

**Plasmadiagnostische Untersuchungen an einer modifizierten Mikrowellen-
plasmafackel (MPT) und Einsatz der MPT-OES zur elementspezifischen
Detektion**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation von

Dipl. Chem. Christian Prokisch

aus Dortmund

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
2. Berichterstatter: Prof. Dr. B. Lippert

Datum der Promotionsprüfung: 31.5.1999

Universität Dortmund, 1999

DissDo 99 / 0122



K

[31.05.1999]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1996 bis Dezember 1998 im Arbeitskreis Analytische Chemie des Fachbereichs Anorganische Chemie der Universität Dortmund unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert durchgeführt, dem ich hiermit für die interessante Aufgabenstellung und gute Betreuung danken möchte. Herrn Prof. B. Lippert danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. E. Voges (Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik, Fakultät für Elektrotechnik, Universität Dortmund), Herrn Atilla Bilgic, Herrn Kurt Garloff und Herrn Ulrich Engel für die gute Zusammenarbeit im Rahmen dieses gemeinsamen Projektes. Herrn Dr. Joost van der Mullen, Herrn Marko van Sande, Herrn Jeroen Jonkers, Herrn Eric Timmermans und allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Plasmaphysik an der Technischen Universität Eindhoven, Niederlande möchte ich für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Durchführung der Experimente zur Thomson-Streuung danken. Herrn Dirk Stöbel danke ich für seine wertvollen Hinweise und Tips aus dem Gebiet der digitalen Bildbearbeitung und den Werkstätten der Universität Dortmund für ihre schnelle und ausgezeichnete Arbeit. Ferner möchte ich mich bei Herrn Prof. Moens und Frau Mirja van Holderbeke für die freundliche Unterstützung während meines zweimonatigen Forschungsaufenthalts an der Universität Gent bedanken. Herrn Prof. Hieftje danke ich für die Diskussionsbereitschaft während seines Aufenthaltes in der Arbeitsgruppe und allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung des Projektes herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau, die durch ihre Unterstützung wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Inhalt:

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Physik elektrisch erzeugter Plasmen	3
2.1.1 Plasmen im thermischen Gleichgewicht	3
2.1.2 Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht	4
2.1.3 Strahlungsanregung	6
2.2 Atomspektrometrie mit Mikrowellenplasmen	7
2.2.1 Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma	7
2.2.2 Resonator nach Beenakker	9
2.2.3 Surfatron	11
2.2.4 Mikrowellenplasmafackel	12
2.3 Plasmatomographie	13
2.4 Temperaturbestimmungen in Mikrowellenplasmen	16
2.4.1 Bestimmung von Elektronentemperaturen und Elektronendichten mit Thomson-Streuung	17
2.4.2 Bestimmung von Rotationstemperaturen	21
2.4.3 Weitere spektroskopische Methoden zur Plasmadiagnostik	26
2.5 Kapillarelektrophorese	28
2.5.1 Grundlagen der Elektrophorese	28
2.5.2 Betriebsmoden der Kapillarelektrophorese	33
2.5.3 Detektoren	34
2.5.4 Anwendungen	36
3 Experimenteller Teil	38
3.1 Einführende Untersuchungen zur Mikrowellenplasmafackel (MPT)	38
3.2 Entwicklung einer modifizierten MPT	40
3.2.1 Aufbau mit galvanischer Leistungseinkopplung	40
3.2.2 Untersuchungen zur reflektierten Leistung	43
3.2.3 Die modifizierte MPT	46
3.3 Digitale Aufnahmen eines Plasmas in einer modifizierten MPT	47
3.4 Plasmadiagnostische Untersuchungen an der modifizierten MPT	54

3.4.1	Das CCD-Spektrometer	54
3.4.1.1	Aufbau	54
3.4.1.2	Auswertung der CCD-Aufnahmen	55
3.4.2	Studien mit Aerosolen mit definierter Wasserkonzentration	56
3.4.2.1	Bestimmung der Wasserkonzentration in einem Gasstrom	56
3.4.2.2	Aufbau zur Herstellung von Aerosolen mit definierter Wasserkonzentration	59
3.4.3	Tomographien hinsichtlich der Intensitäten von Analytlinien	61
3.4.3.1	Experimenteller Aufbau	61
3.4.3.2	Vorgehensweise und Auswertung	61
3.4.3.3	Ergebnisse	64
3.4.3.3.1	Einfluß des inneren Gasflusses	66
3.4.3.3.2	Einfluß des äußeren Gasflusses	69
3.4.3.3.3	Einfluß der Leistung	73
3.4.3.3.4	Einfluß des Wassereintrags in das Plasma	76
3.4.4	Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen	84
3.4.4.1	Experimenteller Aufbau	84
3.4.4.2	Vorgehensweise	84
3.4.4.3	Ergebnisse	86
3.4.4.3.1	Einfluß des äußeren Gasflusses	88
3.4.4.3.2	Einfluß des inneren Gasflusses	91
3.4.4.3.3	Einfluß des Wassereintrags in das Plasma	94
3.4.5	Tomographien hinsichtlich der Elektronentemperaturen und Elektronendichten	98
3.4.5.1	Experimenteller Aufbau	98
3.4.5.2	Vorgehensweise	100
3.4.5.3	Ergebnisse	100
3.4.5.3.1	Elektronentemperatur- und Elektronendichteverteilung bei normalen Betriebsbedingungen	100
3.4.5.3.2	Einfluß der Gasflüsse	104
3.4.5.3.3	Einfluß des Wassereintrags in das Plasma	108
3.4.5.3.4	Einfluß der Leistung	110
3.5	MIP-OES in einer modifizierten MPT in Verbindung mit Kapillarelektrophorese (CE)	112

3.5.1	Aufbau und Betrieb einer Apparatur für die CE	112
3.5.2	Einführende Untersuchungen	114
3.5.3	Speziation von Cr	119
3.5.4	Bestimmung von Mg und Ca in Blutseren	120
4	Zusammenfassung und Ausblick	122
4.1	Entwicklung der modifizierten MPT	122
4.2	Plasmadiagnostische Untersuchungen an der modifizierten MPT	123
4.3	Einsatz der modifizierten MPT für die elementspezifische Detektion in der CE	127
5	Geräte und Chemikalien	129
5.1	Geräteliste	129
5.2	Chemikalienliste	130
6	Literatur	131

Verwendete Abkürzungen:

CCD	strahlungsempfindlicher Detektor auf Halbleiterbasis, „charge coupled device“
CE	Kapillarelektrophorese, „capillary electrophoresis“
CMP	kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma, „capacitively coupled microwave plasma“
EOF	Elektroosmotischer Fluß
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie, „high performance liquid chromatography“
IDL	Interaktive Programmiersprache, „Interactive Data Language“
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma, „inductively coupled plasma“
LTE	lokal thermisches Gleichgewicht, „local thermal equilibrium“
LED	Leuchtdiode, „light emitting diode“
MIP	mikrowelleninduziertes Plasma
MPT	Mikrowellenplasmafackel, „microwave plasma torch“
OES	optische Emissionsspektrometrie
SFC	Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten, „supercritical fluid chromatography“
TE	thermisches Gleichgewicht, „thermal equilibrium“
UV	Ultraviolett

1 Einleitung

Die analytische Chemie spielt bei der Entwicklung neuer Technologien und Materialien, im Umweltschutz, in der Medizin und in vielen anderen Bereichen von Wirtschaft und Technik eine wichtige Rolle. Als anwendungsbezogene Wissenschaft unterliegt sie in besonderem Maße den steigenden Anforderungen und der Nachfrage nach effizienten und kostengünstigen Verfahren.

Die optische Emissionsspektrometrie (OES) gehört zu den wichtigsten instrumentellen Methoden der modernen analytischen Chemie. Ihr Prinzip wurde bereits im 19. Jahrhundert von Kirchhoff und Bunsen formuliert und besagt, daß Atome nach Zuführung von Energie elementcharakteristische Strahlung emittieren können. Die Intensität dieser Spektrallinien ist dabei ein Maß für die Konzentration des Elements im Emissionsvolumen und kann daher nach Kalibrierung für eine Konzentrationsbestimmung genutzt werden.

Das anhaltende Interesse an den leistungsfähigen Verfahren der OES hat zur Entwicklung einer Vielzahl von Strahlungsquellen geführt. Am weitesten verbreitet ist das induktiv gekoppelte Plasma (ICP), das sich bei Einbringen von Flüssigkeiten oder festen Proben nach Lösen durch hohes Nachweisvermögen, geringe Matrixempfindlichkeit und hohe Flexibilität auszeichnet. Die Flüssigkeiten werden mit Hilfe eines Zerstäubers in ein Aerosol überführt und dann in das Plasma geleitet.

In neuerer Zeit besteht zunehmend der Bedarf nach Analysegeräten für die automatische "online"-Prozeßanalytik. Für diese Aufgaben sind solche Mikrowellenplasmen sehr gut geeignet, die mit einem Argongasverbrauch von 1 l/min deutliche Kostenvorteile gegenüber ICPs mit einem Gasverbrauch von 15 l/min haben. Bei vielen Mikrowellenplasmen führt allerdings die Einführung von Wasserdampf oder großer Mengen an Probenmaterial zum Erlöschen des Plasmas.

Die vorliegende Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik (Prof. Dr. E. Voges) an der Universität Dortmund durchgeführt. Ziel des Vorhabens war es, kostengünstige Mikrowellenplasmaquellen mit hoher Toleranz gegen den Eintrag von Wasser zu entwickeln. Durch Modellierung des Plasmas sollten Erkenntnisse gewonnen werden, mit deren Hilfe die Entwicklung eines Miniaturplasmas auf Streifenleitungsbasis ermöglicht wird. Diese Projektziele wurden erreicht.

Im folgenden wird die Entwicklung einer robusten und einfach zu handhabenden Anreizungsstruktur, ausgehend von der von Jin et al. [1] beschriebenen Mikrowellenplasmafackel (MPT), dargestellt. Untersuchungen zeigen, daß sich das mikrowelleninduzierte Plasma (MIP) in der MPT bei niedriger eingekoppelter Leistung durch eine hohe Toleranz gegenüber der Einführung von Wasser auszeichnet. Ebenfalls konnte im Rahmen dieses Vorhabens ein neues Miniaturplasma auf Streifenleitungsbasis betrieben werden.

Für die rechnergestützte Modellierung des Plasmas, die derzeit am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik durchgeführt wird, sind experimentelle Vergleichsdaten erforderlich. Tomographien des Plasmas hinsichtlich der Rotationstemperaturen, der Elektronendichten und -temperaturen sowie der Emissionsintensitäten von Analytlinien wurden zu diesem Zweck und zum besseren grundlegenden Verständnis der Eigenschaften der erzeugten Mikrowellenplasmen durchgeführt. Der Einfluß von Gasflüssen, Leistung und Wassereintrag in das Plasma auf die plasmaphysikalischen Eigenschaften wird beschrieben.

Die Leistungsfähigkeit der OES mit einer MPT für die elementspezifische Detektion wurde am Beispiel der Kopplung mit Kapillarelektrophorese für Aufgaben in den Lebenswissenschaften aufgezeigt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Physik elektrisch erzeugter Plasmen

Führt man einem Gas oder Dampf Energie zu, kann diese in innere Energie der Teilchen umgewandelt werden. Dies führt dazu, daß Moleküle dissoziieren und Atome angeregt und ionisiert werden. Das Gemisch, in dem angeregte und nicht angeregte Neutralteilchen, Elektronen, positive Ionen und Molekülfragmente vorliegen, bezeichnet man als Plasma [2-4]. Die Energiezuführung kann z.B. mit Hilfe elektromagnetischer Felder, durch Gleich- oder Wechselstromentladungen oder durch Absorption von Laserstrahlung erfolgen.

2.1.1 Plasmen im thermischen Gleichgewicht

Ein Plasma, das sich im sogenannten thermischen Gleichgewicht befindet, wird durch die Angaben von Dichte, Temperatur und chemischer Zusammensetzung vollständig definiert. Alle im Plasma stattfindenden Prozesse stehen dann mit den entsprechenden Umkehrprozessen im Gleichgewicht.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Plasma kann über die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben werden (Gleichung 2.1.1).

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} * \exp\left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (\text{Gl. 2.1.1})$$

Hierbei sind $f(v)$ die Dichte der Teilchen mit der Geschwindigkeit v , m die Teilchenmasse, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilungsfunktion (Gleichung 2.1.2) kann die Verteilung der Teilchen über die verschiedenen angeregten Zustände für die Ionen und Atome beschrieben werden.

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \exp\left(\frac{-(E_p - E_q)}{k_B T} \right) \quad (\text{Gl. 2.1.2})$$

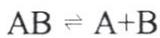
Hierbei sind $n_{p,q}$ die Besetzungsdichten der Zustände p und q , $g_{p,q}$ die statistischen Gewichte und $E_{p,q}$ ihre Energie.

Bei einem Plasma im thermischen Gleichgewicht kann das Ionisierungsgleichgewicht durch die Saha-Gleichung (Gleichung 2.1.3) beschrieben werden.

$$S = 2 \frac{g_p^+}{g_q} * \frac{(2\pi m_e)^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{h^3} \exp\left(\frac{\Delta E_{p,q}}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 2.1.3})$$

Dabei steht S für die Saha-Funktion, h ist die Planck-Konstante, m_e die Masse eines Elektrons und $\Delta E_{p,q}$ die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Niveaus.

Die Dissoziation von Molekülen AB im Plasma verläuft entsprechend des Gleichgewichts



Die Teilchendichten n_A , n_B und n_{AB} können mit Hilfe der Gleichung 2.1.4 berechnet werden.

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q(T)^A Q(T)^B}{Q(T)^{AB}} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_{A,B}}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 2.1.4})$$

Dabei sind $m_{A,B}$ die Massen der entsprechenden Teilchen, $Q(T)$ ist die Verteilungsfunktion und $E_{A,B}$ die Dissoziationsenergie des Moleküls AB.

In Plasmen im thermischen Gleichgewicht stehen auch die Prozesse, an denen Strahlung beteiligt ist, miteinander im Gleichgewicht. Die Dichte der von einem Plasma im thermischen Gleichgewicht emittierten kontinuierlichen Strahlung wird durch das Plancksche Strahlungsgesetz für schwarze Körper wiedergegeben (Gleichung 2.1.5).

$$U(T) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\right) \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{h\lambda}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{Gl. 2.1.5})$$

Dabei ist $U(T)$ die Strahlungsdichte des schwarzen Körpers, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge.

2.1.2 Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht

In vielen analytisch verwendeten Plasmen, wie z.B. dem ICP oder den Mikrowellenplasmen, kommt infolge einer geringen optischen Dichte und starker Temperatur- und Konzentrationsgradienten häufig kein thermodynamisches Gleichgewicht zustande. Im folgenden werden verschiedene Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht beschrieben.

Lokales thermisches Gleichgewicht (LTE)

Am häufigsten ist für die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht der Verlust von Energie aus dem Plasma durch Strahlung verantwortlich, die nicht wieder im Plasma absorbiert wird. Das Strahlungsgesetz für schwarze Körper hat daher für kleine analytisch genutzte Plasmen nur selten Gültigkeit. Selbst in nicht homogenen Systemen kann aber der Energieaustausch zwischen den Teilchen so effektiv sein, daß weiterhin die Boltzmann-, Saha- und

Maxwellverteilung gelten und für Atome, Ionen und Elektronen die gleiche Temperatur gilt. Dann ist

$$T_e = T_{\text{exc}} = T_i = T_d \neq T_{\text{rad}}$$

Ein Zustand, in dem alle Prozesse, außer den Strahlungsprozessen, in einem kleinen Volumenelement mit ihrem Umkehrprozeß im Gleichgewicht stehen, wird als lokales thermisches Gleichgewicht (LTE) bezeichnet. Thermodynamische Eigenschaften, wie Temperatur und Druck, können aber in Abhängigkeit vom Ort im Plasma und von der Zeit der Beobachtung variieren. Eine Anregungstemperatur kann, wie in Abb. 2.1.1 a dargestellt, aus der Steigung eines Boltzmann-Plots bestimmt werden. Wesentlich für den Zustand des LTE ist, daß die Temperatur für Materie und Strahlung unterschiedlich ist. Darüber hinaus variieren die Temperaturen im Plasma mit dem Beobachtungsort.

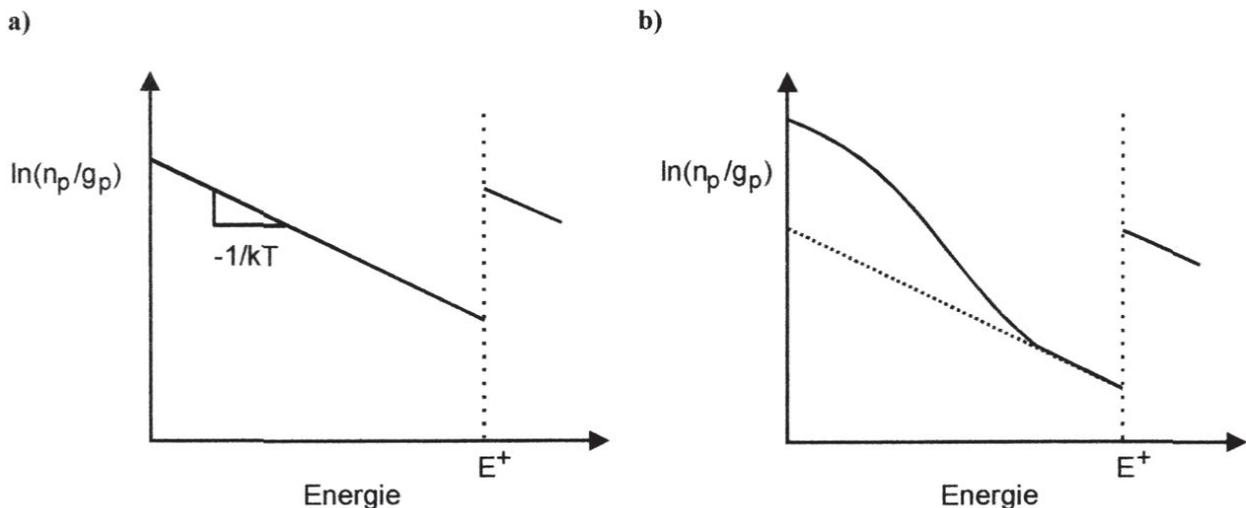


Abb. 2.1.1: Boltzmann-Verteilung in einem Gleichgewichtsplasma (a) und eine mögliche Verteilungsfunktion in einem sogenannten „ionisierenden“ Plasma (b) [4]

Partielles lokales thermisches Gleichgewicht (p-LTE)

Je kleiner die Plasmen sind, um so größer sind die auftretenden Gradienten und um so größer ist der Stofftransport aus dem Plasma. Durch diesen Stofftransport werden das Saha- und das Boltzmann-Gleichgewicht gestört. Für die hochenergetischen Besetzungszustände der Atome ist die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Zuständen gering, so daß die Übergangsrate hoch ist. Für die energetisch niedrigeren Besetzungszustände ist die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Zuständen erheblich höher. Die Übergangsraten zwischen Besetzungszuständen niedriger Energie sind daher geringer, und die Störung des Gleichgewichts durch Stoffverluste wirkt sich stärker aus. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Häufigkeit der das Gleichgewicht störenden Prozesse erheblich größer ist als die Häufigkeit der das Gleich-

gewicht erhaltenden Prozesse. Eine mögliche Energieverteilungsfunktion ist in Abb. 2.1.1 b dargestellt. Die Überpopulation der energetisch niedrigen Besetzungszustände im Vergleich zum Gleichgewichtszustand kennzeichnet ein sogenanntes ionisierendes Plasma, wie es bei analytischen Plasmen häufig gefunden wird. Eine Situation, bei der die Besetzung der hochenergetischen Besetzungszustände im Gleichgewicht ist, für die energetisch niedrig liegenden Zustände aber kein Gleichgewicht auftritt, bezeichnet man als partielles lokales thermisches Gleichgewicht (p-LTE). In diesem Fall liefert eine Temperaturbestimmung auf der Basis von Boltzmann-Plots nur dann richtige Ergebnisse, wenn für die Bestimmung der Temperatur die energetisch hohen Besetzungszustände, für die Gleichgewichtsbedingungen gelten, herangezogen werden [4].

2.1.3 Strahlungsanregung

Die Atome werden im Plasma durch Energiezuführung in einen angeregten Zustand überführt, aus dem sie unter Emission von Strahlung in den Grundzustand zurückkehren können. Die Wellenlänge der emittierten Linienstrahlung wird durch das Strahlungsgesetz von Planck mit den beteiligten Energieniveaus verknüpft.

$$\lambda = \frac{hc}{E_q - E_p} \quad (\text{Gl. 2.1.6})$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der emittierten Strahlung, $E_{p,q}$ die Energie der beteiligten Zustände, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.

Die Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus ist für jedes Element charakteristisch, und daher ist die Wellenlänge der emittierten Linienstrahlung elementspezifisch. Die Intensität einer Spektrallinie ist proportional zur Anzahl der zur Verfügung stehenden Analytatomme und kann für eine quantitative Analyse verwendet werden [2].

$$I_{qp} = A_{qp} h\nu_{qp} n_a \left(\frac{g_q}{Z_a} \right) \exp\left(\frac{-E_q}{k_B T} \right) \quad (\text{Gl. 2.1.7})$$

Hier ist I_{qp} die Intensität der Linie, A_{qp} die Übergangswahrscheinlichkeit, n_a die Teilchendichte der Atome a im Plasma, g_q das statistische Gewicht des Energieniveaus q , E_q die Anregungsenergie des Energieniveaus q , Z_a die Zustandssumme der betrachteten Ionenstufe, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Anregungstemperatur.

Für das ICP wurde der Anregungsmechanismus seit Beginn der achtziger Jahre intensiv untersucht. Es wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Anregungsmechanismen vorgeschlagen [5-12], jedoch lassen sich mit keinem dieser Mechanismen alle experimentellen Daten erklären.

Mermet [13] stellte fest, daß im ICP kein LTE vorliegt, und diese Beobachtung wurde seitdem durch eine Vielzahl von Untersuchungen bestätigt. Oft wurde postuliert, daß Penning-Ionisation im ICP eine wichtige Rolle spielt [14-21]. Es konnte anhand von Experimenten mit Absorption von Laserstrahlung durch Uchida u.a. [22] gezeigt werden, daß die für die Penning-Ionisation erforderlichen metastabilen Argonspezies in den für die Anregung wichtigen Bereichen des ICP-Plasmas vorhanden sind.

2.2 Atomspektrometrie mit Mikrowellenplasmen

Mikrowellenplasmen werden durch elektromagnetische Hochfrequenzfelder mit einer Frequenz im GHz-Bereich erzeugt. Die Frequenz von 2,45 GHz wird oft genutzt, da sie für technische Anwendungen freigegeben ist. Je nach Art des Plasmas liegt die Leistungsaufnahme in der Regel zwischen 50 W und 1000 W, und es werden Plasmagasflüsse zwischen 100 ml/min und 4 l/min verwendet. Analytisch werden insbesondere die Mikrowellenplasmen genutzt, die im Vergleich zum ICP einen geringen Gasverbrauch haben. Sie erlauben auch den wirtschaftlichen Einsatz von He als Plasmagas, dort wo es für die Bestimmung von Elementen mit hoher Anregungsenergie, wie z.B. der Halogene, sehr gut geeignet ist.

2.2.1 Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma

Das in Abb. 2.2.1 dargestellte kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) wurde als erstes Mikrowellenplasma analytisch genutzt. Es wurde bereits 1951 von Cobine und Wilbur beschrieben [23] und seine Anwendbarkeit für die spektrochemische Analyse 1963 von Mavrodineau und Hughes [24] sowie von Jecht und Kessler [25] untersucht.

Das Arbeitsgas gelangt zusammen mit dem Analytaerosol durch das innere Rohr zur Elektrode. Durch Löcher an der Spitze der Elektrode strömt das Arbeitsgas aus, und es bildet sich ein flammenförmiges Plasma, das auf der Elektrodenspitze aufsitzt. Die Elektrodenspitze, die in der Zeichnung als schwarzer Punkt dargestellt ist, kann beispielsweise aus W bestehen und muß in regelmäßigen Abständen ersetzt werden. Das CMP wird mit Leistungen zwischen 600 W und 1000 W und mit Gasflüssen von 1 bis 2 l/min betrieben. Als Arbeitsgase können neben Ar und He auch N₂ und Luft eingesetzt werden. Insbesondere bei Verwendung von Luft als Arbeitsgas kann das Plasma sehr kostengünstig betrieben werden [26].

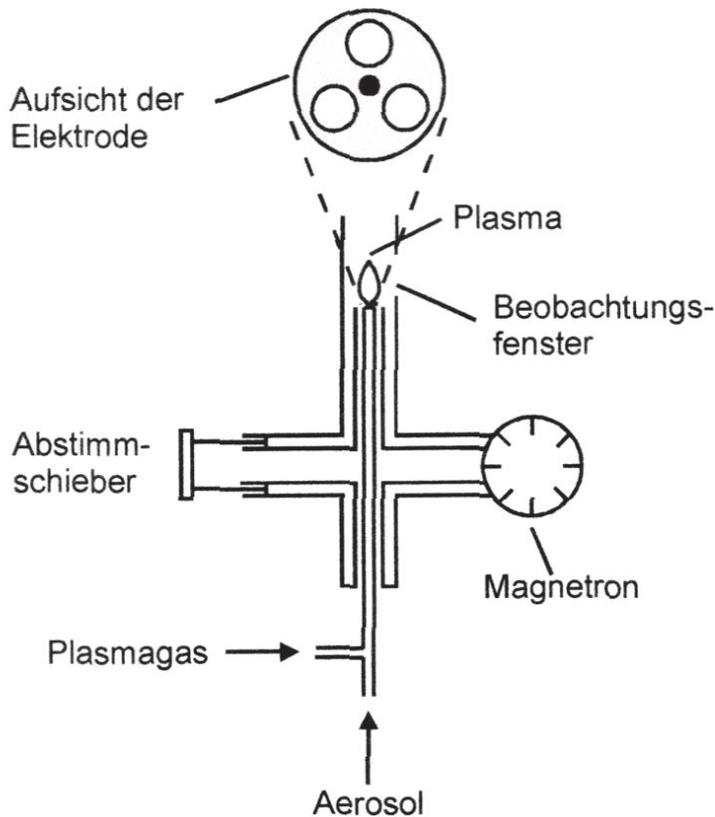


Abb. 2.2.1: Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP)

Die Rotationstemperaturen im CMP betragen bei Einsatz von Ar oder N₂ als Arbeitsgas 2500-4300 K und bei Verwendung von Luft 2800-3400 K. Es werden Elektronendichten zwischen 10^{10} cm^{-3} und 10^{14} cm^{-3} und Anregungstemperaturen zwischen 3300 K und 5000 K gefunden [26].

Durch Zuführung leicht ionisierbarer Elemente, wie z.B. Cs, kann sich die Form des Plasmas im CMP stark verändern, wie in Abb. 2.2.2 dargestellt ist.

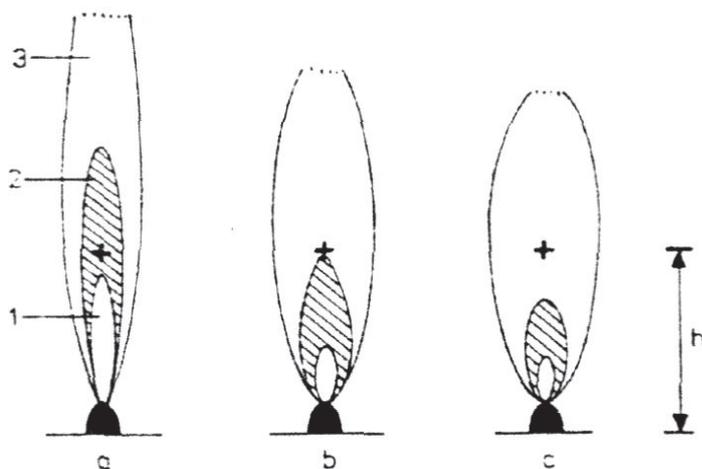


Abb. 2.2.2: Einfluß unterschiedlicher Mengen an leicht ionisierbaren Elementen auf die Plasmaform beim CMP. Rein wässrige Lösung (a) mit 2 mg/ml (b) und 5 mg/ml Cs (c), innerer Bereich (1), äußerer Bereich (2), Plasmaschweif (3) [27]

Bei Zugabe von Cs zur Probelösung wird das Plasma infolge des Energiebedarfs für die Ionisierung von Cs kleiner und aufgrund der sogenannten ambipolaren Diffusion breiter. Dadurch verändert sich auch der äußere Bereich des Plasmas, in der Abb. schraffiert dargestellt, der für die Messung der Emissionsstrahlung besonders geeignet ist. Sowohl die Linienintensitäten als auch die Nachweisgrenzen ändern sich mit der Konzentration an leicht ionisierbaren Elementen in der Probelösung deutlich [28, 29]. Diese Matrixeffekte haben eine weite Verbreitung des CMPs gebremst, insbesondere, nachdem von Wendt und Fassel [30] sowie von Greenfield et al. [31] das induktiv gekoppelte Plasma vorgestellt worden war, bei dem solche Matrixeffekte viel geringer sind [27, 29].

Es wurde aber von Atsuya und Akatsuka [32-35] gezeigt, daß mit der OES am CMP Fe, Cr, Mn und As in Stählen bestimmt werden können. Gebhardt und Horn [36] berichteten über den Einsatz der OES mit dem CMP für die Analyse von Gläsern und Glasrohstoffen. Das CMP wurde außerdem für die Analyse geologischer [37] und biologischer Proben [38-40] sowie für die Bestimmung von Pb in Blut [41, 42] und in Verbrennungsgasen [43, 44] eingesetzt. Das CMP wurde ebenfalls in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung [45-48] sowie mit der Hydrierzeugung für die Bestimmung Spuren von As eingesetzt [49]. Mit Hilfe der OES an einem CMP mit Luft als Plasmagas konnten Cr, Fe und Ni in gebrauchtem Motoröl bestimmt werden [50]. Unter Verwendung von He als Arbeitsgas wurde die OES mit dem CMP für die Bestimmung von O₂ und H₂ in Metallen [51] sowie für die Bestimmung von F, Cl und anderen Nichtmetallen in wäßrigen Probelösungen eingesetzt [52, 53].

2.2.2 Resonator nach Beenakker

Im Jahre 1976 gelang es Beenakker, einen Resonator zu entwickeln, in dem unter atmosphärischem Druck ein elektrodloses Plasma gezündet werden kann [54, 55]. Wie in Abb. 2.2.3 dargestellt, wird die Mikrowellenleistung mit Hilfe einer Antenne in den zylinderförmigen Hohlraumresonator eingekoppelt.

Über die Abstimmuschrauben wird der Resonator so eingestellt, daß eine stehende Welle entsteht und diese im Zentrum des Zylinders ein Feldmaximum erhält. An dieser Stelle ist eine Quarzglaskapillare in den Resonator eingebracht, in der ein filamentenartiges Plasma unterhalten werden kann. Das Plasma wird mit Leistungen zwischen 50 W und 150 W und mit Gasflüssen von etwa 1 l/min betrieben. Als Arbeitsgase können sowohl Ar als auch He verwendet werden. Die Rotationstemperaturen im Plasma betragen 1500-3500 K [56], und die Elektronentemperaturen liegen zwischen 30000 K und 50000 K [57].

Da das Plasma im Beenakker-Resonator vom Kapillarende her ("end-on") beobachtet wird und der gesamte Analyt durch die Kapillare in einem kleinen Volumen konzentriert vorliegt, ist die optische Emissionsspektrometrie mit diesem Plasma sehr nachweisstark. Bei der Einführung von Wasser oder großer Mengen Probensubstanz wird das Plasma allerdings instabil und erlischt. Es ist daher besonders für Probenezuführungstechniken geeignet, bei denen ein trockener Analytgasstrom in das Plasma geführt wird.

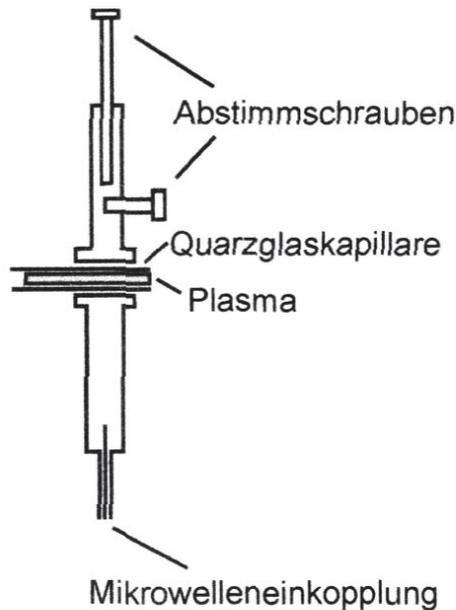


Abb. 2.2.3: Resonator nach Beenakker

Mit He als Arbeitsgas können Elemente mit hohen Anregungsenergien, wie die Halogene, P oder S, besonders gut zur Strahlung angeregt und bestimmt werden [58-60]. Große Bedeutung haben diese Plasmen für die elementspezifische Detektion in der Gaschromatographie erlangt [61-64]. Hierfür sind auch komplette Geräte kommerziell erhältlich. Mit dieser Methode können z.B. chlorierte organische Verbindungen [65-67] sowie Organoarsen- oder Organoquecksilberverbindungen getrennt und bis in den pg-Bereich bestimmt werden [68, 69]. Der Resonator nach Beenakker kann auch für die Überwachung der Konzentration an Hg in Abgasen [70], in Verbindung mit der Kaltdampftechnik für die Bestimmung von Hg in flüssigen Proben [71] und in Verbindung mit der Hydridtechnik für die Bestimmung von As, Se und Sb verwendet werden [72-77]. Bei allen Arten der Probenezuführung muß darauf geachtet werden, daß der Analytgasstrom möglichst vollständig getrocknet wird, bevor er in das Plasma geführt wird. In Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung wird der Analytgasstrom während des Trockenschrittes am Plasma vorbeigeführt, um eine Beeinträchtigung der

Plasmastabilität zu vermeiden [78-81]. Daneben wurde der Resonator nach Beenakker auch als Ionenquelle für die Massenspektrometrie verwendet [82].

2.2.3 Surfatron

Etwa zeitgleich mit dem Resonator nach Beenakker wurde von Moisan et al. [83, 84] das in Abb. 2.2.4 dargestellte Surfatron beschrieben, mit dem bei atmosphärischem Druck filamentartige Plasmen in He und Ar erzeugt werden können. Diese Antriebsstruktur besteht nicht aus einem Resonanzraum, sondern ist ein koaxiales Leitungsstück, das an einem Ende mit einem Kurzschluß und am anderen Ende mit einem kapazitiven Spalt versehen ist.

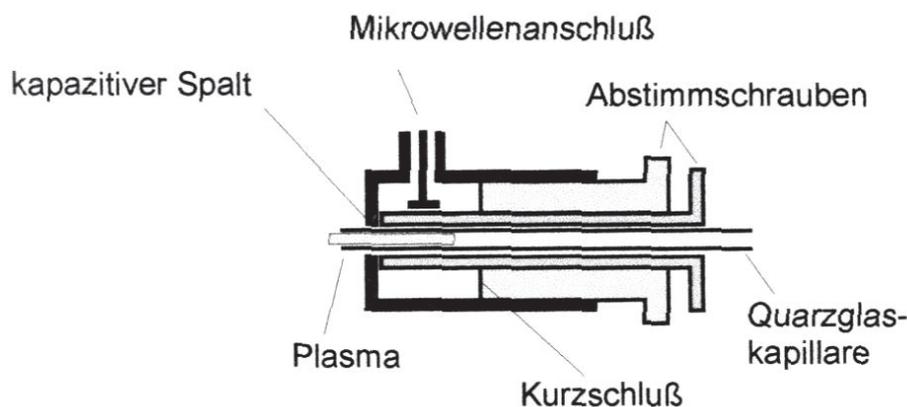


Abb. 2.2.4: Surfatron

Entlang der Grenzfläche zwischen dem Plasma und der umgebenden Atmosphäre breitet sich eine Oberflächenwelle aus, die ihre Energie an das Plasma abgibt und es somit aufrechterhält [85, 86]. Charakteristisch für diese Art der Wellenausbreitung ist die Verlängerung des Plasmas bei Erhöhung der Leistung [87]. Das Plasma wird mit Gasflüssen zwischen 0,5 l/min und 2 l/min und mit Leistungen zwischen 20 W und 200 W betrieben.

Die Eigenschaften und Anwendungen des MIPs im Surfatron sind denen des MIPs in einem Resonator nach Beenakker sehr ähnlich. Die OES am Surfatron wurde in Kombination mit der Kaltdampftechnik [88], der Hydridtechnik [76, 89, 90] und der elektrothermischen Verdampfung eingesetzt [84]. Auch wurde der Einsatz des Surfatrons als elementspezifischer Detektor für die Gaschromatographie (GC) und die Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten (SFC) beschrieben [91, 92], und unter Einsatz von He als Arbeitsgas konnten Nichtmetalle bestimmt werden [93].

2.2.4 Mikrowellenplasmafackel

Die in Abb. 2.2.5 schematisch dargestellte Mikrowellenplasmafackel (MPT) wurde 1991 von Jin et al. beschrieben [1]. Sie besteht aus drei konzentrischen Rohren, von denen das äußere aus Messing und die beiden inneren aus Kupfer gefertigt sind. Die Mikrowellenleistung wird über eine ringförmige Antenne im oberen Bereich eingekoppelt. Mit etwa 1 l/min an He oder Ar als Arbeitsgas und mit einer Leistung ab 20 W wird ein toroidales Plasma über dem mittleren Rohr des Aufbaus erzeugt. Der Analyt wird durch das zentrale Rohr zum Plasma geführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Rotationstemperaturen, die Elektronentemperaturen und die Elektronendichten an einem MIP, das in einer MPT betrieben wird, ermittelt.

