Vergleich verschiedener Schildstärken

Ermotigt durch die bisherigen Versuche, wurde der Einfluss der Schildstärke auf das Plasma untersucht. Für diese Untersuchungen wurde darauf verzichtet mit jedem Setup ein komplettes Multielementspektrum aufzunehmen. Zum Vergleich der verschiedenen Schildstärken wurden die Temperaturen von Schild und Interface, die Magnesium-Linien-Verhältnisse und die qualitative Form des Plasmas bei verschiedenen Plasmaleistungen zwischen 1300 und 1500 Watt untersucht.

Die untersuchten Schildstärken waren 2mm, 1,8mm, 0,7mm und 0,5mm. Als Referenzwert wurde auch das Interface ohne Schild mitvermessen.

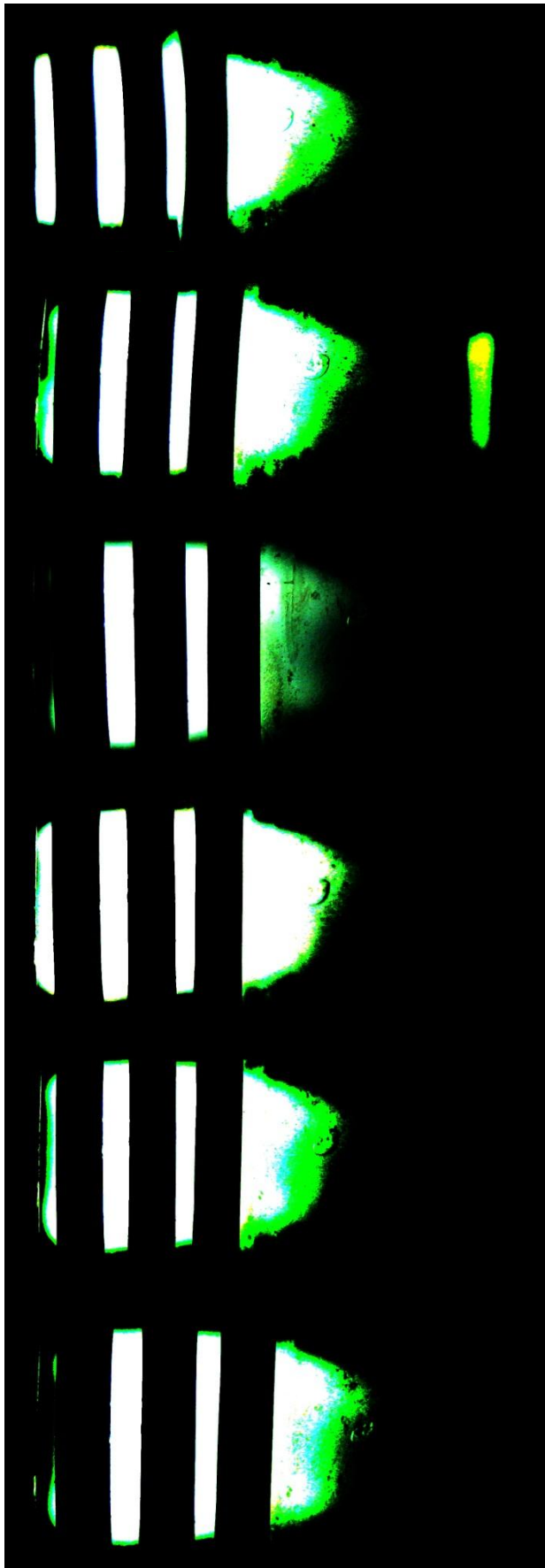
Um die Plasmaform und Lichtstärke des Plasmas mit verschiedenen Schilden vergleichen zu können, wurden bei jedem Setup Fotos vom Plasma im Betrieb gemacht. Alle Fotos wurden bei gleicher Plasmaleistung (1300 Watt), im gleichen Abstand mit gleicher Lichtempfindlichkeit (ISO 1600), gleicher Belichtungszeit (1/50s) und gleicher Blende (F5,6) aufgenommen, um eine qualitative Beurteilung der Plasmen standardisiert vornehmen zu können. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Bilder elektronisch posterisiert⁸ und der dynamische Bereich der Bilder begrenzt. Durch diese Bearbeitung ist die Plasmaform ohne Nachschweif und kalte Außenbereiche des Plasmas sichtbar. Zudem ergibt sich aus den Farbabstufungen ein Temperaturprofil.

Aus den visuellen Plasmauntersuchungen zeigte sich, dass – abgesehen vom Interface ohne Schild – Der Schild mit einer Materialstärke von 1,8mm am aussichtsreichsten für eine weitere Verwendung ist. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da anzunehmen war, dass der 0,5mm-Schild die geringste induktive Kopplung mit dem Plasma eingehen würde, und somit das Plasma am wenigsten belastet.

Die Temperaturuntersuchungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Auch hier zeigt sich, dass die sehr dünnen Schilde nicht unbedingt die beste Wahl sind.

⁸ Posterisierung (auch Isohelie) ist die nachträgliche Reduktion der Farbtiefe bei Grafiken oder Bildern

Tabelle 6: Vergleich der Plasmaform bei verschiedenen Schildstärken



Interface

Das Plasma beginnt direkt hinter dem Injektor, ist sehr hell und gleichmäßig geformt.

4mm Schild

Das Plasma ist gestaucht und beginnt etwas vor dem Injektor. Rechts ist eine Reflexion am Schild sichtbar.

2mm Schild

Das Plasma ist sehr klein, deformiert und Lichtschwach. Es befindet sich nur noch innerhalb der Coil.

1,8mm Schild

Minimal gestauchtes, aber kräftiges und gleichmäßig geformtes Plasma. Am hellsten von allen Versuchen.

0,7mm Schild

Das Plasma hat einen großen Abstand zum Injektor und ist gestaucht. Die Lichtstärke ist geringer als beim 4mm-Schild

0,5mm Schild

Das Plasma ist asymmetrisch und sehr weit vor dem Injektor. Die Leuchtintensität liegt zwischen dem 0,7mm- und dem 1,8mm-Schild.

Tabelle 7: Betriebstemperaturen bei verschiedenen Schildstärken

Versuch	T _{Schild} [°C]	T _{Schild} [°C]	T _{Interface} [°C]	T _{Interface} [°C]
	nach 1min.	nach 10min.	nach 1min.	nach 10min.
4mm Schild	160	210	38,4	42,8
2mm Schild	120	190	42,0	44,1
1,8mm Schild	130	300	52,0	56,0
0,7mm Schild	320	350	47,7	53,0
0,5mm Schild	200	360	54,0	55,0

Ein weiteres interessantes Detail betrifft die Startsequenz. Es zeigte sich, dass die Initiierung des Plasmas mit Schild wesentlich besser und schneller erfolgte, als nur mit dem Interface ohne Schild. Das Plasma zündet mit allen Schildstärken augenblicklich und ohne Fluktuationen in der Plasmaform und -Intensität. Auch die Messungen der Magnesiumsignal-Verhältnisse unterstreichen den Entschluss, mit einem Schild mittlerer Stärke weiterführende Versuche durchzuführen.

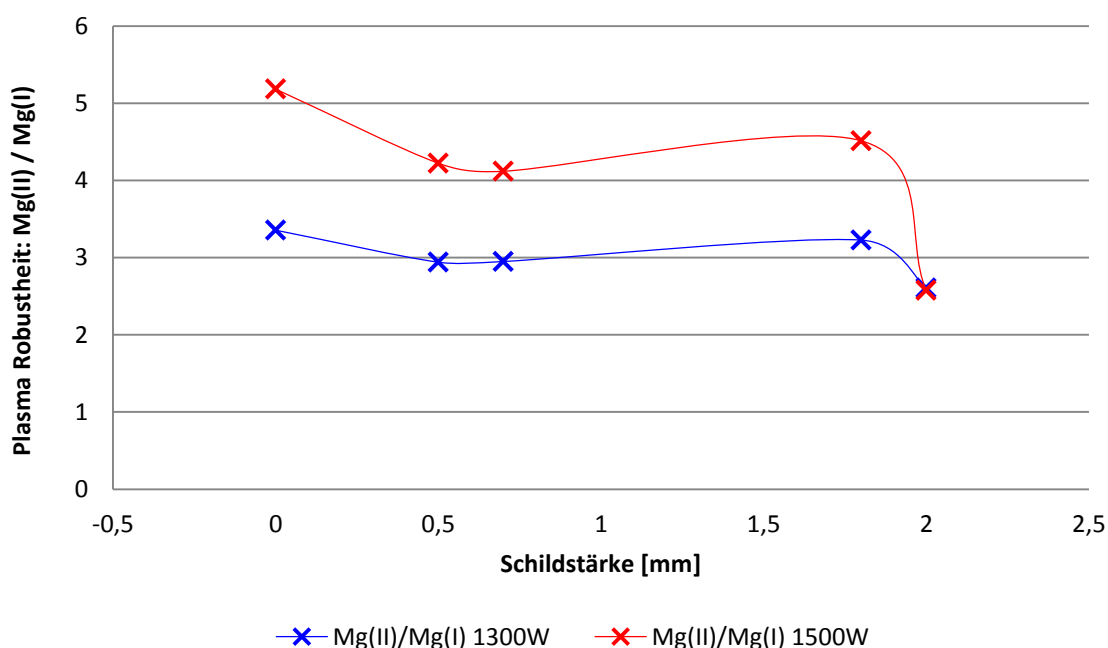


Abbildung 69: Magnesium-Ratios für verschiedene Schildstärken

Bei den Magnesium-Messungen wurde der Schild mit 4mm Stärke nicht vermessen, da das Plasma auf Höhe des Schildes stark eingeschnürt war und mit einem sehr instabilen Plasma zu rechnen war.

4.3. Interface mit Schild und Pressluftkühlung

Aufgrund der durchgeführten Messungen wurde ein Messingschild mit 1,8mm Stärke zum Einfassen der Torch gewählt. Da das Schild im Betrieb durch Strahlungswärme und induktive Kopplung sehr warm wurde, war es nötig eine effiziente Kühlung vorzusehen. Es war naheliegend, zur Kühlung wieder die Pressluft aus dem Shear-Gas-Anschluss zu verwenden. Es sollte eine turbulente Strömung ausgehend vom Schild vor dem Interface in Richtung Load-Coil erzeugt werden, die sowohl die Torch, als auch die Load-Coil kühlt.

Die Kühlung sollte eine turbulente Strömung aufweisen, um den Wärmetransport zu steigern. Zur Berechnung der benötigten Lochdurchmesser wurden alle bekannten Größen des Systems in die Reynolds-Formel eingesetzt. Bei einer Reynoldszahl (Re) über ca. 2000 - 2500 verändert sich der Stoffstrom von einer laminaren zu einer turbulenten Strömung.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta}$$

ρ	Dichte [kg m^{-3}]
v	Strömungsgeschwindigkeit [m s^{-1}]
d	Rohrdurchmesser [m]
η	dynamische Viskosität [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]

Im konkreten Fall mit einer Luftdichte von $1,204 \text{ kg/m}^3$ (@20°C), einer dynamischen Viskosität von $17,1 \text{ } \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$, bzw. $1,71 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Die Viskosität von Luft ist für Drücke von 0,1 bis 10 Bar in makroskopischen Rohren nahezu konstant) und einem Durchmesser von $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (entsprechend 8 Löchern mit 2,5mm Durchmesser) gerechnet. Es ergibt sich eine Reynoldszahl von rund 6200.

Es wurde ausgehend von diesen Daten ein Kupferring mit 8 Löchern geplant, der auf den Schild aufgesetzt wird. Der erste Prototyp wurde aus einem 6mm durchmessenden Edelstahlrohr gefertigt und mit Abstandshaltern auf den Schild montiert. Versuche mit dieser neuen Kühlung ergaben eine Reduktion der Schildtemperatur im Betrieb um fast 200°C auf etwa 100°C Betriebstemperatur.

Aufgrund der schlechten thermischen Kopplung des Kühlrings mit dem Schild/Interface wurde eine 2. Version des Rings aus Kupfer direkt mit dem Schild verlötet. Die Temperatur des gekühlten Schilds mit dem neuen Kühl-Ring überstieg in keinem

Betriebszustand 80°C. Auch die Betriebssicherheit konnte durch diesen neuen Kühl-Ring verbessert werden, da Schild und Interface durch die Kühlmaßnahmen innerhalb von 20 Sekunden nach Ausschalten des Plasmas wieder Raumtemperatur erreichen.

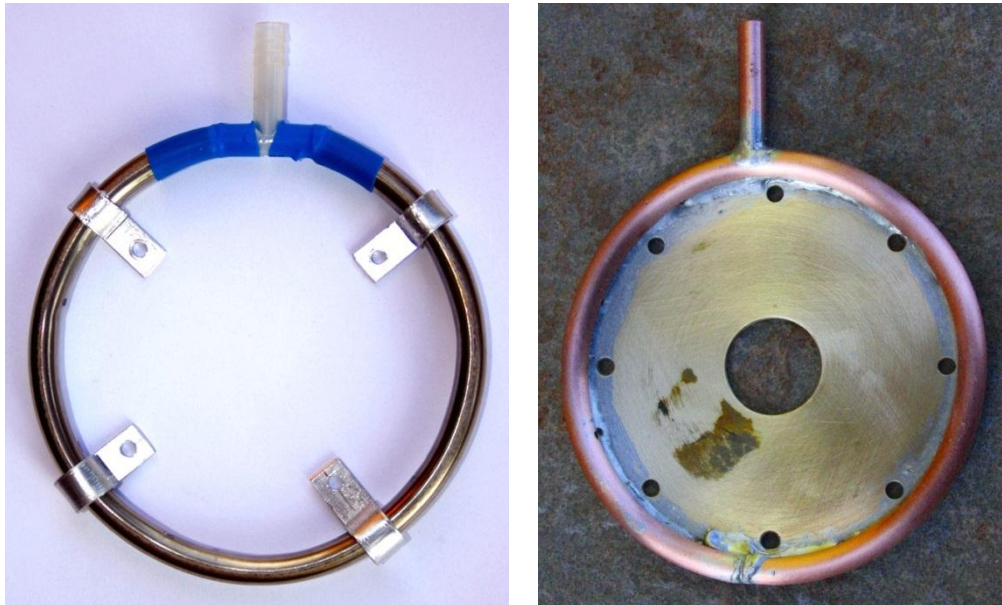


Abbildung 70: Erste und zweit Version des Kühlrings

In weiterer Folge wurde daran gearbeitet, den Zwischenraum zwischen Schild und Interface zu schließen. Um die Gase des Plasmas kontrolliert und ohne Turbulenzen entweichen lassen zu können, mussten Öffnungen aus diesem Brennraum geplant werden. Es musste die Frage geklärt werden, ob die Öffnungen zwischen Schild und Interface nicht zu viel Widerstand bzw. Gegendruck erzeugen würden, und somit das Plasma stören könnten. Um die Situation abschätzen zu können, wurde der Staudruck berechnet.

$$\text{Staudruck} = \frac{\rho \cdot v^2}{2}$$

- ρ Dichte von Argon bei 20°C: 1,7838 kg m⁻³
Dichte von Argon bei 330°C: 0,790 kg m⁻³
- v Strömungsgeschwindigkeit in der Torch: 0,86m s⁻¹

Da sich die Dichte von Argon mit der Temperatur ändert musste die Dichte bei 330°C (Entspricht der Temperatur der Plasmagase am Rand des Interface) ausgehend von den Daten in [28] berechnet werden. Es ergibt sich eine Dichte von 0,790 g/cm³ bei 330°C.

Der Argon-Fluss in der Torch errechnet sich aus allen Argon-Flüssen von in Summe 0,27 Liter pro Sekunde durch die Fläche der Torch von 3,14cm². Der Berechnete Staudruck beträgt bei einer offenen Torch und Raumtemperatur 0,66Pa.

Unter der Annahme, der Auslass verenge sich auf die Fläche von 8 Löchern à 3,5mm und die Temperatur beträgt 330°C erhöht sich der Staudruck auf 4,86Pa. Sind es jedoch 8 Löchern à 4mm bei 330°C, so wurden nur noch rund 2,88Pa Staudruck berechnet. Es wurden also 8 Löcher mit 4mm Durchmesser in einen passenden Messingring gebohrt. Der Leichte Überdruck von umgerechnet 0,29mbar erschien marginal und vernachlässigbar.

Das Schließen des Brennraumes zwischen Schild und Interface wurde stufenweise mit begleitenden spektralen und thermischen Messungen durchgeführt. Die Plasmaparameter waren über alle Messungen konstant, um die Messwerte miteinander vergleichen zu können.

Tabelle 8: Plasmaparameter zur Charakterisierung des Interface

Methode	Plasma [l/min]	Aux [l/min]	Neb [l/min.]	Pumpe [ml/min.]	Power [W]
Multielement Kalibration	15	0,5	0,8	1,3	1350

Im Zuge der Charakterisierung des fertigen Interfaces wurde auch untersucht, ob sich das Abdichten des Quarzfensters im Interface und des Zwischenraums zwischen Torch und Schild auf die Messergebnisse auswirkt. Es konnte jedoch keine Beeinträchtigung der Messergebnisse durch abdichten mit Hochtemperatursilikon nachgewiesen werden.

Im Zuge der Untersuchungen zur analytischen Performance des neuen Interface wurden unter anderem auch die Flüsse durch das Interface gegen das Plasma variiert und Änderungen in den gemessenen Intensitäten und Nachweisgrenzen untersucht. Zusätzlich wurden thermische Untersuchungen an Interface, Schild und der Abluft durchgeführt.

4.4. Untersuchungen zur Plasmarobustheit

Das Interface wurde in jeder Ausbaustufe charakterisiert, um die Auswirkungen der verschiedenen Bauteile auf die analytische Performance untersuchen zu können. Als Referenzwerte dienten Messungen des Originalinterface (Shear-Gas-Düse) mit der originalen Load-Coil. Es wurde immer der gleiche Multielement-Stock bei gleichen Plasmaparametern vermessen.

Um Änderungen in der „Plasma-Robustheit“ verfolgen zu können, wurden auch die Magnesium-Verhältnisse (Mg(II) 280.271nm / Mg(I) 285.213nm) für die verschiedenen Betriebszustände untersucht. Um sicherzustellen, dass es keine Anomalien in der Plasmaleistung gibt wurde für die Magnesiummessungen die Leistung über den ganzen Arbeitsbereich von 1200 bis 1500 Watt Plasmaleistung variiert. Niedrigere Leistungen wurden nicht untersucht, da der Generator bei Betrieb im Originalsetup unter 1200 Watt seine Stabilitätsgrenze erreicht.

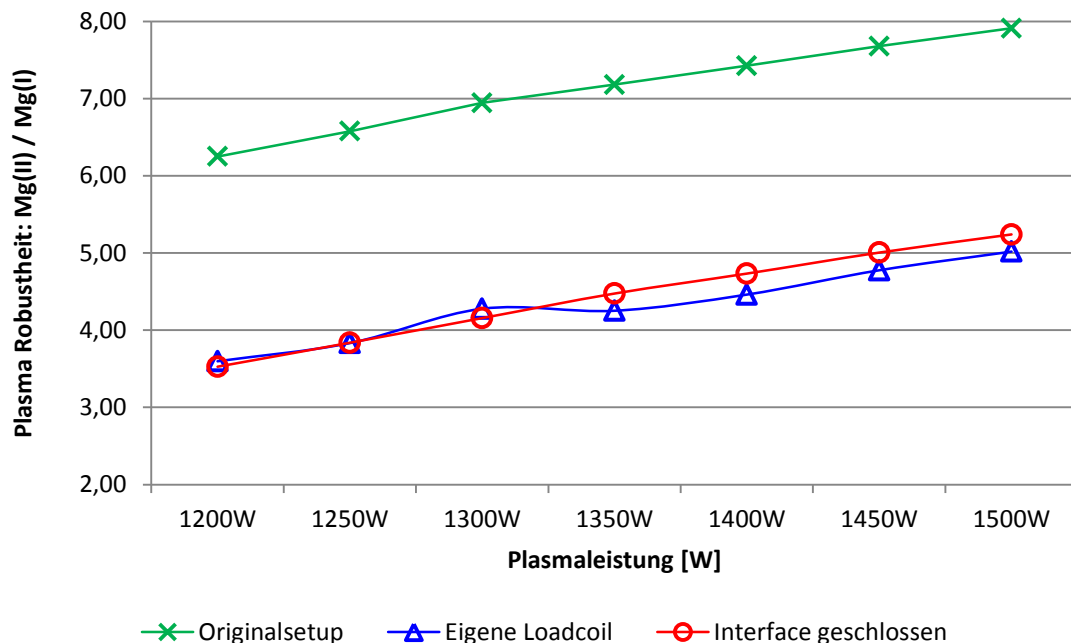


Abbildung 71: Magnesium-Verhältnisse als Funktion der eingekoppelten Leistung

Die Messungen zeigten deutlich, dass es zu Verlusten in der Plasmatemperatur und der Robustheit durch die neue Load-Coil kommt. Interessanterweise ist das Plasma mit dem neuen Interface etwas robuster als nur mit der neuen Coil und dem Originalinterface.

Was in Abbildung 71 nicht zu sehen ist, sind die RSD-Werte der gemessenen Magnesiumlinien. Sie erreichen beim neuen Interface im Durchschnitt nur 0,35% und sind damit um ein Drittel niedriger als die Werte beim Originalsetup mit knapp 1% RSD.

Die Untersuchungen zeigen, dass das Plasma nicht robust ist. Allerdings zeigen die Messwerte – wie auch alle bisherigen Erfahrungen – dass der Performance- und Leistungsverlust auf die Load-Coil zurückzuführen ist. Mit einer geeigneten Load-Coil, bzw. einem entsprechend einstellbaren Generator, ließe sich vermutlich ein robustes Plasma auch mit dem neuen Interface betreiben.

Interessant in diesem Zusammenhang ist auch, dass es möglich war mit dem neuen Interface bei Plasmaleistungen unter 1200 Watt Messungen durchzuführen. Der Generator ließ sich trotz der niedrigen Leistung stabil betreiben, obwohl die Magnesium-Verhältnisse dies anzweifeln ließen. Da es jedoch keine Vergleichsdaten mit den anderen Betriebszuständen gibt, kann an dieser Stelle kein Vergleich gemacht werden.

4.5. Vergleich offenes und geschlossenes Interface

Da es aus wissenschaftlichen Überlegungen sinnvoll erschien die verschiedenen Ausbaustufen des Interface zu charakterisieren, drängt sich die Frage auf, inwiefern sich die spektralen Eigenschaften des Systems ändern, wenn das Interface verschlossen wird. Um diese Frage zu beantworten, wurde eine 5ppm Multielement-Kalibrationslösung mehrfach bei gleichen Plasmaparametern mit verschiedenen Ausbaustufen des Interface vermessen. Die Lösung enthielt 28 Elemente, die auf jeweils zwei verschiedenen Emissionswellenlängen untersucht wurden. Die erhaltenen Messwerte wurden blindwertkorrigiert und mit den zugehörigen Messfehlern gegeneinander aufgetragen. Alle Elemente, deren Intensität unter 500cps lag, oder deren Fehler 5% (RSD) überschritt, wurden entfernt.

Zur besseren Übersicht, wurde die Ordinate logarithmisch gewählt und nur die Ausbaustufen „offenes Interface“ und „geschlossenes Interface“ gegenübergestellt. Beim „offenen Interface“ handelt es sich um das Interface mit dem 1,8mm Schild ohne seitliche Begrenzung. Das „geschlossene Interface“ stellt das Interface in seiner Endversion mit seitlicher Begrenzung durch einen segmentierten Messingring mit 8 Abluftlöchern dar.

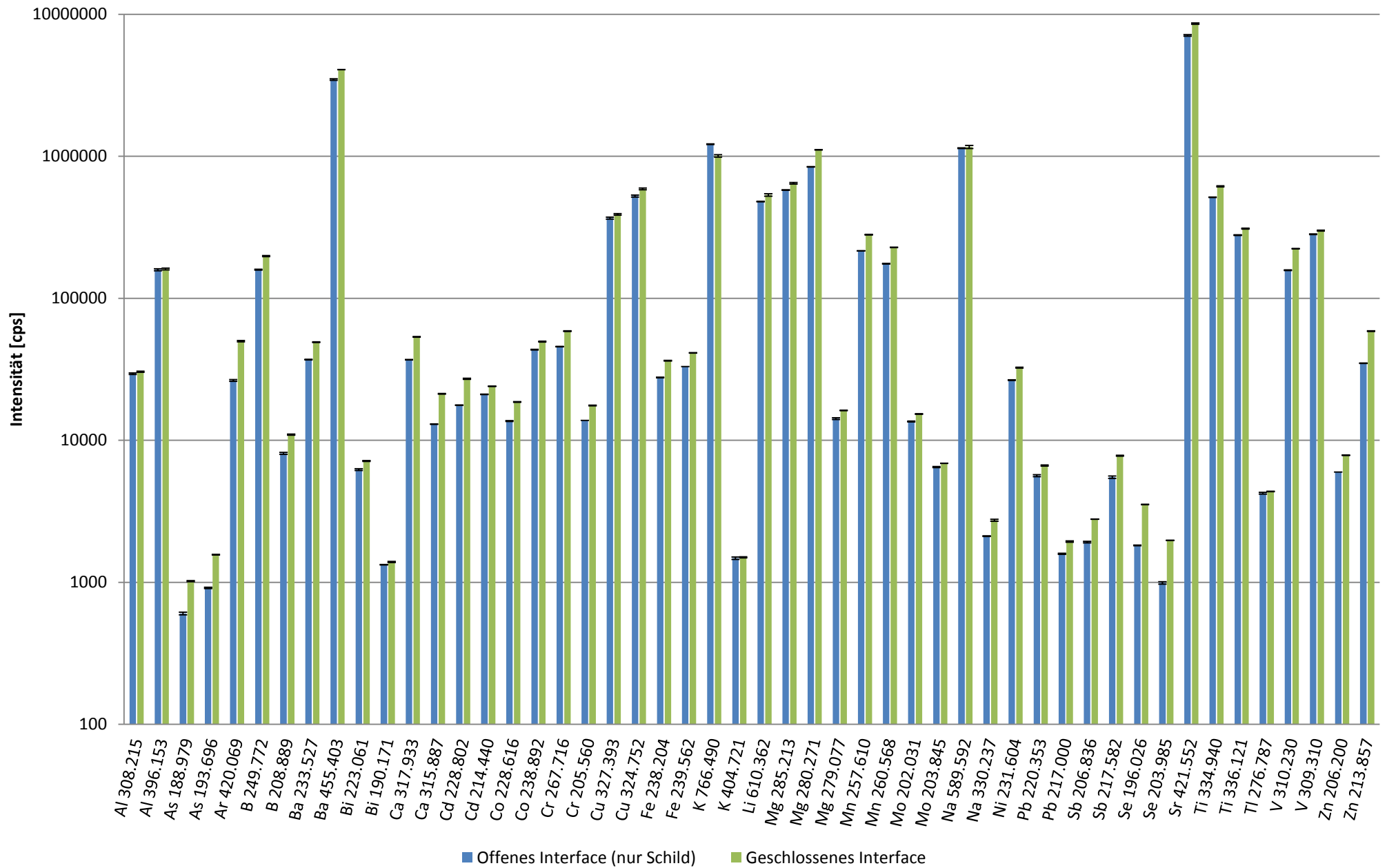


Abbildung 72: Vergleich zwischen offenem und geschlossenem Interface. Blindwertkorrigierte Intensitäten einer 5ppm-Messlösung

Für alle Elemente außer Kalium kann eine Steigerung der Intensität beobachtet werden. Zur besseren Übersicht wurde der Quotient aus den Intensitäten gebildet, um die Steigerung in der Signalintensität als Funktion der Emissionswellenlänge darzustellen.