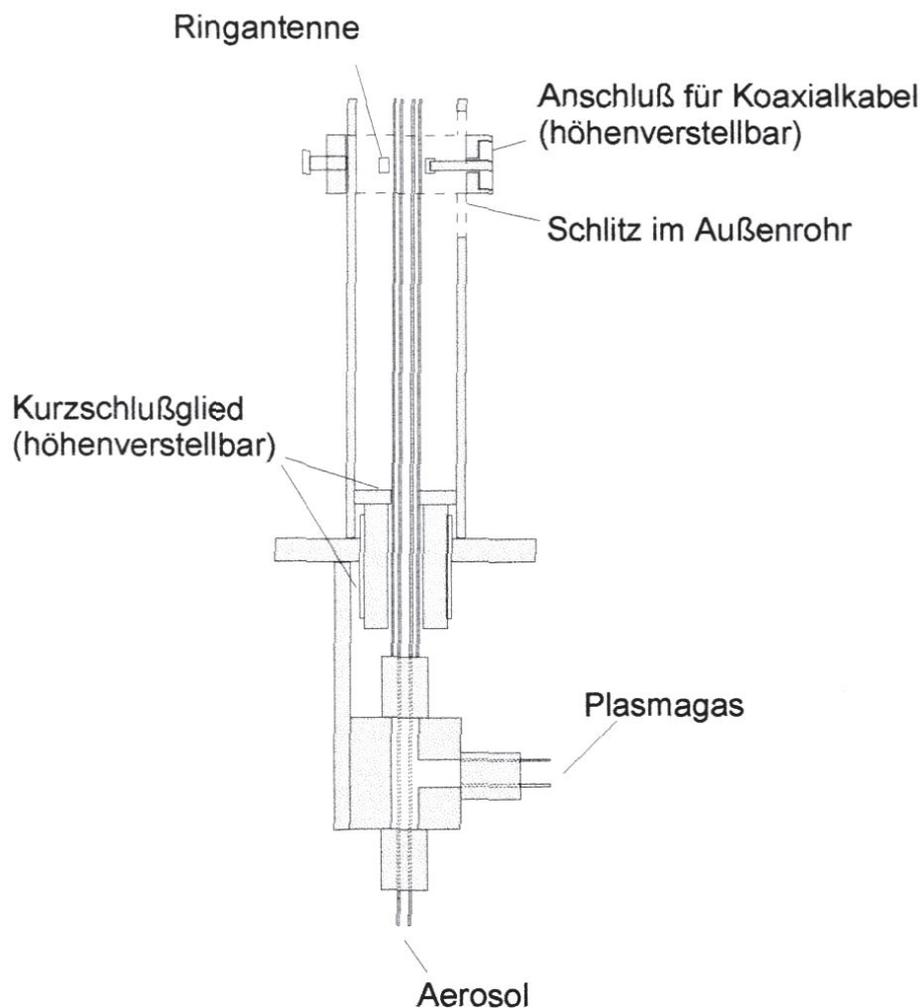


Abb. 2.2.5: Aufbau der MPT

Es konnte gezeigt werden, daß bei der MPT die Stabilität des Plasmas durch die Einführung von mit Wasser oder Acetonitril beladenen Aerosolen nur sehr wenig beeinträchtigt wird [94]. Das MPT wurde daher bereits für eine Vielzahl von analytischen Aufgaben eingesetzt [95,

96], wie z.B. für die Bestimmung von Edelmetallen [97], die Bestimmung von seltenen Erden [98], die Bestimmung von Fe in industriellem Silikon [99] und die Bestimmung von Hg mit Hilfe der Kaltdampftechnik [71]. Bei Verwendung von Anreicherungstechniken und Matrixabtrennung konnten für Cd, Cu, Fe, Pb, Mn und Zn in Wasser Nachweisgrenzen im ng/ml-Bereich und Standardabweichungen von 1-4 % erreicht werden [100-103]. Die OES mit der MPT wurde erfolgreich in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung [104] und mit der Hydridherzeugung für die Bestimmung von As [105] betrieben und als elementspezifischer Detektor für die GC und die Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten (SFC) eingesetzt [106]. Duan et al. [107] berichteten über die Verwendung der MPT als Atomreservoir für die Atomfluoreszenzspektrometrie, und Pack et al. [108] haben das MIP in einer MPT auch als Ionenquelle für die Flugzeit-Massenspektrometrie verwendet. Pack [109] hat ebenfalls vorgeschlagen, das innere Rohr aus Quarzglas anstatt aus Kupfer zu fertigen und im äußeren Rohr einen zusätzlichen Gasfluß einzubringen. Auf diese Weise werden Kontaminationen des Plasmas minimiert und das Eindringen von Luft in das Plasma verhindert.

Im Betrieb erwiesen sich die Justierung der Antenne und eine reproduzierbare Verwendung des Kurzschlußschiebers als schwierig. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit, wie es in Kapitel 3.1. beschrieben wird, eine modifizierte MPT entwickelt, die sich durch höhere Betriebsstabilität auszeichnet.

2.3 Plasmatomographie

In vielen Anwendungsbereichen ist es erforderlich, die interne Verteilung von Kenngrößen in einem Objekt durch Beobachtung der transmittierten oder emittierten Strahlung von außen zu ermitteln, also eine Tomographie des Objekts durchzuführen. Dafür wird eine Rotationsachse durch das Objekt definiert und das Objekt in horizontale Ebenen aufgeteilt, die senkrecht zu der Rotationsachse stehen. Der mathematische Algorithmus zur Rekonstruktion der inneren Struktur eines Objektes hinsichtlich einer Kenngröße aus der transmittierten oder emittierten Strahlung wurde 1917 von Radon entwickelt [110]. Dazu wird das Objekt aus möglichst vielen Blickwinkeln beobachtet und anschließend die innere Verteilung Punkt für Punkt berechnet. Die Radon-Transformation setzt keinerlei Symmetrie des Objektes voraus, allerdings muß entweder das Objekt oder der Detektor gedreht werden. Die Anzahl der verschiedenen Blickwinkel, unter denen das Objekt betrachtet wird, ist für die Genauigkeit der Rekonstruktion entscheidend. Für hohe Auflösungen sind in einigen Fällen Computerrechenzeiten bis zu 24 Stunden erforderlich [111].

Für rotationssymmetrische Objekte kann anstelle der Radon-Transformation die erheblich weniger aufwendige Abel-Inversion verwendet werden. Dabei wird, wie in Abb. 2.3.1 dargestellt, jede Scheibe des Objektes in äquidistante konzentrische Ringe eingeteilt.

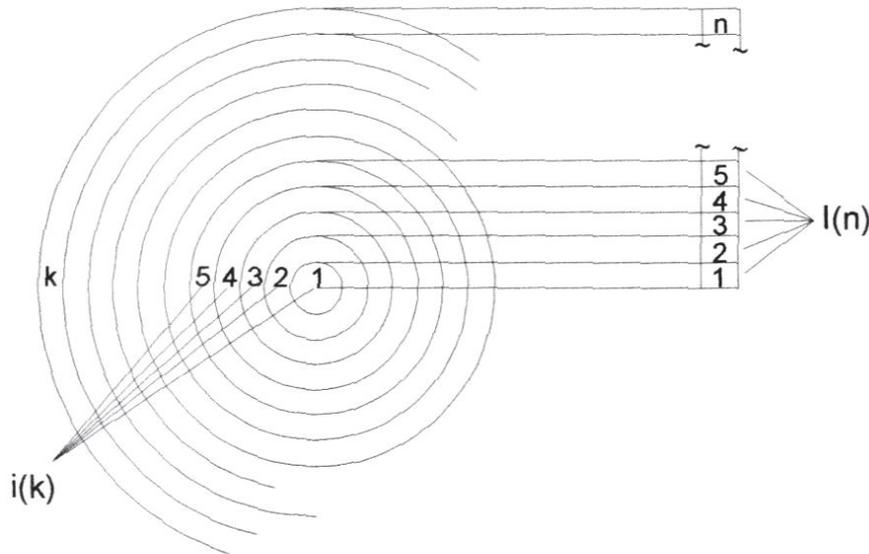


Abb. 2.3.1: Laterale und radiale Variablen der Abel-Inversion

In regelmäßigen Abständen wird die emittierte oder transmittierte Strahlung detektiert. In der Auswertung wird zunächst angenommen, daß die Strahlung aus der äußersten Zone über den gesamten Ring gleich ist. Der Strahlungsbeitrag dieses äußersten Ringes kann anschließend vom dem des nächsten, weiter innen liegenden Ring subtrahiert werden, so daß dessen Strahlungsbeitrag ermittelt werden kann. Dieser Prozeß wird mehrfach wiederholt, so daß nach und nach der Strahlungsbeitrag aller Ringe berechnet wird.

Für den Zusammenhang zwischen der an der Stelle x lateral gemessenen Intensität $I(x)$ und der in den Volumenelementen emittierten Strahlung gilt

$$I(x)\Delta x\Delta y = \sum_{-y_0}^{+y_0} \varepsilon(r)\Delta x\Delta y\Delta z \quad (\text{Gl. 2.3.1})$$

und nach dem Grenzübergang zu infinitesimalen Volumenelementen

$$I(x) = 2 \int_0^{y_0} \varepsilon(r) dr \quad (\text{Gl. 2.3.2})$$

wobei $\varepsilon(r)$ der Emissionskoeffizient und r der Radius ist.

Mit

$$y = \sqrt{r^2 - x^2} \quad (\text{Gl. 2.3.3})$$

ergibt sich

$$I(x) = 2 \int_x^{r_0} \frac{\varepsilon(r) dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (\text{Gl. 2.3.4})$$

und durch Umstellung das Abel-Integral

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{r_0} \frac{I(x) dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (\text{Gl. 2.3.5})$$

Dieses Integral kann nicht analytisch gelöst werden. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Berechnung des Integrals, die sogenannte Abel-Inversion, ein numerisches Verfahren verwendet, das auf Arbeiten von Nestor und Olsen [112] sowie von Cremers und Birkebak [113] beruht und das unter anderem von Blades et al. [114] für vergleichbare Rechnungen genutzt wurde. Die numerischen Lösung des Integrals beruht auf der Gleichung

$$i(k) = -\frac{2}{\alpha\pi} \sum_{n=k}^{N-1} I(n) B_{k,n} \quad (\text{Gl. 2.3.6})$$

Hierbei sind $i(k)$ die zu berechnende radiale Intensität an der Stelle k , a der Abstand der konzentrischen Ringe, N die Gesamtzahl der Meßpunkte, k und n die jeweils betrachteten lateralen bzw. radialen Meßpunkte, $I(n)$ die an der Stelle n gemessene laterale Intensität und $B_{k,n}$ für die Berechnung erforderliche Faktoren. Für die Berechnung der Faktoren $B_{k,n}$ gilt

$$B_{k,n} = -A_{k,n} \text{ für } n = k; \quad B_{k,n} = A_{k,n-1} - A_{k,n} \text{ für } n \geq k + 1 \quad (\text{Gl. 2.3.7})$$

Für $A_{k,n}$ gilt

$$A_{k,n} = \frac{\sqrt{n^2 - (k-1)^2} - \sqrt{(n-1)^2 - (k-1)^2}}{2n-1} \quad (\text{Gl. 2.3.8})$$

Um die Fehler der Abel-Inversion abzuschätzen, wurde mit Hilfe der Gleichungen [114]

$$i(r) = 0,75 + 12r^2 - 32r^4 \quad \text{für } 0 \leq r \leq 50 \quad (\text{Gl. 2.3.9})$$

$$i(r) = 16/27(1 + 6r - 15r^2 + 8r^4) \quad \text{für } 50 < r \leq 200 \quad (\text{Gl. 2.3.10})$$

ein radiales Profil berechnet, das in Abb. 2.3.2 a dargestellt ist. Aus diesem radialen Profil wurde mit Hilfe des Kreisintegrals

$$I(x) = 2 \int_0^{200} \frac{i(r) dr}{(r^2 - x^2)} \quad (\text{Gl. 2.3.11})$$

ein laterales Profil berechnet, das in Abb. 2.3.2 b dargestellt ist. Auf dieses laterale Profil wurde dann die Abel-Inversion angewendet, deren Ergebnis in Abb. 2.3.2 c wiedergegeben ist.

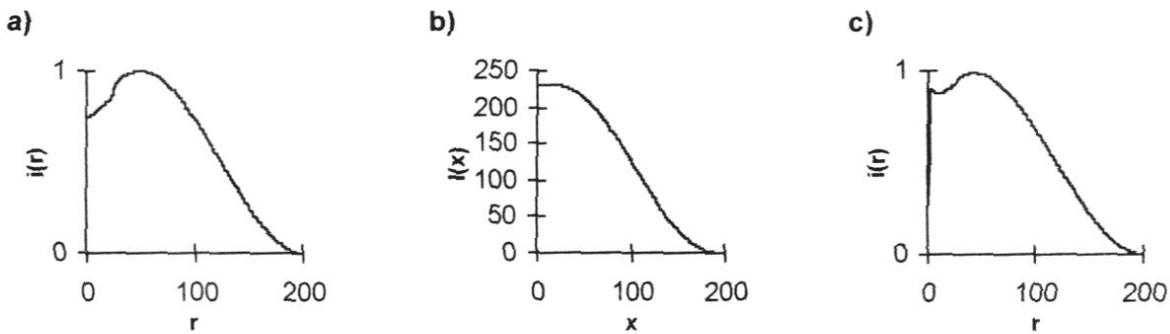


Abb. 2.3.2: Mit Hilfe der Gleichungen 2.3.9 und 2.3.10 berechnetes Profil (a), integriertes Profil (b) sowie integriertes und erneut „geabeltes“ Profil (c)

In Abb. 2.3.3 wird die Abweichung zwischen dem integrierten und „geabelten“ Profil aus Abb. 2.3.2 c und dem Originalprofil aus Abb. 2.3.2 a für die Meßpunkte dargestellt.

In einem großen Bereich liegen die Abweichungen bei 10 %, lediglich bei Punkten zwischen $r=0$ und $r=20$ sowie bei Punkten $r>150$ treten erheblich größere Abweichungen auf. Dieses Ergebnis unterstreicht die aus der Literatur bekannte Aussage, daß die Abel-Inversion für die Mitte des beobachteten Objekts stark fehlerbehaftet ist [114]. In der vorliegenden Arbeit wird von einem durchschnittlichen, durch die Abel-Inversion verursachten Fehler, von 10 % ausgegangen.

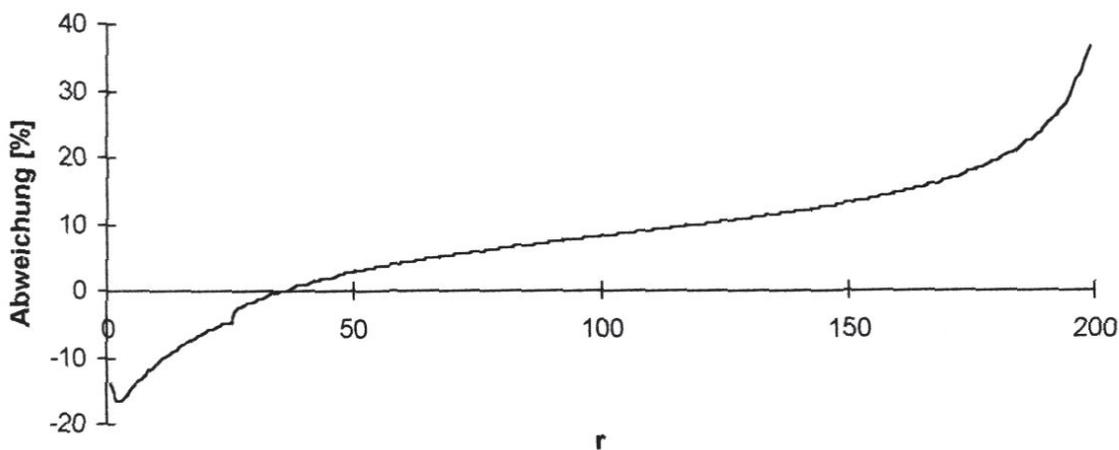


Abb. 2.3.3: Abweichung zwischen dem Originalprofil und dem nach Integration erneut „geabelten“ Profil

2.4 Temperaturbestimmungen bei Mikrowellenplasmen

Die drei wesentlichen plasmaphysikalischen Kenngrößen Elektronentemperatur, Elektronendichte und kinetische Gastemperatur können mit verschiedenen „aktiven“ und „passiven“ spektroskopischen Methoden bestimmt werden [115]. Zu den aktiven Methoden rechnet man die Thomson-Streuung, die Rayleigh-Streuung und Absorptionsmessungen mit Diodenlasern, während die Messung der Stark-Verbreiterung, die Methode der absoluten Linienintensitäten

und die Bestimmung der Rotationstemperaturen als Annäherung für die Gastemperatur oft als "passive" Techniken bezeichnet werden.

2.4.1 Bestimmung von Elektronentemperaturen und Elektronendichten mit Thomson-Streuung

Richtet man einen intensiven Lichtstrahl auf ein Plasma, werden die freien Elektronen in Resonanz mit dem elektromagnetischen Feld der einfallenden Strahlung beschleunigt, und sie emittieren ihrerseits Strahlung [116-118]. Diese sekundäre Strahlung wird als Thomson-Streuung bezeichnet. Der Wirkungsquerschnitt für den Streuprozess ist mit $6,65 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ sehr klein, so daß die Strahlungsquelle sehr intensiv sein muß, um meßbare Streusignale zu erhalten [119]. Daher wird als Strahlungsquelle häufig ein Nd:YAG-Laser verwendet.

Da sich die Elektronen im Plasma schnell bewegen, ist die Streustrahlung stark dopplerverbreitert. Aus der Breite des Profils der Thomson-Streusignale kann die Energie der Elektronen und somit die Elektronentemperatur und aus seiner Höhe die Elektronendichte berechnet werden. Auf die Ionen wirkt das gleiche elektromagnetische Feld der Strahlung wie auf die Elektronen, allerdings werden sie aufgrund ihrer im Vergleich zu den Elektronen großen Masse nur wenig beschleunigt. Die Streustrahlung der Ionen ist daher erheblich schwächer als die Streustrahlung der Elektronen und kann bei der Berechnung vernachlässigt werden.

Die räumliche und spektrale Verteilung der Thomson-Streustrahlung kann durch den differentiellen Streuquerschnitt $\sigma(\mathbf{k}, \omega)$ ausgedrückt werden [120, 121].

$$\sigma(\mathbf{k}, \omega) = \sigma_T S(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{Gl. 2.4.1})$$

Dabei ist $S(\mathbf{k}, \omega)$ der dynamische Formfaktor, \mathbf{k} der differentielle Streuwellenvektor, ω die Frequenzverschiebung der Streustrahlung gegenüber der einfallenden Strahlung und σ_T der Thomson-Streuquerschnitt, der durch Gleichung 2.4.2 gegeben wird.

$$\sigma_T = \frac{e^2}{m_e c^2} \sin^2 \gamma \quad (\text{Gl. 2.4.2})$$

In dieser Gleichung ist e die Ladung eines Elektrons, m_e die Masse eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und γ der Streuwinkel, unter dem beobachtet wird. Das maximale Streusignal wird bei einem Beobachtungswinkel von 90° erhalten.

Unterliegen die Elektronengeschwindigkeiten einer Maxwell-Verteilung, kann der dynamische Formfaktor in zwei Teiltermen beschrieben werden. Dabei beinhaltet der erste Teilterm die Streuung durch freie Elektronen und der zweite den Einfluß benachbarter Ionen [120, 121].

$$S(\mathbf{k}, \omega) d\omega = \Gamma_\alpha(X_e) dX_e + Z \left(\frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} \right)^2 \Gamma_\beta(X_i) dX_i \quad . \quad (\text{Gl. 2.4.3})$$

$$\Gamma_\alpha(X_e) = \frac{\exp(-X_e^2)}{\sqrt{\pi} |1 + \alpha^2 W(X_e)|^2} \quad \Gamma_\beta(X_i) = \frac{\exp(-X_i^2)}{\sqrt{\pi} |1 + \beta^2 W(X_i)|^2} \quad (\text{Gl. 2.4.4})$$

$$X_e = \frac{\omega}{kV_e} \quad X_i = \frac{\omega}{kV_i} \quad (\text{Gl. 2.4.5})$$

$$\beta^2 = Z \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} \frac{T_e}{T_i} \quad (\text{Gl. 2.4.6})$$

$$W(X) = 1 - 2X \exp(-X^2) \int_0^X \exp(p^2) dp - i\sqrt{\pi} X \exp(-X^2) \quad (\text{Gl. 2.4.7})$$

$$\alpha = \frac{1}{k\lambda_D} \quad (\text{Gl. 2.4.8})$$

Aus den Gleichungen 2.4.3 und 2.4.4 wird ersichtlich, daß der dynamische Formfaktor $S(\mathbf{k}, \omega)$ die Summe zweier Gaußprofile ist, wenn der Streuparameter α wesentlich kleiner als 1 ist. In den Gleichungen ist Z die Ionenladung, X_e und X_i sind Frequenzen. V_e und V_i sind die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten der Elektronen und Ionen, für die gilt

$$V_e = \sqrt{\frac{2k_B T_e}{m_e}} \quad V_i = \sqrt{\frac{2k_B T_i}{m_i}} \quad (\text{Gl. 2.4.9})$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, und T_e und T_i sind die Elektronen- bzw. Ionentemperatur. Die Debyelänge λ_D in Gleichung 2.4.8 wird gegeben durch

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n_e e^2}} \quad (\text{Gl. 2.4.10})$$

Dabei ist n_e die Elektronendichte.

Ist $1/k$ sehr viel kleiner als λ_D , so wird α sehr viel kleiner als 1, und die Elektronen bewegen sich wie freie Elektronen im elektromagnetischen Feld der Laserstrahlung. In Gleichung 2.4.3 kann in diesem Fall der zweite Term auf der rechten Seite vernachlässigt werden, und in Gleichung 2.4.4 entfällt der Term $\alpha^2 W(X_e)$, so daß man folgende Beziehung erhält

$$S(\mathbf{k}, \omega) d\omega = \frac{\exp(-X_e^2)}{\sqrt{\pi}} dX_e \quad (\text{Gl. 2.4.11})$$

mit der eine Gaußkurve beschrieben wird. Integriert man diese Gleichung über das gesamte Spektrum, so erhält man

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{k}, \omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-X_e^2)}{\sqrt{\pi}} dX_e = 1 \quad (\text{Gl. 2.4.12})$$

Aus dieser Gleichung erhält man nach mehreren Umformungen eine Beziehung zwischen der gemessenen Verteilung der spektralen Strahldichten und der Elektronentemperatur [116]

$$\ln I(\lambda) = C - \frac{m_e c^2}{8kT_e \sin^2 \frac{\theta}{2} \lambda_0^2} (\Delta\lambda)^2 \quad (\text{Gl. 2.4.13})$$

Aus der Steigung einer Auftragung von $\ln I(\lambda)$ gegen $(\Delta\lambda)^2$ kann somit die Elektronentemperatur berechnet werden. Die Elektronendichte kann aus der Gesamtintensität der Streustrahlung berechnet werden, die man nach Kalibrierung des Aufbaus aus dem Integral über das Thomson-Profil erhält.

Bei der Datenaufnahme erhält man kein komplettes Spektrum für die Streustrahlung, da die Mitte des Profils für die Thomson-Streuung durch die sehr viel intensivere Rayleigh-Streuung überlagert wird. Es wird daher nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Gaußfunktion an die gemessenen Bereiche des Spektrums angepaßt. Mit Hilfe dieser Gaußfunktion kann die Elektronentemperatur und nach Kalibrierung die Elektronendichte berechnet werden.

Für Mikrowellenplasmen, die mit Argon als Arbeitsgas betrieben werden, und auch für induktiv gekoppelte Plasmen erhält man für den Streufaktor α Werte zwischen 0,1 und 0,4 [122]. Die Voraussetzung $\alpha \ll 1$ für die oben beschriebenen Vereinfachungen der Gleichungen 2.4.3 und 2.4.4 ist daher nicht erfüllt. Der Faktor $(\alpha^2/(1+\alpha)^2)^2$ ist allerdings auch unter diesen Bedingungen wesentlich kleiner als 1, so daß der rechte Term in Gleichung 2.4.3 weiterhin vernachlässigt werden kann. Unter Berücksichtigung des linken Terms von Gleichung 2.4.3 erhält man die Funktion

$$P_S d\omega = C n_e (1 + \alpha^2) \left| \frac{1}{1 + \alpha^2 W(X_e)} \right|^2 \frac{\exp(-X_e^2)}{\sqrt{\pi}} dX_e \quad (\text{Gl. 2.4.14})$$

in der P_S die Intensität der Streustrahlung und C eine Kalibrierkonstante ist. α wird durch Gleichung 2.4.8, W durch Gleichung 2.4.7 und X_e durch Gleichung 2.4.5 gegeben. Das Profil der Thomson-Streuung wird, wie in Abb. 2.4.1 dargestellt, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Variation der Elektronentemperatur, der Elektronendichte und eines Offsets an die erhaltenen Ergebnisse angepaßt.

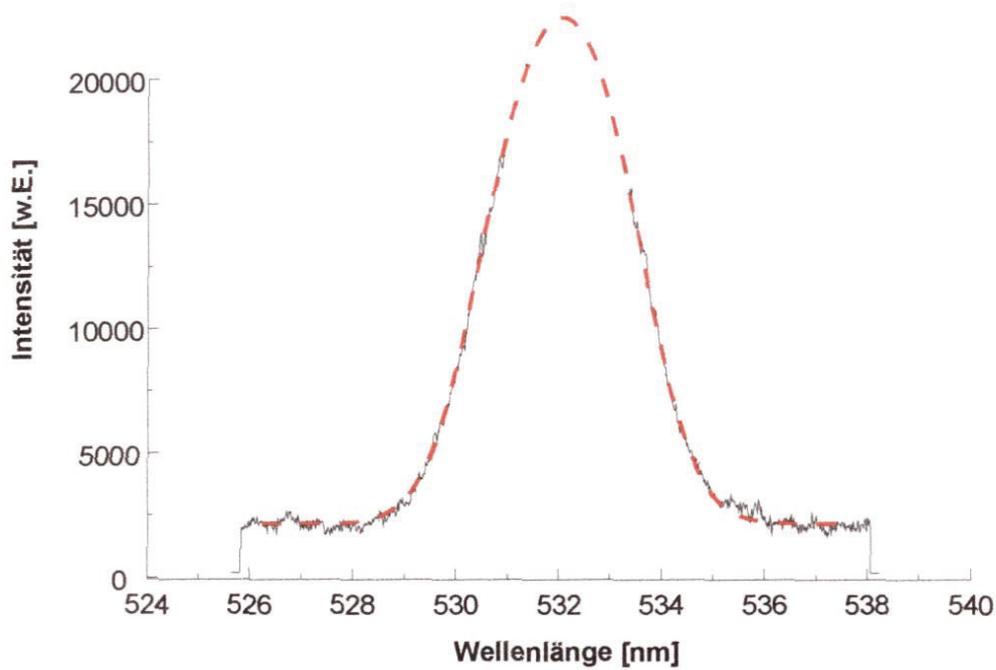


Abb. 2.4.1: Experimentell ermitteltes Profil der Thomson-Streustrahlung (durchgezogene, schwarze Linie) und daran angepaßte Thomson-Funktion (gestrichelte, rote Linie). Elektronendichte $n_e = (9,8 \pm 0,02) \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, Elektronentemperatur $T_e = 17500 \pm 100 \text{ K}$

Um die Kalibrierkonstante C zu berechnen, kann die intensive Rayleigh-Streustrahlung von Ar bei Raumtemperatur verwendet werden [116].

$$C = \frac{n_{Ar} \sigma_{Ar}}{I_{Ry} \sigma_T} \quad (\text{Gl. 2.4.15})$$

Dabei ist n_{Ar} die Dichte der Argonatomen bei Raumtemperatur, I_{Ry} das registrierte Signal für die Rayleigh-Streustrahlung, σ_{Ar} der Rayleigh-Streuquerschnitt für Ar und σ_T der Thomson-Streuquerschnitt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Detektor an der Stelle des Signals der Rayleigh-Streustrahlung abgedeckt, um eine Störung der Messungen zu vermeiden (vgl. dazu Kap. 3.4.5). Das Signal für die Rayleigh-Streustrahlung konnte daher nicht für die Kalibrierung verwendet werden. Ersatzweise wurden Signale der Raman-Streustrahlung von N_2 bei Raumtemperatur aufgenommen und daraus die entsprechende Intensität der Rayleigh-Streustrahlung berechnet. Der Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Raman-Streustrahlung und der Intensität der Rayleigh-Streustrahlung wird durch die Gleichungen 2.4.16 und 2.4.17 gegeben [123].

$$\Delta J = +2 \quad \frac{I_{Rayl}^{tot}}{I_{Raman}^{J+2,J}} = \frac{A_{Rayl}}{A_{Raman}} S \frac{2(2J+3)}{(J+1)(J+2)} g_J^{-1} e^{\frac{E(J)}{k_B T}} \quad (\text{Gl. 2.4.16})$$

$$\Delta J = -2 \quad \frac{I_{Rayl}^{tot}}{I_{Raman}^{J-2,J}} = \frac{A_{Rayl}}{A_{Raman}} S \frac{2(2J-1)}{J(J-1)} g_J^{-1} e^{\frac{E(J)}{k_B T}} \quad (\text{Gl. 2.4.17})$$

Hierin sind I_{Rayl}^{tot} die Intensität der Signale für die Rayleigh-Streustrahlung, $I_{Raman}^{J+2,J}$, $I_{Raman}^{J-2,J}$ die Intensität der Signale für die Raman-Streustrahlung für den J+2- und den J-2-Zweig, A_{Rayl} , A_{Raman} Konstanten, S die Zustandssumme von J=0 bis J=15 bei Raumtemperatur, g_J das statistische Gewicht des Quantenzustandes mit der Rotationsquantenzahl J und $E(J)$ die Energie des Quantenzustandes J.

An einen Peak für eine Rotationsquantenzahl J wird, wie in Abb. 2.4.2 dargestellt, eine Gaußkurve angepaßt.

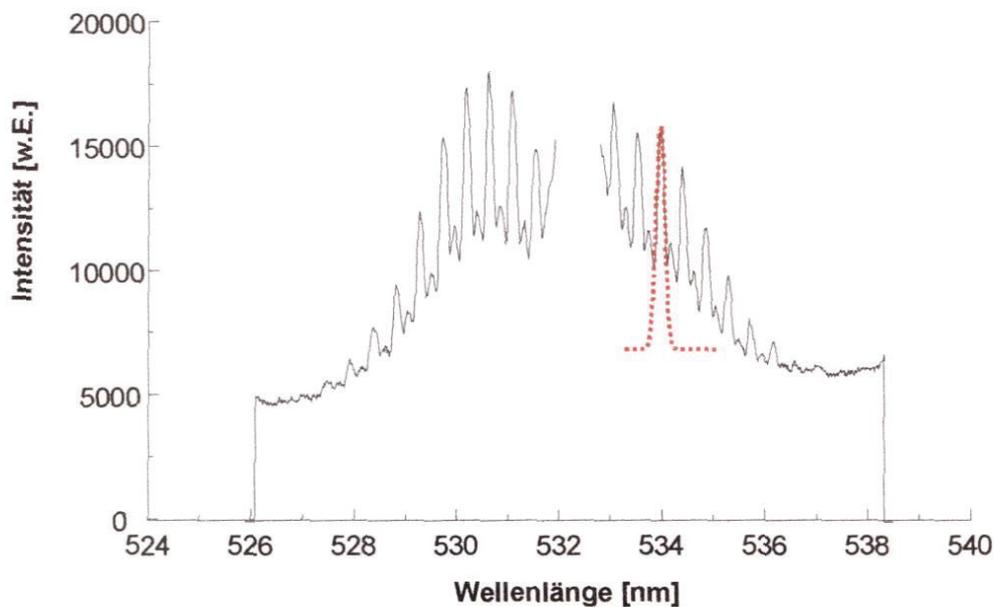


Abb. 2.4.2: Raman-Signal zur Kalibrierung (durchgezogene, schwarze Linie) mit Gauß-Fit an einen Peak (gestrichelte, rote Linie)

Aus der Fläche unter der Kurve wird die Intensität der Raman-Streustrahlung und mit Hilfe der Gleichungen 2.4.16 und 2.4.17 die entsprechende Intensität der Rayleigh-Streustrahlung berechnet. Diese Vorgehensweise wird für mehrere Raman-Signale wiederholt und der Mittelwert der berechneten Intensitäten für die Rayleigh-Streustrahlung zur Berechnung des Kalibrationsfaktors in Gleichung 2.4.15 eingesetzt.

2.4.2 Bestimmung von Rotationstemperaturen

Bei der Bestimmung der Rotationstemperaturen geht man davon aus, daß die Besetzung der verschiedenen Rotationsenergiezustände mit der Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann. Rotationsübergänge können als Feinstruktur verschiedener elektronischer Übergänge beobachtet werden. Aus den Intensitäten der entsprechenden Linien im UV- und VIS-Bereich kann man die Besetzung der einzelnen Zustände und damit die der Boltzmann-Verteilung

zugrundeliegende Temperatur bestimmen. Diese Rotationstemperaturen sind meistens eine gute Näherung für die gaskinetischen Temperaturen [124, 125].

Termschema

Die Energiezustände von zweiatomigen Molekülen werden ähnlich wie die Energiezustände von Atomen benannt. Die elektronischen Energieniveaus werden mit großen lateinischen Buchstaben bezeichnet. Dabei steht X für den Grundzustand, und alle weiteren werden entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge mit A, B, ... benannt. Während bei Atomen für die weitere Unterteilung der Bahndrehimpuls herangezogen wird, verwendet man bei zweiatomigen Molekülen aufgrund ihrer Zylindersymmetrie die Projektion des Bahndrehimpulses L auf die Kernverbindungsachse. Die Quantenzustände des Bahndrehimpulses werden mit großen griechischen Buchstaben (Σ , Π , Δ ...) bezeichnet. Die Projektion Σ des Spindrehimpulses S auf die Kernverbindungsachse wird mit der Multiplizität $2\Sigma+1$ als Hochzahl angegeben und die Projektion $\Omega=|\Lambda+\Sigma|$ des Gesamtdrehimpulses als Postskript.

Die quantisierten Drehimpulse L und S vollziehen eine Präzessionsbewegung um die Verbindungsachse der Atomkerne. Bei einer Spiegelung der Wellenfunktion an einer Ebene, die die Kernverbindungsachse enthält, wird die Wellenfunktion reproduziert. Die Änderung des Vorzeichens wird mit „+“ für $\varphi \rightarrow \varphi$ und mit „-“ für $\varphi \rightarrow -\varphi$ gekennzeichnet. Bei homonuklearen Molekülen findet man für die Wellenfunktion eine zweite Symmetrieebene, die senkrecht zur Kernverbindungsachse steht. Das Verhalten an dieser Ebene wird durch „g“ für gerade bei $\varphi \rightarrow \varphi$ und mit „u“ für ungerade bei $\varphi \rightarrow -\varphi$ angegeben [126, 127].

Kopplung von Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls

Der Bahndrehimpuls L koppelt mit dem Spindrehimpuls S zum Gesamtdrehimpuls J. Bei zweiatomigen Molekülen wurden von Hund fünf mögliche Grenzsituationen beschrieben [128]. Für die Berechnung der Rotationstemperaturen sind lediglich die beiden Fälle a und b relevant [129], die in Abb. 2.4.3 wiedergegeben werden.

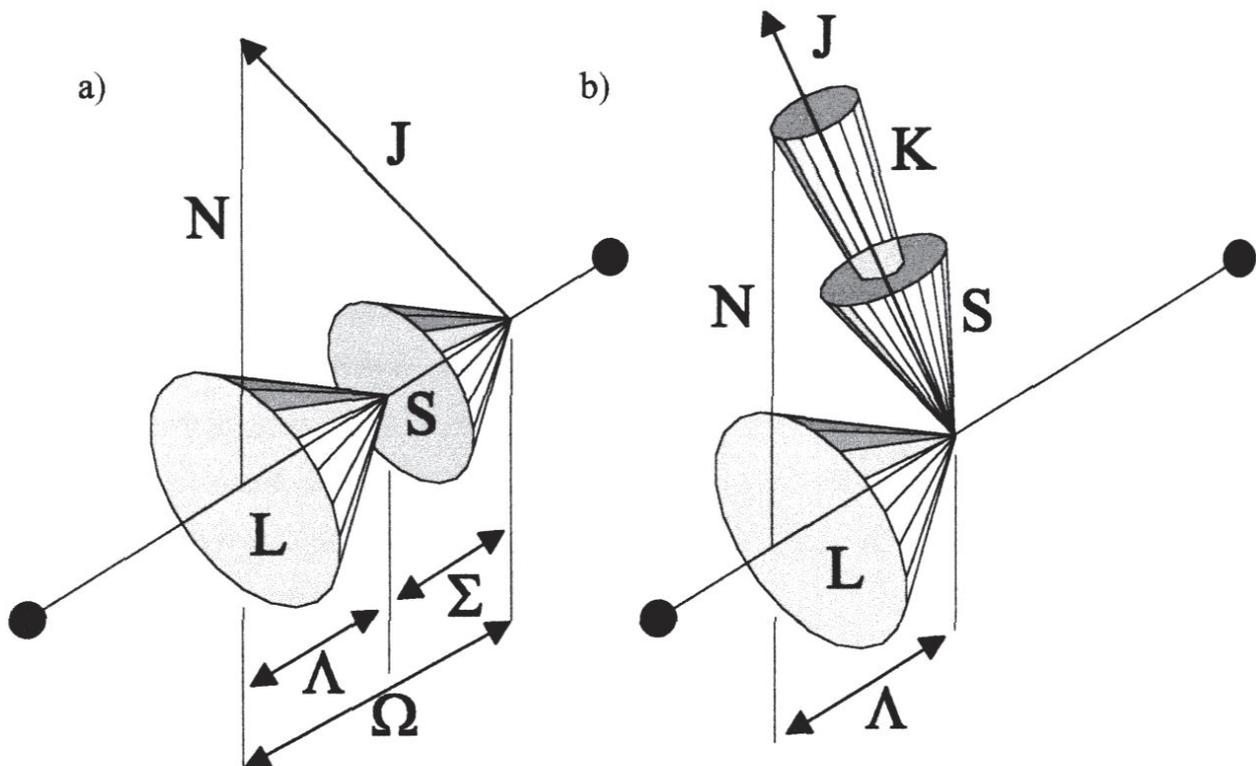


Abb. 2.4.3: Die Hundscheschen Fälle „a“ und „b“ [130]

Im Hundscheschen Fall a) liegt eine starke Kopplung zwischen dem Spindrehimpuls und dem Bahndrehimpuls vor. Für einen bestimmten Bahndrehimpuls L erhält man $2S+1$ Werte des Gesamtdrehimpulses J (Gleichung 2.4.18).

$$J = |L + S|, |L + S - 1|, |L + S - 2| \dots |L - S| \quad (\text{Gl. 2.4.18})$$

Im Hundscheschen Fall b) liegt praktisch keine Kopplung zwischen L und S vor, die Energieniveaus für einen bestimmten Bahndrehimpuls L spalten nicht auf.