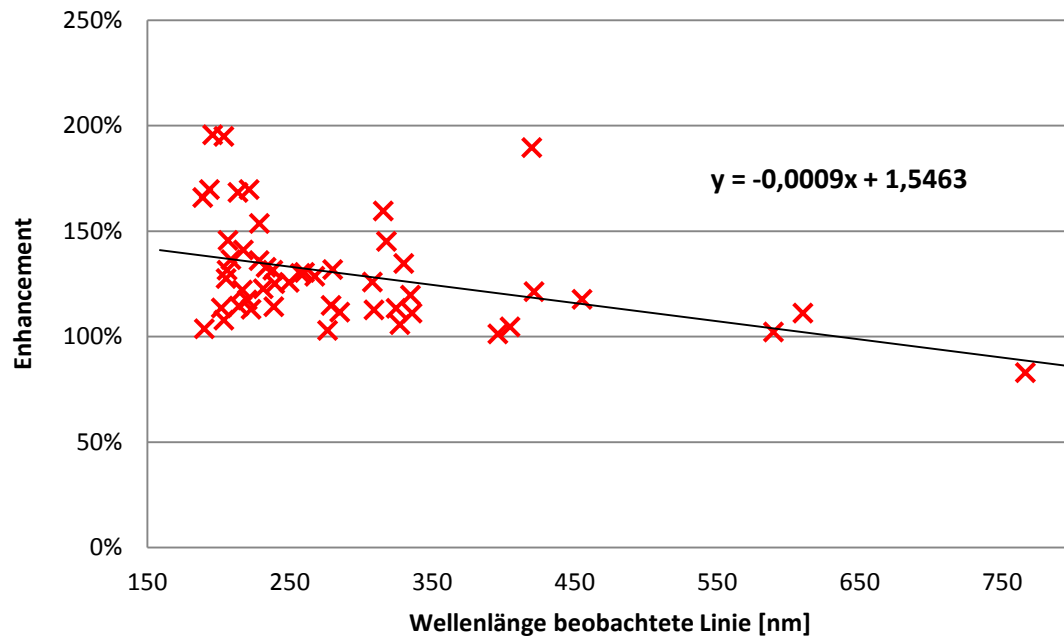


Abbildung 73: Steigerung der spektralen Empfindlichkeit durch verschließen des Interface

Es zeigt sich, dass durch das Abdichten des Interface im kurzwelligen Bereich des Spektrums die Signalintensität fast verdoppelt werden kann. Dieses Verhalten kann möglicherweise auf die Reduktion der Absorption durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit – welche im UV-Bereich besonders stark ausfällt - zurückgeführt werden.

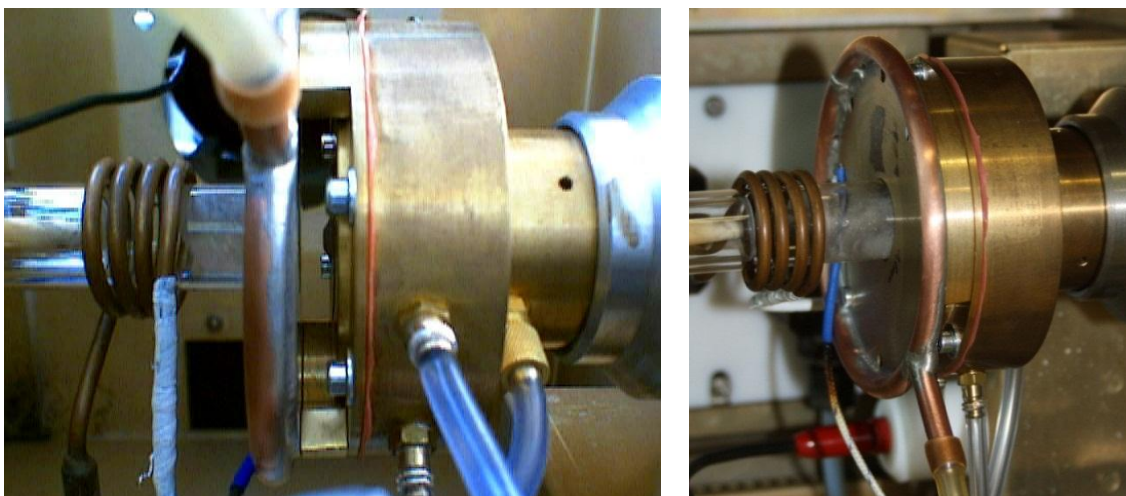


Abbildung 74: Das Interface mit Schild und neuem Kühlring

4.6. Thermische Untersuchungen am geschlossenen Interface

Wie in Abbildung 75 gut zu erkennen ist, scheint sich das Messing an der Oberfläche des Interface durch die hohe thermische Belastung zu entmischen. Es scheint, als würde der Zink-Anteil im Messing verdampfen und der Kupferanteil als poröse Deckschicht zurückbleiben. Der Umstand, dass Zink einen für Metalle relativ niedrigen Schmelzpunkt von 419,6°C und einen ebenso niedrigen Siedepunkt von 907°C aufweist, legt die Befürchtung nahe, dass trotz des höheren Schmelzpunktes von Messing (900-925°C je nach Zusammensetzung), nennenswerte Mengen Zink ins Plasma verloren gehen. Diese Verluste wären naturgemäß fatal bei der Spurenelementanalyse, da sie im Plasma zu hohe Zink-Signalintensitäten erzeugen würden.

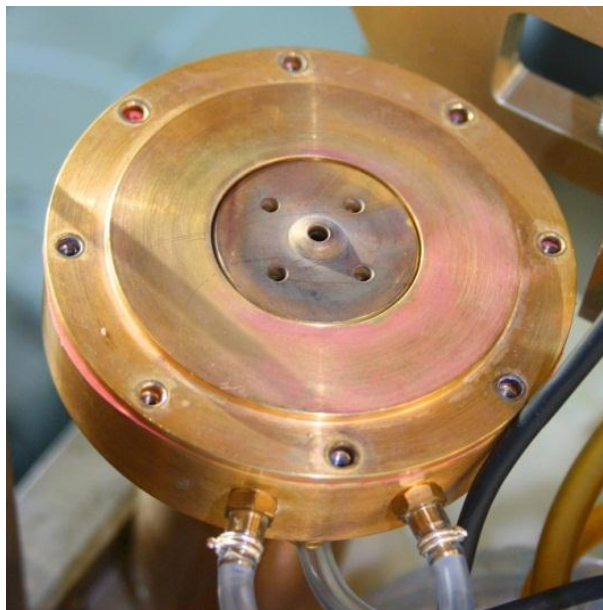


Abbildung 75: Kupferdeckschicht durch thermische Entmischung

In einem ersten Schritt wurde mit Hilfe geeigneter Sensoren die thermische Belastung des endgültigen, geschlossenen Interface untersucht. Es wurde auch untersucht, wie heiß der Gasfluss aus dem Interface ist. In Abbildung 76 sind die gemessenen Temperaturen im Verlauf von 2,5 Stunden Betrieb aufgetragen. Die Temperatur des Gasauslass gibt die Temperatur der ausströmenden Plasmagase aus dem Interface an und stellt die Temperaturobergrenze für direkt messbare Temperaturen am System dar.

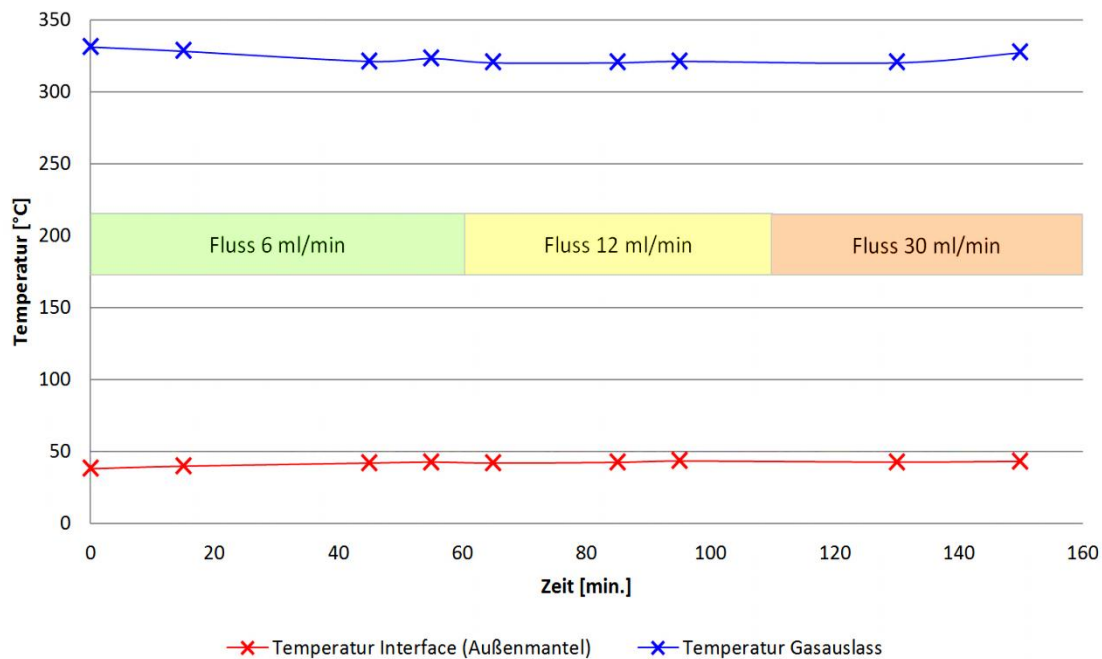


Abbildung 76: Temperaturverlauf über 2,5 Stunden Messbetrieb

Es konnte festgestellt werden, dass die Temperaturen auch über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden können und dass die Maximaltemperatur in keinem zugänglichen Bereich des Interface über 350°C steigt.

Da Zink bei 300°C schon einen nennenswerten Dampfdruck von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ bar aufweist, wurde eine allfällige Kontamination und Verfälschung der Messwerte untersucht. Es wurden Nachweisgrenzen (LODs) für Kupfer und Zink mit Hilfe des zuvor beschriebenen Multielementstandards gemessen, bzw. aus den entsprechenden Messdaten berechnet. Es wurde diese Methode gewählt, da die Blindwert-Signale sehr niedrig ausfielen (einige 100cps) und die Blindwerte an verschiedenen Messtagen stark variierten. Aus diesem Grund wurden die Vergleiche auf Basis valider Nachweisgrenzen durchgeführt. Es wurden zwei verschiedenen Methoden zur Berechnung der Nachweisgrenzen angewandt: Einerseits die Leerwertmethode und zusätzlich die Kalibrationsmethode. Alle Berechnungen wurden mit der Software „Validata 2000“ durchgeführt.

Nachweisgrenze mit der Leerwert-oder Blindwertmethode [29]:

$$X_{NWG} = \frac{s_{y,L}}{k} t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M}}$$

Nachweisgrenze mit der Kalibrationsmethode [30]:

$$X_{NWG} = \frac{s_{y,L}}{k} t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}}$$

X_{NWG}	Nachweisgrenze (LOD)	$t_{f,\alpha}$	Wert aus der einseitigen t-Tabelle mit
$s_{y,L}$	Standardabweichung der Blindwerte		$f=N-2$ und $P=95\%$
k	Steigung der Kalibration	N	Anzahl der Niveaus
Q_{xx}	$\sum(x_i - \bar{x})^2$	M	Anzahl der Bestimmungen pro Niveau

Als Abschätzung mit guter Näherung kann

$$LOD_{Blindwert} = 3,3 \frac{\sigma_{Blind}}{k_{Regression}} \quad LOD_{Kalibration} = 3,3 \frac{\sigma_{Rest_{Kalibration}}}{k_{Regression}}$$

als hinreichend genau angesehen werden.

Es zeigten sich nach der Auswertung widersprüchliche Ergebnisse, je nach angewandter Berechnungsmethodik. Die Blindwertmethode bescheinigt leicht erhöhte LODs für Kupfer bei Verwendung des Interface und gleiche LODs für Zink. Im Gegensatz dazu ergibt die Berechnung der LODs mit der Kalibrationsmethode etwa gleiche LODs für Kupfer für beide Interfaces. Bei Zink sind die LODs mit dem neuen Interface sogar niedriger als mit dem Originalinterface!

Diese Ergebnisse und der Umstand, dass alle Kalibrationen mit dem neuen Interface niedrigere relative Reststandardabweichungen aufweisen als mit dem originalen, konischen Interface, legen den Schluss nahe, dass eine Kontamination mit Kupfer oder Zink auszuschließen ist.

Ergebnis Validierung Cu(I) 324.891

Datum	26.04.2012		
Beschreibung	Untersuchung Zink-Verluste		
Bearbeiter	Matthias Wolfgang		
# Messung	45	Einheit Konz.:	ppm
# Rep.	5	Einheit Mess.:	cps
# Konz.stufen	9		

Modell	Linear (normgerecht)
y[cps] = 108609,04218[cps/(ppm)] * x [ppm] -646,35366[cps]	

Varianzcheck	95% nicht ok! 99% nicht ok!		
Linearität	Ok		
Varianz unten	28253,45354		
Varianz oben	3156414483		
VB(Steigung)	106760,9702	110457,1142	cps/(ppm)
VB(Achsenabschnitt)	-7738,660128	6445,952808	cps
Reststd.abweichung	19086,64516		cps
Verfahrensstd.abweichung	0,175737165		ppm
Rel. Verfahrensstd.abw.	7,791302881		%

Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth.	Kalibriermeth.	
Entscheidungs-niveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	0,000485735	0,142892978	ppm
Erfassungsgrenze	0,000971469	0,285785955	ppm
Bestimmungsgrenze		0,509810435	ppm

Kalibrierkurve

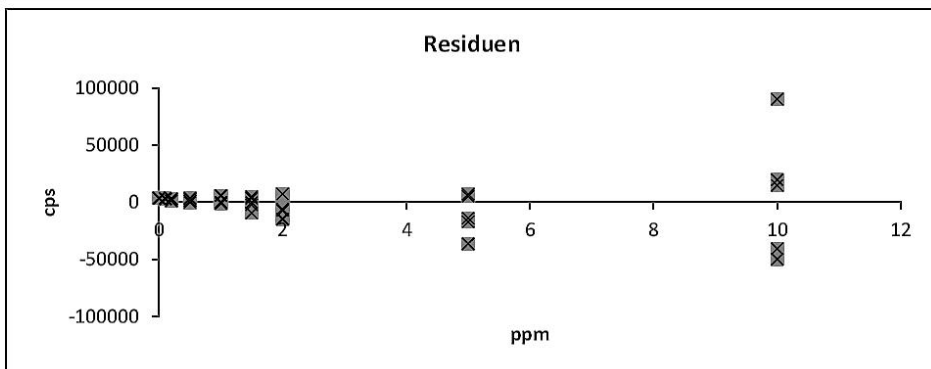
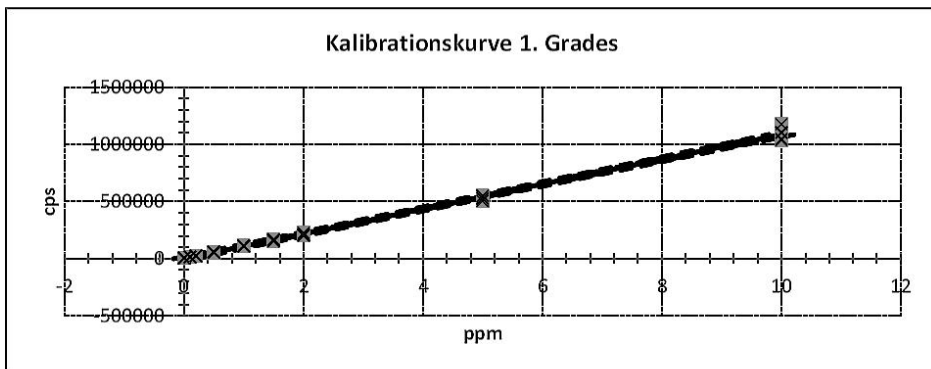


Abbildung 77: Ausgabedatei für eine Berechnung in Validata 2000

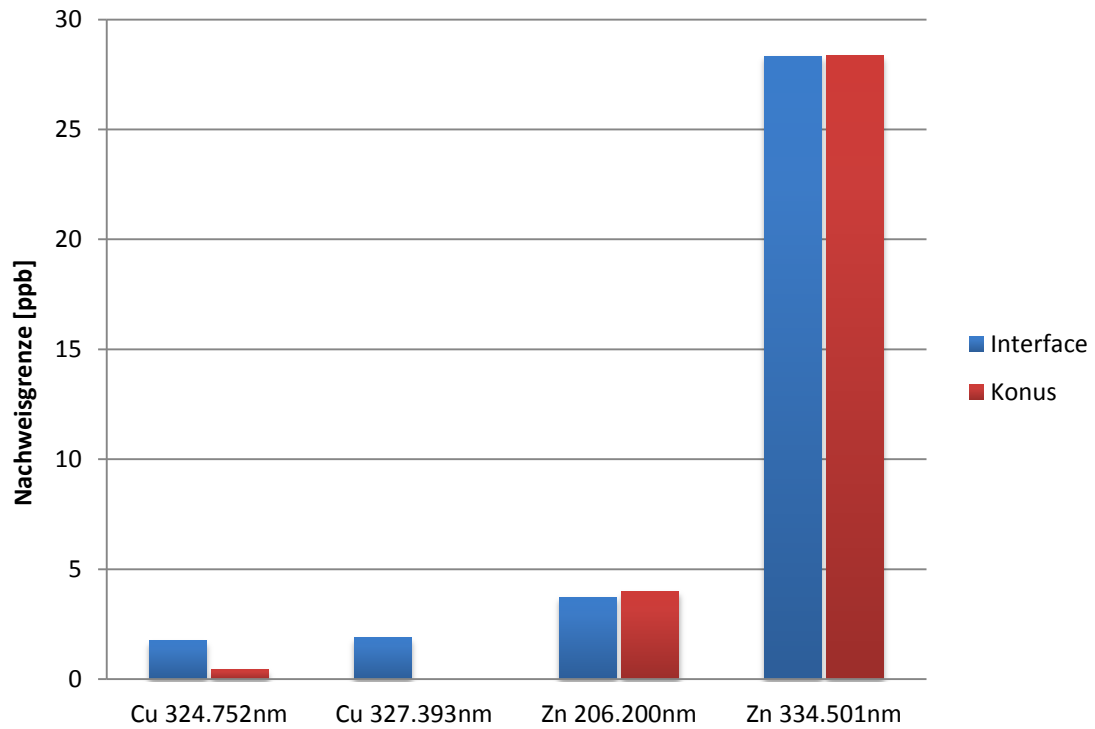


Abbildung 78: Vergleich der Nachweisgrenzen bei Auswertung mit der Blindwertmethode

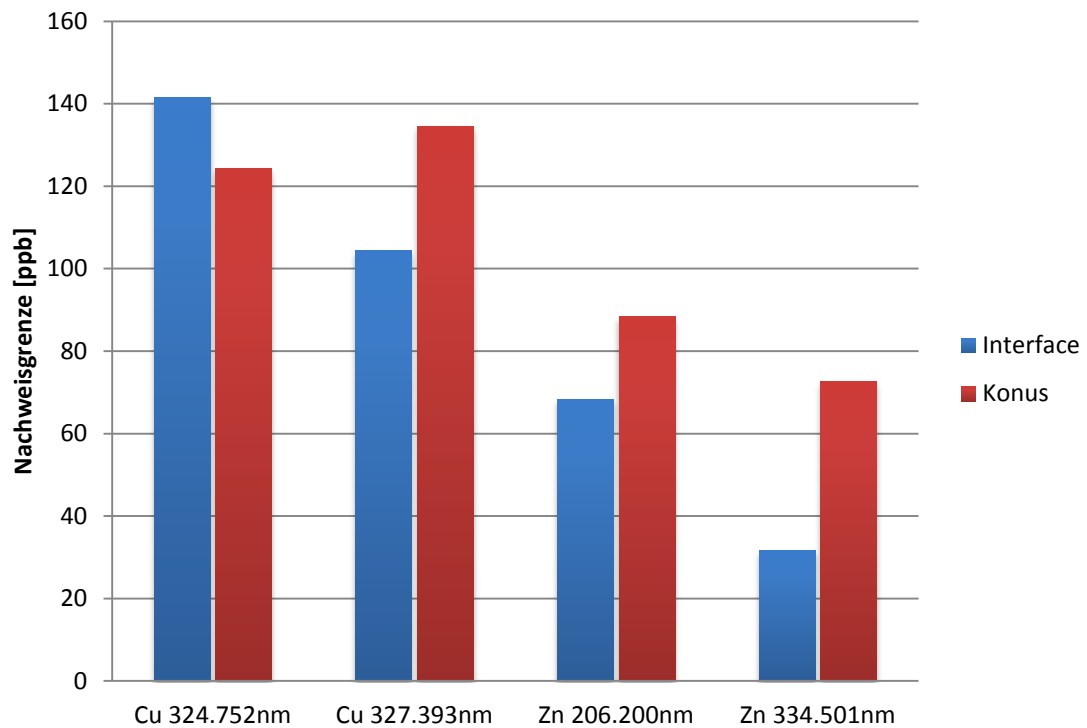


Abbildung 79: Vergleich der Nachweisgrenzen bei Auswertung mit der Kalibrationsmethode

4.7. Der Argon-Fluss durch das Interface

Eine weitere Variable im Setup ist der Fluss durch das Interface gegen das Plasma. Um seine Auswirkungen auf die analytische Performance untersuchen zu können, wurden 8 Linien ausgewählt, deren Anregungsenergien sich über den ganzen Arbeitsbereich des Spektrometers verteilen. Diese Linien wurden wie zuvor beschrieben mit entsprechenden ICP-Standards bei verschiedenen Flüssen vermessen und aus diesen Kalibrationen die entsprechenden LODs berechnet.

Der Vergleich der Steigungen der ausgewählten Linien (=Empfindlichkeit) zeigt, dass die jeweiligen Fehler größer sind, als die Unterschiede der Messungen zueinander. Der Fluss durch das Interface hat folglich keine signifikante Auswirkung auf die Empfindlichkeiten der ausgewählten Linien.

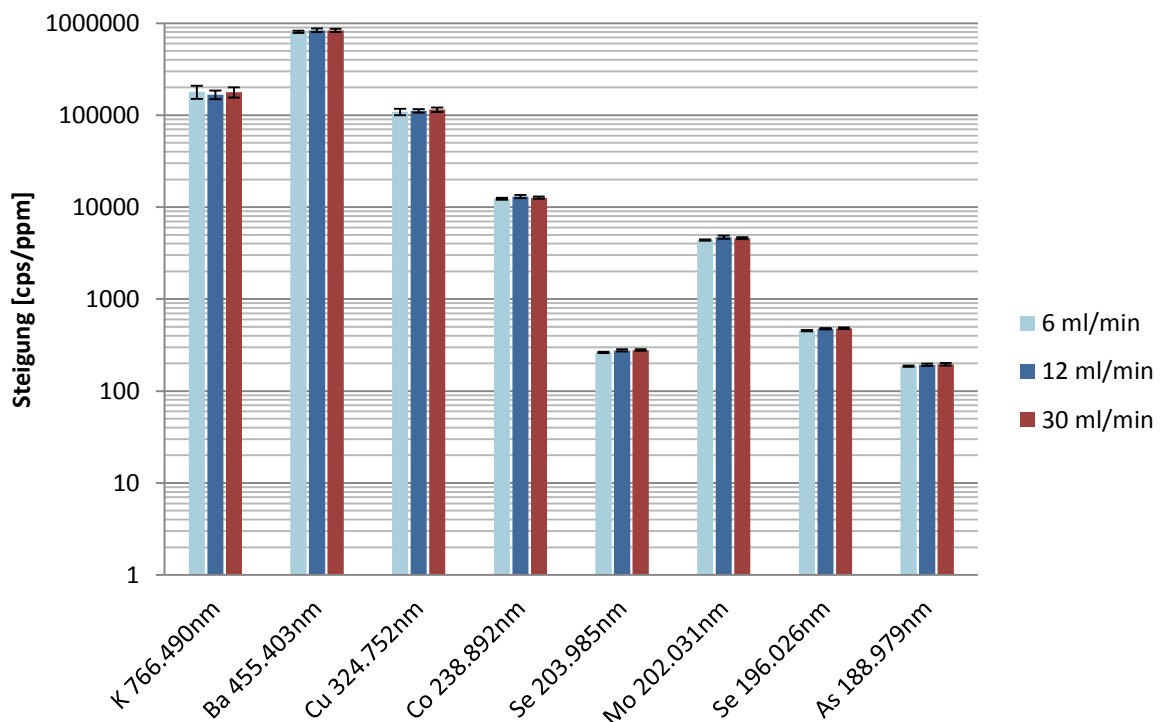


Abbildung 80: Spektrale Empfindlichkeiten bei verschiedenen Flüssen durch das Interface

Beim Vergleich der Nachweisgrenzen zeigt sich ein wenig einheitliches Bild. Besonders bei den Linien mit niedriger Anregungsenergie sind die Nachweisgrenzen bei niedrigem Fluss teilweise wesentlich höher als bei hohem Fluss. Es ergeben sich mit Ausnahme von Barium (455.403nm) und Kalium (766.490) sehr ähnliche LODs. Die Abweichungen bei Barium und Kalium könnten jedoch auch von Änderungen in der Elektronendichte

des Plasmas hervorgerufen werden und müssen nicht zwingend durch Änderungen im Fluss durch das Interface begründet liegen. Der Fluss durch das Interface hat also einen relativ geringen Einfluss auf die erreichbaren Nachweisgrenzen.