Für die Berechnung von Rotationstemperaturen aus den Intensitäten von Linien in den Rotationsschwingungsspektren ist es in einigen Fällen entscheidend, ob eine L-S-Kopplung vorliegt und ob die sich daraus ergebende Hyperfeinstruktur mit dem verwendeten Spektrometer aufgelöst werden kann. Entsprechend müssen zur Berechnung der Linienstärke, einer für die Temperaturbestimmung wichtigen Größe, unterschiedliche Gleichungen verwendet werden [129].

Wellenlänge der Rotationslinien

Zunächst können die Rotationslinien als Feinstruktur eines Schwingungsübergangs betrachtet werden. Entsprechend den Rotationsübergängen unterscheidet man im Spektrum den P-Zweig für den Fall $\Delta J = +1$, den Q-Zweig mit $\Delta J = 0$ und den R-Zweig mit $\Delta J = -1$. Durch diese Übergänge wird die Wellenlänge für den Schwingungsübergang verschoben. Für die resultierenden Wellenzahlen bei den einzelnen Übergängen gilt [130]

$$\tilde{\nu}_P(J) = \tilde{\nu} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \quad (\text{Gl. 2.4.19})$$

$$\tilde{\nu}_Q(J) = \tilde{\nu} - (B_1 - B_0)J(J+1) \quad (\text{Gl. 2.4.20})$$

$$\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu} - (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2 \quad (\text{Gl. 2.4.21})$$

Dabei sind $B_{0,1}$ die Rotationskonstanten für die beiden beteiligten Schwingungszustände, J ist die Rotationsquantenzahl und kann ganzzahlige positive Werte annehmen, und $\tilde{\nu}$ ist die Wellenzahl des beteiligten Schwingungsübergangs. Die Rotationskonstante B_1 im höheren der beiden Schwingungszustände ist etwas kleiner als die Rotationskonstante B_0 im niedrigeren Schwingungszustand. Durch die quadratische Abhängigkeit der resultierenden Wellenzahlen von der Rotationsquantenzahl kann es, wie in Abb. 2.4.4 wiedergegeben, zur Bildung von Bandenköpfen kommen.

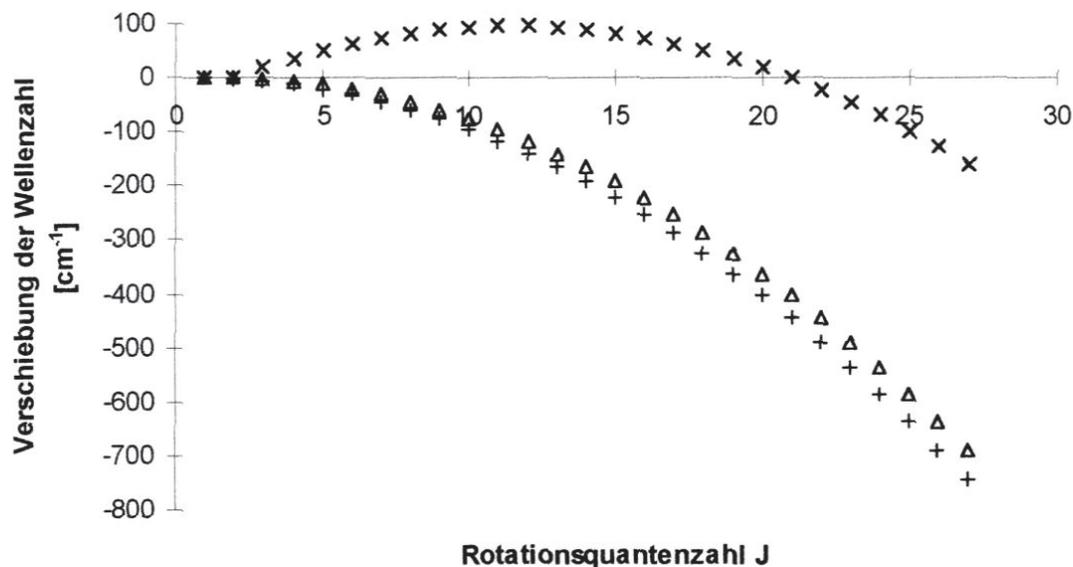


Abb. 2.4.4: Verschiebung der Wellenzahl für einen Schwingungsübergang durch die Rotationsfeinstruktur im Falle des R-Zweigs (X), des Q-Zweigs (Δ) und des P-Zweigs (+). $B_1=9,53 \text{ cm}^{-1}$, $B_0=10,59 \text{ cm}^{-1}$

Im Falle des R-Zweigs nimmt die Wellenzahl zunächst mit J zu und hat ein Maximum bei $J=10$. Bei höheren Werten für J wird die Wellenzahl wieder kleiner, und es kommt zur Ausbildung eines Bandenkopfes. Die maximale Wellenzahl im Bandenkopf wird als Kante eines Zweiges bezeichnet [131].

Im Emissionsspektrum von Plasmen können beispielsweise die Rotationsschwingungsübergänge für das OH-Radikal als Feinstruktur elektronischer Molekülübergänge im Wellenlängenbereich von 306-312 nm, beobachtet werden.

Intensitätsverteilung für Rotationslinien

Für die Intensität I einer Rotationslinie gilt Gleichung 2.4.22.

$$I = g' A_j a h \tilde{\nu} \exp\left(\frac{-E_j hc}{k_B T_{rot}}\right) \quad (\text{Gl. 2.4.22})$$

g' ist eine Konstante, die die statistischen Gewichte der beteiligten Zustände enthält, A_j die Übergangswahrscheinlichkeit, a eine Konstante, die vom jeweiligen Hundschen Fall abhängt, h das Plancksche Wirkungsquantum, $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl der Linie, E_j die Energie des Rotationszustands, c die Lichtgeschwindigkeit und T_{rot} die Rotationstemperatur. Schreibt man in Gleichung 2.4.22 die Übergangswahrscheinlichkeit A in Termen der Linienstärke S der Rotationslinie, so erhält man

$$I = g' S_j h \tilde{\nu}^4 \exp\left(\frac{-E_j hc}{k_B T_{rot}}\right) \quad (\text{Gl. 2.4.23})$$

Durch Auftragung von $\log\left(\frac{I_{j''}'}{S_{j''}' \tilde{\nu}^4}\right)$ gegen $-\left(\frac{hcE_j}{k_B}\right)$ erhält man einen sogenannten Boltzmann-Plot, und die Rotationstemperatur kann aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet werden [132, 129].

Bestimmung der Rotationstemperatur aus dem OH-Bandenspektrum

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Bestimmung der Rotationstemperatur der Übergang $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i(0,0)$ des OH-Radikals verwendet, dessen Bandenkopf bei einer Wellenlänge von 306,4 nm liegt. Die eingeklammerten Quantenzahlen geben die beteiligten Schwingungszustände an, das Suffix i kennzeichnet einen sogenannten invertierten Term. Der elektronisch angeregte $A^2\Sigma^+$ -Zustand kann durch den Hundschen Fall a beschrieben werden. Der $X^2\Pi_i$ -Zustand wird für langsame Rotationen ebenfalls am besten durch den Hundschen Fall a beschrieben und für schnelle Rotationen durch den Hundschen Fall b [129]. Durch die nicht eindeutige Zuordnung der Zustände zu Hundschen Fällen ist eine Berechnung der Linienintensitäten außerordentlich schwierig. Die Linienintensitäten für den Q-Zweig des $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i(0,0)$ -Übergangs wurden allerdings experimentell von Dieke und Crosswhite [133] ermittelt und sind in Tabelle 2.4.1 wiedergegeben. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Werte für die Berechnung der Rotationstemperaturen verwendet.

Tab. 2.4.1: Wellenzahlen $\tilde{\nu}$, Linienstärken und Energieniveaus der Rotationslinien beim Q-Zweig der OH-Bande $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i(0,0)$ [133]

Rotationsquantenzahl J des energieärmeren Zustands	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	S_{Q1}	$E(J)/\text{cm}^{-1}$
2	32458,65	17,0	32542,56
4	32423,63	33,7	32779,49
5	32403,47	42,2	32948,31
6	32380,99	50,6	33150,14
8	32328,06	67,5	33652,29
10	32267,45	84,1	34282,99
11	32226,47	92,4	34645,53
12	32186,27	100,6	35038,61
13	32142,73	108,8	35462,01
14	32095,83	117,0	35941,82
15	32045,43	125,2	36396,66
16	31991,48	133,3	36906,50
17	31993,87	141,5	37443,91
18	31872,57	149,6	38007,90
19	31807,44	157,7	38597,79

2.4.3 Weitere spektroskopische Methoden zur Plasmadiagnostik

Im folgenden Abschnitt werden einige weitere, wichtige plasmadiagnostische Methoden erwähnt, die allerdings in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurden.

Bestimmung der gaskinetischen Temperatur mit Hilfe der Rayleigh-Streustrahlung

Rayleigh-Streustrahlung entsteht durch die Streuung von Strahlung an Atomen im Plasma. Das Profil der Rayleigh-Streustrahlung ist nur sehr wenig dopplerverbreitert und seine Intensität erheblich höher als die Intensität der Thomson-Streustrahlung. Die Intensität der Signale für die Rayleigh-Streustrahlung hängt direkt von der Dichte n der Atome im Probevolumen

ab. Diese ist nach dem idealen Gasgesetz (Gleichung 2.4.24) wiederum abhängig von der Temperatur [134].

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{RT} \quad (\text{Gl. 2.4.24})$$

In dieser Gleichung ist N die Zahl der Atome im Probevolumen V , p der Druck, R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Für die Intensitäten von Signalen für die Rayleigh-Streustrahlung, die unter Verwendung des gleichen Gases bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, gilt daher

$$\frac{I_{T_1}^R}{I_{T_2}^R} = \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{Gl. 2.4.25})$$

Dabei sind $I_{T_1}^R$ und $I_{T_2}^R$ die Intensitäten für die Signale der Rayleigh-Streustrahlung bei den Temperaturen T_1 und T_2 .

Für die Kalibrierung des Aufbaus kann als erster Meßpunkt die Intensität der Rayleigh-Streustrahlung von Ar bei Raumtemperatur verwendet werden. Als zweiter Meßpunkt dient die Intensität der Rayleigh-Streustrahlung von He bei Raumtemperatur, die aufgrund der unterschiedlichen Streuquerschnitte von He und Ar der Intensität des Signals für die Rayleigh-Streustrahlung von Ar bei 18280 K entspricht [118]. Da die Intensität der Rayleigh-Streustrahlung linear von der Temperatur abhängig ist, kann mit diesen beiden Punkten eine Kalibrierung durchgeführt werden.

Mit dieser Methode lassen sich kinetische Gastemperaturen im Plasma ortsaufgelöst bestimmen. Die einzige erforderliche Annahme, daß die schweren Teilchen eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung haben, ist bei atmosphärischen Plasmen mit hoher Temperatur erfüllt [118].

Bestimmung der Elektronendichte aus der Stark-Verbreiterung

Die Linienverbreiterung der H_{β} -Linie (486, 13 nm) wird vor allem durch den Stark-Effekt und weniger durch den Doppler-Effekt beeinflusst. Mit Hilfe der Stark-Theorie von Griem [135] und aufgrund der Arbeiten von Czernichowski und Chapelle [136] kann aus der physikalischen Linienbreite der H_{β} -Linie die Elektronendichte berechnet werden.

$$\log(n_e) = 22,758 + 1,4781 \log(\Delta\lambda_{1/2}) - 0,144 \left[\log(\Delta\lambda_{1/2}) \right]^2 - 0,1265 \log(T_e) \quad (\text{Gl. 2.4.26})$$

Dabei ist $\Delta\lambda_{1/2}$ die physikalische Halbwertsbreite der H_{β} -Linie und T_e die Elektronentemperatur. Zur Berechnung der Elektronendichte ist eine Abschätzung der Elektronentemperatur erforderlich, die sich auf das Ergebnis nur sehr wenig auswirkt. Die Gleichung 2.4.26 ist für

Elektronendichten zwischen $3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und $3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ und für Elektronentemperaturen zwischen 5000 K und 20000 K gültig [136]. Für räumlich aufgelöste Temperaturbestimmungen ist eine Abel-Inversion der Meßwerte erforderlich.

2.5 Kapillarelektrophorese

In der Elektrophorese wird eine Trennung von Ionen aufgrund unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld durchgeführt. Sie ist bereits seit über 100 Jahren bekannt und wurde für eine Vielzahl von Problemstellungen eingesetzt [137, 138]. Dabei muß die konvektive Rückvermischung der getrennten Probenbestandteile verhindert werden, was z.B. durch den Einsatz von Gelen als Elektrolyt sehr gut gelingt. Die Herstellung und Kontrolle der Gele ist intensiv erforscht worden. Die Gelelektrophorese hat sich zu einer sehr leistungsfähigen Trennmethode z.B. in der Biochemie entwickelt.

Um eine konvektive Rückvermischung zu verhindern, kann man die Trennung auch in einer Kapillare durchführen und dabei den Wandeffekt ausnutzen. Hjerten [139] beschrieb als erster den Einsatz puffergefüllter Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 3 mm für Trennungen bei sehr hohen Feldstärken. Virtanen [140] verwendete 1974 Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 200-500 μm und Mikkers et al. [141] verbesserten diese Technik 1979 durch den Einsatz von PTFE-Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 200 μm . Den Durchbruch für die Kapillarelektrophorese (CE) brachten die Arbeiten von Jorgenson und Lukasc [142-145], die 1981 bei Einsatz von Quarzglaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 100 μm Trennleistungen von über 10^6 theoretischen Böden pro Meter erreichten.

2.5.1 Grundlagen der Elektrophorese

Aufbau einer Apparatur für die Kapillarelektrophorese (CE)

Für die CE benötigt man, wie in Abb. 2.5.1 dargestellt, im einfachsten Fall eine Trennkapillare, eine Hochspannungsversorgung mit zwei Elektroden, zwei Puffergefäße und einen Detektor. Die Quarzglaskapillare sollte einen Innendurchmesser von weniger als 100 μm haben. Sie wird mit beiden Enden in jeweils ein Puffergefäß getaucht und mit Puffer gefüllt. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Puffergefäßen erhält man ein elektrisches Feld in der Kapillare, und die Analytionen werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld getrennt.

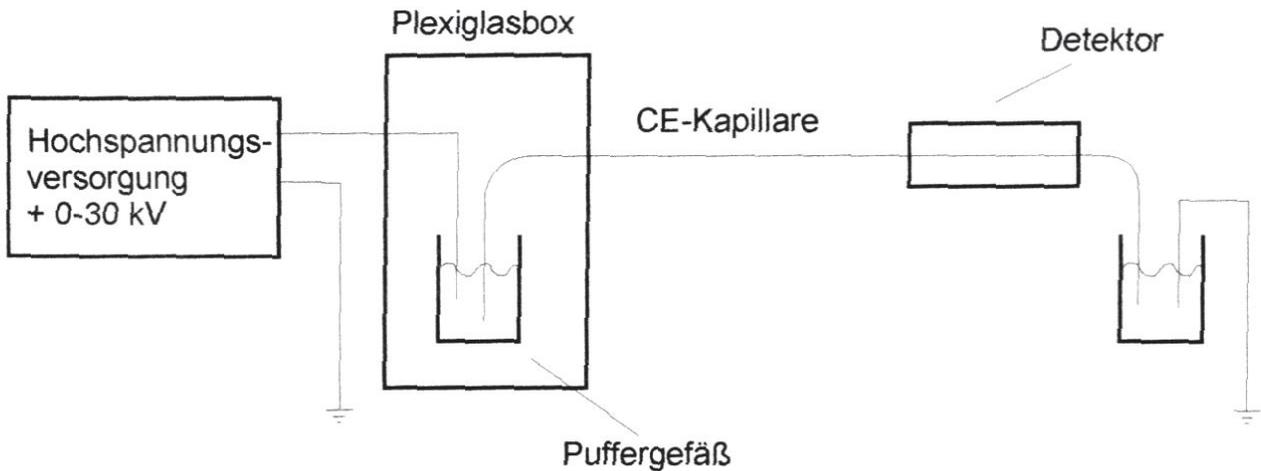


Abb. 2.5.1: Aufbau einer CE-Apparatur

Die Migration der Ionen wird durch den elektroosmotischen Fluß überlagert, der in den meisten Fällen zur Kathode gerichtet ist. Der Detektor ist daher sehr häufig an der Kathodenseite der Kapillare plaziert [137].

Trennprinzip

Die Wanderungsgeschwindigkeit v von Ionen im elektrischen Feld wird durch die Gleichung 2.5.1 gegeben.

$$v = \mu_e E = \frac{\mu_e U}{l} \quad (\text{Gl. 2.5.1})$$

Dabei ist E das elektrische Feld, U die angelegte Spannung, l die Länge der Kapillare und μ_e die elektrophoretische Mobilität. Für letztere gilt

$$\mu_e = \frac{z}{6\pi\eta r} \quad (\text{Gl. 2.5.2})$$

In Gleichung 2.5.2 ist z die Ladungszahl, η die Viskosität der umgebenden Lösung und r der hydrodynamische Ionenradius. Im elektrischen Feld erfolgt eine Auftrennung der Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilität. Die Ionen wandern um so schneller, je höher geladen und je kleiner sie sind. Die Migrationszeit t der Ionen wird durch Gleichung 2.5.3 gegeben.

$$t = \frac{l}{v} = \frac{l^2}{\mu_e U} \quad (\text{Gl. 2.5.3})$$

Unter der Voraussetzung, daß nur aufgrund der longitudinalen Diffusion eine Peakverbreiterung auftritt, gilt für die Varianz σ das Einsteinsche Gesetz der Diffusion.

$$\sigma^2 = 2Dt = \frac{2Dl^2}{\mu_e U} \quad (\text{Gl. 2.5.4})$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient der Lösung. Die Trennleistung der Elektrophorese wird durch die Anzahl der theoretischen Böden N charakterisiert.

$$N = \frac{l^2}{\sigma^2} \quad (\text{Gl. 2.5.5})$$

Das Einsetzen von Gleichung 2.5.4 in Gleichung 2.5.5 führt zu

$$N = \frac{\mu_e U}{2D}. \quad (\text{Gl. 2.5.6})$$

Die Trennleistung ist also nur von der angelegten Spannung und nicht von der Länge der Kapillare abhängig. Die höchste Effizienz bei sehr kurzen Analysenzeiten läßt sich somit erreichen, indem hohe Spannungen und kurze Kapillaren verwendet werden. Allerdings fließen unter diesen Bedingungen hohe Ströme, und in der Kapillare wird Joulewärme entwickelt. Da bereits eine Temperaturerhöhung um 1°C die elektrophoretischen Mobilitäten um 2 % erhöht [137, 146], muß diese Wärme effektiv und gleichmäßig abgeführt werden.

Elektroosmotischer Fluß (EOF)

Ein wichtiges Phänomen bei der CE ist die Elektroosmose, die dazu führt, daß im elektrischen Feld ein Fluß auftritt. Verantwortlich hierfür sind Effekte an der Grenzfläche zwischen Kapillare und Solvent, wie es in Abb. 2.5.2 wiedergegeben ist.

Die Silanolgruppen an der Kapillarwand sind teilweise deprotoniert und die Kapillarwand daher negativ geladen. Dies führt zur Ausbildung einer diffusen Schicht, der sogenannten Sternschicht. In ihr reichern sich die Kationen an. Zwischen der Kapillarwand und den Kationen in der Sternschicht entsteht ein Potential, das als zeta-Potential ζ bezeichnet und durch Gleichung 2.5.7 gegeben wird.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\mu_{EOF}}{\varepsilon} \quad (\text{Gl. 2.5.7})$$

Dabei ist μ_{EOF} die Mobilität für den elektroosmotischen Fluß und ε die Dielektrizitätskonstante der Lösung. Die Kationen in der diffusen Schicht bilden an der Kapillarwand einen Schlauch, der sich im elektrischen Feld in die Richtung der Kathode bewegt und die Lösung mitnimmt.

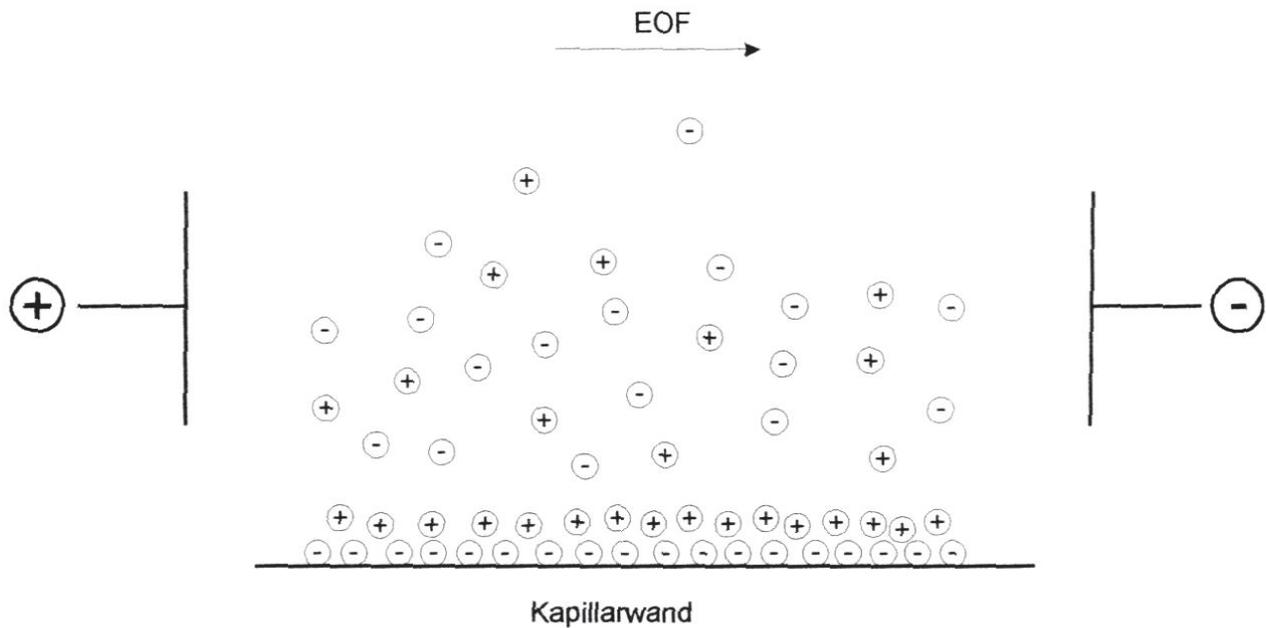


Abb. 2.5.2: Anlagerung von Ionen an der Grenzfläche zwischen Kapillarwand und Elektrolyt

Die Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses wird durch Gleichung 2.5.8 gegeben.

$$v = \mu_{EOF} E = \frac{\epsilon}{4\pi\eta} E\zeta \quad (\text{Gl. 2.5.8})$$

Da die Schicht, durch die der elektroosmotische Fluß hervorgerufen wird, nur wenige nm dick ist, ergibt sich, wie in Abb. 2.5.3 a wiedergegeben, ein sehr flaches Flußprofil. Zum Vergleich ist das typische parabolische Flußprofil in der HPLC dargestellt.

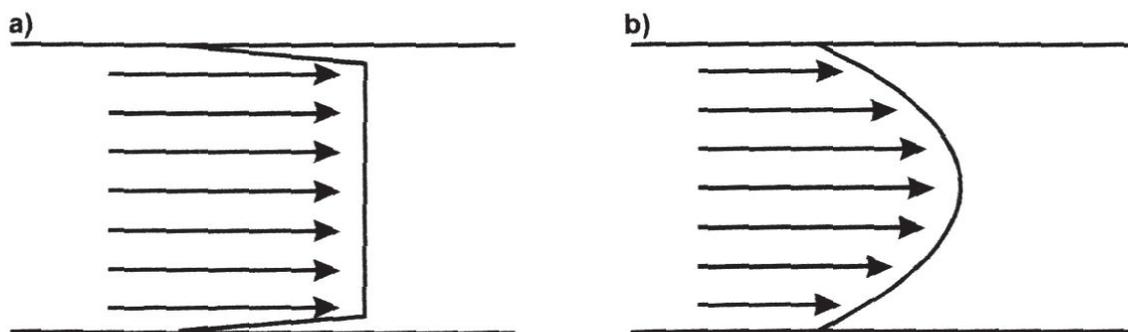


Abb. 2.5.3: Flußprofil in der CE (a) und in der HPLC (b)

Der elektroosmotische Fluß führt zu keiner Peakverbreiterung, beeinflusst jedoch die Wanderungszeit der Ionen im elektrischen Feld und kann daher die Trennleistung und die Auflösung indirekt beeinflussen. Unter Einbeziehung des elektroosmotischen Flusses ändern sich die Beziehungen für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen v , die Wanderungszeit der Ionen t und die Trennleistung, ausgedrückt durch die theoretische Bodenzahl N . Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen unter Beteiligung des elektroosmotischen Flusses wird durch Gleichung 2.5.9 gegeben.

$$v = \frac{(\mu_{EOF} + \mu_e)}{L} \quad (\text{Gl. 2.5.9})$$

Die Migrationszeit t kann mit Hilfe von Gleichung 2.5.10 berechnet werden

$$t = \frac{l^2}{(\mu_{EOF} + \mu_e)U} \quad (\text{Gl. 2.5.10})$$

und die Zahl N der theoretischen Böden mit Gleichung 2.5.11.

$$N = \frac{(\mu_{EOF} + \mu_e)}{2D} \quad (\text{Gl. 2.5.11})$$

Die Auflösung R zweier Peaks wird gegeben durch

$$R = \frac{1}{4\sqrt{2}}(\mu_{e,1} - \mu_{e,2})\sqrt{\frac{U}{lD(\bar{\mu} + \mu_{EOF})}} \quad (\text{Gl. 2.5.12})$$

wobei $\mu_{e,1}$ und $\mu_{e,2}$ die elektrophoretischen Mobilitäten der beiden Ionensorten und $\bar{\mu}$ der Mittelwert der beiden Mobilitäten ist.

Der pH-Wert des Puffers und Pufferzusätze können einen Einfluß auf den elektroosmotischen Fluß haben. Bei höheren pH-Werten liegen mehr Silanolgruppen in der deprotonierten Silanolatform vor. Das zeta-Potential steigt an, und demzufolge auch der elektroosmotische Fluß [147]. Durch kationische Tenside, wie z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) oder Tetratrimethylammoniumbromid (TTAB), kann der elektroosmotische Fluß umgekehrt werden [148]. Es ist auch möglich, die negativen Ladungen an der Kapillarwand mit Hilfe von S-Benzylthiouroniumchlorid zu maskieren und damit den elektroosmotischen Fluß zu eliminieren [149]. Daneben wurden auch verschiedene Verfahren zur dauerhaften Modifizierung der Kapillarwandoberfläche vorgeschlagen, wie z.B. die Beschichtung mit Methylzellulose [150], mit der der elektroosmotische Fluß ebenfalls unterdrückt werden.

Probenaufgabe

Die Trennleistung der CE wird sowohl vom Probenvolumen als auch von der Probenkonzentration stark beeinflusst. Aus Gleichung 2.5.13 ist zu erkennen, daß zwischen dem Verhältnis von Kapillarvolumen und Probenvolumen und der maximalen Trennleistung ein quadratischer Zusammenhang besteht.

$$N_{\max} = 12\left(\frac{V_c}{V_p}\right)^2 \quad (\text{Gl. 2.5.13})$$

Dabei ist N_{\max} die maximal erreichbare Trennstufenzahl, V_c das Volumen der Kapillare und V_p das Probenvolumen.

Um die volle Leistungsfähigkeit der CE ausnutzen zu können, ist es daher entscheidend, Probenvolumina von wenigen nl ohne Verbreiterung der Analytzone reproduzierbar einführen zu können [151, 152]. In den meisten Fällen wird die Kapillare direkt in die Probelösung gebracht und die Probe dann in die Kapillare eingeführt. Eine Möglichkeit zur Probeneinführung ist die hydrodynamische Injektion [153, 154], bei der der Kapillaranfang im Probengefäß für eine bestimmte Zeit höher positioniert wird als das Kapillarende, und die Probe aufgrund des hydrodynamischen Drucks in die Kapillare einfließt. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, direkt einen Überdruck an das Probengefäß anzulegen. Schließlich kann der Probeneintrag auch durch Anlegen einer Spannung erfolgen [142]. Bei dieser sogenannten elektrokinetischen Injektion gelangt die Probe durch Elektromigration und elektroosmotischen Fluß in die Kapillare.

Die Konzentration des Elektrolyten sollte so gewählt werden, daß seine Leitfähigkeit höher ist als die der Probe. Das elektrische Feld in der Analytzone ist damit größer als das elektrische Feld im Elektrolyten. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Peakbreite und damit zu einer Erhöhung der chromatographischen Auflösung.

2.5.2 Betriebsmoden der Kapillarelektrophorese

Es können verschiedene Betriebsmoden für die CE gewählt werden, die sich durch Unterschiede im Trennmechanismus auszeichnen. Im folgenden werden drei häufig verwendete Betriebsmoden näher erläutert.

Freie CE

Für die Trennung von Ionen oder ionogenen Verbindungen verwendet man die freie CE. Dabei wird ein einfaches Puffersystem, wie z.B. Phosphat/Borat, als Elektrolyt gewählt, und die Substanzen werden aufgrund ihrer Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld getrennt.

Micellare elektrokinetische Kapillarchromatographie (MEKC)

Viele organische Substanzen sind nicht ionogen und können daher nicht mit Hilfe der freien CE getrennt werden. Um diese Verbindungen zu trennen, wurde von Terabe et al. [148, 155] die MEKC entwickelt. Dabei werden dem Puffer micellenbildende Substanzen wie z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS) zugesetzt. In Folge ihrer negativen Ladung wandern die Micellen entgegen dem elektrischen Feld, während der Puffer aufgrund des elektroosmotischen Flusses in Richtung des elektrischen Feldes fließt. Für die zu trennenden Substanzen stellt sich entsprechend ihrer Polarität ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den Micellen und dem Puf-

fer ein. Solange sich die Substanzen in den Micellen befinden, werden sie entgegen dem elektrischen Feld transportiert. Die Retentionszeiten der Substanzen werden daher um so länger, je unpolarer sie sind, das heißt je mehr das Verteilungsgleichgewicht auf der Seite der Micellen liegt.

Kapillarelektrochromatographie (CEC)

Um nicht-ionogene organische Verbindungen aufgrund ihrer Polarität zu trennen, kann auch die CEC eingesetzt werden, die Vorteile der HPLC und der CE in sich vereinigt [137]. Man verwendet dabei, ähnlich wie in der HPLC, Säulen mit einer festen stationären Phase. Anstatt den Puffer mit einem Druckgradienten zu fördern, wird eine Spannung angelegt und der Puffer mittels elektroosmotischen Flusses transportiert. Auf diese Weise benötigt man keine Hochdruckapparatur, und man erhält ein flaches Flußprofil, wie es in Abb. 2.5.3 a wiedergegeben ist.

2.5.3 Detektoren

Die Probenmengen und die Effluentenflüsse in der CE sind sehr gering. Für die Detektion werden daher Verfahren mit hohem Absolutnachweisvermögen benötigt. Häufig wird UV-Spektralphotometrie oder Fluoreszenzdetektion verwendet, mit denen der Analyt direkt in der Kapillare bestimmt werden kann. Diese Detektoren sind aus der HPLC bekannt und können mit relativ geringem Aufwand an die Bedürfnisse der CE angepaßt werden. Bei der Detektion mit Massenspektrometern oder der optischen Emissionspektrometrie wird der Analyt erst detektiert, nachdem er die Kapillare verlassen hat. Hierbei auftretende Totvolumina können zu einer Verbreiterung der Analytzone und damit zu einer Verschlechterung der Auflösung führen. Im folgenden werden einige wichtige Detektoren für die CE näher erläutert.

UV-spektralphotometrische Detektion

Bei der UV-spektralphotometrischen Detektion wird registriert, wie stark die Strahlung im UV- und VIS-Bereich durch den Analyt in der Kapillare abgeschwächt wird. Bei Verwendung von Photodiodenarrays kann für jeden Meßpunkt im Elektropherogramm ein UV-Absorptionsspektrum aufgenommen werden [156]. Für die Detektion von UV-inaktiven Analyten wurde von Hjerten et al. [150] die indirekte UV-Detektion vorgeschlagen. Dabei wird Elektrolyt mit einer UV-aktiven Substanz verwendet, so daß die UV-Strahlung im Detektor ständig abgeschwächt wird. Passiert der UV-inaktive Analyt den Detektor, so wird die Strahlung

nicht abgeschwächt, und diese Erhöhung der UV-Transmission kann als Signal registriert werden.

Bei der UV-spektralphotometrischen Detektion liegen die absoluten Nachweisgrenzen im fmol-Bereich, und die konzentrationsbezogenen Nachweisgrenzen bei 10^{-6} - 10^{-4} mol/l [157].

Fluoreszenz-Detektion

Bei der Fluoreszenz-Detektion wird die Strahlung einer primären Strahlungsquelle auf die Kapillare gerichtet und die Fluoreszenz in einem Winkel von 90° gemessen. Es können hiermit Nachweisgrenzen zwischen 10^{-8} mol/l und 10^{-5} mol/l erreicht werden.

Verwendet man als primäre Strahlungsquelle einen Laser, so spricht man von laserinduzierter Fluoreszenz. Die Laserstrahlung läßt sich sehr gut auf die Kapillare fokussieren und man hat somit eine sehr hohe Strahlungsdichte. Die laserinduzierte Fluoreszenz ist eine der empfindlichsten Detektionsmethoden für die CE. Mit dieser Methode konnten Nachweisgrenzen von 10^{-10} mol/l bis 10^{-12} mol/l erreicht werden [158, 137].

Massenspektrometrische Detektion

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Arten der Detektion kann mit der Massenspektrometrie eine elementspezifische Detektion erfolgen. Es ist darüber hinaus möglich, strukturelle Informationen über den Analyten zu erhalten. Bei Verwendung der Massenspektrometrie als Detektionsmethode muß der Effluent aus der Kapillare in das Massenspektrometer eingebracht werden. Eine besondere Herausforderung besteht darin, bei der Überführung in das Massenspektrometer eine Peakverbreiterung durch Totvolumina zu vermeiden. Ebenso muß der elektrische Kontakt am Ende der Kapillare sichergestellt sein.

Bei der Elektrospray-Ionisierung (ESI) wird zwischen dem Ende der Kapillare und dem Eingang des Massenspektrometers eine Spannung von 2-10 kV angelegt. Dadurch bildet sich am Ende der Kapillare der sogenannte Taylor-Konus, aus dem kleine, geladene Tropfen entweichen. Aus diesen Tropfen verdampft Flüssigkeit, während die Ladungen erhalten bleiben. Ab einer bestimmten Tropfengröße werden die Abstoßungskräfte der Ladungen so hoch, daß die Oberflächenspannung des Tropfens überwunden werden kann und der Tropfen zerfällt. Am Ende dieses Prozesses erhält man ionisierte Moleküle und Molekülfragmente [159-161]. Die Methode ist besonders für die Detektion von Makromolekülen unter Gewinnung struktureller Informationen geeignet [162-164].

Für die Detektion mit der ICP-MS wird der Effluent zerstäubt und das Aerosol in das Plasma geleitet. Im Plasma werden die Bestandteile des Effluenten dissoziiert und ionisiert und die

einzelnen Elemente massenspektrometrisch detektiert. Als Zerstäuber können der Ultraschallzerstäuber [165], der mikrokonzentrische Zerstäuber [166, 167], der Meinhard-Zerstäuber [168] oder der „direct injection nebulizer“ (DIN) [169] verwendet werden. Um den elektrischen Kontakt am Ende der Kapillare sicherzustellen, wird häufig ein Kontaktelektrolyt verwendet, der sich am Ende der Kapillare mit dem Effluenten der CE vermischt, was aber zu Peakverbreiterungen und Einbußen an Nachweisvermögen führt.

Die Nachweisgrenzen bei Verwendung massenspektrometrischer Detektion liegen im Bereich zwischen 10^{-5} mol/l und 10^{-9} mol/l. Der breiten Anwendung dieser Methode stehen allerdings die sehr hohen Kosten entgegen [162].

Emissionsspektrometrische Detektoren

Die Verwendung der optischen Emissionsspektrometrie für die Detektion in der CE wurde zuerst von Olesik et al. beschrieben [168]. Dabei wird der Effluent der CE zerstäubt, das Aerosol in ein Plasma geleitet und die elementspezifische Strahlung gemessen. Bei der Detektion mit ICP-OES werden in der CE Nachweisgrenzen zwischen 10^{-7} mol/l und 10^{-5} mol/l erreicht.

2.5.4 Anwendungen

Jorgenson et al. [142] zeigten die Leistungsfähigkeit der CE mit Hilfe fluoreszierender Derivate von Aminosäuren. Seitdem wurde eine Vielzahl von Arbeiten über die Trennung und Bestimmung von derivatisierten und nicht derivatisierten Aminosäuren veröffentlicht [157]. Die Analyse von Peptiden, Proteinen und Nukleinsäuren mit Hilfe der CE wurde ebenfalls vielfach eingesetzt [170-174]. Für diese Anwendungen aus der organischen analytischen Chemie ist die hohe Trennleistung der CE entscheidend, die mit anderen Methoden, wie z.B. der HPLC, nicht erreicht werden kann. Dabei wird häufig eine nicht elementspezifische UV- oder Fluoreszenzdetektion eingesetzt, da die Bestandteile der Probe prinzipiell bekannt sind. Bei der Untersuchung von unbekanntem Reaktionsprodukten hingegen ist neben der Quantisierung auch eine Identifizierung der Moleküle erforderlich [175, 176]. Für solche Fragestellungen ist die Verwendung der ESI-MS als Detektionsmethode sehr geeignet, da mit ihr strukturelle Informationen über den Analyten erhalten werden können.

In Kombination mit der Plasma-Massenspektrometrie oder der optischen Emissionsspektrometrie ist die CE außerdem für die Speziation von Metallen sehr gut geeignet [177, 178]. Dabei gelingt die Auftrennung der unterschiedlich geladenen Metallspezies in der Regel in weniger als 5 min, und es wurden für Elemente wie As und Se Nachweisgrenzen zwischen

20 pg/ml und 300 pg/ml erreicht [179, 169]. Eine Reaktion mit Komplexbildnern, wie sie z.B. bei Speziation von Cr unter Verwendung der HPLC durchgeführt werden muß [180], war für As und Se nicht erforderlich. Wie in Kapitel 3.5 gezeigt wird, kann die CE auch zur on-line Abtrennung des Analyten im Falle einer komplexen Matrix verwendet werden. In diesem Fall kann eine Kalibrierung mit wässrigen Lösungen der zu bestimmenden Elemente erfolgen. Eine aufwendige Probenvorbereitung ist dann nicht mehr erforderlich.

3 Experimenteller Teil

3.1 Einführende Untersuchungen zur Mikrowellenplasmafackel (MPT)

Die Mikrowellenplasmafackel (MPT) wurde 1991 von Jin et al. beschrieben [1] und ist in Abb. 3.1.1 wiedergegeben.

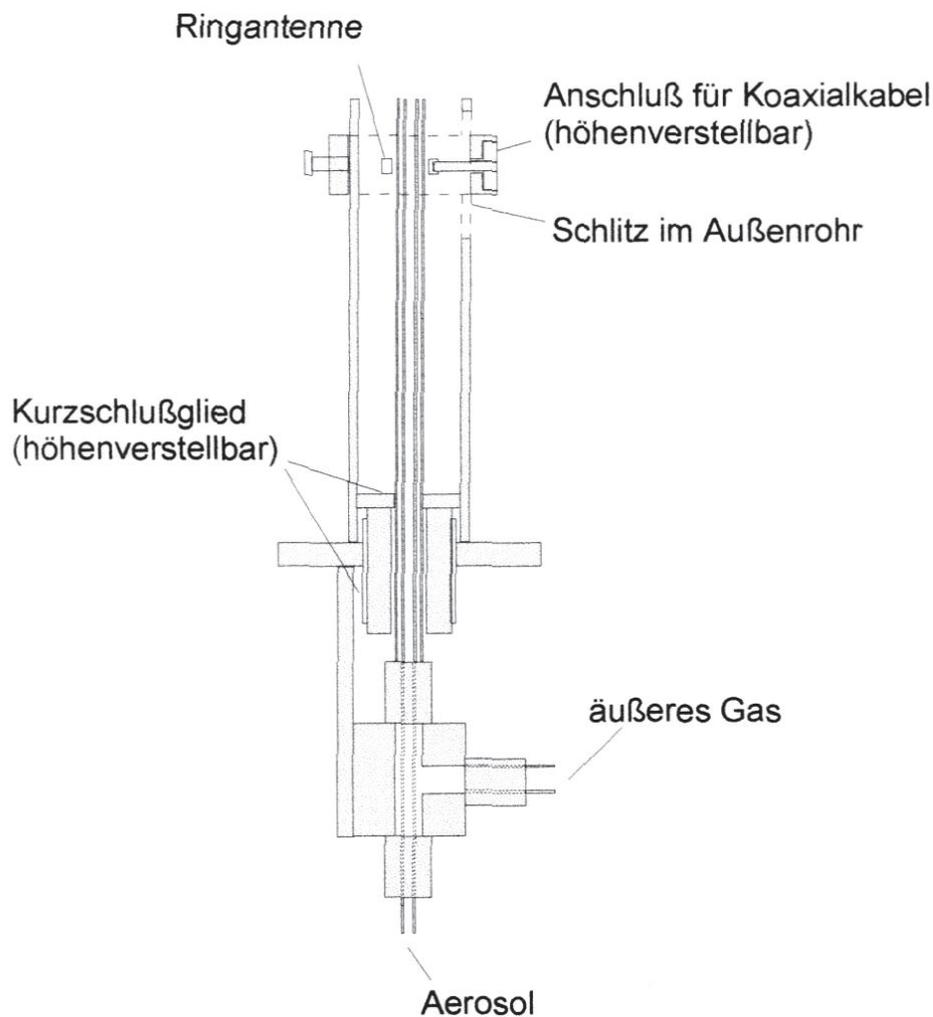


Abb. 3.1.1: MPT nach Jin et al. [1]

Sie besteht aus drei konzentrischen Rohren, von denen das äußere aus Messing und die beiden inneren aus Kupfer gefertigt sind. Die Leistung wird mit Hilfe einer ringförmigen Antenne im oberen Bereich des Aufbaus eingekoppelt, und es bildet sich ein toroidales, flammenartiges Plasma über dem mittleren Rohr. Das Aerosol und das äußere Gas werden über getrennte Kanäle zum Plasma geführt. Das Plasma kann bei Leistungen ab 50 W mit He oder Ar betrieben werden. Die Einführung von mit Wasser oder Acetonitril beladenen Aerosolen wirkt sich auf die Stabilität des Plasmas im MPT nur sehr wenig aus [94].

Im Routineeinsatz ist die exakte Positionierung der ringförmigen Antenne und die Justierung des Kurzschlußschieber sehr aufwendig und schlecht reproduzierbar. Bereits kleine Berührungen des Kurzschlußschiebers führen zu sichtbaren Veränderungen im Plasma, was auf einen schlechten elektrischen Kontakt zwischen dem Schieber und den Rohren zurückzuführen ist. Um den Kontakt zu verbessern, wurde der Kurzschlußschieber mit Federkontakten ausgestattet. Zusätzlich wurde die ringförmige Antenne mit Hilfe einer PTFE-Scheibe in ihrer Position fixiert, um die sonst häufig erforderliche Neujustierung zu vermeiden. Dieser Aufbau wird in Abb. 3.1.2 wiedergegeben.

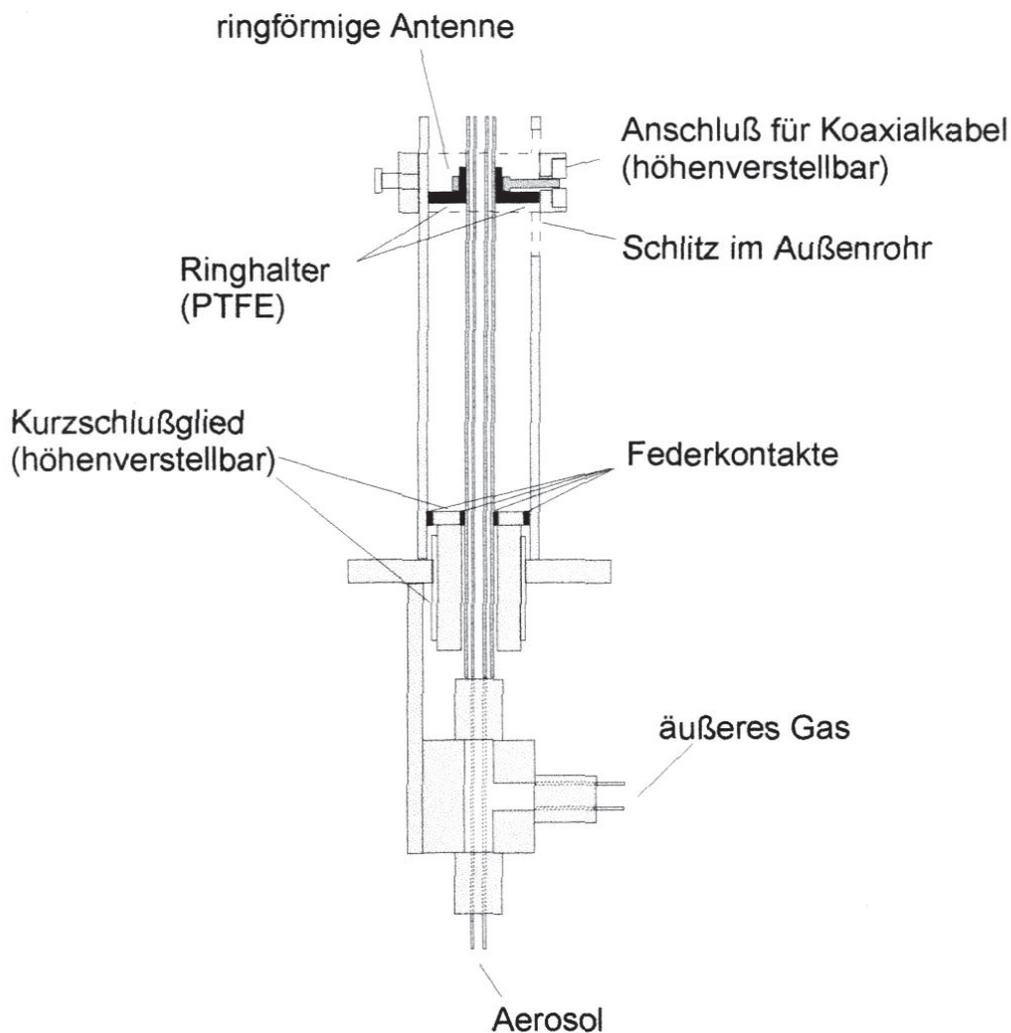


Abb. 3.1.2: MPT mit Ringhalter und Kontaktfedern am Kurzschlußring (schwarz ausgefüllt dargestellt)

Es stellte sich heraus, daß bei diesem Aufbau Berührungen des Kurzschlußschiebers weiterhin zu Veränderungen im Plasma führen. Darüber hinaus bleibt die Positionierung der ringförmigen Antenne mit Hilfe der PTFE-Scheibe sehr schwierig.

3.2 Entwicklung einer modifizierten MPT

In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik wurden grundlegende Untersuchungen über die Funktionsweise des MPT durchgeführt. Ziel war es zu ermitteln, durch welche konstruktiven Änderungen ein betriebsstabiles und einfacher zu handhabendes Plasma erhalten werden kann.

3.2.1 Aufbau mit galvanischer Leistungseinkopplung

Bilgic et al. [181] berichteten, daß die MPT elektrotechnisch als Impedanztransformator wirkt, in dem die Impedanz der Mikrowellenversorgung an die Impedanz des Plasmas angepaßt wird. Die Impedanz des Plasmas kann aus der Verteilung der Elektronendichten berechnet werden und ist zunächst unbekannt.

Mit Hilfe des Programmes MAFIA (ECAD System, CST GmbH) wurde von Bilgic für verschiedene Anregungsstrukturen die Ausbreitung der elektromagnetischen Felder berechnet. In Abb. 3.2.1 sind die Ergebnisse von Feldsimulationen für einen Aufbau mit einer veränderten Leistungseinkopplung (a) und für den Originalaufbau (b) wiedergegeben [182].

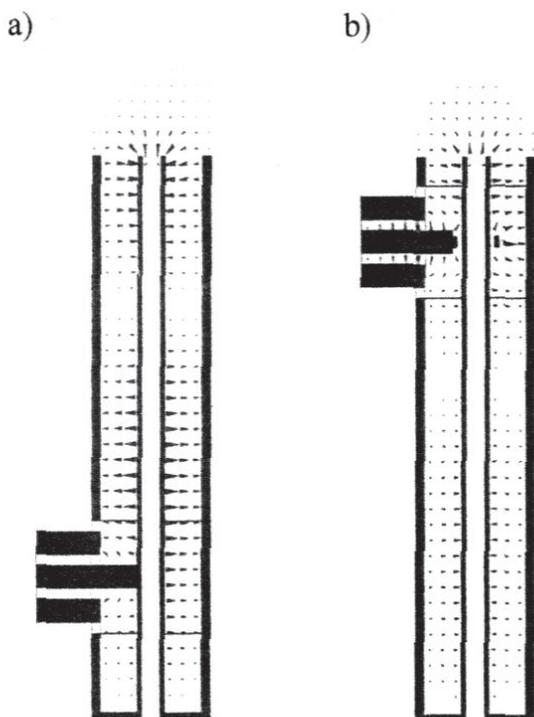


Abb. 3.2.1: Ergebnisse einer Simulation der elektromagnetischen Felder in der MPT mit MAFIA. Aufbau mit modifizierter, galvanischer Leistungseinkopplung (a), Originalaufbau nach Jin et al. [1] (b)

Die Leistungseinkopplung über eine ringförmige Antenne, die im MPT von Jin im oberen Bereich des Aufbaus angebracht ist, wurde dabei durch die Leistungseinkopplung mit einem Koppelstift im unteren Drittel des Aufbaus ersetzt. Dieser Stift stellt einen elektrischen Kontakt zwischen dem Innenleiter des Koaxialkabels und dem mittleren Rohr her. Man bezeichnet eine solche Leistungseinkopplung als galvanische Kopplung.

Es stellte sich heraus, daß bei beiden Geometrien der Einkopplung am oberen Ende des Aufbaus dieselben elektromagnetischen Felder auftreten. Die Abweichungen von der Feldsymmetrie, die an der Koppelstelle durch die asymmetrische Leistungseinkopplung mit dem Stift entstehen, sind bis zum oberen Ende des Aufbaus abgeklungen und wirken sich daher am Ort des Plasmas nicht aus. Die galvanische Leistungseinkopplung wurde in einer in Abb. 3.2.2 schematisch dargestellten Neukonstruktion des Aufbaus realisiert.

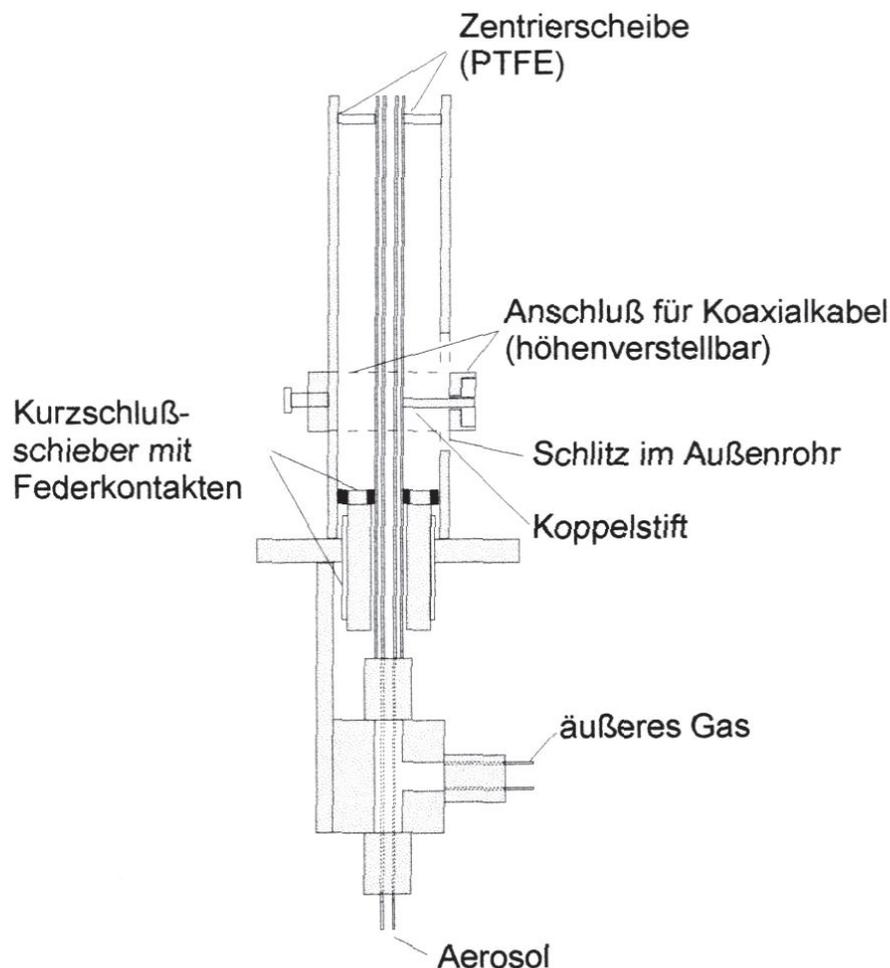


Abb. 3.2.2: MPT mit galvanischer Leistungseinkopplung

Es wurde hierbei vorgesehen, die Form des Koppelstifts, wie in Abb. 3.2.3 dargestellt, zu variieren.



Abb. 3.2.3: Verschiedene Koppelstiftformen

Bei der in Abb. 3.2.3 a wiedergegebenen Form des Koppelstifts treten an den Ecken des Stifts sehr starke Feldspitzen auf, die zu Überschlügen führen können. Um diese Feldspitzen zu vermeiden, wurde der Koppelstift, wie in Abb. 3.2.3 b dargestellt, abgerundet und dann auf das mittlere Rohr gedrückt. Aufgrund der kleinen Kontaktfläche wurde die Kontaktstelle im Dauerbetrieb allerdings so heiß, daß Stift und mittleres Rohr miteinander verschmolzen und nach Entfernung des Koppelstifts am Zwischenrohr ein Loch entstand, wie es durch die Mikroskopaufnahme in Abb. 3.2.4 deutlich gezeigt wird.

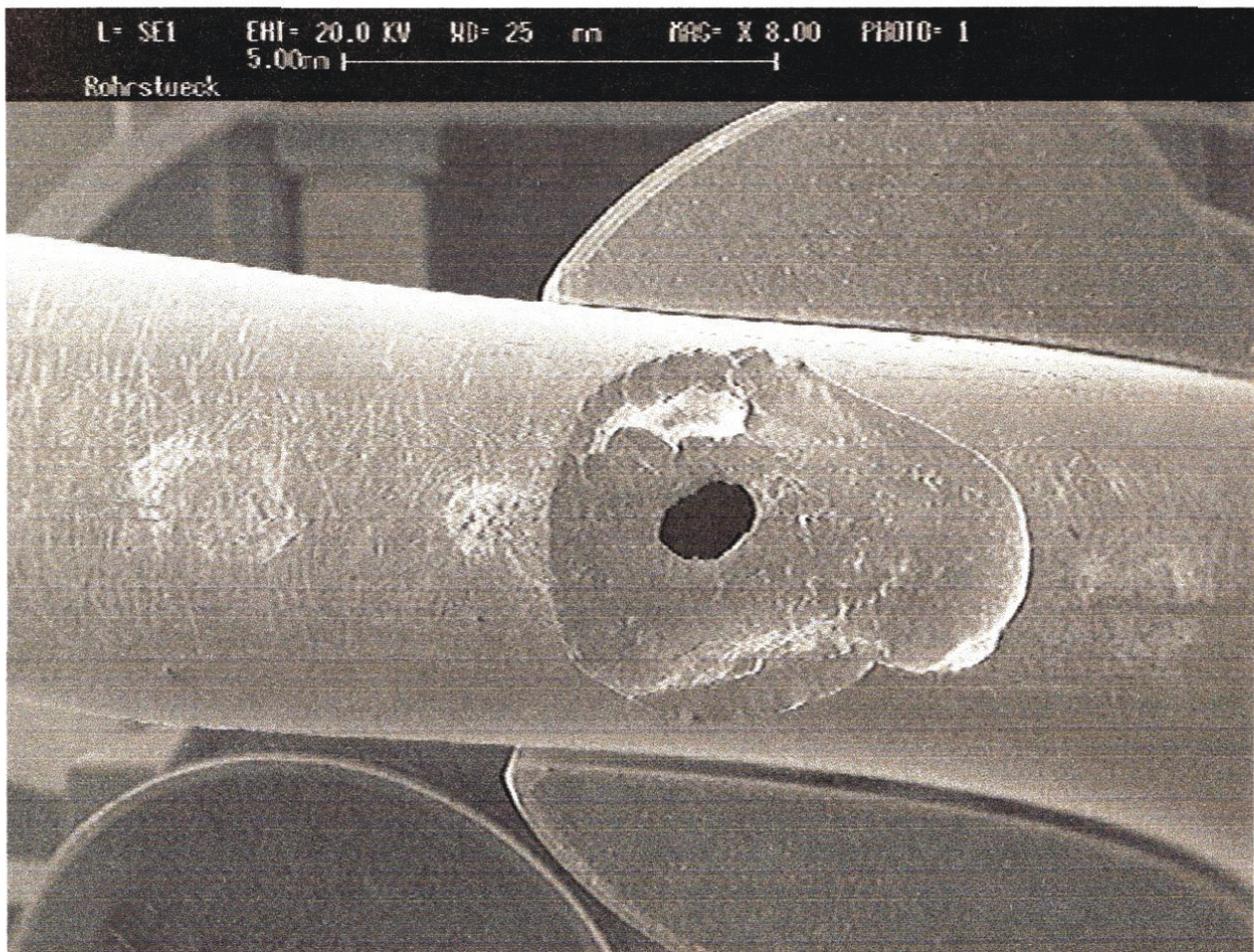


Abb. 3.2.4: Loch im mittleren Rohr nach Entfernung des angeschmolzenen Koppelstifts

Die Spitze des Koppelstifts wurde daraufhin so geformt wie in Abb. 3.2.3 c dargestellt. Der Radius der Einbuchtung entspricht dabei dem Radius des mittleren Rohres, so daß man eine

möglichst große Kontaktfläche erhält. Es stellte sich ebenfalls heraus, daß der elektrische Kontakt durch das Auftragen von Leitsilber auf den Koppelstift verbessert werden kann.

3.2.2 Untersuchungen zur reflektierten Leistung

Ein Teil der vom Mikrowellengenerator zum Plasma geführten Leistung wird reflektiert und zum Generator zurückgeleitet. Für einen optimalen Betrieb des Plasmas sollte der Reflektionskoeffizient, das heißt der Quotient aus reflektierter und eingekoppelter Leistung, möglichst gering sein. Im folgenden Abschnitt wird daher die Abhängigkeit des Reflektionskoeffizienten von der Position des Koppelstifts, von der Position des Kurzschlußschiebers und von der eingekoppelten Leistung untersucht.

Aufbau zur Messung des Reflektionskoeffizienten

Zur Messung des Reflektionskoeffizienten wurde der in Abb. 3.2.5 wiedergegebene Aufbau verwendet, um die eingekoppelte und die reflektierte Leistung zeitgleich bestimmen zu können. Der Mikrowellengenerator wird dabei über zwei Richtkoppler mit dem Plasma verbunden. Im ersten Richtkoppler werden 0,1 % der vom Generator abgegebenen Leistung ausgekoppelt, und im zweiten Richtkoppler werden 0,1 % der reflektierten Leistung ausgekoppelt. Beide Signale werden um 40 dB abgeschwächt und gleichzeitig mit thermoelektrischen Meßköpfen gemessen.

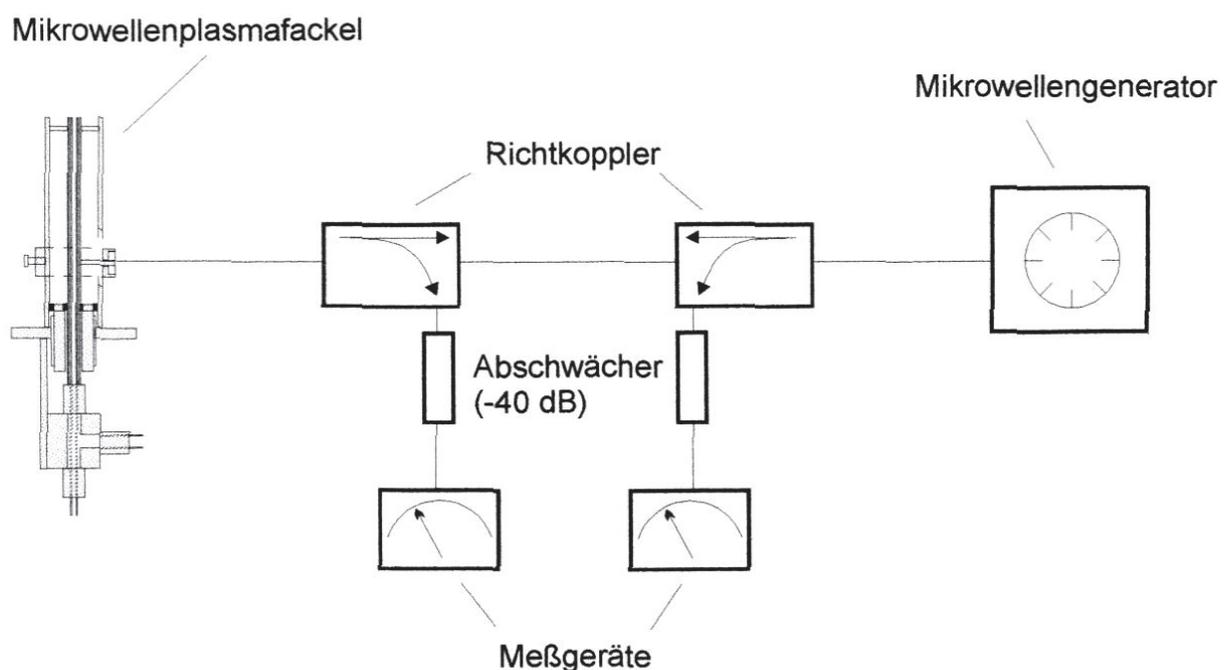


Abb. 3.2.5: Aufbau zur Messung des Reflektionskoeffizienten

Zunächst wurde der Koppelstift an der MPT auf eine bestimmte Höhe eingestellt und dann für verschiedene Kurzschlußschieberpositionen die reflektierte Leistung in einem Bereich von 70-180 W als Funktion der eingekoppelten Leistung gemessen. Nach einer Positionsveränderung des Koppelstifts mußte das Plasma jeweils neu gezündet werden, da der elektrische Kontakt zwischen dem Koppelstift und dem mittleren Rohr abbrach und das Plasma erlosch.

Ergebnisse

In den folgenden Diagrammen sind die Positionen von Koppelstift und Kurzschlußschieber relativ zur Rohroberkante angegeben. Da die Reflektionskoeffizienten mit einem Fehler von unter 3 % behaftet sind, werden in den Ergebnisdiagrammen keine Fehlerbalken eingezeichnet. Die Bestimmungsgrenze für die Reflektionskoeffizienten beträgt mit der verwendeten Apparatur 0,5 %.

Die Messungen lieferten Reflektionskoeffizienten in Abhängigkeit von den drei Parametern Position des Koppelstiftes, Position des Kurzschlußschiebers und eingekoppelte Leistung. In Abb. 3.2.6-3.2.8 werden die Zusammenhänge exemplarisch dargestellt.

Aus den Ergebnissen in Abb. 3.2.6 ist ersichtlich, daß bei einer Koppelposition von 70 mm keine meßbare Leistung reflektiert wird. Abweichungen von dieser optimalen Position haben einen Anstieg der reflektierten Leistung zur Folge, so daß man beispielsweise bei einer Koppelposition von 58 mm einen Reflektionskoeffizienten von 8 % erhält.

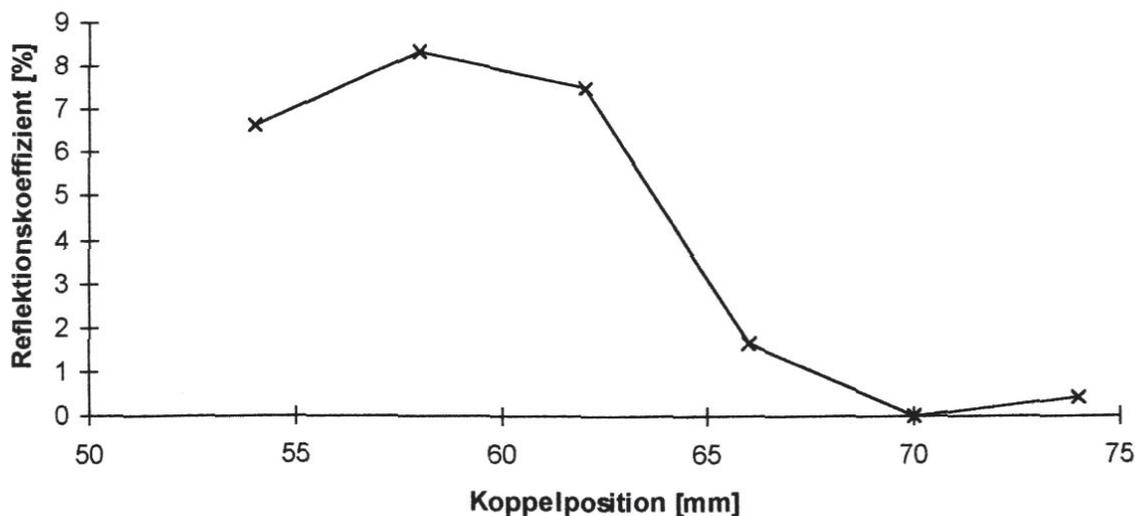


Abb. 3.2.6: Einfluß der Koppelposition auf den Reflektionskoeffizienten. Schieberposition: 90 mm, Leistung: 120 W

Der Einfluß der Position des Kurzschlußschiebers auf die Reflektionskoeffizienten ist in Abb. 3.2.7 wiedergegeben. Bei Schieberpositionen von 94 mm bis 98 mm ist der Reflektionskoeff-

fizient kleiner als 0,5 %. Abweichungen von dieser optimalen Schieberposition führen zu einem Anstieg des Reflektionskoeffizienten auf bis zu 9 % bei einer Schieberposition von 86 mm.

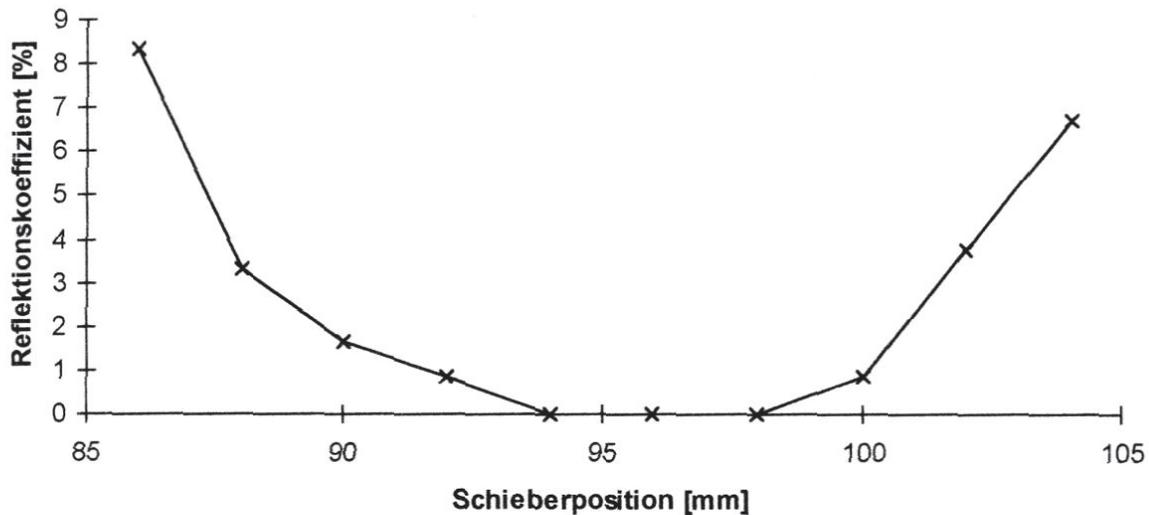


Abb. 3.2.7: Einfluß der Schieberposition auf den Reflektionskoeffizienten. Koppelposition: 66 mm, Leistung: 120 W

Die Ergebnisse in Abb. 3.2.8 zeigen, daß der Reflektionskoeffizient bei einer Leistung von 120 W kleiner als 0,5 % ist. Sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Leistungen steigt der Reflektionskoeffizient aber auf bis zu 3 % an. Offensichtlich hängt die Anpassung zwischen Mikrowellengenerator und Plasma nicht nur von der Position von Koppelstift und Kurzschlußschieber, sondern auch von der eingekoppelten Leistung ab.

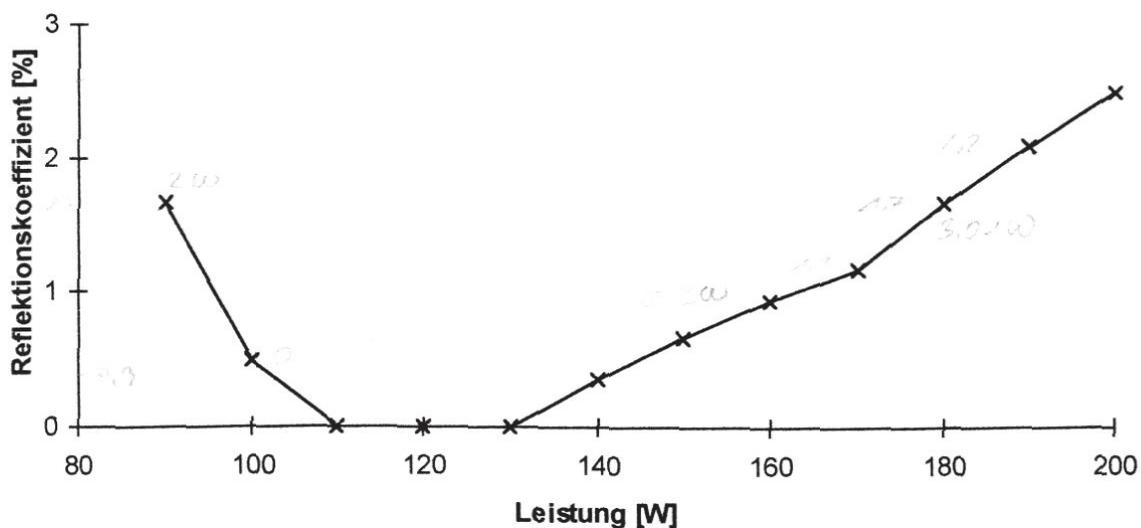


Abb. 3.2.8: Einfluß der Leistung auf den Reflektionskoeffizienten. Koppelposition: 66 mm, Schieberposition: 96 mm

3.2.3 Die modifizierte MPT

Um eine optimale Anpassung zwischen Mikrowellengenerator und Plasma zu erreichen, müssen die Leistung und die Position von Kurzschlußschieber und Koppelstift aufeinander abgestimmt werden. Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, daß bei bestimmten Koppelpositionen die Kurzschlußschieberposition in jede Richtung um 2 mm verändert werden kann, ohne daß die reflektierte Leistung ansteigt. Diese Toleranz reicht aus, um einen Aufbau ohne beweglichen Kurzschlußschieber zu fertigen. Auf diese Weise werden Kontaktprobleme beseitigt, und der gesamte Aufbau wird erheblich kleiner und einfacher.

In Abb. 3.2.9 ist der modifizierte Aufbau schematisch dargestellt. Die Veränderungen gegenüber dem Originalaufbau von Jin et al. sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

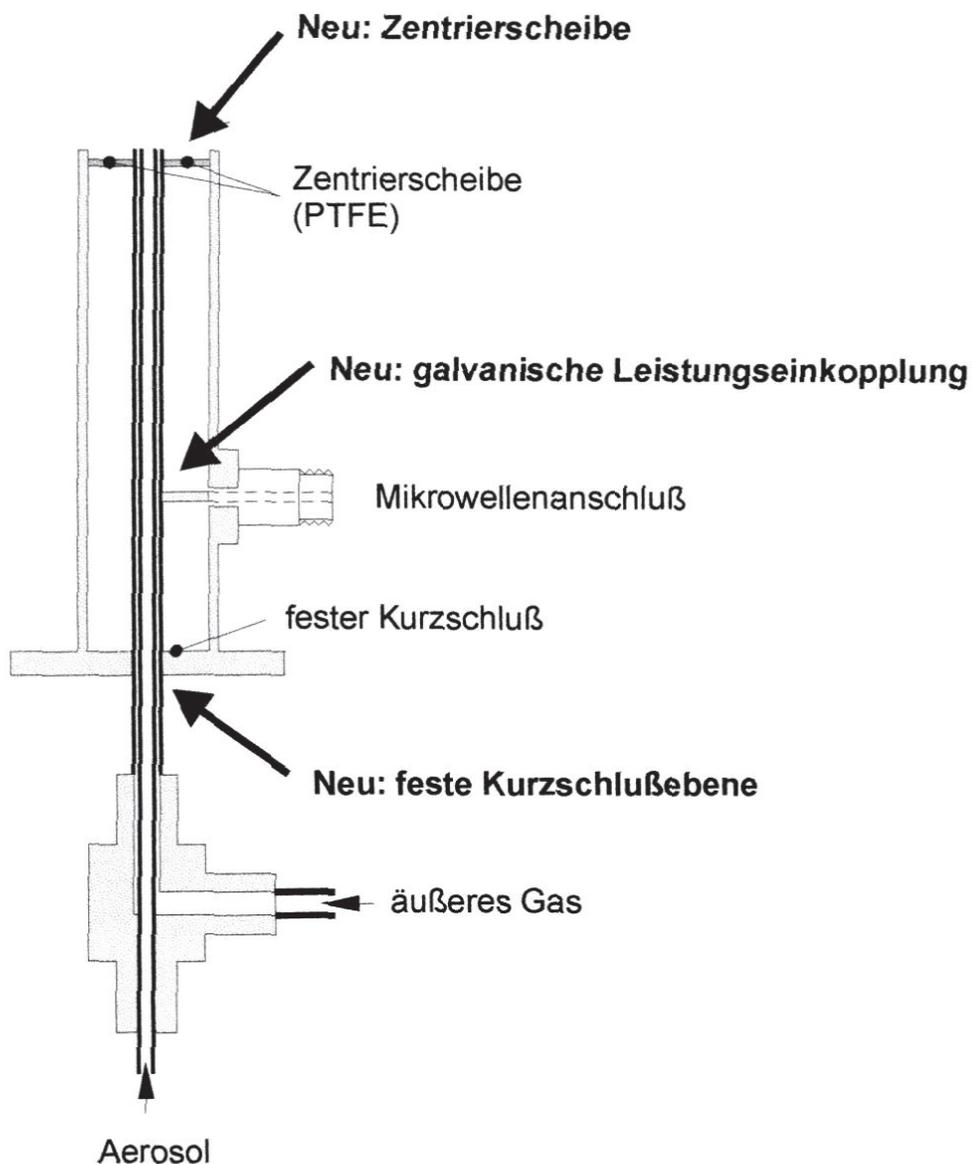


Abb. 3.2.9: Modifizierte MPT

Die Leistungseinkopplung über eine ringförmige Antenne am oberen Ende des Aufbaus wurde durch eine galvanische Leistungseinkopplung im unteren Teil des Aufbaus ersetzt. Am oberen Ende des Aufbaus wurde eine PTFE-Scheibe eingesetzt, mit der das mittlere Rohr im Außenrohr zentriert wird. Der Kurzschlußschieber wurde durch eine feste Kurzschlußebene ersetzt. Beim Betrieb des Plasmas wurde bei einer Leistung von 100 W ein Reflektionskoeffizient von etwa 2 % gemessen. Im Dauerbetrieb hat sich der Aufbau als sehr betriebsstabil erwiesen, und kleine Berührungen führen jetzt nicht mehr zu Veränderungen im Plasma.

Ein Foto des modifizierten MPT-Aufbaus ist in Abb. 3.2.10 wiedergegeben. Die Mikrowellenleistung wird seitlich mit einem Koaxialkabel zugeführt. In einem Aluminium-Block wird der Außenleiter des Kabels mit dem äußeren Rohr des Aufbaus und der Innenleiter über den Koppelstift mit dem mittleren Rohr verbunden.