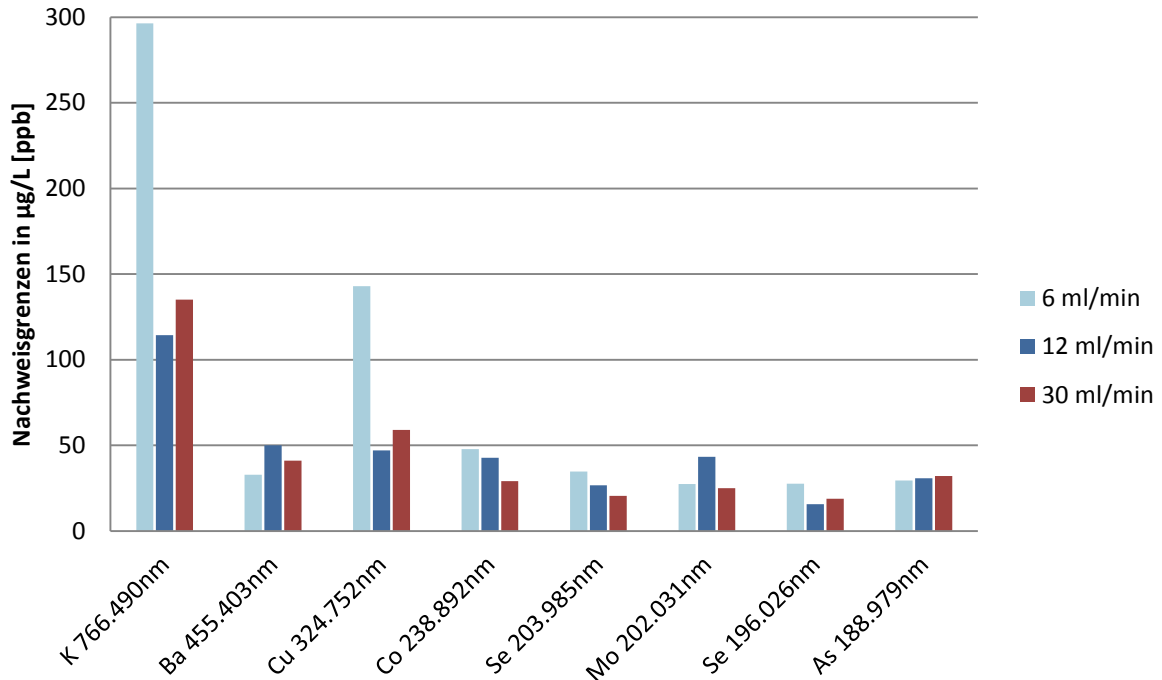


Abbildung 81: Vergleich der ermittelten Nachweisgrenzen (Kalibrationsmethode)

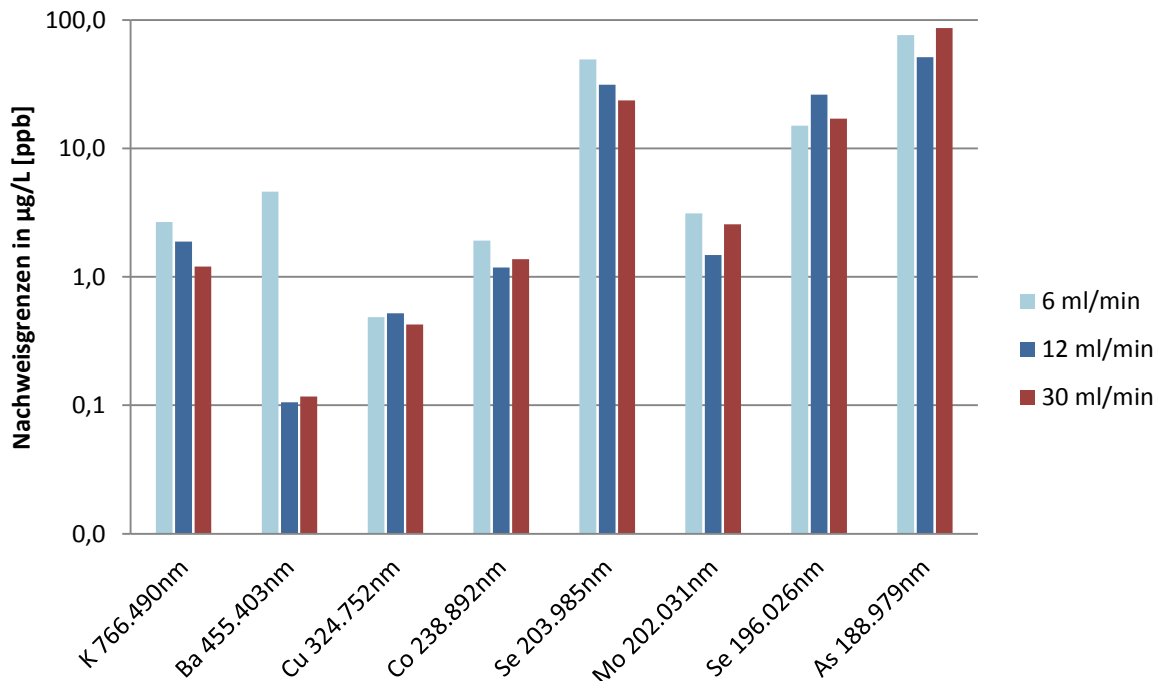


Abbildung 82: Vergleich der ermittelten Nachweisgrenzen (Blindwertmethode)

4.8. Analytische Performance des Interface

Um das neue Interface auf seine analytische Leistungsfähigkeit untersuchen zu können, wurden in jedem Setup Multielement-Kalibrationen durchgeführt. Die vermessenen Kalibrations-Standards hatten die Konzentrationsstufen 0 / 0,1 / 0,2 / 0,5 / 1 / 1,5 / 2 / 5 und 10ppm. Durch Vergleichen der Steigungen der Kalibrationsfunktionen kann die Empfindlichkeit der verschiedenen Setups untereinander bei gleicher Emissionswellenlänge verglichen werden. Als typisches Beispiel (stellvertretend für alle anderen Kalibrationen) ist in Abbildung 83 eine Kalibration für Silber bei 338.289nm abgebildet.

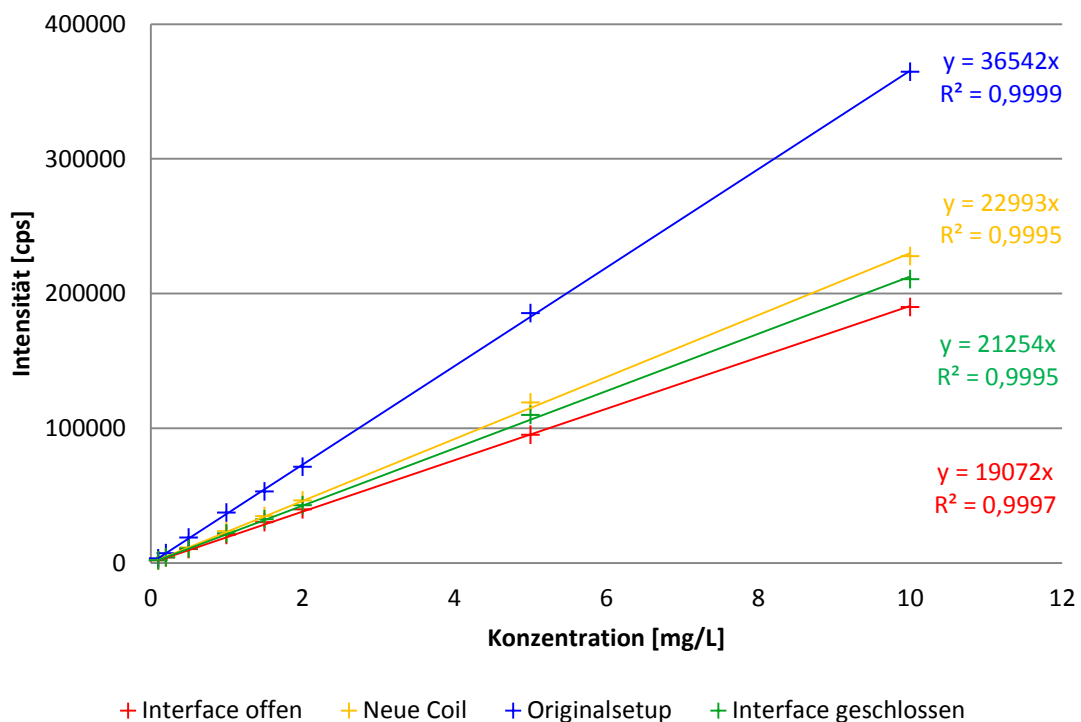


Abbildung 83: Kalibration für Silber bei 338.289nm

Es wurden wieder 2 Wellenlängen pro Element vermessen. Die untersuchten Analyten sind in Tabelle 9 aufgelistet. Um auch die zur Anregung nötige Energie der verschiedenen Wellenlängen miteinander vergleichen zu können sind die Anregungsenergie (EP), Ionisierungsenergie (IP) und auch die Gesamtanregungsenergie (E_{total}) in der Tabelle aufgelistet. Alle Messungen wurden bei einem Argon-Fluss von 6ml/min durch das Interface durchgeführt.

Tabelle 9: Ausgewählte Wellenlängen mit den zugehörigen Energien [22], [31], [32]

	λ [nm]	EP [eV]	IP [eV]	E_{total} [eV]		λ [nm]	EP [eV]	IP [eV]	E_{total} [eV]
Al I	396,153	3,14	5,986	9,13	Al I	308,215	4,02	5,986	10,01
Ag I	328,068	3,78	7,576	11,35	Ag I	338,289	3,66	7,576	11,24
As I	188,979	6,56	9,810	16,37	As I	228,812	5,42	9,810	15,23
B I	249,772	4,96	8,290	13,25	B I	208,889	5,93	8,290	14,22
Ba II	233,527	5,31	5,212	10,52	Ba II	455,403	2,72	5,212	7,93
Be II	313,107	3,96	9,322	13,28	Be II	313,042	3,96	9,322	13,28
Bi I	223,061	5,55	7,289	12,84	Bi I	306,766	4,04	7,289	11,33
Ca II	317,933	3,90	6,113	10,01	Ca II	393,366	3,12	6,113	9,23
Cd I	228,802	5,42	8,993	14,41	Cd II	214,44	5,78	8,993	14,77
Co II	228,616	5,84	7,860	13,70	Co II	238,892	5,60	7,860	13,46
Cr II	267,716	6,18	6,766	12,95	Cr II	205,56	6,03	6,766	12,80
Cu I	327,393	3,79	7,726	11,52	Cu I	324,752	3,82	7,726	11,55
Fe II	238,204	5,20	7,870	13,07	Fe II	259,939	5,22	7,870	13,09
K I	766,490	1,62	4,341	5,96	K I	404,721	3,06	4,341	7,40
Li I	670,784	1,85	5,329	7,18	Li I	610,362	2,03	5,329	7,36
Mg I	285,213	4,34	7,646	11,99	Mg II	280,271	4,42	7,646	12,07
Mn II	257,610	4,81	7,435	12,25	Mn II	294,92	5,37	7,435	12,81
Mo II	202,031	6,13	7,099	13,23	Mo II	281,616	6,06	7,099	13,16
Na I	589,592	2,10	5,139	7,24	Na I	330,237	3,75	5,139	8,89
Ni II	231,604	5,35	7,635	12,99	Ni I	341,476	3,65	7,635	11,29
Pb II	220,353	7,37	7,416	14,79	Pb I	283,306	4,37	7,416	11,79
Sb I	206,836	5,98	8,641	14,62	Sb I	252,851	4,90	8,641	13,54
Se I	196,026	6,32	9,752	16,07	Se I	203,985	6,32	9,752	16,07
Sr II	407,771	3,04	5,695	8,74	Sr II	421,552	2,94	5,695	8,64
Ti II	334,940	3,74	6,820	10,56	Ti II	336,121	3,71	6,820	10,53
Tl II	190,801	6,49	6,108	12,60	Tl I	276,787	4,48	6,108	10,59
V II	310,230	6,02	6,740	12,76	V II	292,402	4,63	6,740	11,37
Zn II	206,200	6,01	9,394	15,40	Zn I	334,501	3,71	9,394	13,10

Trägt man die verschiedenen Steigungen der Kalibrationen gegen die entsprechenden Anregungsenergien bei konstanter Plasmaleistung auf, so ist es möglich einen Zusammenhang von vorhandener Anregungsenergie im Plasma als Funktion der Emissionswellenlänge darzustellen.

Diese Auftragung wurde gewählt, um Unterschiede in der analytischen Performance der verschiedenen Interfaces übersichtlich darstellen zu können. Jeder Datenpunkt repräsentiert also eine komplette Kalibration.

Die ersten Messungen sollten Aufschluss geben, inwieweit die selbstgebaute Load-Coil die analytische Performance negativ beeinflusst. Es wurden Messungen mit der Originalcoil, sowie mit der neuen Coil unter Verwendung des Originalinterface aufgenommen und anschließend verglichen. Aus den Steigungen der Kalibrationsfunktionen wurde der Quotient aus den Steigungen (neue Coil / Originalcoil) gebildet und gegen die entsprechenden Anregungsenergien aufgetragen. Aufgrund sehr niedriger Signalintensitäten und sehr hoher RSD-Werte wurde die Linie Bi(I)306,766nm aus der Auswertung entfernt. Blaue Messpunkte stellen Atomlinien dar, während die Roten Messpunkte die Ionenlinien kennzeichnen.

Aus Abbildung 84 ist ersichtlich, dass Atom- und Ionenlinien unterschiedlich stark auf Änderungen in der Anregungs- bzw. Plasmatemperatur reagieren. Die Alkalimetalle zwischen 1 und 3eV reagieren sogar mit einer Steigerung in ihrer Empfindlichkeit, da diese Linien sehr empfindlich auf die Elektronendichte im Plasma reagieren. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Plasmatemperatur durch die neue Coil abnimmt.

Durch die Verwendung der selbstgebauten Coil leidet die analytische Leistungsfähigkeit mit zunehmender Anregungsenergie drastisch. Liegt der Verlust an Empfindlichkeit im VIS-Bereich des Spektrums noch bei durchschnittlich 35%, so beträgt er im kurzwelligen UV-Bereich des Spektrums fast 70%. Durch die neue Coil beträgt die relative Empfindlichkeit für die UV-Linien im Durchschnitt also nur noch knapp über 50%!

Bemerkenswert – weil unerwartet – ist auch der Umstand, dass der Verlust an relativer Empfindlichkeit bei Atomlinien viel ausgeprägter ist, als bei den Ionenlinien. Normalerweise verhalten sich Ionenlinien aufgrund des höheren Energiebedarfs zur Anregung wesentlich empfindlicher auf Änderungen in der Plasmatemperatur.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Verlust an analytischer Empfindlichkeit durch die neue Load-Coil je nach betrachteter Linie bis zu 70% betragen kann. Der Verlust an Empfindlichkeit steigt relativ linear mit der zur Anregung nötigen Energie an. Die vorliegenden Daten legen nahe, dass die neue Coil sowohl auf die Plasmatemperatur, als auch auf die Elektronendichte im Plasma Einfluss nimmt.

In weitere Folge wurde der Einfluss des Interface auf die Signalintensität untersucht. Es wurde eine Messserie mit dem keramischen Originalinterface und der neuen Coil durchgeführt. Die zweite Messserie wurde mit der Endversion des geschlossenen Interface ebenfalls mit der neuen Coil durchgeführt. Der anschließende Vergleich der Serien erfolgte analog zu den Auswertungen zuvor, jedoch mussten die Linien Bi(I)306,766nm, Na(I)330,237nm, Tl(II)190,801nm und V(II)310,230nm aufgrund ihrer sehr niedrigen Signalintensitäten und hohen RSD-Werte entfernt werden.

Die Messungen zeigten mit dem neuen Interface eine Steigerung der Empfindlichkeit von bis zu 150% bezogen auf den Referenzwert (normales, konisches Interface). Die Steigerung der Empfindlichkeit nimmt im UV-Bereich mit abnehmender Wellenlänge sogar zu.

Ein wichtiges Detail ist aus der Grafik nicht ersichtlich: Die RSD-Werte sind auch bei den Messungen die diesen Grafiken zugrunde liegen für alle gemessenen Elemente mit dem Interface um etwa ein Drittel geringer als bei der Referenzmessung. Die RSD-Werte bewegen sich für die Messungen mit dem Interface in einem Bereich von 0,11 bis maximal 9,77% ($\mu = 1,95\%$), während sich die Werte mit dem Originalinterface in einem Bereich von 0,2 bis 77,4% ($\mu = 2,51\%$) bewegen.

Zusätzlich zu den spektralen Messungen wurden auch Fotos vom Interface im Betrieb aufgenommen. Nachdem die erste Web-Kamera durch die hohe Temperatur und harte UV-Strahlung in der ICP-Kammer beschädigt wurde, mussten die folgenden Kameras mit Schweißgläsern und Alufolie vor der harten UV-Strahlung des Plasmas geschützt werden. Zusätzlich wurden alle Leitungen mit Ferritkernen entstört, da eingekoppelte RF-Leistung von der Load-Coil die Datenübertragung stark störte.

Dieser Aufwand wurde betrieben um das Plasma im Betrieb mit dem halb geschlossenen Interface beobachten zu können. Diese Beobachtungen waren von außen unmöglich, da die Segmente des Interface, welche zwischen Schild und Interface eingefügt wurden, die Sicht verstellten. Zudem war es so möglich, den gesamten Aufbau im Betrieb mit Sicht von oben oder wahlweise von unten zu überwachen.

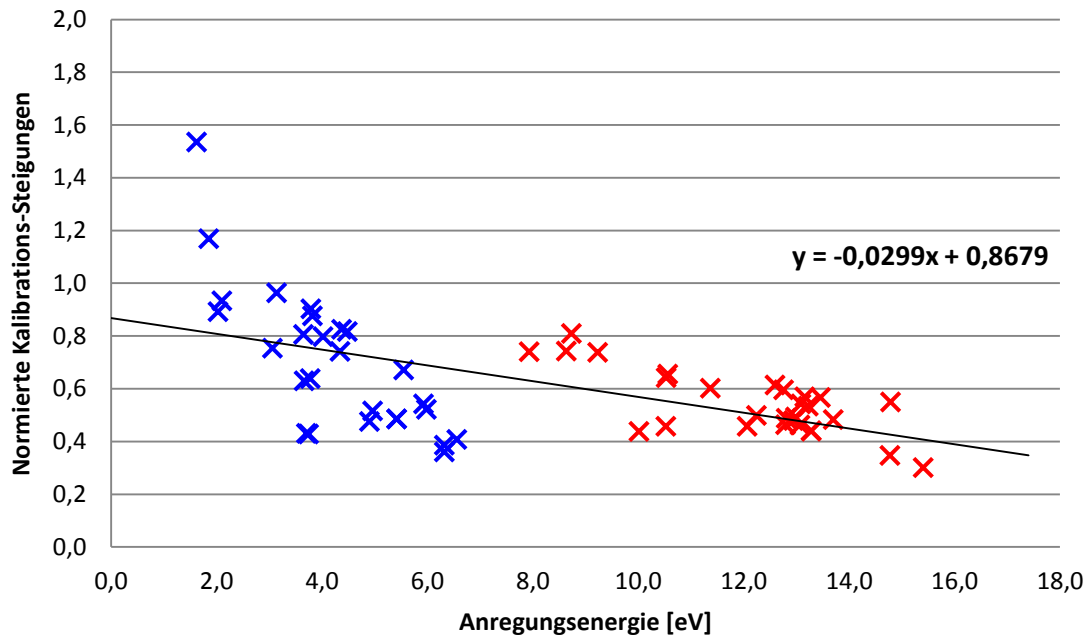


Abbildung 84: Relative Empfindlichkeit der selbstgebauten Load-Coil.
 Atomlinien sind blau, Ionenlinien sind rot

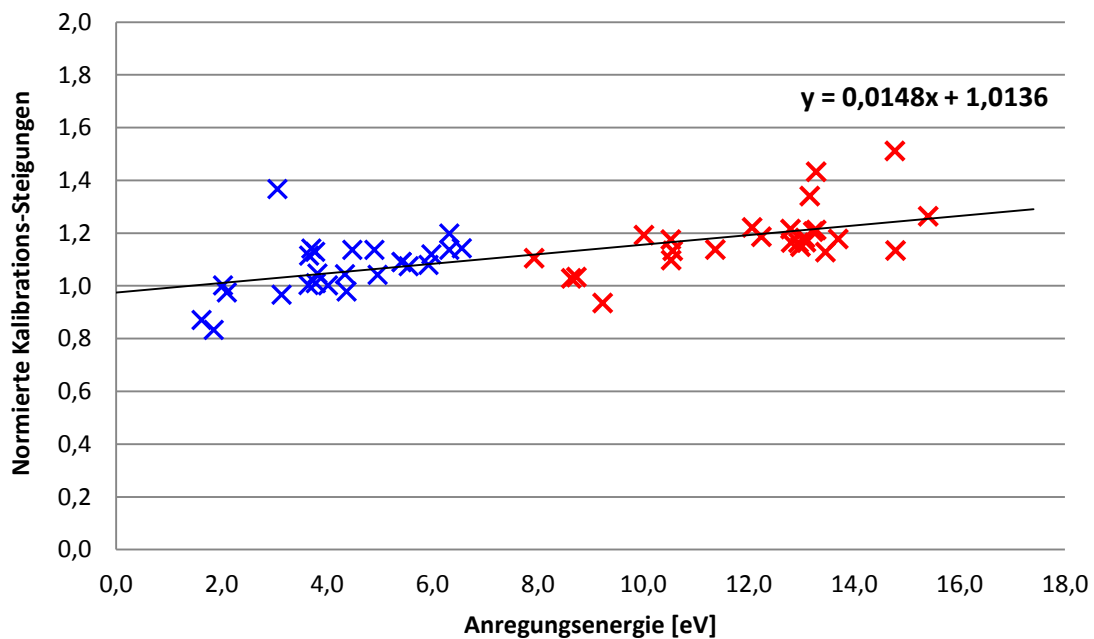


Abbildung 85: Relative Empfindlichkeit des neuen Interface.
 Atomlinien sind blau, Ionenlinien sind rot

Leider war es aufgrund des segmentierten Detektors unmöglich, Untersuchungen der Emissionslinien von Sauerstoff und Stickstoff durchzuführen. Die betreffenden Spektralbereiche sind bei der Optima 3000 XL nicht verfügbar und erlauben somit keine Erfassung der Intensitäten. Allerdings ist die gesteigerte Empfindlichkeit im kurzwelligen

UV-Bereich des Spektrums ein Hinweis darauf, dass die Absorption durch Sauerstoff, OH^- und NO_x reduziert werden konnte.

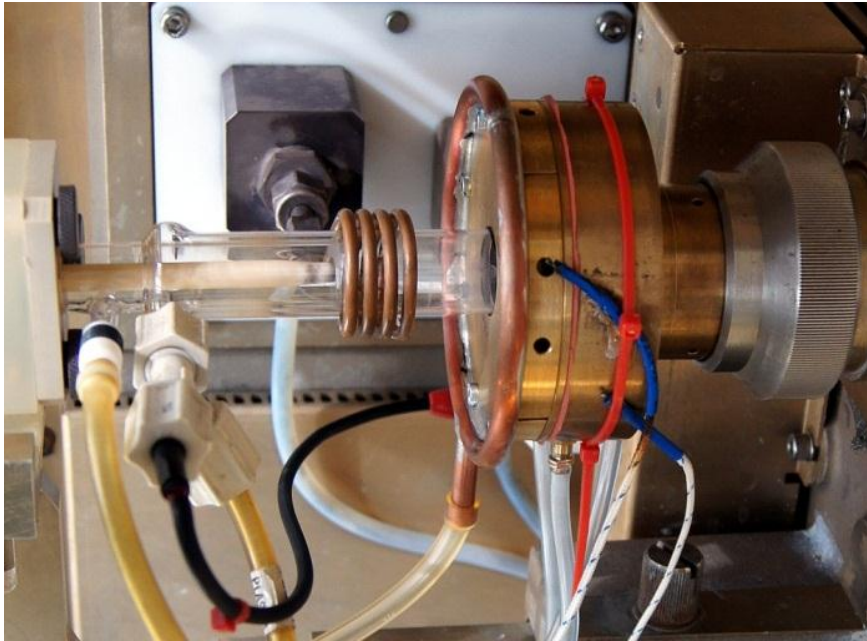


Abbildung 86: Versuchsaufbau des endgültigen Interface

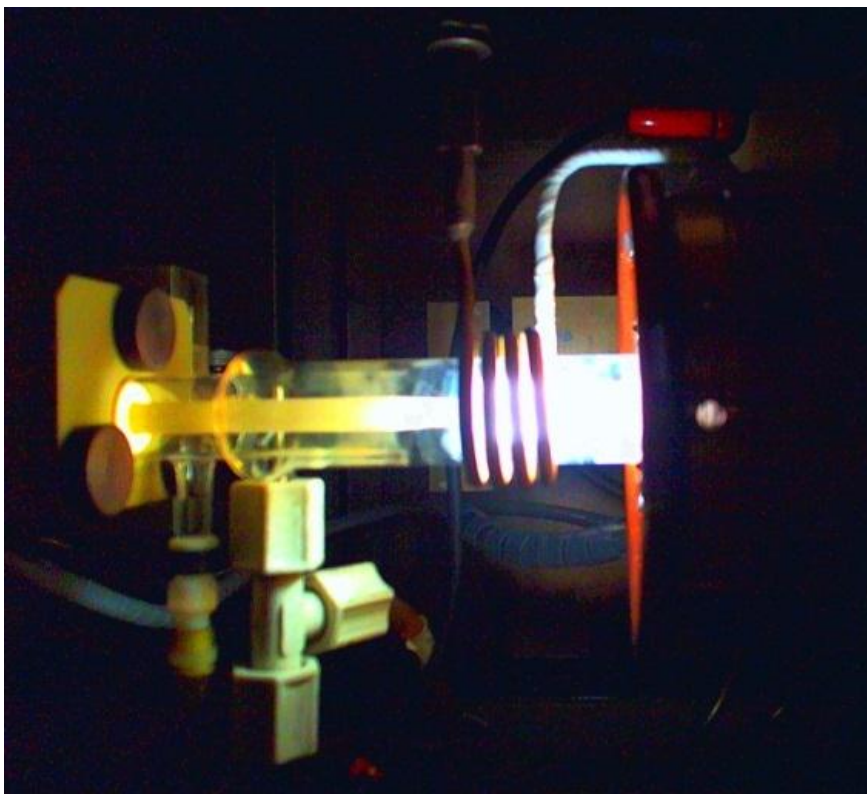


Abbildung 87: Das Interface im Betrieb (Ansicht von oben)

4.9. Erreichbare Nachweisgrenzen

Um die Performance des entwickelten Setups zu quantifizieren, wurden Nachweisgrenzen für verschiedene, gängige Elemente gemessen, bzw. aus den entsprechenden Messungen berechnet. Es wurden wieder jeweils 2 prominente Wellenlängen pro Element ausgewertet. Für alle Elemente wurden jeweils 5 Wiederholmessungen gemacht und die Kalibrationen deckten wieder einen Konzentrationsbereich von 100ppb bis 10ppm ab. Die Messparameter sind in Tabelle 10 aufgelistet:

Tabelle 10: Plasmaparameter für die LOD-Bestimmung

Name der Methode	Plasmagas [l/min]	Hilfsgas [l/min]	Zerstäubergas [l/min.]	Pumpe [ml/min.]	Interfacegas [ml/min]	Leistung [W]
LODs	15	0,5	0,8	1,5	6,0	1300

Die Auswertung erfolgte wieder mit der Software VALIDATA 2000. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Zusätzlich zu den berechneten Nachweisgrenzen sind auch noch gerätetypische Referenzwerte aus Literaturquelle [22] in die Tabelle integriert. Sie stellen quasitypische Nachweisgrenzen bei optimalem Mess-Betrieb dar.