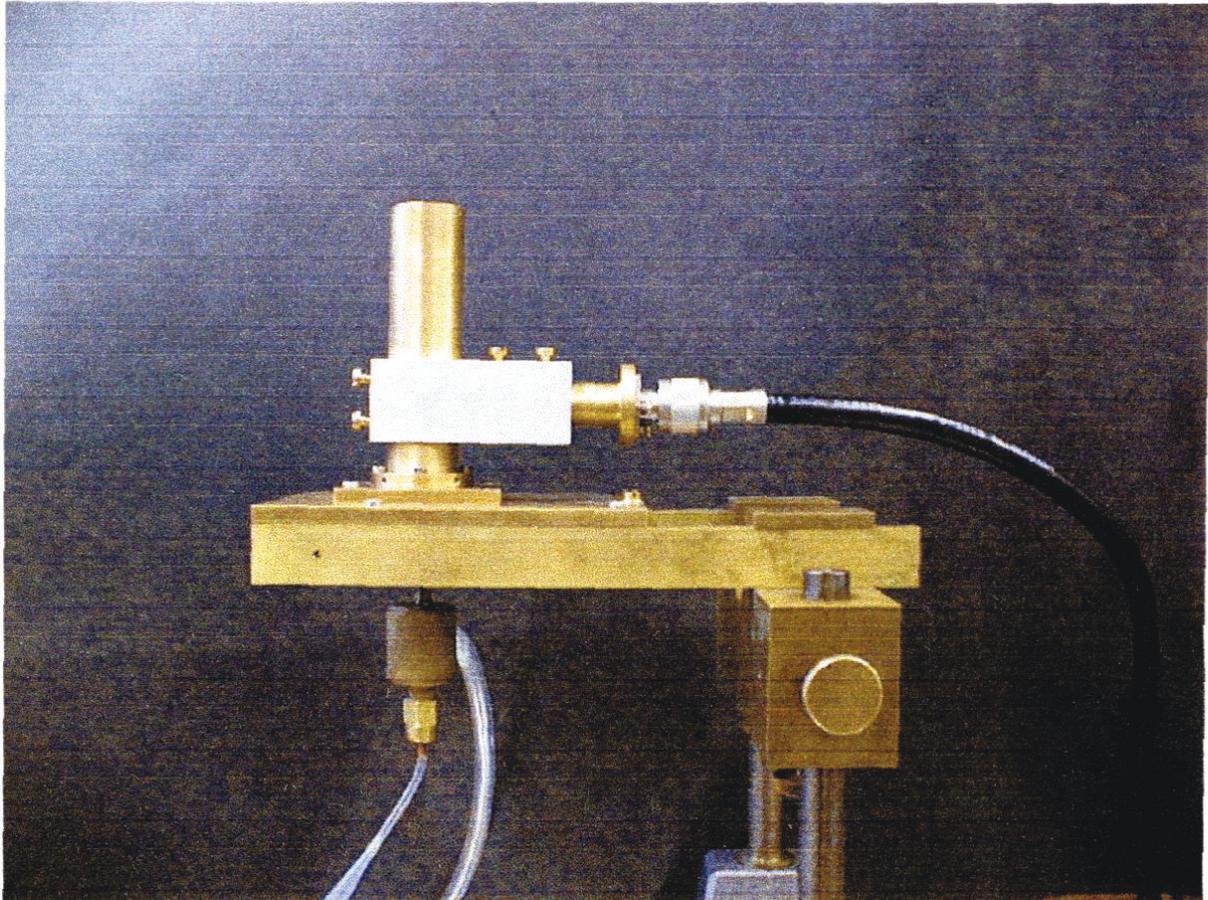


Abb. 3.2.10: Aufnahme der modifizierten MPT

3.3 Digitale Aufnahmen eines Plasmas in einer modifizierten MPT

Der Einfluß der Betriebsbedingungen auf das Plasma in einer modifizierten MPT wird durch die folgenden digitalen Aufnahmen dokumentiert.

Wie in Abb. 3.3.1 schematisch dargestellt, wurde das Plasma mit einer Videokamera betrachtet, die mit einem PC verbunden war. Mit Hilfe geeigneter Software konnten Einzelbilder gespeichert werden. Durch die Verwendung eines Interferenzfilters konnte erreicht werden, daß nur Strahlung mit Wellenlängen zwischen 583 nm und 596 nm detektiert wird. In diesem Wellenlängenbereich hat die Kontinuumsstrahlung bei weitem den größten Anteil an der Gesamtemission [183]. Änderungen in der Strahlungsintensität sind somit nicht auf die Änderung der Intensität einzelner Linien außerhalb dieses Wellenlängenbereichs zurückzuführen.

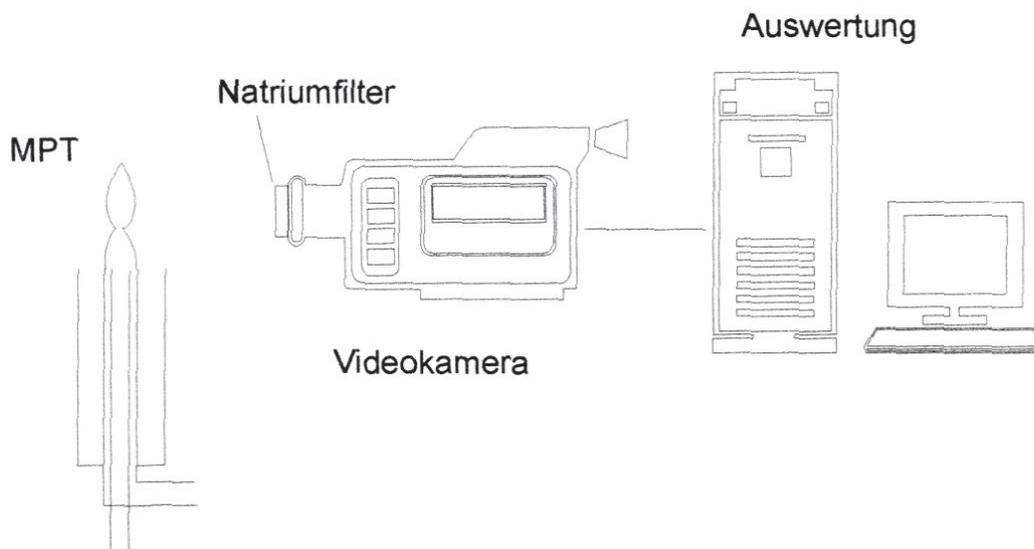


Abb. 3.3.1: Aufbau zur Erstellung von digitalen Aufnahmen des Plasmas

Vorgehensweise

Zunächst wurden die Empfindlichkeit und der Offset der Kamera so eingestellt, daß der dynamische Bereich der Kamera optimal ausgenutzt wurde. Zur Kontrolle der Kameraempfindlichkeit wurden, wie in Abb. 3.3.2 wiedergegeben, die Signale von zwei unterschiedlich hellen, gelben LEDs mit aufgenommen. Die Helligkeitswerte für die Bereiche, in denen die LEDs aufgenommen wurden, konnten abgelesen und auf diese Weise die Kameraempfindlichkeit kontrolliert werden. Für die folgende Darstellung der Ergebnisse wurden die Bilder so bearbeitet, daß die Signale der LEDs außerhalb des gedruckten Bildbereichs liegen.

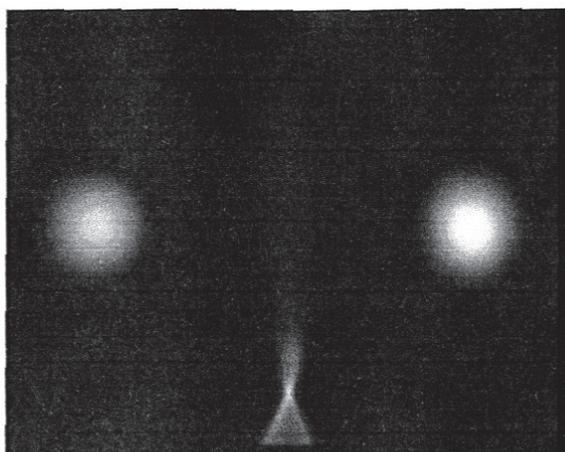


Abb. 3.3.2: Aufnahme des Plasmas mit LEDs

Ergebnisse

Das MIP in einer modifizierten MPT wurde mit Ar als Plasmagas, einem inneren Gasstrom von 500 ml/min, einem äußeren Gasstrom von 200 ml/min und einer Leistung von 100 W betrieben, soweit es im folgenden nicht anders erwähnt wird.

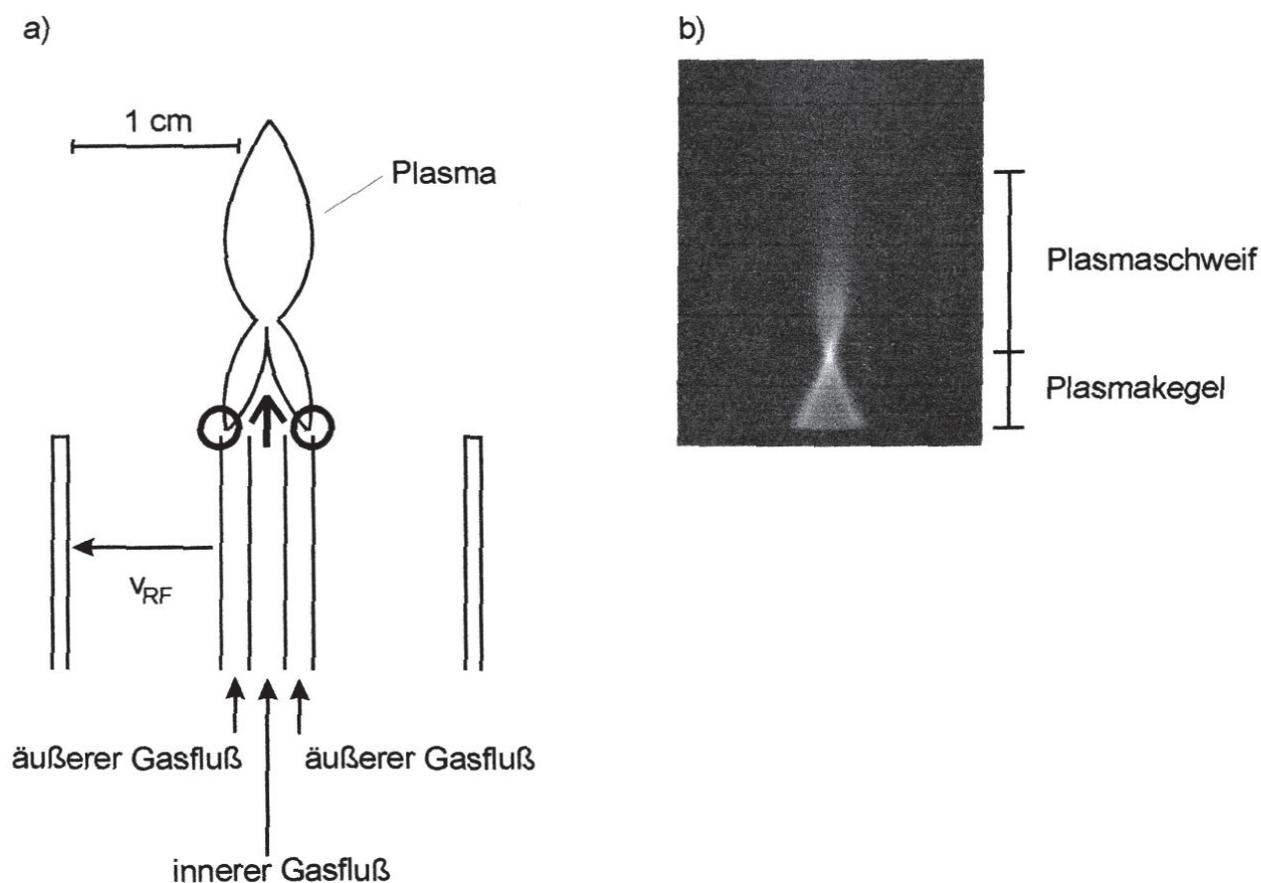


Abb. 3.3.3: Oberer Rand der MPT (a) und Aufnahme eines Argonplasmas in der MPT (b). Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W

Wie in Abb. 3.3.3 wiedergegeben, läßt sich das Plasma in die beiden Bereiche Plasmakegel und Plasmaschweif unterteilen. An der Spitze des Plasmakegels, die sich in einer Höhe von etwa 7 mm befindet, läuft das Plasma in einem sehr schmalen Bereich zusammen. Über der Spitze des Plasmakegels beginnt der Plasmaschweif, der sich, wie in den späteren Kapiteln gezeigt werden wird, sowohl in seinen physikalischen als auch in seinen analytischen Eigenschaften stark vom Plasmakegel unterscheidet.

Aufnahmen vom Plasma in der modifizierten MPT mit unterschiedlichen Mengen von Wasserdampf im inneren Gasstrom sind in Abb. 3.3.4 wiedergegeben. Durch Einführung von 10 mg/min Wasserdampf wird die Stabilität des Plasmas nicht beeinträchtigt, und die generelle Form des Plasmas bleibt erhalten. Allerdings wird eine leichte Öffnung des Plasmakegels beobachtet, und die Helligkeit des Plasmas nimmt ab.

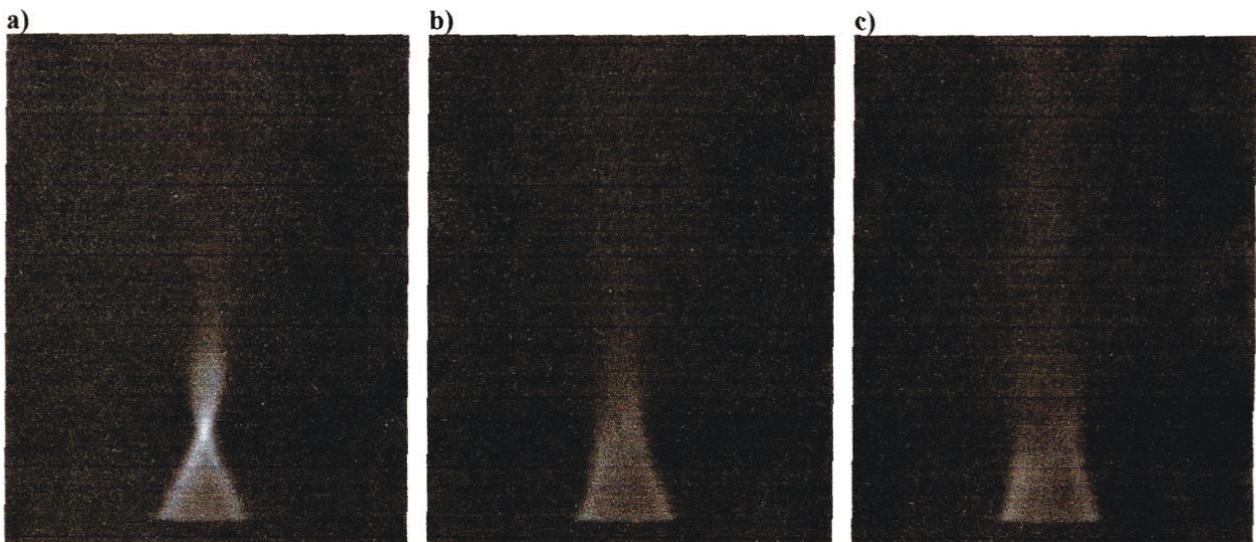


Abb. 3.3.4: Einfluß der Zugabe von Wasserdampf zum inneren Gasstrom auf die Form des Plasmas in der MPT. Innerer Gasfluß: 500 l/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W, eingeführte Mengen an Wasserdampf: 0 mg/min (a), 4 mg/min (b), 10 mg/min (c)

Die hohe Stabilität des Plasmas in der MPT bei Eintrag von mit Wasser oder Acetonitril beladenen Aerosolen kann durch die Trennung der Zuführungen von Aerosol und äußerem Gas erklärt werden. Der Bereich sehr hoher Feldstärken, in dem das Plasma primär erzeugt wird, befindet sich direkt über dem Ende des mittleren Rohres, wie es in Abb. 3.3.3 durch Kreise gekennzeichnet wird. Das Aerosol wird, wie in Abb. 3.3.3 durch einen Pfeil angedeutet, in die Mitte des Plasmas eingeführt. Der Bereich der primären Plasmaerzeugung, der für die Stabilität des Plasmas besonders wichtig ist, wird somit durch das Aerosol kaum beeinflusst. Wegen dieser getrennten Zuführung von Aerosol und äußerem Gas zum Plasma hat die Beladung

des Aerosols mit Flüssigkeiten daher nur geringen Einfluß auf die Betriebsstabilität des Plasmas.

Im Vergleich zum MIP in einer MPT sind die MIPs in einem Resonator nach Beenakker und im Surfatron gegenüber dem Eintrag von wasserbeladenen Aerosolen viel empfindlicher. Diese Plasmen werden häufig mit nur einem Gasstrom betrieben, der als äußeres Gas dient und auch den Analyten enthält. Eine Trennung der Plasmaerzeugungszone von dem Bereich, in dem der Analyt ins Plasma geführt wird, ist nicht möglich. Dies könnte die unterschiedliche Toleranz erklären, die die Plasmen in der MPT einerseits und im Surfatron bzw. dem Resonator nach Beenakker andererseits gegen den Eintrag von wasserbeladenen Aerosolen haben.

Der Einfluß des leicht ionisierbaren Na auf das Plasma in der modifizierten MPT wird durch die Aufnahmen in Abb. 3.3.5 aufgezeigt. Für diese Untersuchung wurde in das Plasma das Aerosol aus einer Lösung von 20 µg/ml Na in Wasser, das mit Hilfe der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Apparatur desolvatisiert wurde, eingeführt.

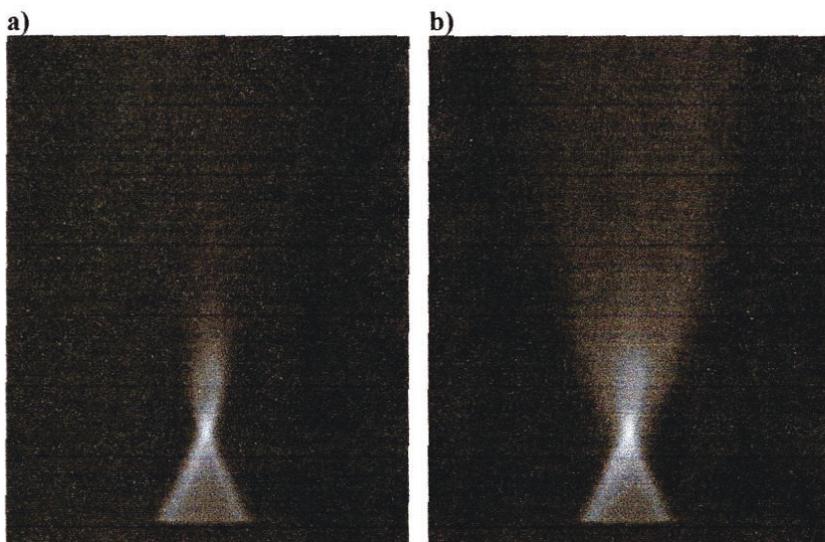


Abb. 3.3.5: Einfluß der Zugabe zum Aerosol auf die Form des Plasmas in der MPT. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W. ohne Natrium (a), mit Natrium desolvatisiertes Aerosol aus einer Lösung von 20 µg/ml (b)

Die Form des Plasmas wird durch die Einführung von Na nur sehr wenig beeinflusst. Die Helligkeit des Plasmas, insbesondere des Plasmaschweifs, nimmt zu. Dies kann auf die Emission der Na I 588,99 nm und der Na I 589,59 nm Linien zurückgeführt werden, die von dem verwendeten Filter nicht unterdrückt wurden.

Bereits in einer früheren Untersuchung [94] konnte gezeigt werden, daß die Intensitäten der Analytlinien im Falle der MPT durch den Eintrag von leicht ionisierbaren Elementen erheb-

lich weniger beeinflusst werden als beim CMP. Beim CMP, das ebenso wie das MIP in einem Resonator nach Beenakker oder in einem Surfatron mit nur einem Gasstrom betrieben wird, führen leicht ionisierbare Elemente wie Na oder Cs zu einer starken Veränderung der Plasmaform [27] und der analytischen Eigenschaften [71]. Dies unterstreicht die Bedeutung der getrennten Zuführung von Aerosol und äußerem Gas für die optische Emissionsspektrometrie mit der MPT.

In Abb. 3.3.6 sind Aufnahmen des Plasmas in der modifizierten MPT bei unterschiedlichen Leistungen wiedergegeben. Die Länge des Plasmakegels verringert sich von 7 mm auf 6 mm, wenn die Leistung von 60 W auf 140 W erhöht wird. Die Helligkeit des Plasmas nimmt sowohl im Plasmakegel als auch im Plasmaschweif mit steigender Leistung zu.

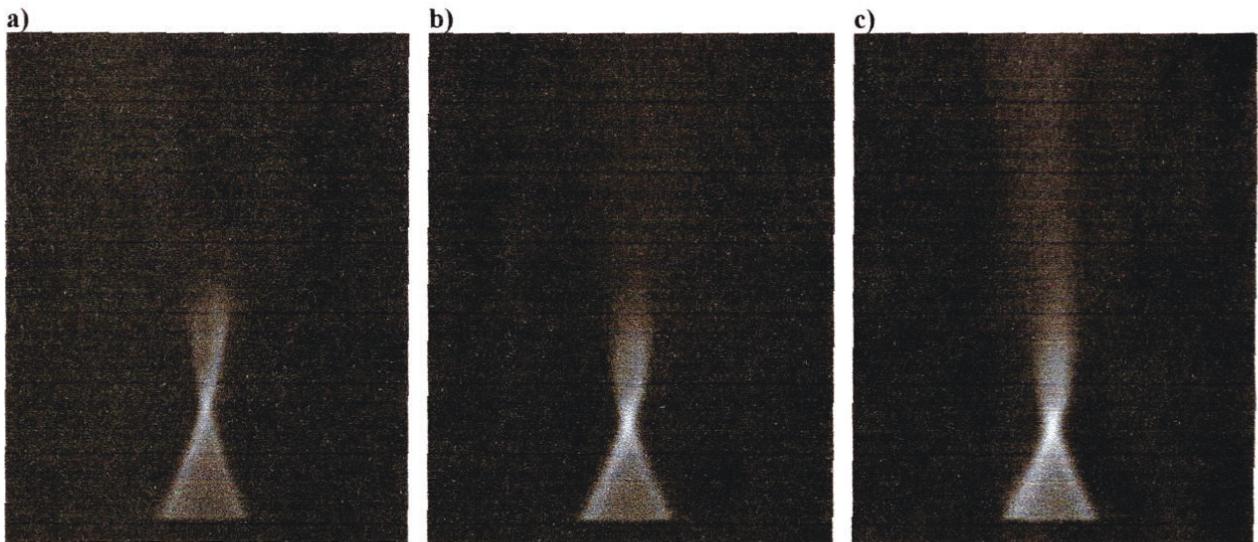


Abb. 3.3.6: Einfluß der Leistung auf die Form des Plasmas in der MPT. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 60 W (a), 100 W (b), 140 W (c)

Der Einfluß des inneren Gasflusses auf die Form des MIP in der MPT wird durch drei Aufnahmen in Abb. 3.3.7 dokumentiert. Die Erhöhung des inneren Gasflusses führt zu einer Streckung des Plasmas und zu einer Verringerung der Plasmabreite. Die Länge des Plasmakegels nimmt mit Erhöhung des inneren Gasflusses von 5 mm bei einem inneren Gasfluß von 200 ml/min auf 15 mm bei einem inneren Gasfluß von 1000 ml/min zu. Bei weiterer Erhöhung des inneren Gasflusses auf bis zu 9 l/min nimmt die Länge des Plasmakegels weiter zu, seine generelle Form bleibt allerdings unverändert.

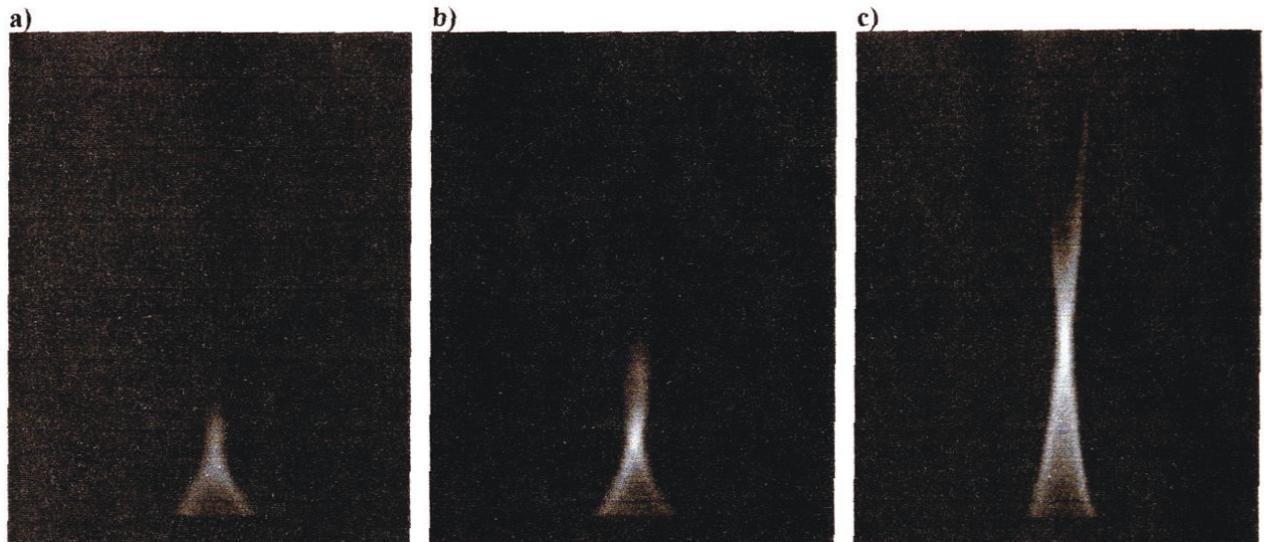


Abb. 3.3.7: Einfluß des inneren Gasflusses auf die Form des Plasmas in der MPT. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W, innerer Gasfluß: 200ml/min (a), 500 ml/min (b), 1000 ml/min (c)

Der Einfluß des äußeren Gasflusses auf die Form des Plasmas wird durch die Aufnahmen in Abb. 3.3.8 aufgezeigt. Durch eine Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 700 ml/min wird der Plasmakegel etwas länger und diffuser. Eine deutliche Zunahme der Länge des Plasmakegels, wie sie bei einer Erhöhung des inneren Gasflusses auftritt, wird nicht beobachtet. Eine Erhöhung des äußeren Gasflusses auf 1,5 l/min hat eine Öffnung des Plasmakegels zur Folge, und bei noch höheren äußeren Gasflüssen bildet sich ein Filamentenplasma aus.

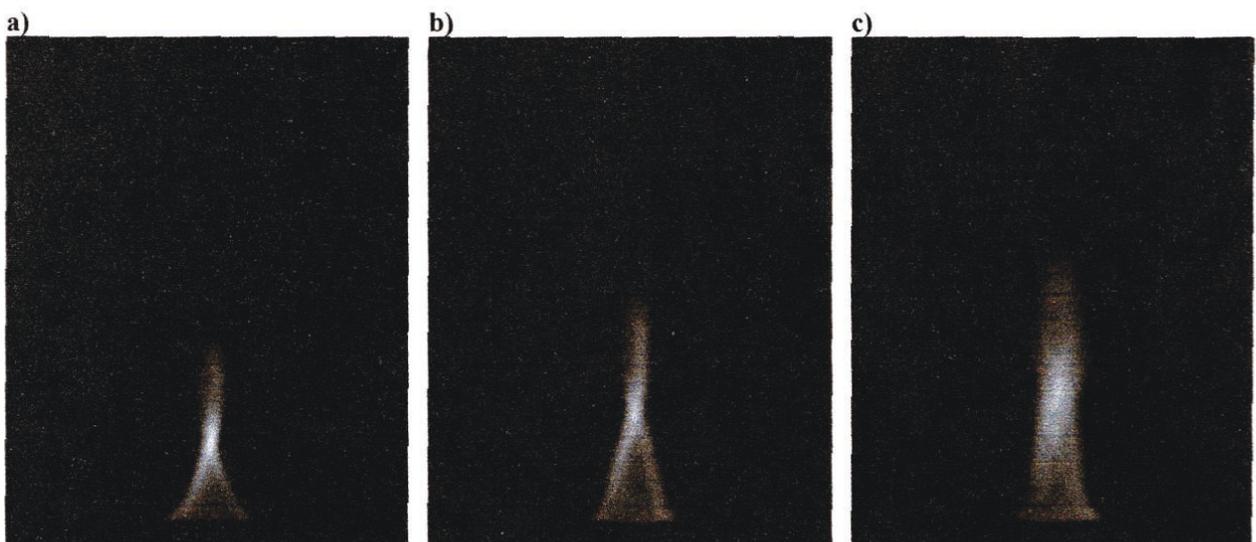


Abb. 3.3.8: Einfluß des äußeren Gasflusses auf die Form des Plasmas in der MPT. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200ml/min (a), 500 ml/min (b), 700 ml/min (c)

3.4 Plasmadiagnostische Untersuchungen an der modifizierten MPT

In der optischen Emissionsspektrometrie mit Mikrowellenplasmen sind die Gasflüsse, die Leistung und der Wassergehalt des Aerosols vom Anwender leicht zu kontrollierende Betriebsparameter. Im folgenden wird ihr Einfluß auf die Verteilung der Rotationstemperaturen, der Elektronendichten und Elektronentemperaturen und der Intensitäten von Analytlinien im Falle des MIPs in einer modifizierten MPT untersucht. Aus den dabei gewonnenen Daten können Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen plasmaphysikalischen Eigenschaften und Intensitäten der Analytlinienintensitäten gezogen werden. Darüber hinaus werden die Daten als Eingangswerte für eine Modellierung des Plasmas verwendet, die derzeit am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik der Universität Dortmund durchgeführt wird.

3.4.1 Das CCD-Spektrometer

Ortsaufgelöste Strahlungsmessungen im Plasma können mit Hilfe eines CCDs als Strahlungsempfänger erheblich leichter durchgeführt werden als mit einem Fotoelektronenvervielfacher. Für die vorliegende Arbeit stand eine CCD-Kamera als Strahlungsdetektor in Verbindung mit einem Monochromator zur Verfügung.

3.4.1.1 Aufbau

Der verwendete 0,5 m Czerny-Turner Monochromator ist mit einem axialen und einem seitlichen Ausgang ausgestattet. Mit Hilfe eines elektrisch gesteuerten Klappspiegels kann die Strahlung auf einen dieser beiden Ausgänge gelenkt werden.

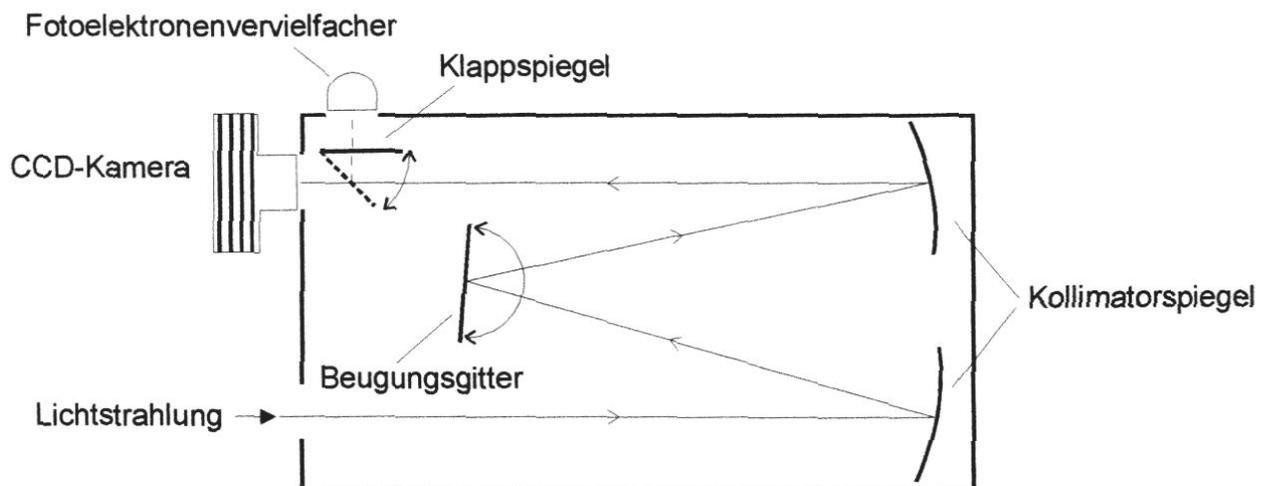


Abb. 3.4.1.1: Monochromator mit CCD-Kamera, Klappspiegel und Fotoelektronenvervielfacher

An dem seitlichen Ausgang wurde, wie in Abb. 3.4.1.1 wiedergegeben, der Austrittsspalt mit Fotoelektronenvervielfacher angebracht und an dem axialen Ausgang die CCD-Kamera

(1530*1020 Pixel à 9*9 μm) montiert. Die Halterung der CCD-Kamera erlaubt eine Verschiebung in Richtung der optischen Achse und eine Drehung um die Hochachse.

Mit Hilfe der in Abb. 3.4.1.2 wiedergegebenen Apparatur wird das Bild des Plasmas um 90° gedreht und auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet [184]. Zur Drehung des Plasmabildes wurde eine Konstruktion aus drei Spiegeln verwendet. Mittels der CCD-Kamera konnten so mit einer Messung Informationen über den gesamten Querschnitt des Plasmas erhalten werden.

Die Drehung des Plasmabildes um 90° und die scharfe Abbildung des Plasmas auf den Eintrittsspalt wurden nach dem Prinzip der Strahlenumkehr überprüft. Dazu wurde hinter dem Eintrittsspalt eine Lichtquelle mit Diffusor eingebracht. Das Bild des Eintrittspalts wurde an der Position des Plasmas mit Hilfe einer Mattscheibe beobachtet und durch Längsverschiebung der Linse fokussiert.

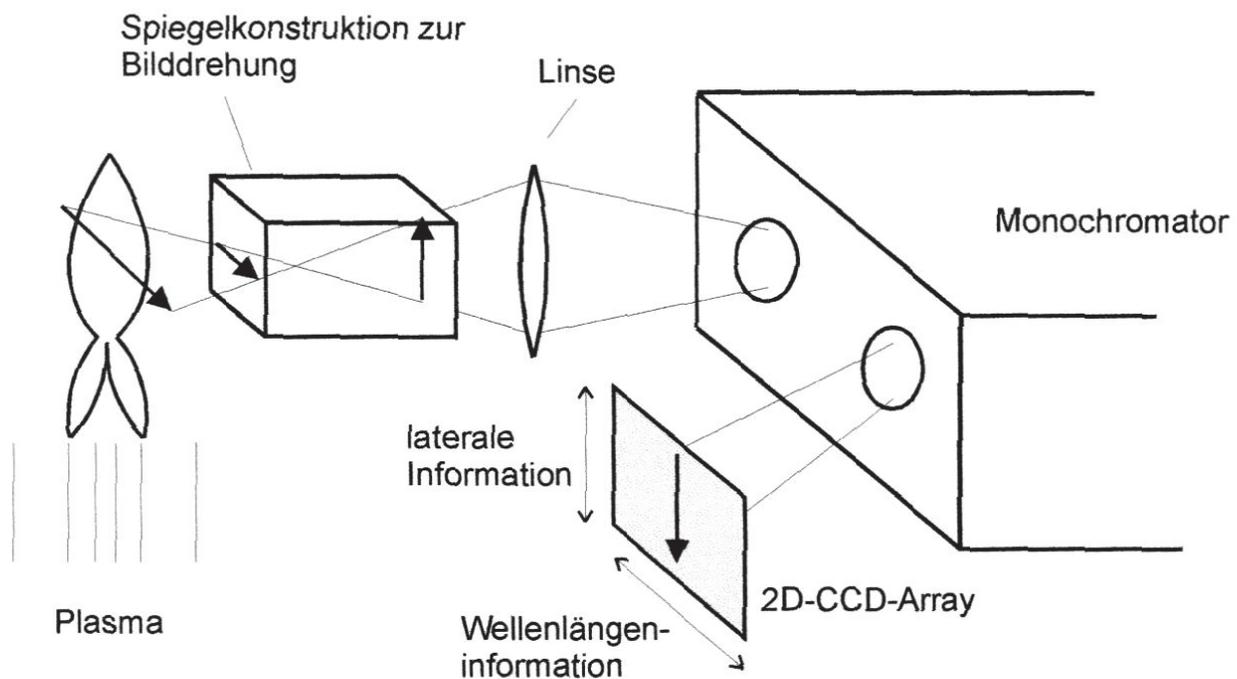


Abb. 3.4.1.2: Aufbau mit CCD-Kamera für räumlich aufgelöste Messungen am Plasma

3.4.1.2 Auswertung der CCD-Aufnahmen

In Abb. 3.4.1.3 werden ein mit der CCD-Kamera aufgenommenes Bild und die darin enthaltenen unterschiedlichen Informationen wiedergegeben. In den Bildzeilen ist die spektrale Information aus einem Wellenlängenbereich von etwa 20 nm und in den Bildspalten die laterale Verteilung der Linienintensitäten über den Durchmesser des Plasmas enthalten. Bei dem hier verwendeten Aufbau entsprechen 100 Zeilen einer Distanz im Plasma von etwa 1 mm [184].