Es fällt auf, dass die Nachweisgrenzen der Referenz durchwegs niedriger waren, als die Werte in dieser Arbeit. Dieser Umstand liegt zum einen darin begründet, dass mit einer ungeeigneten Load-Coil gearbeitet werden musste und zum anderen darin, dass die Nachweisgrenzen in [22] nach $LOD=3 \cdot \sigma_{\text{Blindwert}}$ berechnet wurden. Zudem sind die genauen Geräteparameter die zu den vorliegenden Werten führen größtenteils unbekannt. Die Quelle bietet teilweise mehrere LODs aus verschiedenen Publikationen für eine Emissionslinie. Es wurde immer das höhere LOD angenommen. Diese Gegenüberstellung dient somit im Wesentlichen dazu, hervorzuheben, dass mit dem neuen Interface selbst unter ungünstigen Umständen Nachweisgrenzen in der Größenordnung der gerätetypischen Werte zu erreichen sind.

Tabelle 11: Berechnete Nachweisgrenzen

Analyt [nm]	LOD	LOD	Referenzwert ^α [ppb]
	(Leerwertmethode) [ppb]	(Kalibrationsmethode) [ppb]	
Al 396.153	1,00	110	2,0
Al 308.215	18,7	97,7	4,0
Ag 328.068	0,49	72,8	0,4
Ag 338.289	0,57	77,7	-
As 188.979	34,2	51,2	-
As 228.812	2,19	119	-
B 249.772	1,01	84,4	0,5
B 208.889	9,05	32,0	-
Ba 233.527	0,43	87,7	-
Ba 455.403 ^δ	0,30	61,7	0,07
Be 313.107	0,68	91,9	0,12
Be 313.042	0,82	92,4	0,17
Bi 223.061	4,88	55,6	2
Bi 306.766	112	148	-
Ca 317.933	4,20	70,5	2
Ca 393.366 ^β	2,18	4,86	-
Cd 228.802	2,50	119	0,92
Cd 214.440	1,68	94,9	0,97
Co 228.616	3,36	93,2	1,3
Co 238.892	2,01	88,4	0,95
Cr 267.716	6,20	80,6	0,3
Cr 205.560	4,95	47,3	1,1
Cu 327.393	1,92	104	1,8
Cu 324.752	1,77	141	0,5
Fe 238.204	11,1	83,2	0,5
Fe 259.939	10,5	90,3	0,3
K 766.490	3,45	264	2
K 404.721	78,6	58,8	-
Li 670.784	1,26	42,3	0,1
Li 610.362	1,05	170	1,9
Mg 285.213	2,62	127	-
Mg 280.271	2,74	83,7	0,12

Analyt [nm]	LOD	LOD	Referenzwert ^α [ppb]
	(Leerwertmethode) [ppb]	(Kalibrationsmethode) [ppb]	
Mn 257.610	0,80	94,4	0,1
Mn 294.920	1,67	83,2	-
Mo 202.031	1,26	53,7	1,7
Mo 281.616	6,95	79,4	-
Na 589.592	3,05	254	3
Na 330.237	64,2	43,9	-
Ni 231.604	6,76	95,0	1,7
Ni 341.476	5,16	103	-
Pb 220.353	8,03	45,8	2
Pb 283.306	17,1	32,6	-
Sb 206.836	16,2	47,9	8
Sb 252.851	7,26	29,6	-
Se 196.026	29,0	43,7	7,4
Se 203.985	59,3	46,1	31
Sr 407.771 ^γ	0,10	29,9	0,04
Sr 421.552 ^γ	0,09	29,5	0,1
Ti 334.940	0,18	110	0,7
Ti 336.121	0,16	85,5	6,5
Tl 190.801	22,7	48,0	25
Tl 276.787	27,7	26,7	1,7
V 310.230	23,2	91,8	11,1
V 292.402	0,50	80,3	0,4
Zn 206.200	3,74	68,1	2,2
Zn 334.501	28,3	31,7	-

Legende:

- α Die Referenzwerte wurden aus $3 \cdot \sigma$ des Blindwertes berechnet
- β Kalibration besteht nur aus den Konzentrationen 0,1-0,5ppm
- γ Kalibration besteht nur aus den Konzentrationen 0,1-2ppm
- δ Kalibration besteht nur aus den Konzentrationen 0,1-5ppm

5. Zusammenfassung und Interpretation

Anhand der vorliegenden Arbeit konnte auf anschauliche Weise gezeigt werden, dass es möglich ist, in ein bestehendes ICP-OES Gerät wie die Perkin Elmer Optima 3000 XL ein geschlossenes optisches Interface einzubauen und mit Erfolg zu betreiben.

Ein funktionierendes, geschlossenes und die Torch umschließendes Interface wurde konstruiert und konnte ohne aufwändige Änderungen am Gerät eingebaut und charakterisiert werden. Das neue Interface erreicht im direkten Vergleich zum Originalinterface höhere Signalintensitäten und eine verbesserte Nachweisstärke vor allem im UV-Bereich des Spektrums. Der UV-Bereich ist besonders wichtig in der ICP-OES-Spektrometrie, da er den größten Anteil charakteristischer Emissionslinien aufweist. Zudem konnten die RSD-Werte durch Verwendung des neuen Interface im Vergleich zum Originalsetup um etwa die Hälfte gesenkt werden. Die erreichbaren Nachweisgrenzen sind mit dem neuen Interface trotz ungeeigneter Load-Coil in der Größenordnung der gerätetypischen Performance.

Als sehr problematisch stellte sich die selbstgebaute Load-Coil heraus. Sie ermöglichte leider nicht die gleiche analytische Performance wie die Original-Coil. Offensichtlich sind die Änderungen an der neuen Coil in Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften so gravierend, dass der HF-Kreis des Generators nicht mehr optimal arbeiten kann. Aus diesem Grund war die Energieübertragung ins Plasma weniger effizient als mit der Original-Coil. Dieses Phänomen konnte durch Messungen der Magnesium-Linien-Verhältnisse bei verschiedenen Leistungen und durch spektrale Untersuchungen nachgewiesen werden.

Ein im Vorfeld nicht zu erwartendes Phänomen konnte zudem beobachtet werden: Offensichtlich hat das Interface auf die Anregung von Atomlinien einen größeren Einfluss als auf die Ionenlinien. In normalen ICP-Geräten ist es genau umgekehrt. Vermutlich beeinflusst das Interface Elektronendichte, Temperatur und die Gasdynamik des Plasmas. Eine Untersuchung dieses Phänomens war aufgrund fehlender Detektionsmöglichkeiten leider nicht möglich. Ebenso unerwartet war auch der Umstand, dass die Empfindlichkeit durch abschließen des Interface über den gesamten Spektralbereich verbessert wurde.

Auf Basis der vorliegenden Erfahrungen und Daten mit dem neuen Interface scheint ein erster Schritt in Richtung eines ICP-Systems mit rezyklierbarer Plasmagasversorgung erfolgreich getan zu sein.

6. Ausblick

Aufgrund der Erfahrungen mit dem neuen Interface lassen sich einige Verbesserungen und Fragestellungen für weitere Untersuchungen formulieren. So konnte noch nicht untersucht werden, wie sich Änderungen im Durchmesser der zentralen Interface-Öffnung auf die spektralen Messungen auswirken. Auch scheint aufgrund der vorliegenden Daten die Variation des Injektor-Durchmessers eine lohnende Untersuchung zu sein. Derartige Untersuchungen zeigten bei konventionellen Geräten eine Steigerung der Nachweisstärke durch vergrößern des Injektor-Durchmessers. Möglicherweise bringt eine Veränderung des Injektor-Durchmessers eine weitere Verbesserung der Signalintensitäten. Es ist nicht gesagt, dass sich das Plasma in Kombination mit dem neuen Interface unter Verwendung eines Standard-Injektors optimal verhält, da gezeigt werden konnte, dass es einen gewissen Gegendruck durch das Interface gibt und zudem die Plasmaform und –Dynamik sich mit dem neuen Interface ändert. Auch Variationen im Injektor-Gasfluss haben Einfluss auf die Performance und sollten aus diesem Grund in weiterführenden Experimenten für das neue Interface untersucht werden.

Besonders wichtig erscheint der Tausch oder zumindest die Modifikation des bestehenden RF-Generators um mit der für dieses neue Setup notwendigen neuen Coil-Geometrie entsprechende Energien ins Plasma zu koppeln. Diese Maßnahme erscheint besonders sinnvoll, da ein robustes Plasma angestrebt werden sollte, welches mit der für diese Arbeit vorhandenen Kombination aus Coil und Generator nicht erreicht werden konnte. Es erscheint aus diesem Grund sinnvoll mit dem Interface auf eine andere Plattform wie beispielsweise die „Ciros Vision“ von Spektro zu wechseln.

Die Anwendung des geschlossenen Interface auf ein nicht segmentiertes Spektrometer zur Untersuchung der O-, OH- und NO_x-Emissionen durch eindiffundierende Luft aus der ICP-Kammer erscheint sinnvoll. Zudem könnte damit untersucht werden, inwieweit sich der optische Durchsatz im harten UV durch das neue Interface verbessern lässt. Besonders geeignet erscheinen die Geräte der Firma Spektro, da diese bereits ein End-On-Gas-Interface benutzen und zudem kontinuierliche Spektrometer mit Arbeitsbereichen bis in den tiefen UV-Bereich verwenden.

Letztlich stellt die Implementierung einer Argon-Rezyklierung der Plasma-Brenngase zwischen Interface und Gasversorgung des ICP den Gipfel der momentan absehbaren

Verbesserungspotentiale zur vorliegenden Arbeit dar. Eine solche Rezyklierung erfordert effiziente Wärmetauscher, Kompressoren, Druckminderer, Filter, Kühlfallen und eine entsprechend hochwertige Steuerung. Das zu erreichende Ziel wäre eine Reduktion des Argonverbrauchs auf einige Liter pro Messtag. Aus Sicht der vorliegenden Arbeit erscheint dieses Ziel durchaus erreichbar zu sein.

Von einem ICP mit aktivem Gasrecycling ist es dann nur noch ein kleiner Schritt auf ein Helium-ICP mit Gas-Rezyklierung. Dieses Ziel ist besonders erstrebenswert, da Helium als Gas für die ICP-Techniken aufgrund des immer noch vergleichsweise hohen Verbrauchs und der erforderlichen hohen Reinheit sehr teuer ist. Ein Helium-ICP hat den immensen Vorteil gegenüber den normalen Argon-ICPs, dass Helium eine sehr hohe erste Ionisierungsenergie von 24,587eV aufweist. In einem Helium-Plasma ist auch die Anregung von Elementen mit hoher Ionisierungsenergie mit hohen Intensitäten möglich.

7. Anhang

Quellenverzeichnis:

- [1] A. Montaser, Inductively coupled plasma mass spectrometry 1998.
- [2] J. Nölte, ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [3] K.K. Craig S. Westphal, William F. Rutkowski, Billy W. Acon, Akbar Montaser, Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 353–368.
- [4] J.M.M. José L. Todolí, Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 239–283.
- [5] A.S. Wladimir Khmelev, Michael Zisser, Zweifrequenz bzw. Multifrequenz-Ultraschallzerstäuber, Patent DE 202007006399 U1, (2007).
- [6] A. Jena, Solid Sampling, (2012).
- [7] P. Tirk, Design, Construction and Characterisation of a Tungsten Boat Furnace., in, Technische Universität Graz, 2012, pp. 78.
- [8] M.G. Ingo Horn, Detlef Günther, Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LS-ICP-MS, *Applied Surface Science*, 182 (2001) 91-102.
- [9] S.S. J. Koch, T. Rösgen, D. Fliegel, D. Günther, Visualization of aerosol particles generated by near infrared nano- and femtosecond laser ablation, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2007) 20-29.
- [10] R.K. Reto Glaus, Frank Krumeich, Detlef Günther, Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 812-822.
- [11] X.G. R. E. Sturgeon, Z. Mester, Chemical vapor generation - are further advances yet possible, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382 (2005) 881-883.
- [12] P. Elmer, Tabelle Nachweisgrenzen, (2012) 14.
- [13] G.M.H. Kevin R. Brushwyler, Evaluation of a frequency-selectable solid-state generator for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Applied Spectroscopy*, 46 (1992) 1098-1104.
- [14] E.H. Colpitts, Oszillation Generator, Patent US 1,624,537, (1927).
- [15] A. Meissner, Meissner Oszillator Patentschrift, Patent DE 291604 vom 10.Apr.1913, (1913).
- [16] P.H.G. Peter J. Morrisroe, High frequency transistor oscillator system, Patent US 6,329,757 B1, (2011).
- [17] P.J. Morrisroe, Inducting device for generating a plasma, Patent US 7,511,246 B2, (2009).