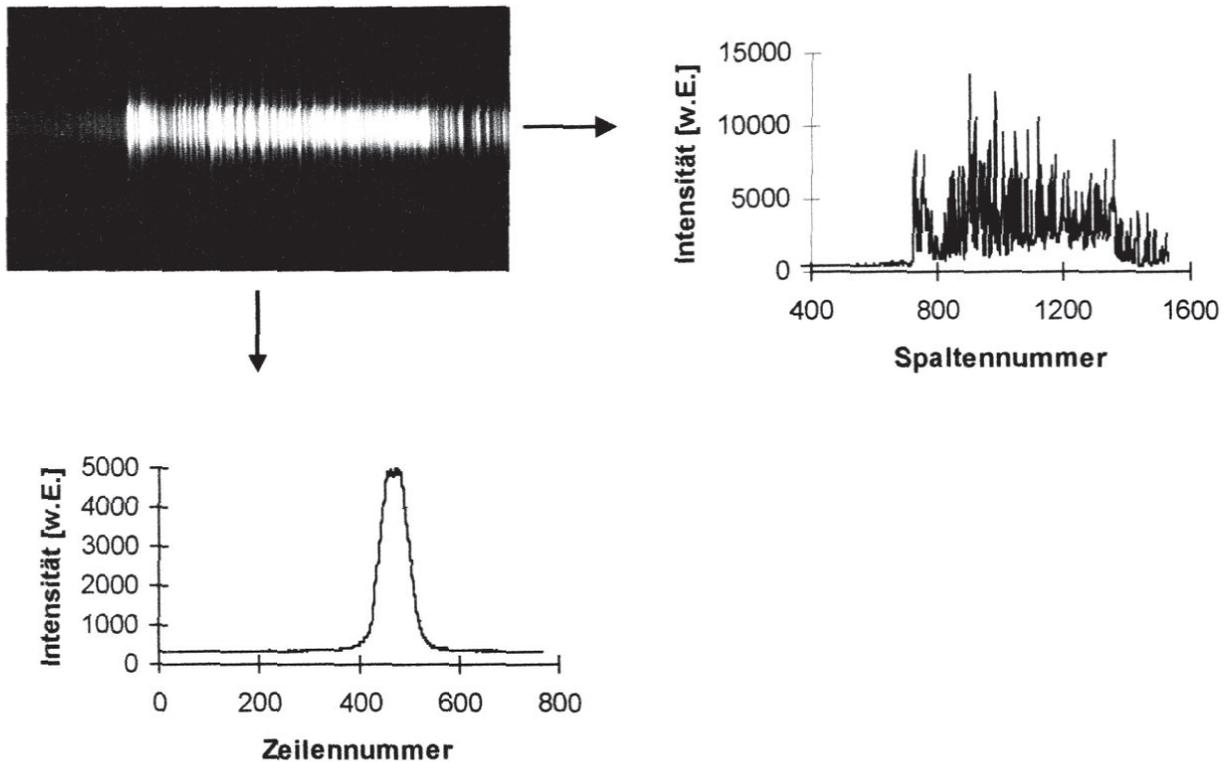


Abb. 3.4.1.3: In CCD-Bildern gespeicherte Informationen

Die Programme für die Auswertung der CCD-Daten wurden in der Programmiersprache Interactive Data Language (IDL) geschrieben. Mit Hilfe zweier Emissionslinien, die im Spektrum automatisch erkannt werden konnten, wurden die Spalten der Matrix den entsprechenden Wellenlängen zugeordnet. Im Fall der Spektren im Bereich 350-370 nm wurden z.B. die Cr I 395,35 nm und die Cr I 360,65 nm Linie für die Wellenlängenzuordnung verwendet.

3.4.2 Studien mit Aerosolen mit definierter Wasserkonzentration

Im Rahmen der Arbeit sollte der Einfluß der Wasserkonzentration im Aerosol auf die Intensitäten der Analytlinien untersucht werden. Dazu war es erforderlich, Aerosole mit bekannten Wasserkonzentrationen erzeugen zu können.

3.4.2.1 Bestimmung der Wasserkonzentration in einem Gasstrom

Wasserkonzentrationen in einem Gasstrom können mit Hilfe von Absorptionsröhrchen bestimmt werden. Sie werden dazu für eine bestimmte Zeit vom Gasstrom durchströmt, und das Wasser wird von einem Absorptionsmaterial zurückgehalten. Durch Differenzwägung der Röhrchen wird die im Gasstrom enthaltene Wassermenge ermittelt. Bei diesem Verfahren muß allerdings meistens mit Minderbefunden gerechnet werden, da ein Teil des Wassers nicht im Röhrchen bzw. an den Gefäßwänden zurückgehalten wird.

Mit Hilfe der in Abb. 3.4.2.1 wiedergegebenen Apparatur wurden die Minderbefunde für Silicagel und Molekularsieb im einzelnen untersucht. Dazu wurde das Gas zunächst in einer Waschflasche durch Wasser geleitet und dann in ein Trockenrohr geführt, das mit den verschiedenen Materialien gefüllt und durch zwei Ventile verschlossen werden konnte. Das Trockenrohr hatte ein Volumen von etwa 40 ml. Um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Apparatur zu vermeiden, wurde diese am Ausgang mit einer ölgefüllten Olive versehen.

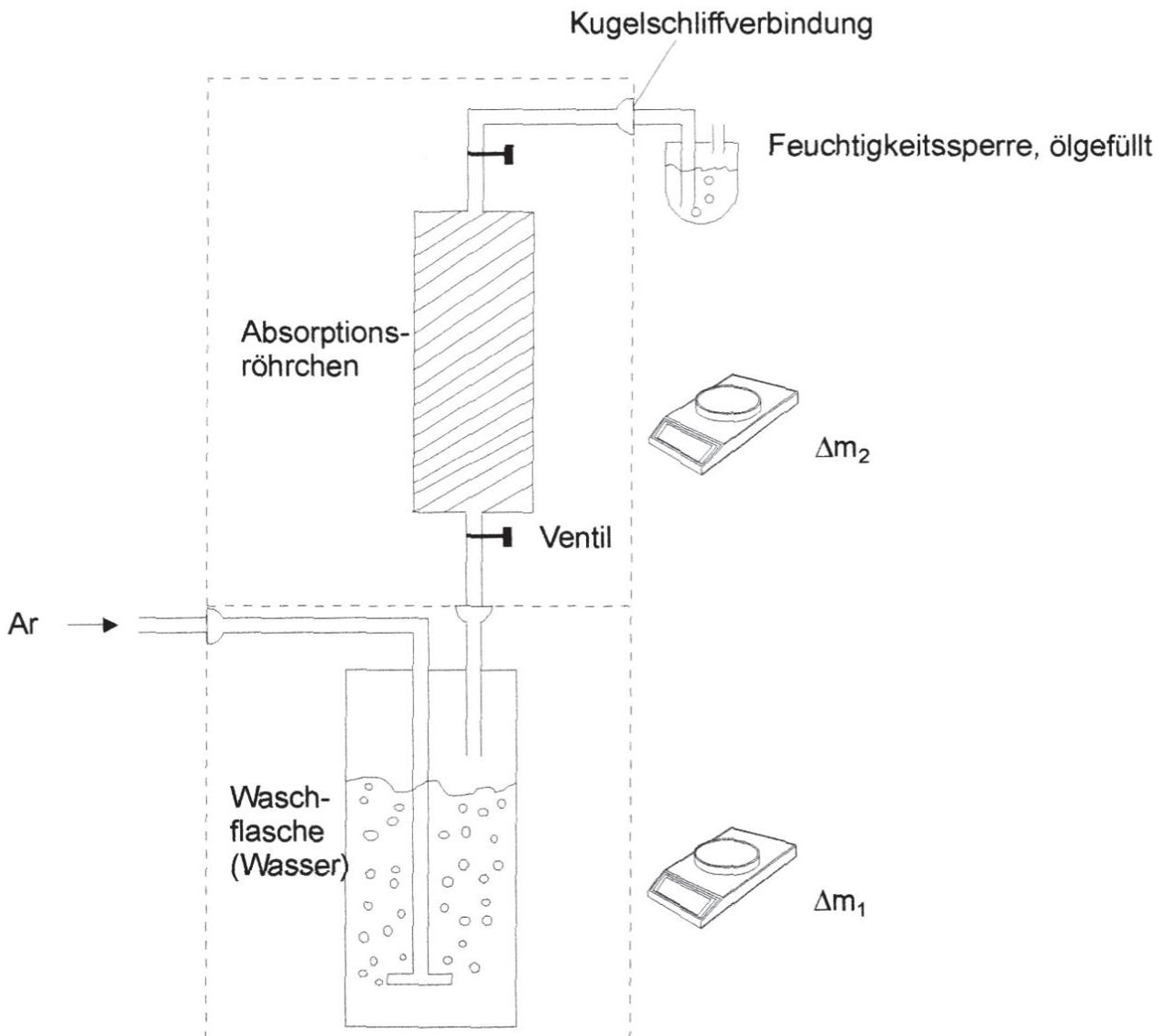


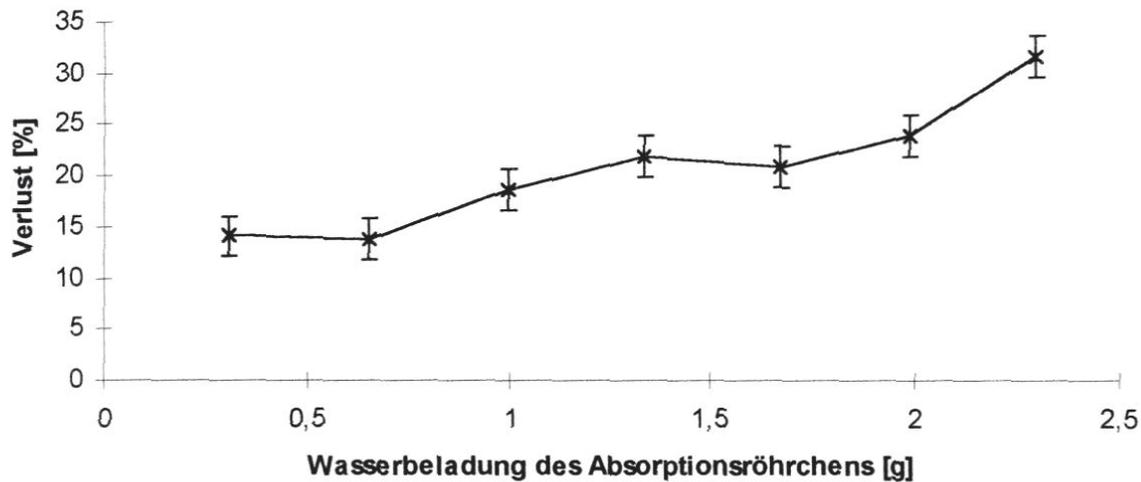
Abb. 3.4.2.1: Apparatur zur Bestimmung der Absorptionseffizienz für verschiedene Absorptionsmaterialien

Zu Beginn des Experiments wurden Waschflasche und Absorptionsröhrchen getrennt und mit einer Präzisionswaage (Fehler: $\pm 0,0002$ g) gewogen. Im Anschluß daran wurde für eine definierte Zeit Gas durch die Apparatur geleitet und danach Waschflasche und Röhrchen erneut gewogen. Aus der Differenz des Massenverlusts in der Waschflasche und der Massenzu-

nahme im Absorptionsröhrchen wurde berechnet, wieviel Wasser aus dem Gasstrom nicht im Röhrchen absorbiert wurde.

In Abb. 3.4.2.2 a wird die Abhängigkeit des Verlustes von der Wasserbeladung des Absorptionsröhrchens wiedergegeben.

a)



b)

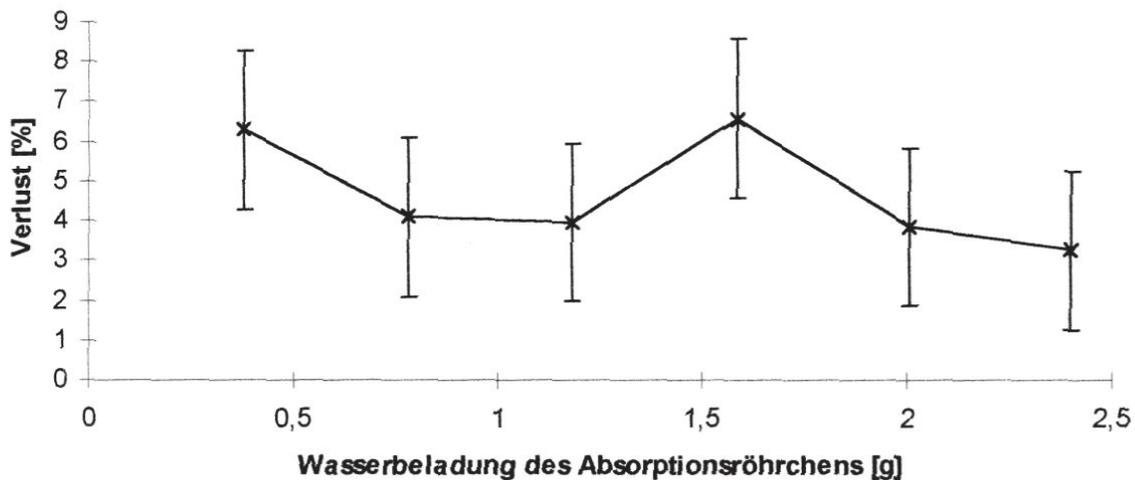


Abb. 3.4.2.2: Verluste bei der Bestimmung der Wasserkonzentration in einem Gasstrom. Absorptionsmaterial Silicagel (a), Absorptionsmaterial Molekularsieb (b)

Der Beitrag der Adsorption von Wasser an den Gefäßwänden zur Absorptionseffizienz ist gering und wurde daher nicht näher untersucht. Bei Verwendung von Silicagel beträgt der Verlust bei einer Wasserbeladung von 0,3 g 15 % und bei einer Wasserbeladung von 2,3 g 35 %. Im Gegensatz dazu werden, wie in Abb. 3.4.2.2 b dargestellt, bei Verwendung eines Molekularsiebs (0,3 nm) Verluste zwischen 3 % und 7 % gefunden. Zur Bestimmung der Wasserkonzentration in Gasen und Aerosolen wurde das Trockenrohr daher im folgenden mit

Molekularsieb gefüllt. Damit wurde ermittelt, daß die Wasserkonzentration eines Argongasstroms, der durch Wasser geleitet wurde, 20 ± 3 mg/l beträgt.

3.4.2.2 Aufbau zur Herstellung von Aerosolen mit definierter Wasserkonzentration

Die Wasserbeladung des Gasstroms kann in Form von Wassertropfchen als Aerosol oder in Form von Wasserdampf erfolgen. In der Literatur [185-187] ist umstritten, ob neben der Wassermenge auch der Aggregatzustand des eingeführten Wassers einen Einfluß auf das Plasma hat. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Wasserbeladung durch Wasserdampf, so daß Effekte infolge der Verdampfung der Tröpfchen bei der Interpretation der Ergebnisse nicht berücksichtigt werden müssen. Das Aerosol wurde zunächst vollständig desolvatisiert und die Wasserkonzentration nachträglich durch Zumischen eines benetzten Gasstroms eingestellt. In Abb. 3.4.2.3 wird im oberen Teil die Apparatur zur Desolvatisierung des Aerosolstroms und im unteren Teil die Apparatur zur Benetzung des Gasstroms wiedergegeben.

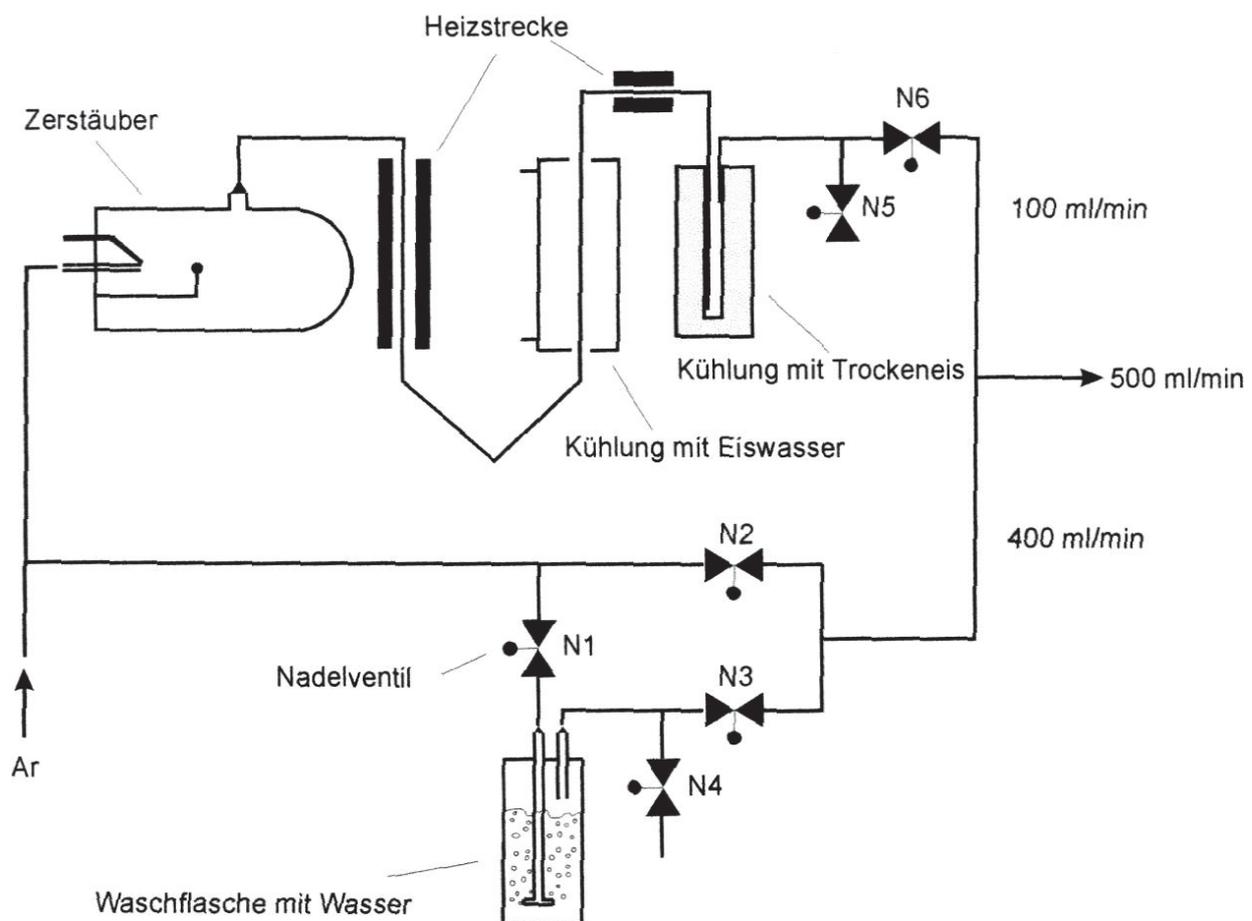


Abb. 3.4.2.3: Apparatur zur Herstellung von Aerosolen mit definierter Wasserkonzentration

Desolvatisierung

Zur Erzeugung des Aerosols wurde ein GMK-Zerstäuber mit einem Gasfluß von 500 ml/min verwendet. In der Desolvatisierungsapparatur durchläuft der Aerosolgasstrom zunächst eine Heizstrecke, dann einen mit Eiswasser auf 0 °C gekühlten Bereich, anschließend eine weitere Heizstrecke und schließlich einen mit Trockeneis gekühlten Bereich. In der ersten Konstruktion wurden Glasrohre mit einem Innendurchmesser von 4 mm verwendet, um die Aufenthaltsdauer des Aerosols in der Desolvatisierung möglichst niedrig zu halten. Bei dieser Apparatur wurde der Gasfluß in der Trockeneiskühlung sehr schnell durch sich bildendes Eis behindert. Darüber hinaus setzten sich in der ersten Kühlstrecke Wassertropfen ab, die den freien Gasfluß behinderten. In einem zweiten Aufbau wurden daher Glasrohre mit einem Innendurchmesser von 8 mm verwendet und auf alle nicht unbedingt erforderlichen Schliffübergänge verzichtet. Bei dieser Apparatur wurde über einen Zeitraum von 1,5 h keine Kondensation von Tröpfchen bzw. Eisbildung, die zu einer Behinderung des Aerosolgasstroms führen, festgestellt. Zur Bestimmung der Restwasserkonzentration im Aerosol wurde Wasser zerstäubt und das Aerosol desolvatisiert. Mit dem in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Aufbau wurde nach der Desolvatisierung eine Restwasserkonzentration von $1 \pm 0,3 \mu\text{g/ml}$ gemessen. Der Aerosolstrom von 500 ml/min wurde nach der Desolvatisierung geteilt, so daß 100 ml/min dem Plasma zugeführt wurden. Auf diese Weise konnte eine Untergrenze für den Wassereintrag in das Plasma von 0,1 mg/min erreicht.

Apparatur zur Benetzung eines Gasstroms

Zur Erzeugung des benetzten Gasstroms wurde ein Argongasstrom von 800 ml/min durch eine wassergefüllte Waschflasche geleitet und so eine Wasserkonzentration im Gasstrom von 20 mg/l erreicht (vgl. Kap. 3.4.2). Der benetzte Gasstrom wurde geteilt und mit einem Trockengasstrom vermischt, so daß die Wasserkonzentration im resultierenden Gasstrom durch die Wahl des Verhältnisses von benetztem Gasstrom zu trockenem Gasstrom eingestellt werden konnte.

Dieser Gasstrom mit definierter Wasserkonzentration (400 ml/min) wurde mit dem Aerosolstrom (100 ml/min) vereinigt und der Gesamtgasstrom von 500 ml/min durch das innere Rohr der MPT ins MIP geleitet. Mit dieser Anordnung läßt sich die Wassermenge, die mit dem Aerosolstrom in das Plasma eingeführt wird, zwischen 0,1 mg/min und 9 mg/min variieren.

3.4.3 Tomographien hinsichtlich der Intensitäten von Analytlinien

Die Intensitäten von Analytlinien sind bei der optischen Emissionsspektrometrie eine entscheidende Größe. In diesem Abschnitt wird der Einfluß beschrieben, den Leistung, Gasflüsse und Wasserbeladung des Aerosols auf die Verteilung der Intensitäten von Analytlinien im Plasma haben.

3.4.3.1 Experimenteller Aufbau

Für die folgenden Messungen wurde das in Kap. 3.4.1 beschriebene CCD-Spektrometer verwendet und der Eintrittsspalt des Monochromators wurde auf 20 µm eingestellt. Für die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Intensitäten von Analytlinien von der Wasserbeladung des Aerosols wurde der in Kap. 3.4.2 beschriebene Aufbau zur Herstellung von Aerosolen mit definierter Wasserkonzentration verwendet.

3.4.3.2 Vorgehensweise und Auswertung

Die Belichtungszeiten wurden für jede Aufnahme so optimiert, daß bei mittlerer Auflösung der dynamische Bereich der CCD-Kamera möglichst vollständig genutzt wurde. Abhängig vom beobachteten Analyten, seiner Emissionslinie und den Plasmabedingungen war dies bei Meßzeiten zwischen 2 s und 30 s der Fall. Für jede verwendete Belichtungszeit wurde im entsprechenden Wellenlängenbereich ein Bild ohne Plasma als „Dunkelbild“ aufgenommen, das dem Eigenrauschen des CCDs Rechnung trägt. Die in der Untersuchung verwendeten Analytlinien und ihre Anregungsenergien sind in Tabelle 3.4.3.1 aufgeführt.

Tab. 3.4.3.1: Emissionslinien und Anregungsenergien [188]

Emissionslinie	Anregungsenergie [eV]
Cd I 361,05 nm	7,3
Cr I 359,35 nm	3,4
Li I 670,78 nm	1,8
Pb I 368,35 nm	4,3
Zn I 481,05 nm	6,6

Für die ausgewählten Linien lagen die Anregungsenergien zwischen 1,9 eV und 7,3 eV. Mit der Cd I 361,05 nm Linie, der Cr I 359,35 nm Linie und der Pb I 368,35 nm Linie wurden außerdem drei Linien ausgewählt, die in einem engen Wellenlängenbereich liegen, in dem die spektrale Empfindlichkeit der CCD-Kamera weitgehend konstant ist. Als Probe wurden wäßrige Lösungen der Elemente mit einer Konzentration von 1 mg/ml verwendet, lediglich für Li wurde eine Konzentration von 20 µg/ml gewählt. Das MIP wurde mit einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min, einem inneren Gasfluß von 500 ml/min und einer Leistung von 100 W betrieben.

In einem ersten Schritt wurden von den erhaltenen CCD-Bildern die zugehörigen „Dunkelbilder“ subtrahiert. Dann wurde die Position der Emissionslinie in der Datenmatrix ermittelt und die Intensitäten für die Emissionslinien ausgelesen. Ausreißer, die durch überempfindliche oder schadhafte Pixel entstehen, sowie das Kamerarauschen, konnten durch Verfahren, die aus der digitalen Bildverarbeitung bekannt sind [189], eliminiert werden. Einzelne Ausreißer lassen sich sehr wirkungsvoll mit Hilfe eines 3-Punkt-Medianfilters entfernen. Der Algorithmus dieses Filters wird in Gleichung 3.4.3.1 wiedergegeben, und seine Wirkung durch die Ergebnisse in Abb. 3.4.3.1 aufgezeigt. Hierbei wird deutlich, daß aus dem Linienprofil mit Hilfe des Median-Filters Ausreißer eliminiert werden konnten.

$$I(x) = \text{median}(I(x-1), I(x), I(x+1)) \quad (\text{Gl. 3.4.3.1})$$

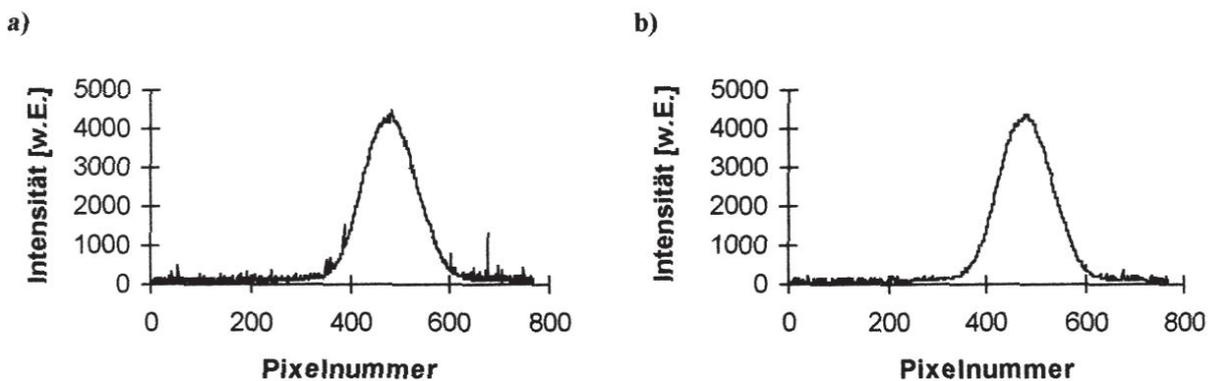


Abb. 3.4.3.1: Emissionsprofil vor (a) und nach (b) Anwendung des Median-Filters

Nach Anwendung des Median-Filters kann das Kamerarauschen durch Verwendung eines 5-Punkt-Gauß-Filters entfernt werden. Der Algorithmus des Gauß-Filters wird durch Gleichung 3.4.3.2 wiedergegeben, und seine Wirkungsweise ist in Abb. 3.4.3.2 dargestellt. Dieser Filter ermöglicht es, insbesondere in den Flanken des Profils eine deutliche Glättung zu erreichen.

$$I(x) = 0,85 * \left[\begin{array}{l} 0,174 \cdot I(x-2) + 0,242 \cdot I(x-1) + 0,398 \cdot I(x) \\ + 0,242 \cdot I(x+1) + 0,174 \cdot I(x+2) \end{array} \right] \quad (\text{Gl. 3.4.3.2})$$

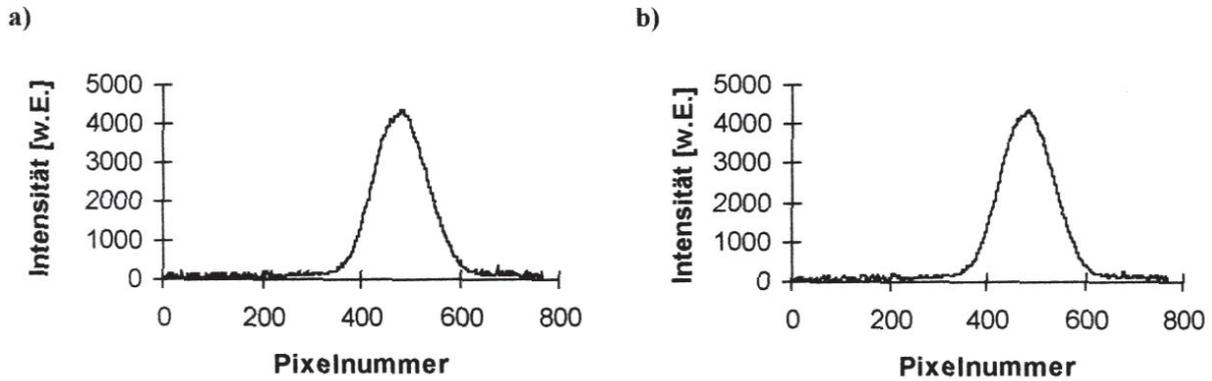


Abb. 3.4.3.2: Emissionsprofil vor (a) und nach (b) der Anwendung des Gauß-Filters

Die Bestimmung des Mittelpunkts der Emissionsprofile ist von besonderer Bedeutung. Dabei werden, wie in Abb. 3.4.3.3 wiedergegeben, ausgehend von den Rändern des Bildes die Koordinaten der Punkte ermittelt, an denen die Intensität des Profils einen bestimmten Wert überschreitet. Die Mitte des Profils liegt in der Mitte zwischen diesen beiden Punkten [184]. Diese Vorgehensweise hat gegenüber der Suche nach dem Profilmaximum den Vorteil, daß man auch im Falle eines Hohlprofils richtige Ergebnisse erhält.

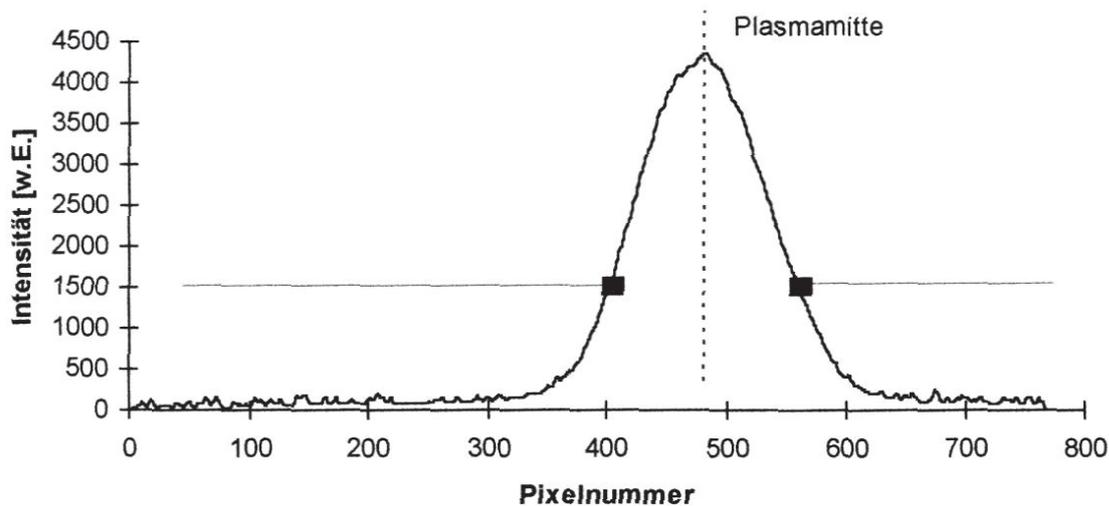


Abb. 3.4.3.3: Bestimmung der Mitte eines Emissionsprofils

Die Profile wurden an der Mitte des Plasmas gespiegelt, die Werte gemittelt und die Abel-Inversion durchgeführt (vgl. Kap. 2.3). Aus mehreren Emissionsprofilen, die in unterschiedli-

cher Höhe des Plasmas aufgenommen wurden, wurde dann eine Tomographie hinsichtlich der entsprechenden Linienintensität im Plasma berechnet.

In Abb. 3.4.3.4 sind Ergebnisse von Tomographien mit und ohne Abel-Inversion der Emissionsprofile wiedergegeben.

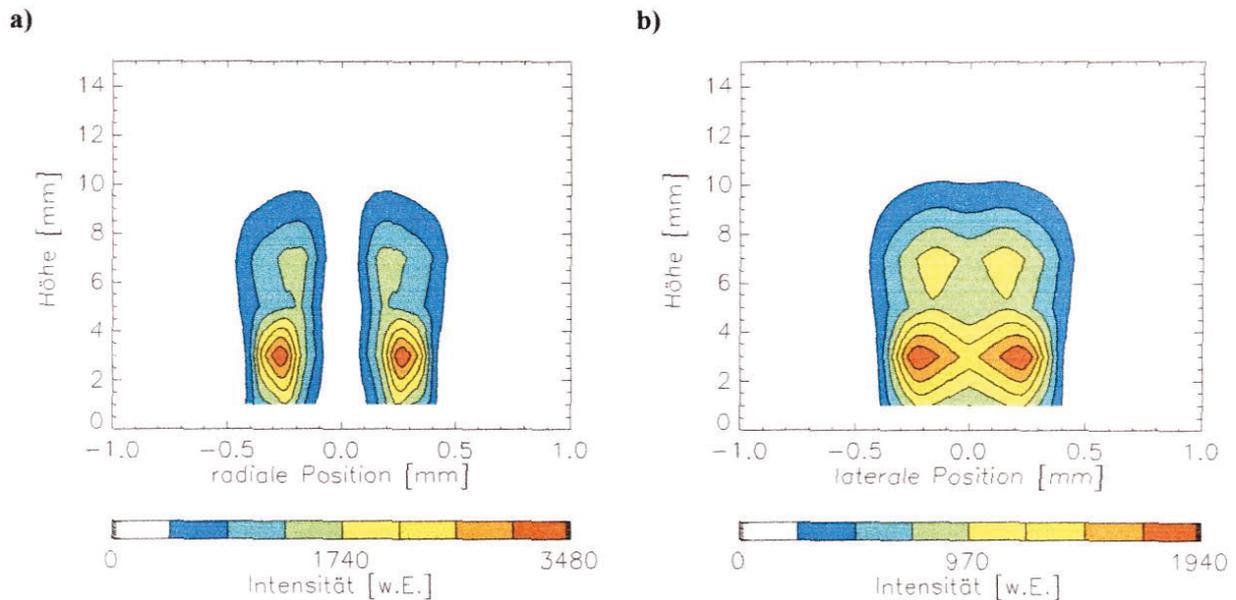


Abb. 3.4.3.4: Tomographie für die Zn I 481,05 nm Linie mit (a) und ohne (b) Abel-Inversion der Emissionsprofile. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Wassereintrag: 0,1 mg/min, Probe: 1 mg/ml Zn

Es ist erkennbar, daß erst nach einer Abel-Inversion der Emissionsprofile die toroidale Struktur des Plasmas wiedergegeben wird.

3.4.3.3 Ergebnisse

Der Sinn einer Unterteilung des Plasmas in Plasmakegel und Plasmaschweif wird an der in Abb. 3.4.3.5 dargestellten Tomographie für die Cr I 359,35 nm Linie deutlich. Im Plasmakegel weist die Tomographie auf eine toroidale Struktur des Plasmas hin, die oberhalb von 7 mm im Plasmaschweif nicht mehr beobachtet wird. Es sind zwei lokale Emissionsmaxima erkennbar. Zum einen tritt in einer Höhe von etwa 3 mm eine ringförmige Zone hoher Intensität im Plasmakegel auf, und zum anderen wird in einer Höhe von 9 mm ein homogenes Maximum im Plasmaschweif gefunden. Das absolute Emissionsmaximum wird für alle untersuchten Analytlinien in Abhängigkeit von den gewählten Plasmabetriebsparametern in einem dieser beiden Bereiche gefunden.

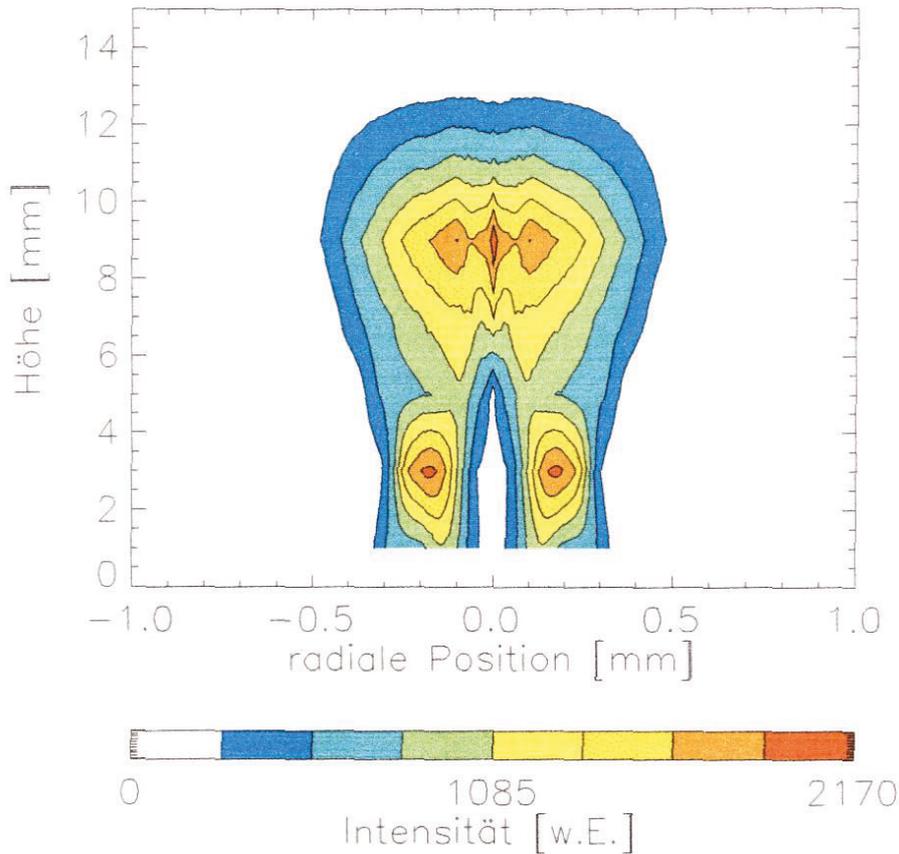


Abb. 3.4.3.5: Tomographie für die Cr I 359,35 nm Linie. Leistung: 100 W, innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Wassereintrag: 2 mg/min, Probe: 1 mg/ml Cr

Von Jin et al. [1] wurde bereits über das Auftreten zweier Maxima in den Emissionsprofilen für Analytlinien im Plasmakegel des MIPs in einer MPT berichtet. In einem CMP, das mit nur einem Gasstrom betrieben wird, wurden Tomographien für die Fe I 371,99 nm Linie erhalten, die nur ein homogenes Emissionsmaximum in einer Höhe von 15 mm aufweisen [26].

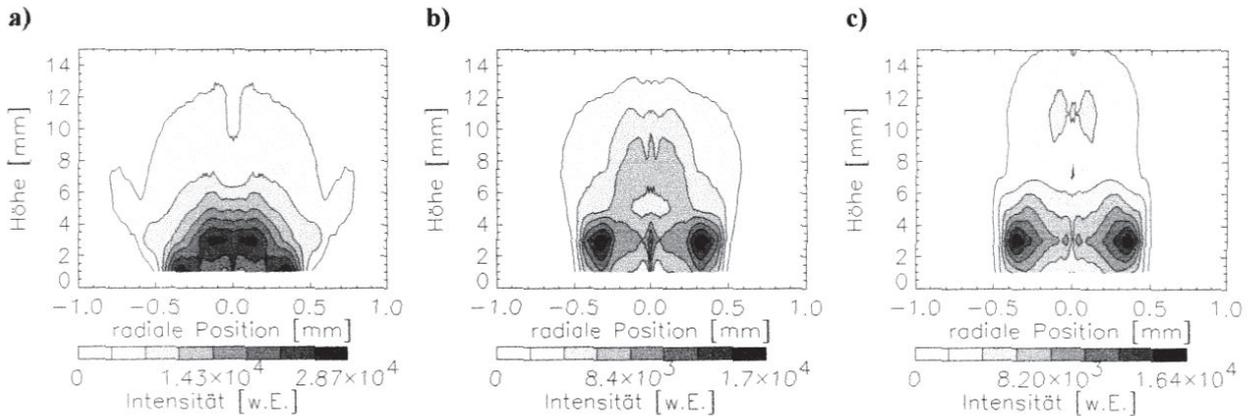
Furuta et al. [190] haben beim ICP für die Emissionslinien Ba I 533,6 nm, Ca I 422,7 nm, Mn I 279,5 nm, Mg I 285,2 nm und Zn I 213,9 nm Emissionsprofile gefunden, die denen des MIP in einer MPT sehr ähnlich sind. Die Emissionsprofile weisen bis zu einer Höhe von 10 mm über der Spule auf eine toroidale Struktur hin, und in Beobachtungshöhen oberhalb von 16 mm haben die Emissionsprofile nur noch ein Maximum in der Mitte.

Im folgenden wird gezeigt, wie die Verteilung der Intensität von Analytlinien im Plasma von den Plasmabetriebsparametern beeinflusst wird. Als Emissionszone wird dabei der gesamte Bereich bezeichnet, in dem die Linienemission beobachtet werden kann.

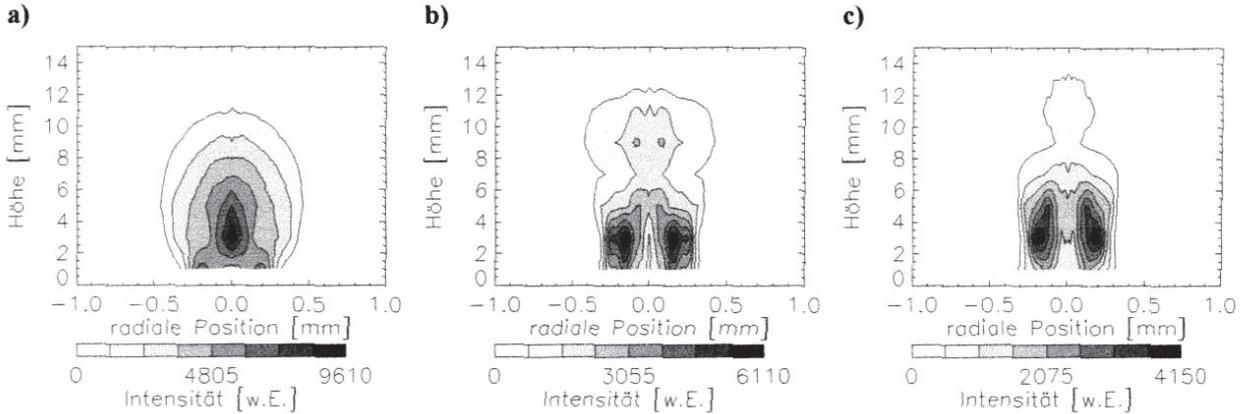
3.4.3.3.1 Einfluß des inneren Gasflusses

Der Einfluß des inneren Gasflusses auf die räumliche Verteilung der Emission von Analytlinien wurde mit Hilfe der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Apparatur untersucht. Damit war es möglich, den inneren Gasfluß zu variieren, ohne den Zerstäubergasfluß und damit die Zerstäubungseffizienz zu verändern. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.4.3.6 wiedergegeben.

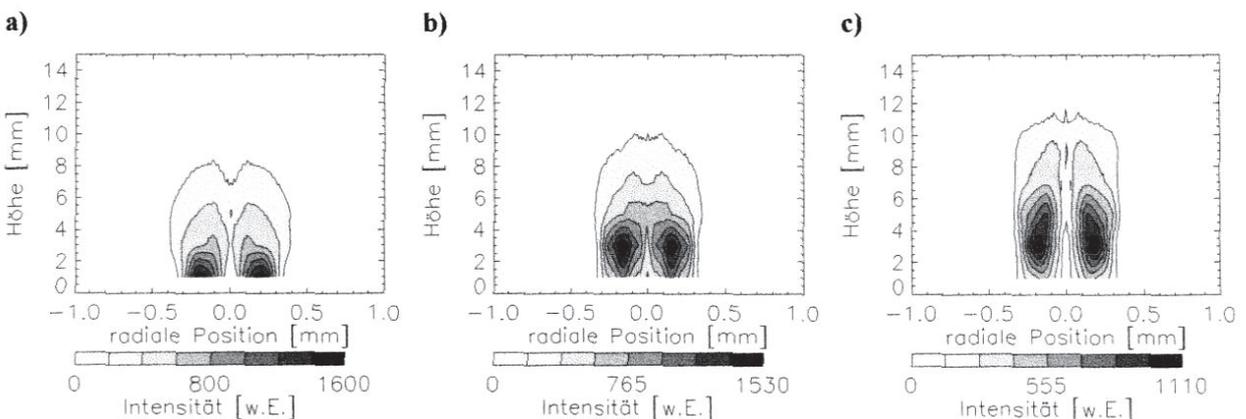
Li I 670,78 nm



Cr I 359,35 nm



Pb I 368,35 nm



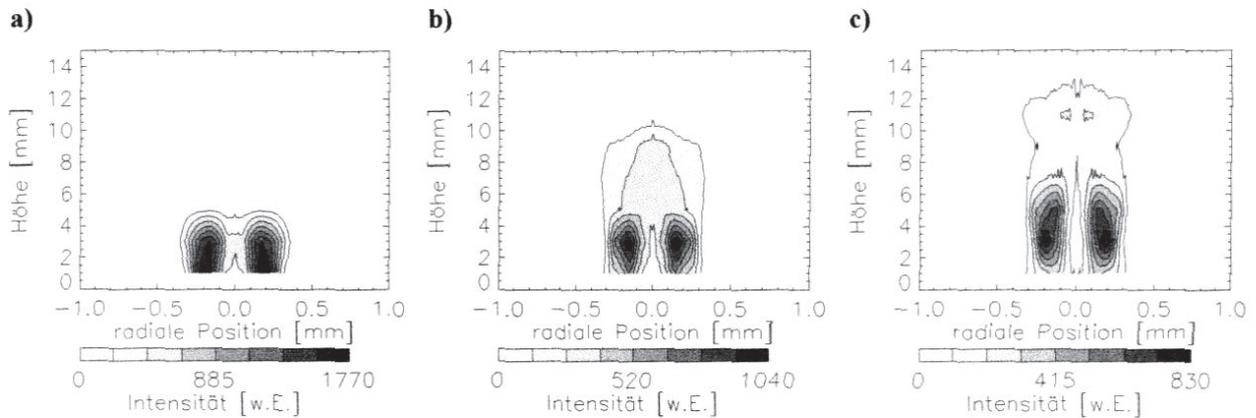
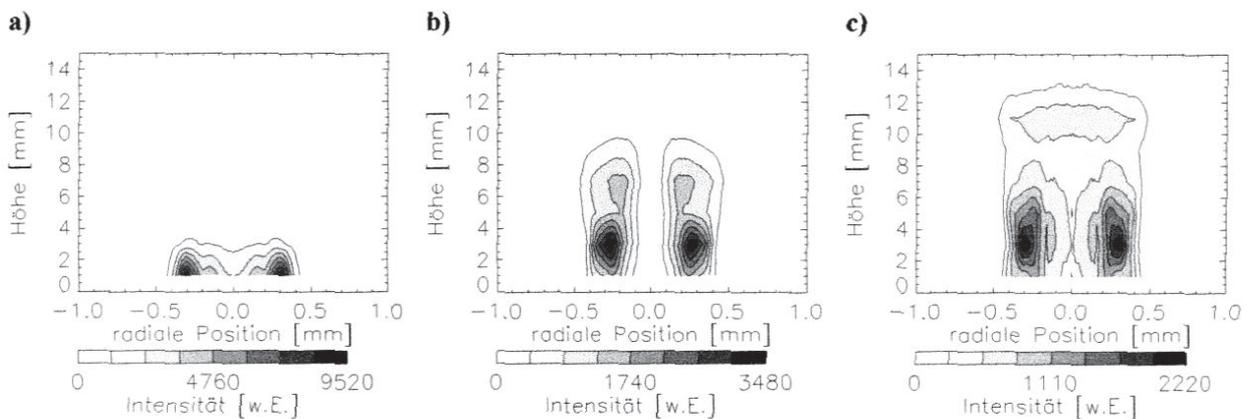
Cd I 361,05 nm**Zn I 481,05 nm**

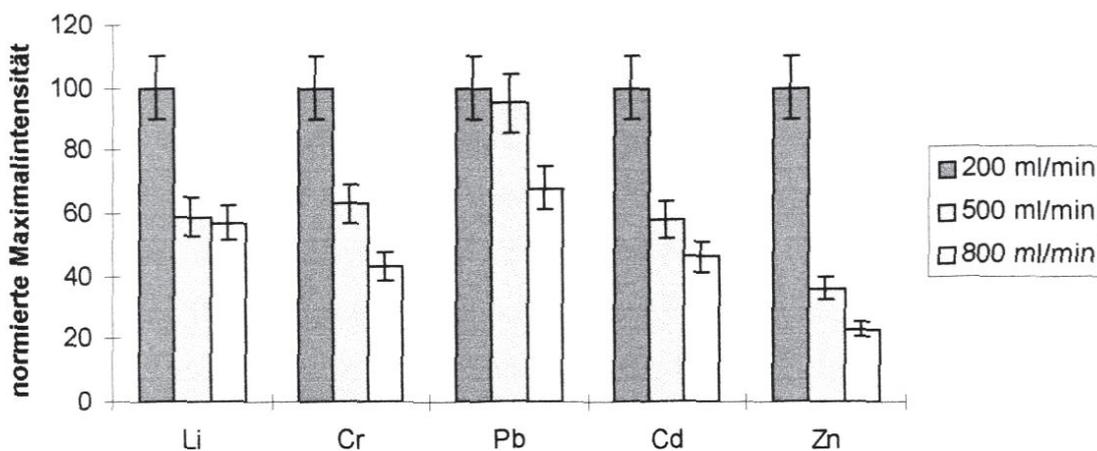
Abb. 3.4.3.6: Tomographien bei verschiedenen inneren Gasflüssen. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Wassereintrag: 0,1 mg/min, Probenkonzentration: 10 µg/ml (Li) bzw. 1 mg/l (Cr, Cd, Pb, Zn), innerer Gasfluß: 200 ml/min (a), 500 ml/min (b), 800 ml/min (c)

Die Erhöhung des inneren Gasflusses führt zu einer deutlicheren Ausprägung der toroidalen Struktur in den Emissionsprofilen im Bereich des Plasmakegels. Dies ist dadurch erklärbar, daß durch eine Erhöhung des inneren Gasflusses das Plasma in der Mitte gekühlt wird, so daß in diesem Bereich weniger Energie zur Anregung zur Verfügung steht. Bei allen Tomographien liegt das Emissionsmaximum im Bereich des Plasmakegels. Es wird durch die Erhöhung des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min aus einer Höhe von 1 mm in eine Höhe von 3 mm verschoben. Ein lokales Emissionsmaximum im Plasmaschweif tritt lediglich bei den Tomographien für die Li I 670,78 nm und die Cr I 359,35 nm Linie bei einem Gasfluß von 200 ml/min auf. Die Zone, in der die Emission der Pb I 368,35 nm, der Cd I 361,05 nm und der Zn I 481,05 nm Linie beobachtet werden kann, wird bei einer Zunahme des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min um 4-8 mm verlängert. Für die

Li I 670,78 nm und die Cr I 359,35 nm Linie wurde hingegen keine signifikante Veränderung der Emissionszone festgestellt.

In Abb. 3.4.3.7 a sind die Werte der Emissionsmaxima relativ zum Wert des Emissionsmaximums bei einem inneren Gasfluß von 200 ml/min für die verschiedenen inneren Gasflüsse wiedergegeben.

a)



b)

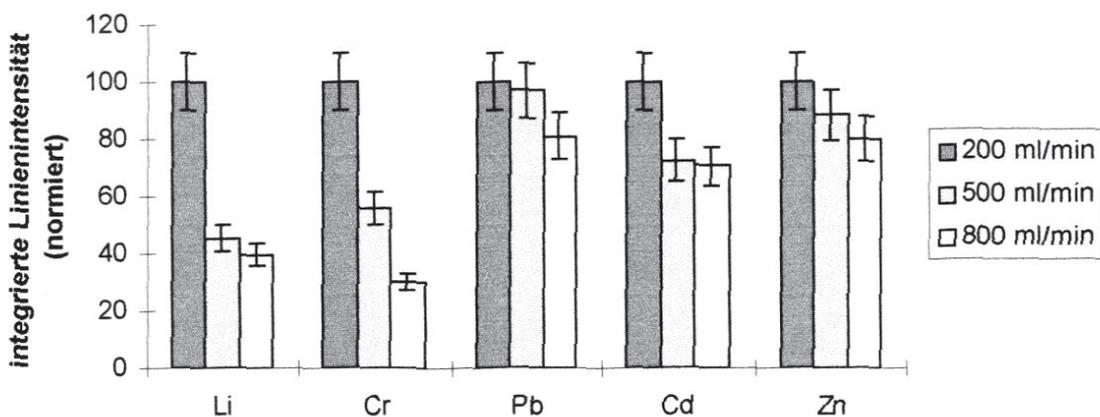


Abb. 3.4.3.7. Einfluß des inneren Gasflusses auf die Maxima für die Linienintensitäten (a) und die über die Tomographie in axialer und radialer Richtung aufsummierten Gesamtintensitäten (b). Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Wassereintrag: 0,1 mg/min

In allen Fällen nimmt die maximale Intensität mit dem inneren Gasfluß ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei einer Erhöhung des inneren Gasflusses die Aufenthaltsdauer des Analyten im Plasma und die Dichte der Atome in der Anregungszone abnimmt. Auch die über die gesamte Tomographie integrierte Linienintensität nimmt für alle beobachteten Linien mit dem inneren Gasfluß ab. Bei Linien mit hoher Anregungsenergie, wie der Pb I 368,35 nm, der Cd I 361,05 nm und der Zn I 481,05 nm Linie, nimmt die Gesamtintensität weniger ab als die

maximale Intensität. Für diese Linien wird die Abnahme der maximalen Intensität offenbar durch eine Vergrößerung der Anregungszone begleitet, die auch in den Tomographien deutlich erkennbar ist.

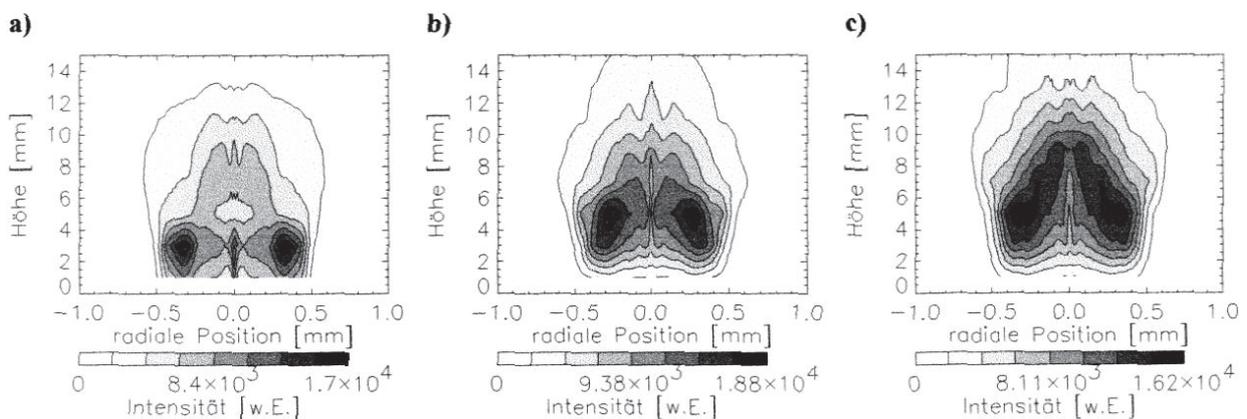
Murillo und Mermet [191] berichteten, daß im Fall des ICP der Einfluß des inneren Gasflusses auf die Linienintensitäten von der Anregungsenergie der jeweiligen Emissionslinien abhängig ist. Während bei Emissionslinien mit einer Anregungsenergie von bis zu 3 eV der innere Gasfluß die Intensität nur wenig beeinflusst, führt eine Zunahme des inneren Gasflusses bei Linien mit einer Anregungsenergie von über 5,5 eV zu einem Absinken der Linienintensität um bis zu 80 %. Für das MIP in einer MPT wird dieser Zusammenhang nicht beobachtet. Aus den Ergebnissen in Abb. 3.4.3.7 a ist zu erkennen, daß die maximale Intensität der Cr I 359,35 nm (3,4 eV) und der Cd I 361,05 nm Linie (7,3 eV) bei einer Erhöhung des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min um etwa 60 % absinkt.

Die über die Tomographie in axialer und in radialer Richtung aufsummierten Gesamtintensitäten nehmen sogar entgegen den Beobachtungen von Murillo und Mermet für die Linien mit niedriger Anregungsenergie (Li I 670,78 nm und Cr I 359,35 nm) um 60 % ab, während für die Linien mit höherer Anregungsenergie ein Rückgang um lediglich 20 % beobachtet wird.

3.4.3.3.2 Einfluß des äußeren Gasflusses

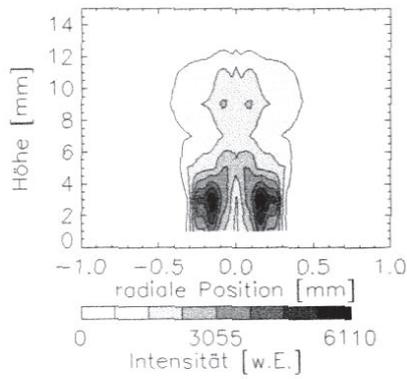
Tomographien für die Intensitäten der Analytlinien bei verschiedenen äußeren Gasflüssen sind in Abb. 3.4.3.8 wiedergegeben.

Li I 670,78 nm

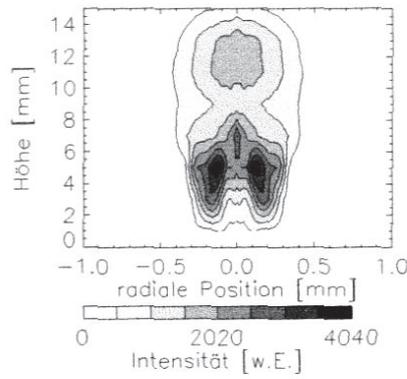


Cr I 359,35 nm

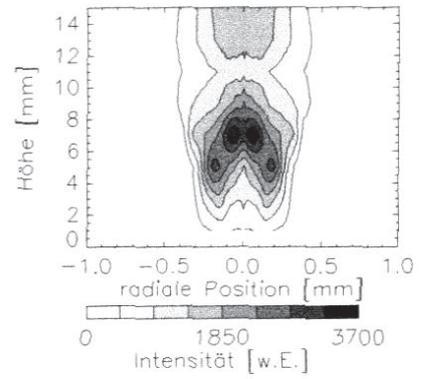
a)



b)

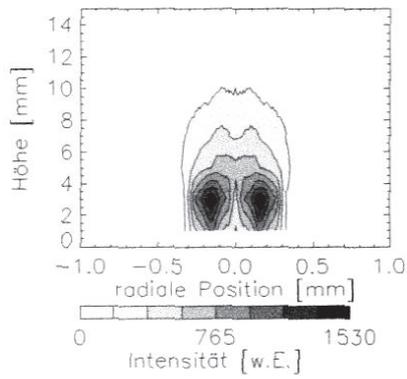


c)

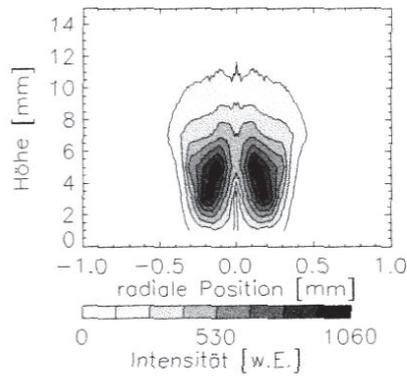


Pb I 368,35 nm

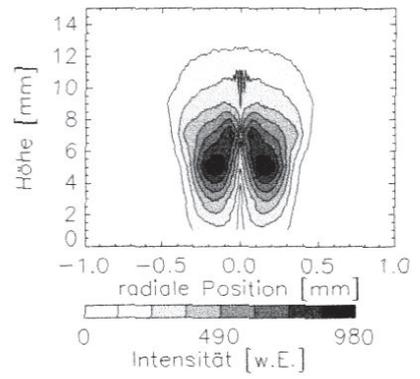
a)



b)

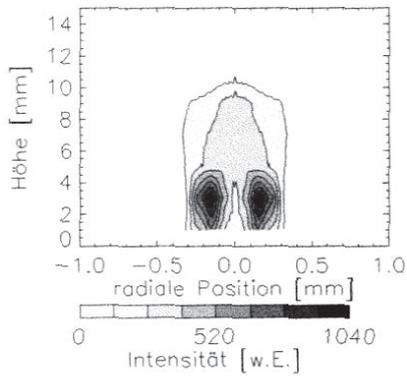


c)

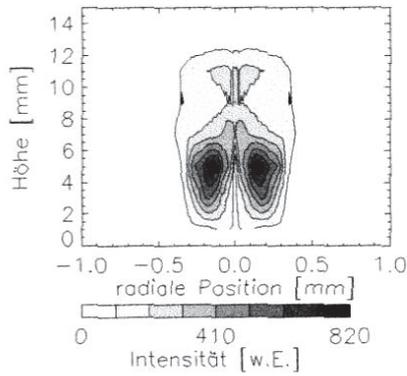


Cd I 361,05 nm

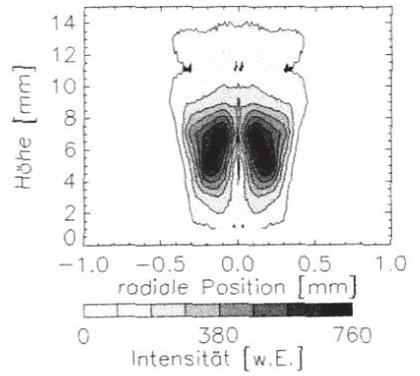
a)



b)



c)



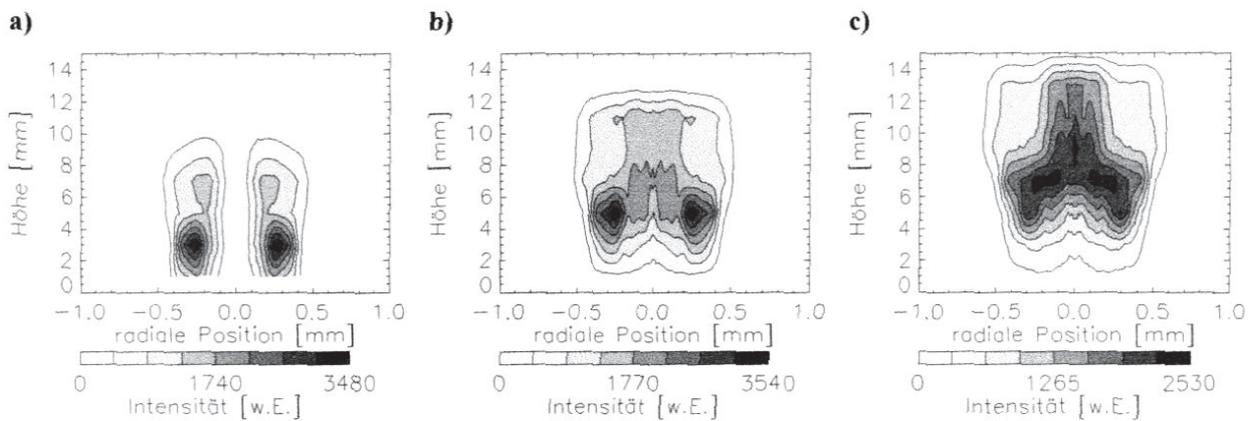
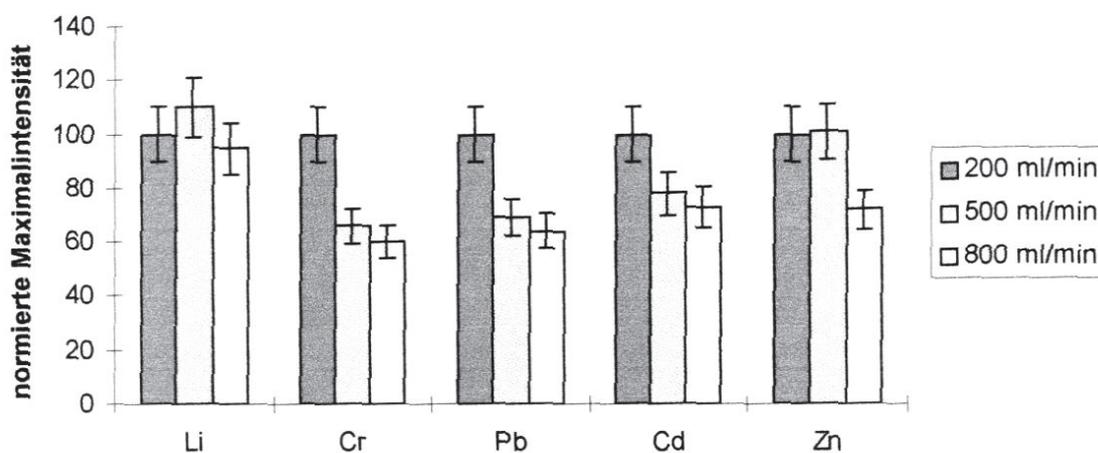
Zn I 481,05 nm

Abb. 3.4.3.8: Tomographien bei verschiedenen äußeren Gasflüssen. Leistung: 100 W, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Wassereintrag: 0,1 mg/min, Probenkonzentration: 10 µg/ml (Li) bzw. 1 mg/l (Cr, Cd, Pb, Zn) äußerer Gasfluß: 200 ml/min (a), 500 ml/min (b), 800 ml/min (c)

Die maximalen Intensitäten werden bei einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min für alle Linien im Plasmakegel in einer Höhe von 3 mm gefunden. Bei einem äußeren Gasfluß von 800 ml/min sind die Zonen maximaler Linienintensität deutlich größer, und sie werden etwa 2-4 mm höher im Plasma gefunden. Bei diesem äußeren Gasfluß ist in den Tomographien ebenso wie auf den Aufnahmen des Plasmas keine klare Trennung zwischen Plasmakegel und Plasmaschweif mehr erkennbar. Die Maxima in den Tomographien sind bei einem äußeren Gasfluß von 800 ml/min erheblich weniger stark ausgeprägt als bei äußeren Gasflüssen von 200 ml/min und 500 ml/min. Darüber hinaus ist die Emissionszone bei einem äußeren Gasfluß von 800 ml/min 4 mm länger als bei einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min. Diese Ergebnisse lassen sich am Beispiel von Zn (Abb. 3.4.3.8) verdeutlichen. Bei einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min ist deutlich eine ringförmige Zone maximaler Intensität in einer Höhe von 2 mm zu erkennen. Bei einem äußeren Gasfluß von 500 ml/min wird diese in einer Höhe von 4 mm gefunden. Im Gegensatz dazu erhält man bei einem äußeren Gasfluß von 800 ml/min kein eindeutig ringförmiges sondern ein diffuses Maximum in einer Höhe von 7 mm. Die Länge der Emissionszone nimmt bei einer Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min von 10 mm auf 14 mm zu.

Die maximale Linienintensität nimmt, wie in Abb. 3.4.3.9 a wiedergegeben, für die untersuchten Analytlinien bei einer Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min um durchschnittlich 30 % ab.

a)



b)

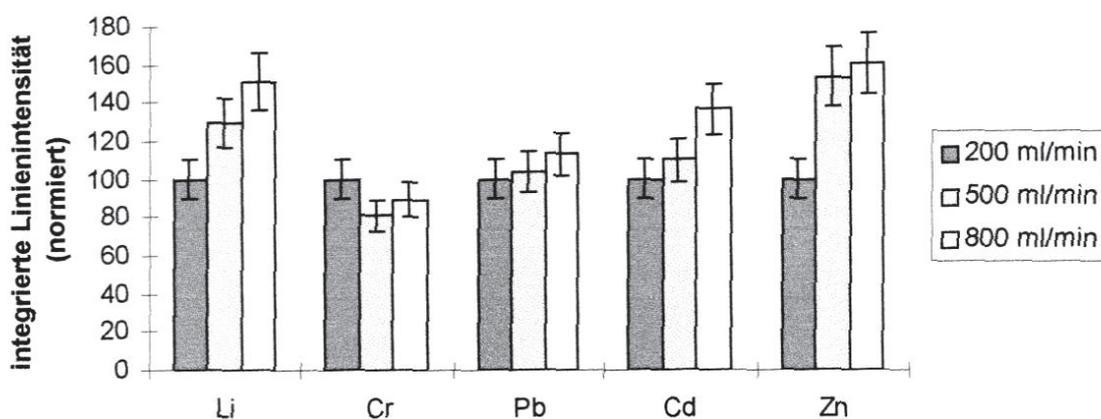


Abb. 3.4.3.9. Einfluß des äußeren Gasflusses auf die Maxima für die Linienintensitäten (a) und die über die Tomographie in axialer und radialer Richtung aufsummierten Gesamtintensitäten (b). Leistung: 100 W, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Wassereintrag: 0,1 mg/min

Anders als die maximalen Intensitäten nehmen, wie in Abb. 3.4.3.9 b dargestellt, die über die Tomographie in axialer und radialer Richtung aufsummierten Gesamtintensitäten für die Li I 670,78 nm, die Cd I 361,05 nm und die Zn I 481,05 nm Linie bei einer Erhöhung des äußeren Gasstroms zu. Für die Cr I 359,35 nm und die Pb I 368,35 nm Linie erwiesen sich die Änderungen als nicht signifikant.

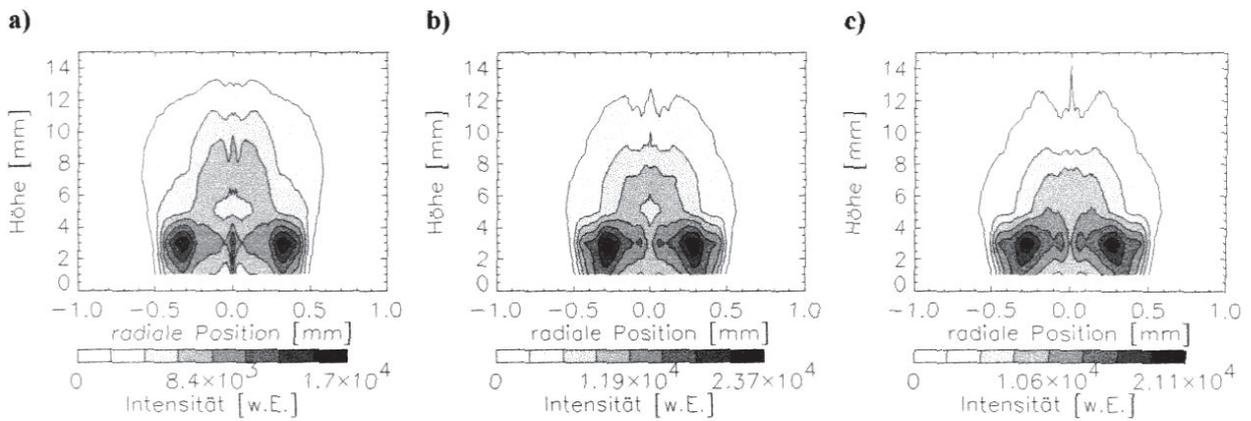
Galante et al. [92] haben bei nicht orts aufgelösten Messungen für die Ca I 422,67 nm Linie bei Erhöhung des äußeren Gasflusses von 400 ml/min auf 950 ml/min ein Absinken der Linienintensität um etwa 35% festgestellt. Dabei wurde die Linienintensität allerdings nur in einem kleinen Bereich in der Mitte des Plasmas gemessen, so daß sich die Verringerung der

maximalen Intensität erheblich stärker auf die Meßergebnisse auswirkt als die Vergrößerung der Emissionszone.

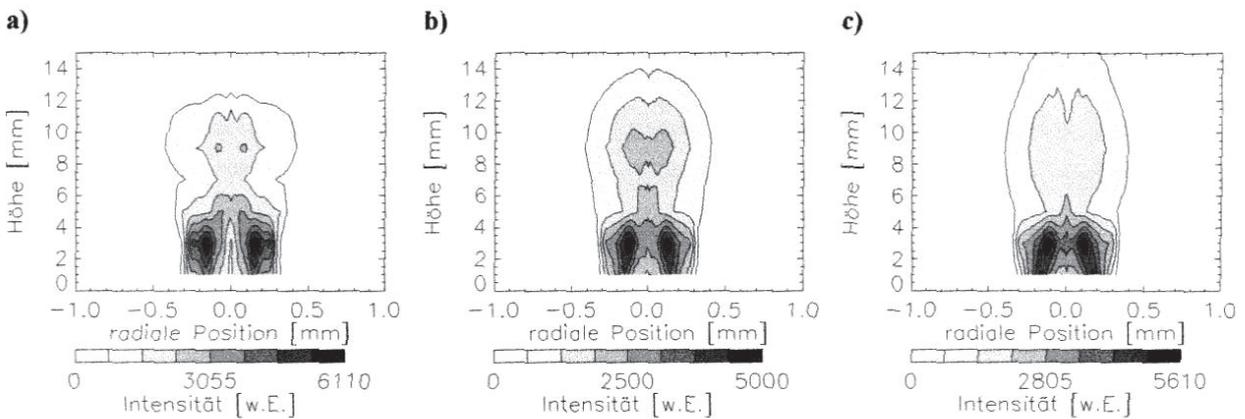
3.4.3.3 Einfluß der Leistung

Tomographien für die Intensitäten der Analytlinien bei Leistungen zwischen 100 W und 160 W sind in Abb. 3.4.3.10 wiedergegeben.

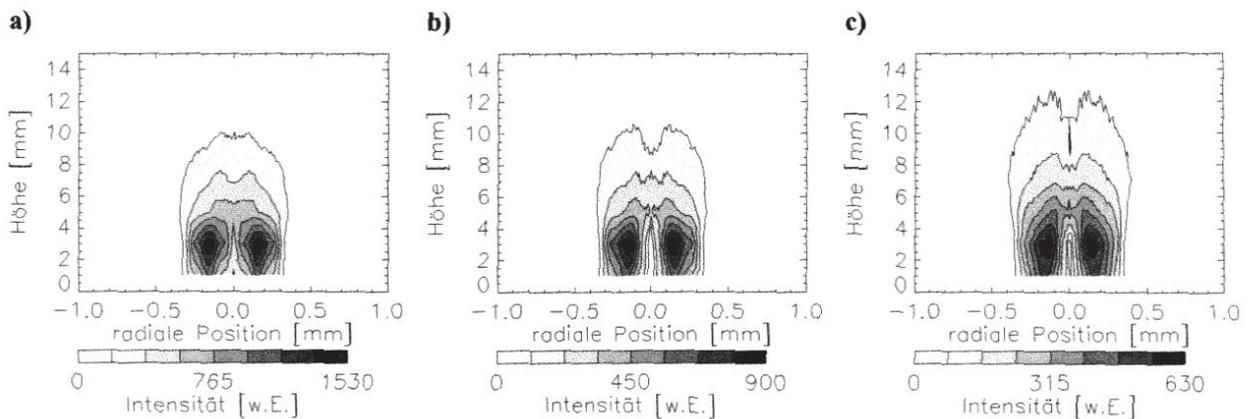
Li I 670,78 nm



Cr I 359,35 nm



Pb I 368,35 nm



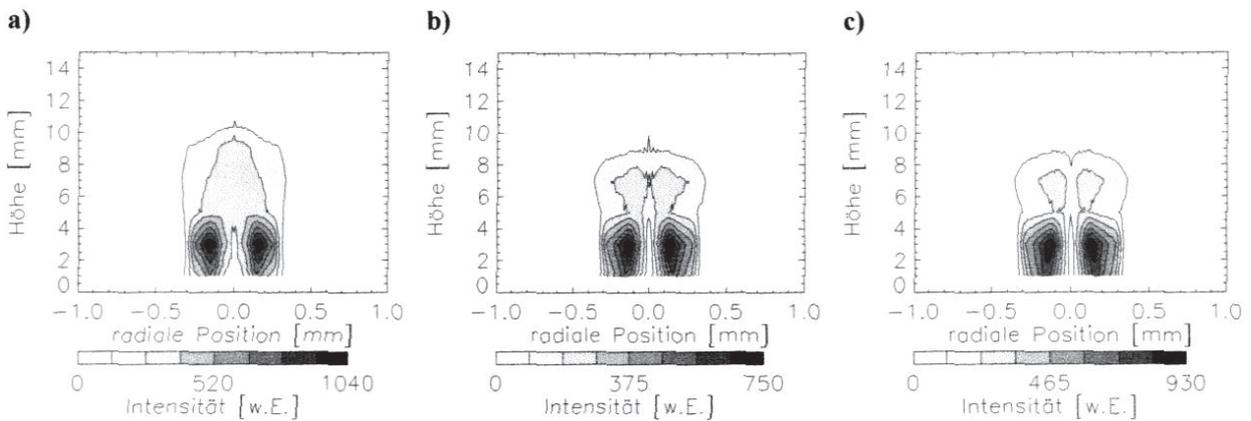
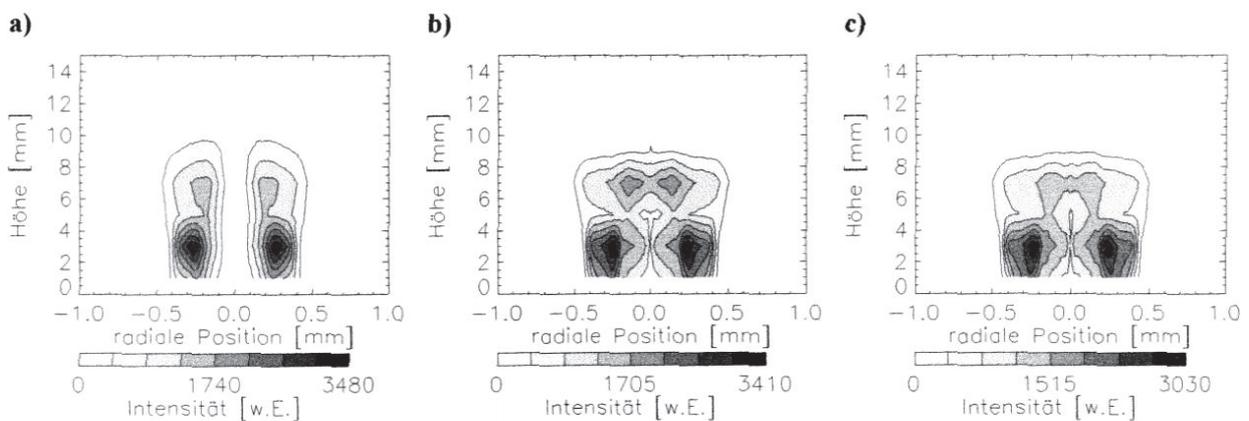
Cd I 361,05 nm**Zn I 481,05 nm**

Abb. 3.4.3.10: Tomographien bei verschiedenen Leistungen. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Wassereintrag: 0,1 mg/min, Probenkonzentration: 10 µg/ml (Li) bzw. 1 mg/l (Cr, Cd, Pb, Zn), Leistung: 100 W (a), 130 W (b), 160 W (c)

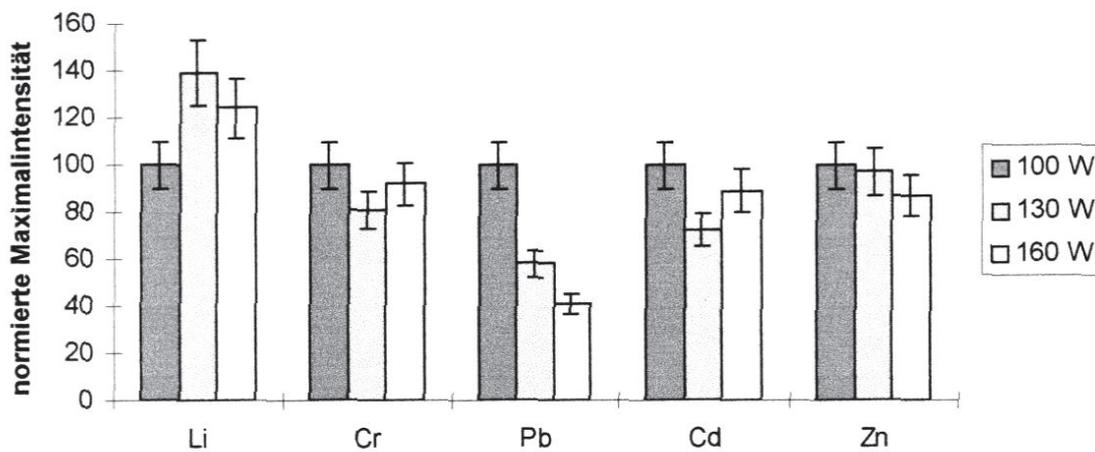
Es stellte sich heraus, daß die Leistung auf die Tomographien für die Intensitäten der Analytlinien nur einen geringen Einfluß hat. In allen Tomographien liegt das Maximum im Bereich des Plasmakegels in einer Höhe von etwa 3 mm über der MPT. Die Emissionszone wird für die Cr I 359,35 nm und die Pb I 368,35 nm Linie um 2-3 mm größer, wenn die Leistung von 100 W auf 160 W erhöht wird. Für die Cd I 361,05 nm und die Zn I 481,05 nm Linie tritt bei gleicher Leistungserhöhung keine signifikante Änderung der Emissionszone auf.