- [18] P.W.J.M. Boumans, Inductively coupled plasma emission spectroscopy, Wiley Interscience, New York, 1987.
- [19] T.B. Reed, Induction-Coupled Plasma Torch, *Journal of applied physics*, 32 (1961) 821-824.
- [20] J.W.O. Joshua R. Dettman, Assessment of a simple partial LTE model for semi-quantitative ICP-OES analysis based on one single element calibration standard, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (2012) 581-594.
- [21] H.L. Maryam Aghaei, Annemie Bogaerts, Effect of a mass spectrometer interface on inductively coupled plasma characteristics: a computational study *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (2012) 604-610.
- [22] A.T.Z. I. B. Brenner, Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review, *Spectrochimica Acta Part B*, 55 (2000) 1195 - 1240.
- [23] M.I.C. Thomas W. Barnard, Juan C. Ivaldi, and Peter L. Lundberg, Design and Evaluation of an Echelle Grating Optical System for ICP-OES, *Analytical Chemistry*, 65 (1993) 1225 - 1230.
- [24] M.I.C. Thomas W. Barnard, Juan C. Ivaldi, Peter L. Lundberg, J Dennis A. Yates, Peter A. Levine and Donald J. Sauer, Solid-state Detector for ICP-OES, *Analytical Chemistry*, 65 (1993) 1231 - 1239.
- [25] L.L. Xianzhong Jin, Wei Hang, Jianguo Chen, Benli Huang, Inductively coupled plasmamassspectrometry with ambient helium surrounding ion source, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 1052-1055.
- [26] T.J. Matthias J. Jahl, Ramon M. Barnes, Sealed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Instrumentation Development, *Journal of Analytical Spectrometry*, 7 (1992) 653-660.
- [27] J.M. Mermet, Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, *Analytica Chimica Acta*, 250 (1991) 85-94.
- [28] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 79 ed., The Chemical Rubber Company, 1998-1999.
- [29] K. Molt, Statistik Bachelor-Kurs Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32 645, in: Statistik Bachelor-Kurs Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32 645, 2004, pp. 1-17.
- [30] Provadis, Kapitel 5: Zweiter Validierungsparameter, die Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze, in: Qualitätssicherung in der Analytik Lerneinheit Nr. 3 / Lehrbrief Nr. 01.
- [31] H. Wiltsche, Tabelle Anregungsenergien, (2012).
- [32] A.K. Yu. Ralchenko, and K. Olsen, NIST Atomic Spectra Database, in, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>, 2012.
- [33] H. Wiltsche, Bestimmung von Si in Edeltählen mittels ICP-AES unter Berücksichtigung geschlossener nasschemischer Aufschlusssysteme, in: Institut für analytische Chemie und Radiochemie, Technische Universität Graz, Graz, 2004, pp. 140.

Abbildungsverzeichnis und Bildquellen:

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines ICP-OES (Vergl. [33], S.10).....	5
Abbildung 2: Querschnitt durch eine ICP-Torch mit DIHEN-Zerstäuber (http://www.spetec.de)	10
Abbildung 3: Schema eines Ultraschallzerstäubers (Vergl. [2], S.48).....	12
Abbildung 4: Struktur von Kapton (http://en.wikipedia.org , 17.3.2012).....	13
Abbildung 5: eNeb von Perkin Elmer (Presseaussendung Perkin Elmer, Dezember 2011).....	13
Abbildung 6: Weg des Aerosols durch eine Scott-Sprühkammer (www.scitekuk.com).....	19
Abbildung 7: Weg des Aerosols durch eine Zyklon-Sprühkammer (www.scitekuk.com)	19
Abbildung 8: Oszillatordesigns nach Colpitts und Meißner (vergl. [14] und [15]).....	23
Abbildung 9: Oszillatordesign nach Huth-Kühn (vergl. [16]).....	24
Abbildung 10: Der RF-Oszillator der Optima 3000 XL.....	25
Abbildung 11: Die Hochleistungstriode der Optima 3000 XL	25
Abbildung 12: Schaltplan des verwendeten RF-Oszillators	26
Abbildung 13: Load-Coil für einen 40 MHz-Generator (http://www.noblecoil.com).....	27
Abbildung 14: Flat Plate Load-Coil von Perkin Elmer	28
Abbildung 15: Temperaturprofil eines ICP-Plasmas [18].....	31
Abbildung 16: Linienspektrum einer Wasserstofflampe (http://www.naturwissenschaften-entdecken.de).....	33
Abbildung 17: Spektrale Anregungsmöglichkeiten für Natrium (http://de.wikipedia.org , 26.4.2012)	33
Abbildung 18: Intensität als Funktion der Temperatur für einige Linienspektren (Vergl. [2], S.23).....	35
Abbildung 19: Gasanschlüsse einer ICP-Fackel (Vergl. [33], S.20).....	36
Abbildung 20: Einzelteile einer Fesseltorch	37
Abbildung 21: Strömungsprofil und Gasflüsse [$m \cdot s^{-1}$] in einer ICP-Torch (Vergl. [21], S.605).....	37
Abbildung 22: Temperaturprofil [K] in einer ICP-Torch (Vergl. [21], S.606)	39
Abbildung 23: Elektronendichteprofil in einer ICP-Torch (a): ICP-OES (b): ICP-MS (Vergl. [21], S.608).	39
Abbildung 24: Mit Yttrium eingefärbtes Plasma mit Shear-gas (Perkin Elmer)	41
Abbildung 25: Plasma mit einem Eng-on-Gas Interface (Spektrum).....	41
Abbildung 26: Paschen-Runge-Aufbau des Spektrometers der Firma Spektro (Vergl. [33], S.30)	43
Abbildung 27: Rowland-Kreis eines Spektrometers der Firma Spektro (Vergl. [33], S.31)	43
Abbildung 28: Prinzipaufbau eines Echelle-Spektrometers (M. Wolfgang in „Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma“, S.21).....	45
Abbildung 29: Modifizierte Echelle-Anordnung der Perkin Elmer Optima Serie (Perkin Elmer).....	46
Abbildung 30: Photomultiplier-Röhre (links: http://www.hofstragroup.com , rechts: http://upload.wikimedia.org , 30.4.2012).....	48

Abbildung 31: Fotodiodenarray (Schimadzu).....	49
Abbildung 32: Darstellung der Projektion eines Echellogramms auf die Oberfläche eines SCDs (Werner Schmidt in „Optische Spektroskopie“, S.348).....	51
Abbildung 33: Der Foto-Effekt in Halbleitermaterialien.....	53
Abbildung 34: Computerzeichnung, Bauplan und fertiger Kupferschild.....	56
Abbildung 35: Der fertige Kupferschild im ICP.....	56
Abbildung 36: Der geschmolzene Transportschlitten.....	58
Abbildung 37: Versuchsaufbau mit dem neuen Transportschlitten.....	58
Abbildung 38: Scheinbar eingekoppelte Leistungen. Vermutlich um den Faktor 10 zu hoch.....	59
Abbildung 39: Schaltplan der Messbox.....	61
Abbildung 40: Frequenzverlauf in der Startphase des Plasmas im Originalsetup.....	63
Abbildung 41: Masterkurve relative Abweichung der Schildtemperatur mit geerdetem Schild.....	64
Abbildung 42: Masterkurve relative Abweichung der Schildtemperatur mit isoliertem Schild.....	64
Abbildung 43: Temperaturverlauf mit geerdetem Schild.....	65
Abbildung 44: Temperaturverlauf mit isoliertem Schild.....	65
Abbildung 45: Masterkurve relative Abweichung der Frequenz mit geerdetem Schild.....	66
Abbildung 46: Masterkurve relative Abweichung der Frequenz mit isoliertem Schild.....	66
Abbildung 47: Frequenzverlauf mit geerdetem Schild.....	67
Abbildung 48: Frequenzverlauf mit isoliertem Schild.....	67
Abbildung 49: Ersatzschaltbild für die Messanordnung.....	68
Abbildung 50: Einkoppelte Leistung gemessen gegen Erdpotential.....	69
Abbildung 51: Einkoppelte Leistung im Schild.....	69
Abbildung 52: Potentialverlauf des Schildes gegen Erde.....	70
Abbildung 53: Potentialverlauf im isolierten Schild.....	70
Abbildung 54: Mg II (280.271nm) / Mg I (285.213nm) als Funktion des Lastwiderstands.....	72
Abbildung 55: Mg II (280.271nm) / Mg I (285.213nm) mit Fehlerbalken.....	72
Abbildung 56: Verlauf der Signalintensität von Ar(I) bei 420,069nm.....	73
Abbildung 57: Handskizze vom Strahlengang der Optima 3000 XL.....	75
Abbildung 58: Erster 3D-Entwurf des Interface mit ViaCAD 7.0.....	76
Abbildung 59: Detailplan des Hauptdrehteils.....	78
Abbildung 60: Detailplan für die Kleinteile des Interface.....	79
Abbildung 61: Detailplan des Interfaceschildes.....	80
Abbildung 62: 3D-Modelle der fertigen Drehteile.....	81
Abbildung 63: Zusammenbau des Interface.....	82
Abbildung 64: Vergleich der relativen Intensitäten.....	85

<i>Abbildung 65: Erste Versuche mit dem neuen Interface</i>	<i>86</i>
<i>Abbildung 66: Interface mit Schild</i>	<i>86</i>
<i>Abbildung 67: Interface mit 2mm-Schild im Betrieb</i>	<i>88</i>
<i>Abbildung 68: Vergleichende spektroskopische Messungen mit dem 2mm Schild.....</i>	<i>88</i>
<i>Abbildung 69: Magnesium-Ratios für verschiedene Schildstärken</i>	<i>91</i>
<i>Abbildung 70: Erste und zweit Version des Kühlrings.....</i>	<i>93</i>
<i>Abbildung 71: Magnesium-Verhältnisse als Funktion der eingekoppelten Leistung</i>	<i>95</i>
<i>Abbildung 72: Vergleich zwischen offenem und geschlossenem Interface. Blindwertkorrigierte Intensitäten einer 5ppm-Messlösung.....</i>	<i>97</i>
<i>Abbildung 73: Steigerung der spektralen Empfindlichkeit durch verschließen des Interface</i>	<i>98</i>
<i>Abbildung 74: Das Interface mit Schild und neuem Kühlring</i>	<i>98</i>
<i>Abbildung 75: Kupferdeckschicht durch thermische Entmischung.....</i>	<i>99</i>
<i>Abbildung 76: Temperaturverlauf über 2,5 Stunden Messbetrieb.....</i>	<i>100</i>
<i>Abbildung 77: Ausgabedatei für eine Berechnung in Validata 2000.....</i>	<i>102</i>
<i>Abbildung 78: Vergleich der Nachweisgrenzen bei Auswertung mit der Blindwertmethode</i>	<i>103</i>
<i>Abbildung 79: Vergleich der Nachweisgrenzen bei Auswertung mit der Kalibrationsmethode.....</i>	<i>103</i>
<i>Abbildung 80: Spektrale Empfindlichkeiten bei verschiedenen Flüssen durch das Interface</i>	<i>104</i>
<i>Abbildung 81: Vergleich der ermittelten Nachweisgrenzen (Kalibrationsmethode).....</i>	<i>105</i>
<i>Abbildung 82: Vergleich der ermittelten Nachweisgrenzen (Blindwertmethode).....</i>	<i>105</i>
<i>Abbildung 83: Kalibration für Silber bei 338.289nm</i>	<i>106</i>
<i>Abbildung 84: Relative Empfindlichkeit der selbstgebauten Load-Coil.</i>	
<i>Atomlinien sind blau, Ionenlinien sind rot</i>	<i>110</i>
<i>Abbildung 85: Relative Empfindlichkeit des neuen Interface.</i>	
<i>Atomlinien sind blau, Ionenlinien sind rot</i>	<i>110</i>
<i>Abbildung 86: Versuchsaufbau des endgültigen Interface.....</i>	<i>111</i>
<i>Abbildung 87: Das Interface im Betrieb (Ansicht von oben).....</i>	<i>111</i>

Tabellenverzeichnis:

<i>Tabelle 1: Verschiedene Zerstäubertypen im Vergleich [2]</i>	<i>9</i>
<i>Tabelle 2: Gemessene Potentiale der ersten Kopplungs-Versuche.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabelle 3: Standard-Betriebsparameter für Optima 3000 XL.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabelle 4: Betriebsparameter für die Interface-Charakterisierung</i>	<i>83</i>
<i>Tabelle 5: Ausgewählte Spektrallinien für die Charakterisierung des Interface.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabelle 6: Vergleich der Plasmaform bei verschiedenen Schildstärken.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabelle 7: Betriebstemperaturen bei verschiedenen Schildstärken.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabelle 8: Plasmaparameter zur Charakterisierung des Interface</i>	<i>94</i>
<i>Tabelle 9: Ausgewählte Wellenlängen mit den zugehörigen Energien [22], [31], [32]</i>	<i>107</i>
<i>Tabelle 10: Plasmaparameter für die LOD-Bestimmung</i>	<i>112</i>
<i>Tabelle 11: Berechnete Nachweisgrenzen.....</i>	<i>113</i>