Eine Erhöhung der Leistung um 60 % hat also beim MIP in einer MPT nur geringen Einfluß auf die Position der Intensitätsmaxima. Beim ICP berichteten Blades et al. [14], daß bei einer Erhöhung der Leistung von 1 kW auf 1,75 kW die Position des Emissionsmaximums für die Cd I 228,8 nm und die Zn I 213,8 nm Linie unverändert bleibt. Für die Ca I 422,7 nm, die Li I 670,7 nm, die Na I 588,9 nm und die Fe I 382,4 nm Linie führt diese Leistungserhöhung zu einer geringen Verschiebung des Emissionsmaximums zu niedrigeren Beobachtungshöhen.

Kawaguchi et al. [6] fanden, daß sich bei Erhöhung der Leistung von 1 kW auf 1,6 kW die Höhe des Emissionsmaximums für die Fe I 382,4 nm Linie von 11 mm auf 8 mm ändert.

Wie in Abb. 3.4.3.11 a dargestellt, nimmt die maximale Intensität der Li I 670,78 nm Linie bei einer Erhöhung der Leistung von 100 W auf 130 W um 40 % zu. Bei der weiteren Erhöhung der Leistung von 130 W auf 160 W trat hingegen keine signifikante Veränderung der maximalen Intensitäten mehr auf. Für die Cr I 359,35 nm und die Zn I 481,05 nm Linie konnte bei Leistungen zwischen 100 W und 160 W keine signifikante Veränderung der maximalen Intensitäten festgestellt werden. Für die Pb I 368,35 nm Linie sinkt sie bei einer Erhöhung der Leistung von 100 W auf 160 W um 60 % ab.

a)



b)

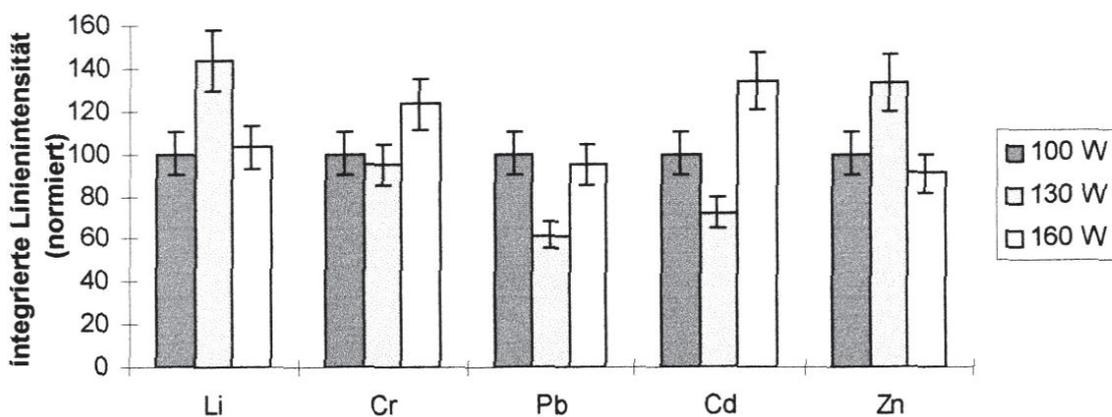


Abb. 3.4.3.11. Einfluß der Leistung auf die Maxima für die Linienintensitäten (a) und die über die Tomographie in axialer und radialer Richtung aufsummierten Gesamtintensitäten (b). Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Wassereintrag: 0,1 mg/min

Wie in Abb. 3.4.3.11 b zu erkennen ist, haben die über die Tomographien in axialer und radialer Richtung aufsummierten Gesamtintensitäten für die Li I 670,78 nm und die Zn I

481,05 nm Linie bei einer Leistung von 130 W ein Maximum. Für die Pb I 368,35 nm und die Cd I 361,05 nm Linie erhält man hingegen bei dieser Leistung ein Minimum.

Galante et al. [92] fanden, daß bei nicht orts aufgelösten Messungen mit nicht desolvatisierten Aerosolen die Intensität der Cr I 359,35 nm Linie um den Faktor fünf zunimmt. Jin et al. [1] berichteten, daß sich beim MIP in einer MPT die Intensität der Ca I 422,67 nm Linie etwa verdoppelt, wenn die Leistung von 175 W auf 425 W erhöht wird. Die Unterschiede zwischen Untersuchungen mit desolvatisierten und nicht desolvatisierten Aerosolen verdeutlichen, daß der Wassereintrag in das Plasma für die analytischen Eigenschaften des MIPs in einer MPT von großer Bedeutung ist.

3.4.3.3.4 Einfluß des Wassereintrags in das Plasma

In den Abb. 3.4.3.12-3.4.3.16 sind Tomographien für die Intensitäten von Analytlinien bei verschiedenen, in das Plasma eingebrachten Mengen an Wasser wiedergegeben.

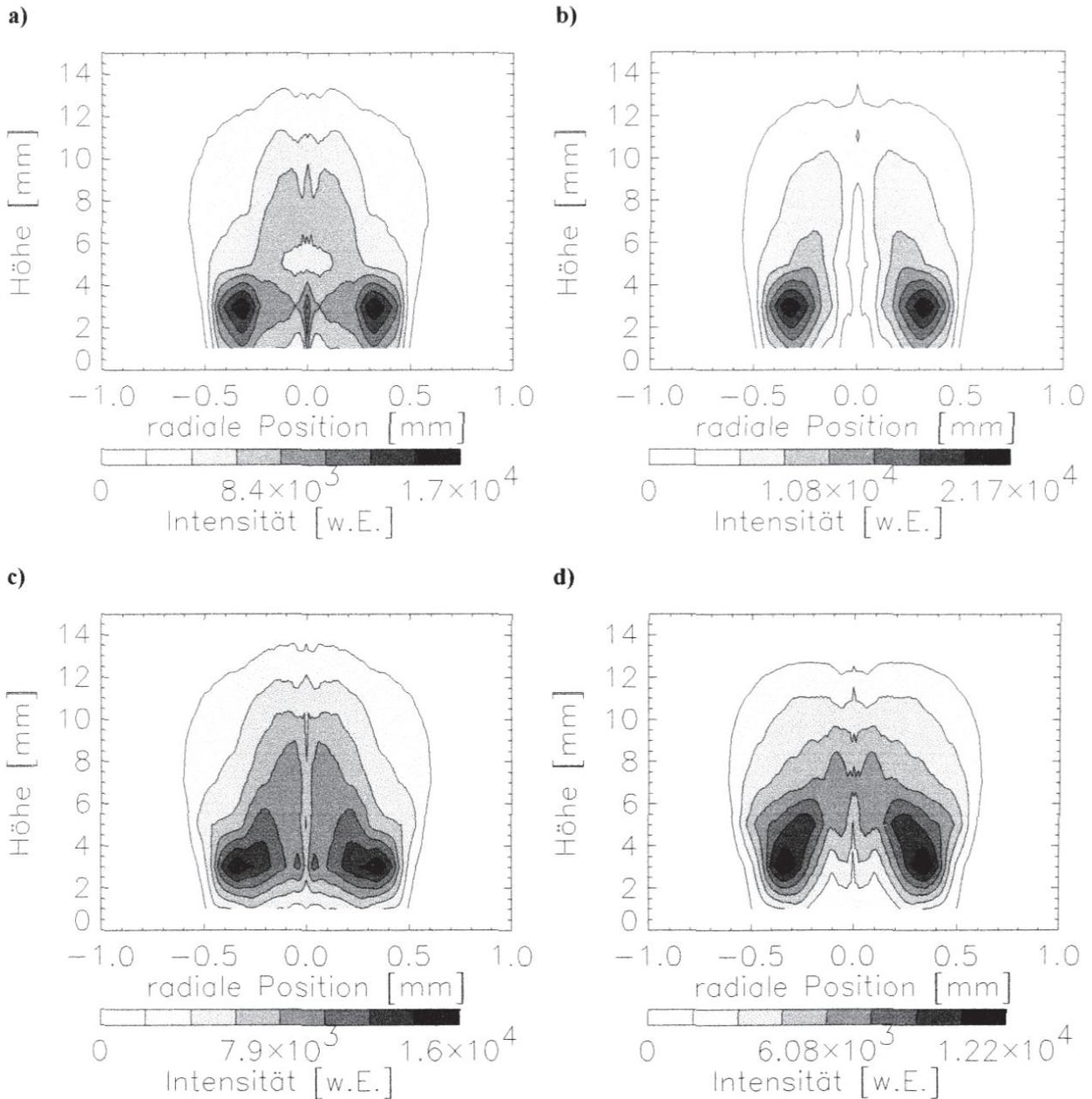


Abb. 3.4.3.12: Tomographien für die Li I 670,78 nm Linie bei verschiedenen, in das Plasma eingebrachten Mengen an Wasser. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Probe: 10 µg/ml Li, Wassereintrag in das Plasma: 0,1 mg/min (a), 0,6 mg/min (b), 2 mg/min (c), 4,4 mg/min (d)

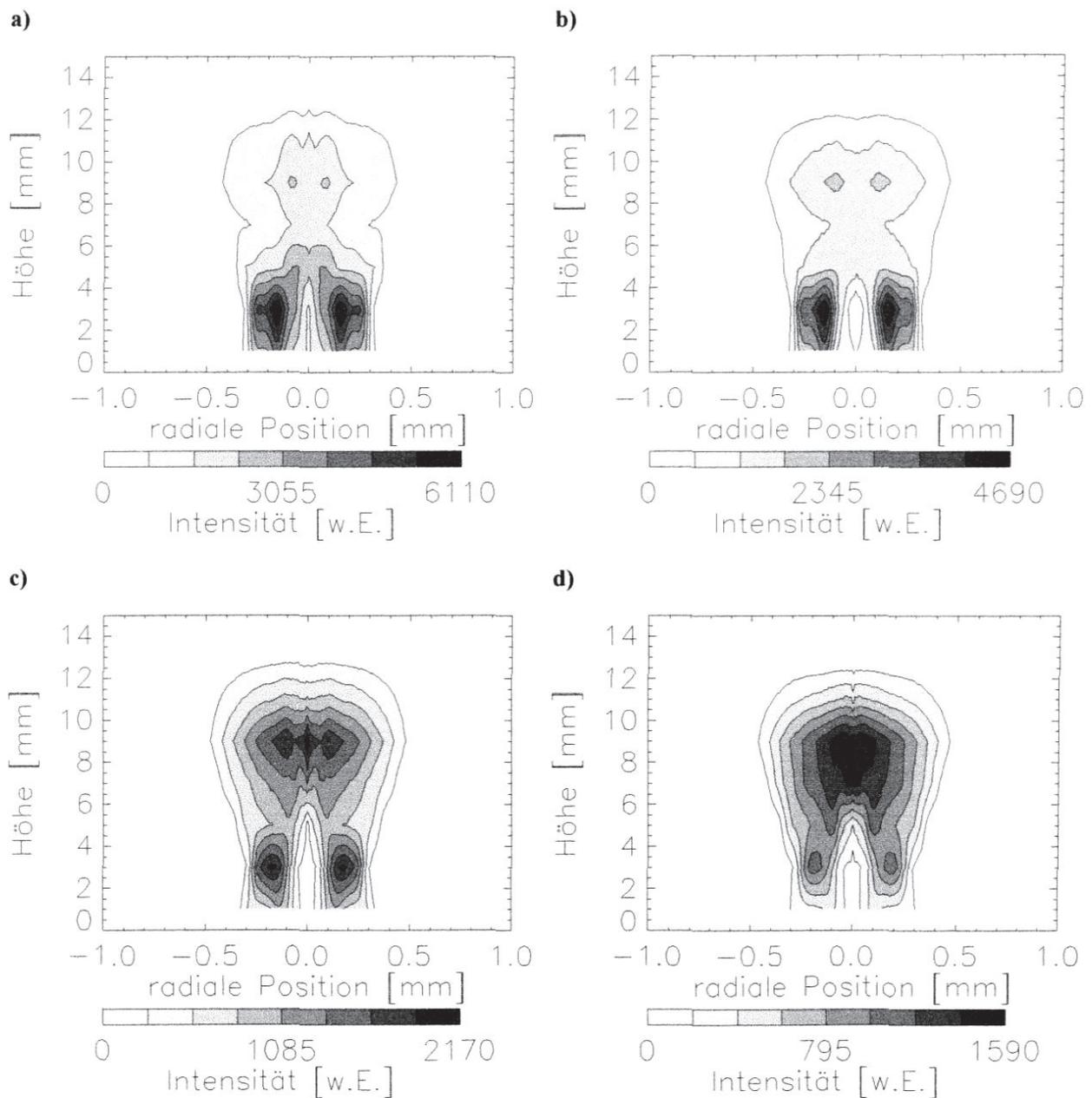


Abb. 3.4.3.13: Tomographien für die Cr I 359,35 nm Linie bei verschiedenen, in das Plasma eingebrachten Mengen an Wasser. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Probe: 1 mg/ml Cr, Wassereintrag in das Plasma: 0,1 mg/min (a), 0,6 mg/min (b), 2 mg/min (c), 4,4 mg/min (d)

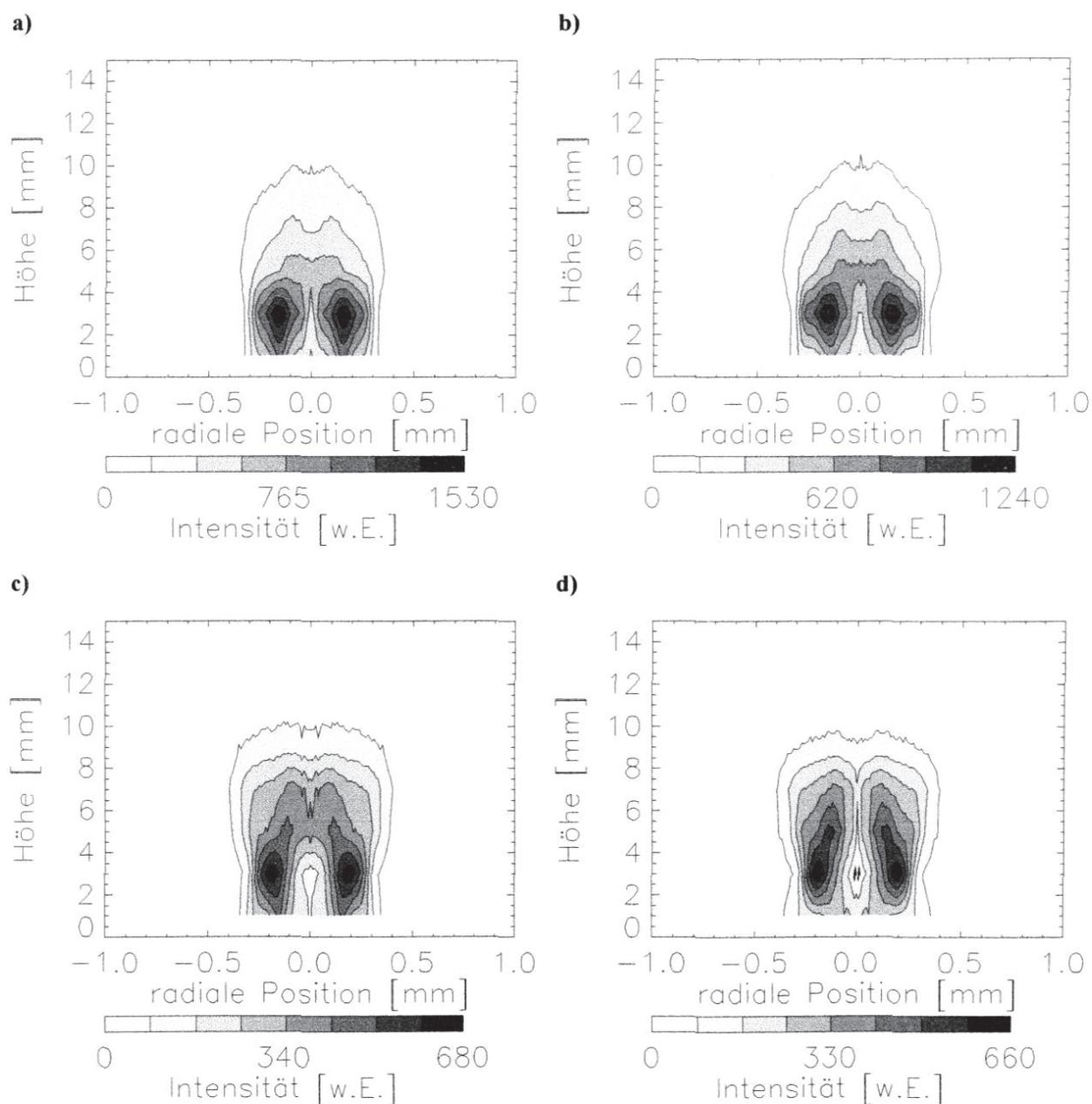


Abb. 3.4.3.14: Tomographien für die Pb I 368,35 nm Linie bei verschiedenen, in das Plasma eingebrachten Mengen an Wasser. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Probe: 1 mg/ml Pb, Wassereintrag in das Plasma: 0,1 mg/min (a), 0,6 mg/min (b), 2 mg/min (c), 4,4 mg/min (d)

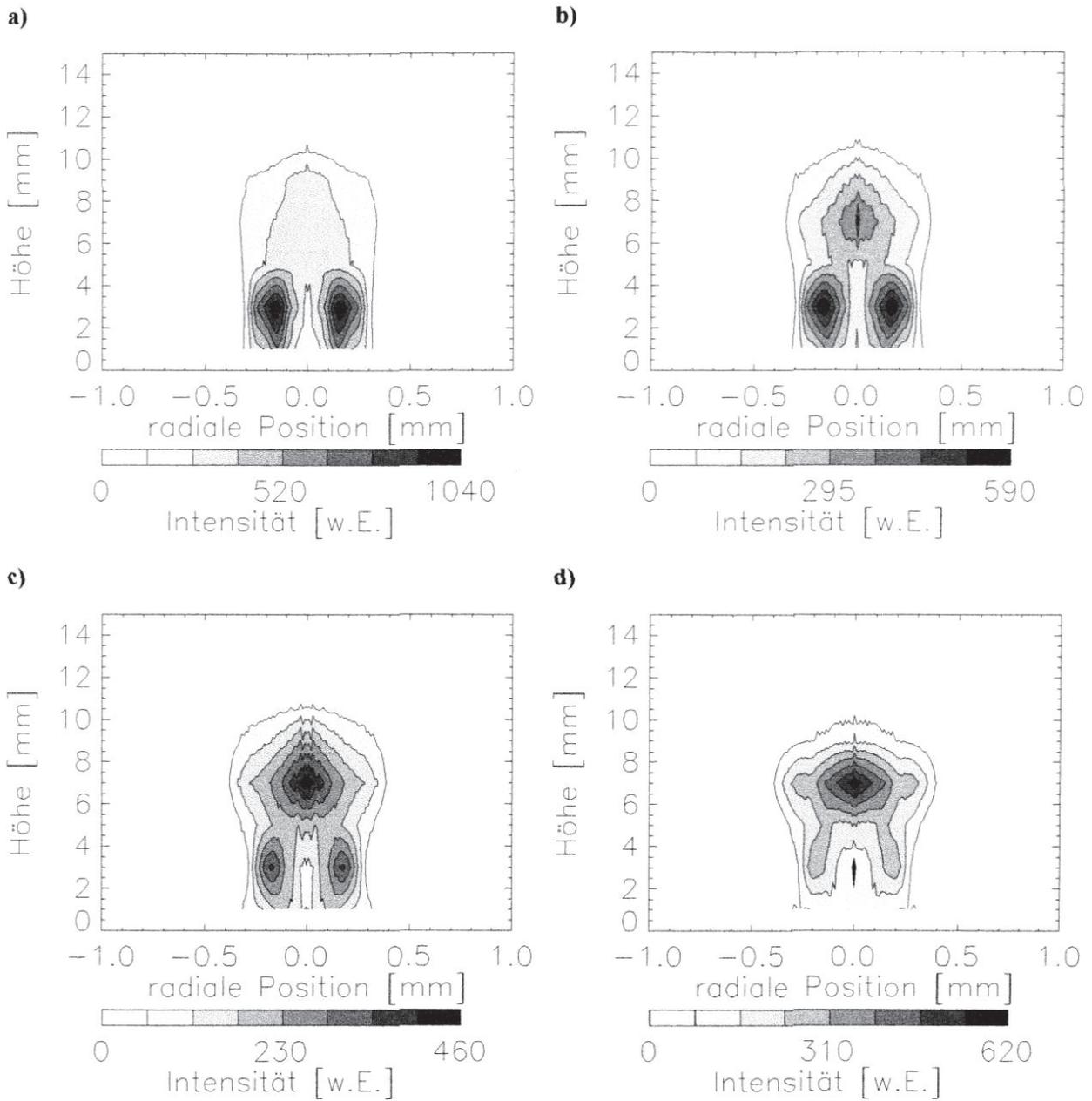


Abb. 3.4.3.15: Tomographien für die Cd I 361,05 nm Linie bei verschiedenen, in das Plasma eingebrachten Mengen an Wasser. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Probe: 1 mg/ml Cd, Wassereintrag in das Plasma: 0,1 mg/min (a), 0,6 mg/min (b), 2 mg/min (c), 4,4 mg/min (d)

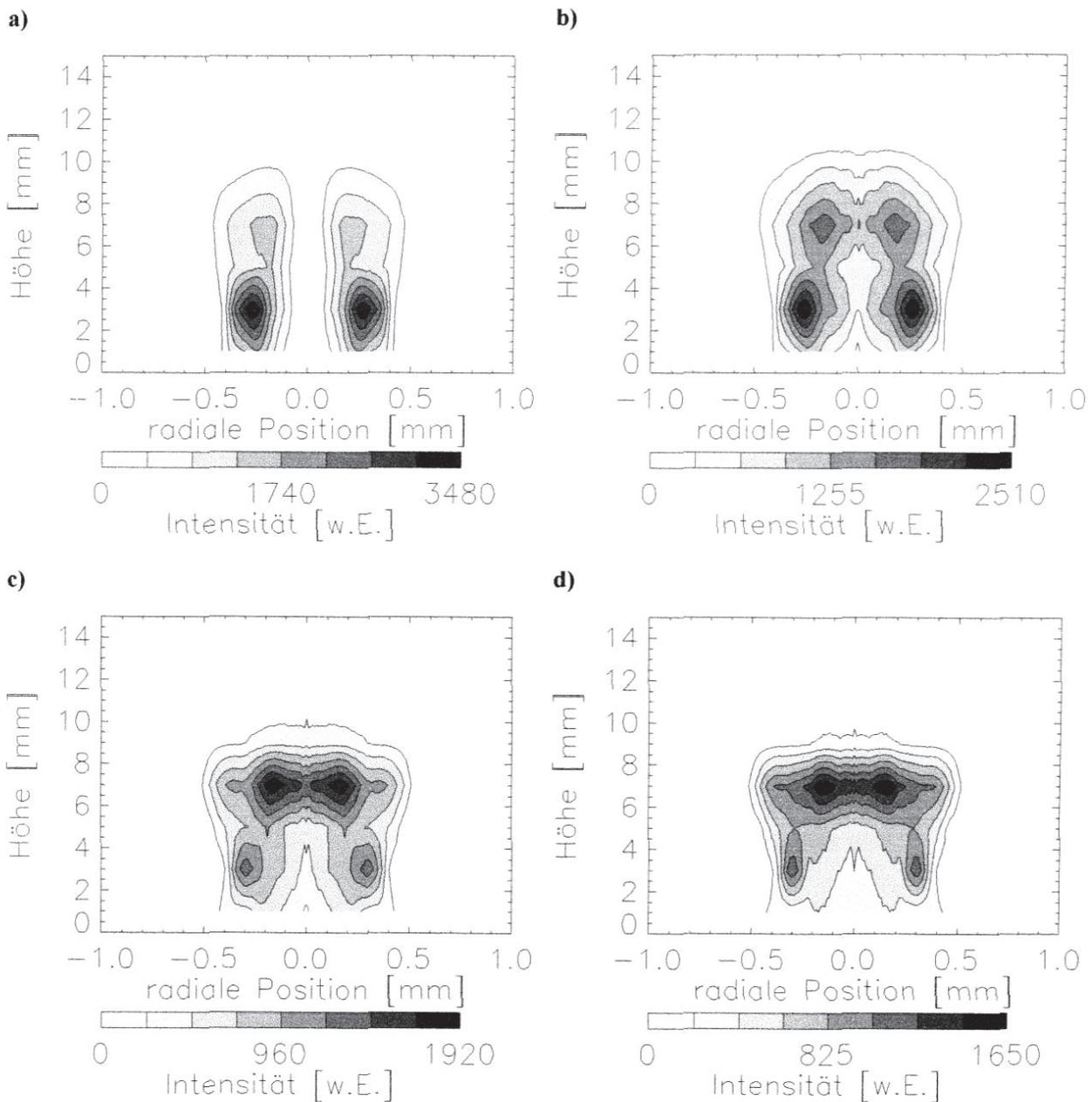


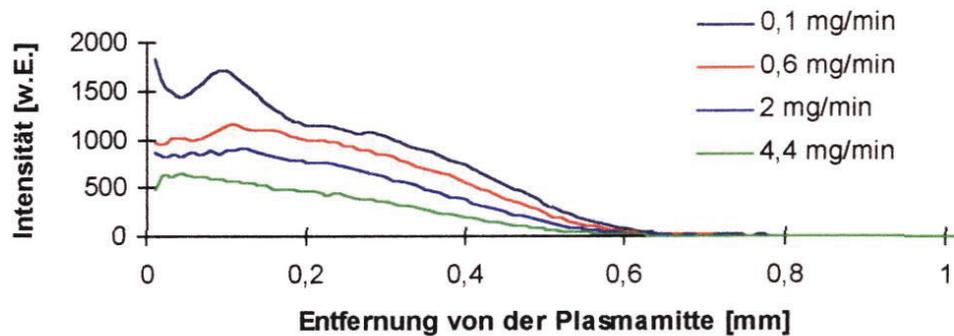
Abb. 3.4.3.16: Tomographien für die Zn I 481,05 nm Linie bei verschiedenen, in das Plasma eingebrachten Mengen an Wasser. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Probe: 1 mg/ml Zn, Wassereintrag in das Plasma: 0,1 mg/min (a), 0,6 mg/min (b), 2 mg/min (c), 4,4 mg/min (d)

Bei einem Wassereintrag in das Plasma von 0,1 mg/min wird die maximale Intensität für alle Linien im Plasmakegel in einer Höhe von etwa 3 mm gefunden. Mit zunehmender Menge an Wasser, die in die MPT eingetragen wird, nimmt die Emissionsintensität im Plasmakegel ab, während die Emissionsintensität im Plasmaschweif zunimmt. Bei einem Wassereintrag von 4,4 mg/min liegt die Zone maximaler Intensität für die Cr I 359,35 nm, die Cd I 361,05 nm Linie und die Zn I 481,05 nm Linie in Beobachtungshöhen von 7-9 mm im Plasmaschweif.

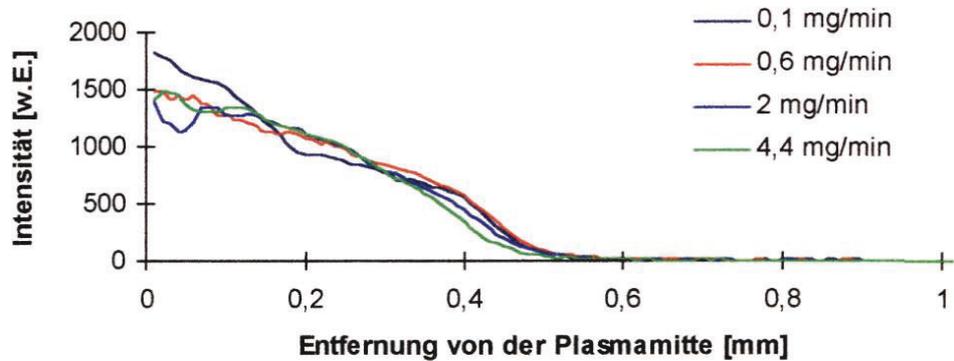
Für die Li I 670,78 nm und die Pb I 368,35 nm Linie ist die Verschiebung der Zone maximaler Emissionsintensität in den Plasmaschweif weniger stark ausgeprägt.

Der Einfluß des Wassereintrags in das Plasma auf die Emissionsprofile wird am Beispiel der Cr I 359,35 nm Linie in Abb. 3.4.3.17 wiedergegeben.

Höhe: 11 mm



Höhe: 7 mm



Höhe: 3 mm

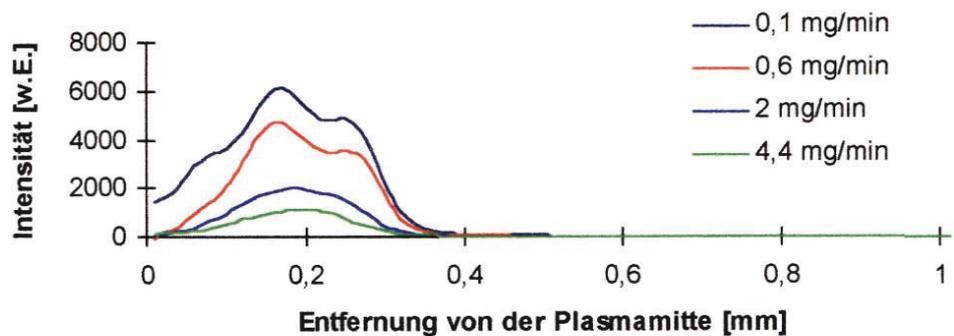


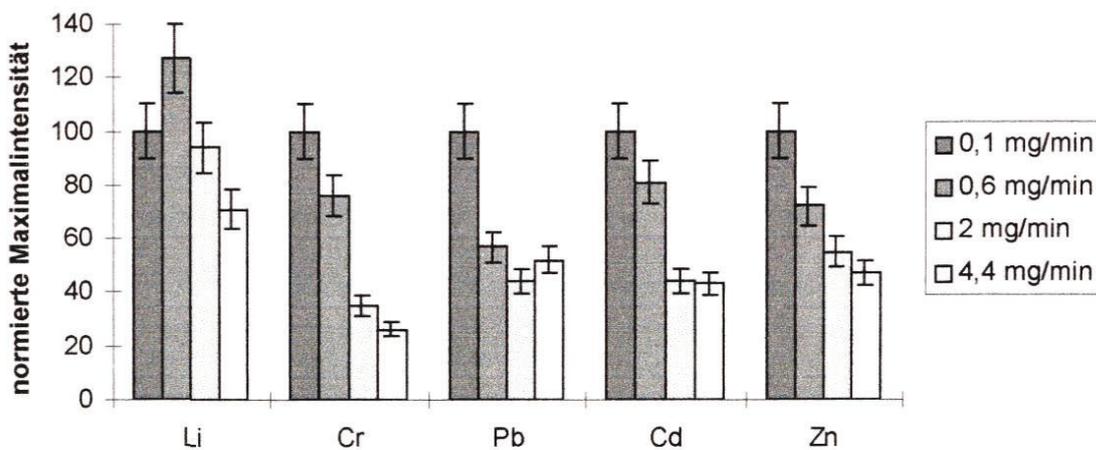
Abb. 3.4.3.17: Einfluß der in das Plasma eingetragenen Menge an Wasser auf die Emissionsprofile der Cr I 359,35 nm Linie in verschiedenen Beobachtungshöhen. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W

Bei Zunahme des Wassereintrags in das Plasma von 0,1 mg/min auf 4,4 mg/min geht die Emissionsintensität in einer Beobachtungshöhe von 3 mm um 80 % und in einer Höhe von 11 mm um 60 % zurück. In einer Beobachtungshöhe von 7 mm liegt der Übergang zwischen

Plasmakegel und Plasmaschweif und an dieser Stelle hat eine Erhöhung des Wassereintrags in das Plasma keinen signifikanten Einfluß auf die Emissionsprofile.

Die Ergebnisse in den Abb. 3.4.3.18 a und 3.4.3.18 b zeigen, daß sowohl die maximale Intensität als auch die über die Tomographie in axialer und radialer Richtung aufsummierte Gesamtintensität für die Analytlinien durch eine Erhöhung des Wassereintrags in das Plasma von 0,1 mg/min auf 4,4 mg/min um durchschnittlich 50 % abnimmt. Entgegen diesem Trend nimmt allerdings für die Li I 670,78 nm Linie bei einer Erhöhung des Wassereintrags von 0,1 mg/min auf 0,6 mg/min die maximale Intensität um etwa 20 % zu. Diese Beobachtung könnte mit der niedrigen Normtemperatur dieser Linie zusammenhängen [94].

a)



b)

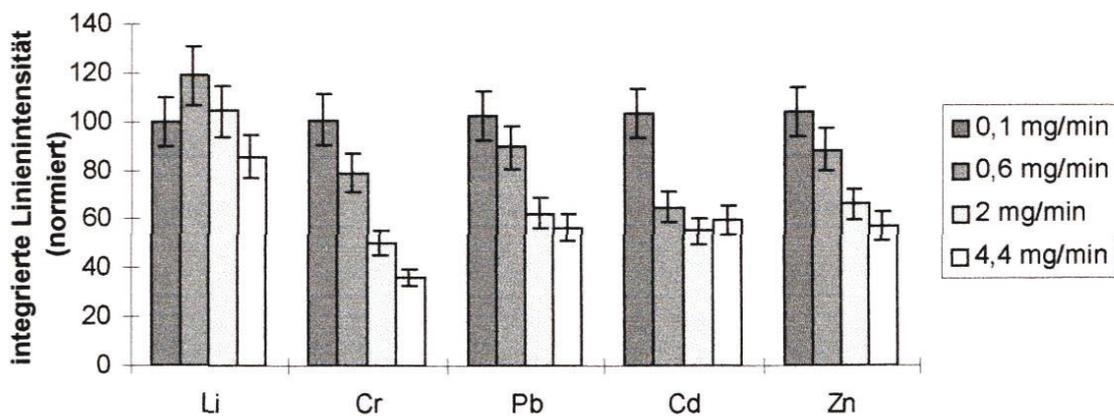


Abb. 3.4.3.18: Einfluß der in das Plasma eingebrachten Menge an Wasser auf die Maxima der Linienintensitäten (a) und die über die Tomographie in axialer und radialer Richtung aufsummierte Gesamtintensität (b). Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W

Der Einfluß des Wassereintrags in das Plasma auf die Linienintensitäten im ICP ist bislang nicht vollständig untersucht worden. Boumans et al. [192] berichteten, daß die Intensität der Zn I 213,8 nm Linie mit steigendem Wassereintrag in das Plasma ansteigt. Im Gegensatz dazu stellten Olesik et al. [193] fest, daß die Intensität der Mg I 285,21 nm Linie mit zunehmendem Wassereintrag absinkt. In beiden Arbeiten werden allerdings keine Werte für die dem Plasma zugeführte Wassermenge angegeben, so daß ein Vergleich mit den hier für das MIP in einer MPT gefundenen Ergebnissen schwierig ist.

3.4.4 Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen

Bei analytisch verwendeten Plasmen gelten die Rotationstemperaturen als eine gute Näherung für die kinetischen Gastemperaturen im Plasma [96]. Sie sind ein Maß für die Geschwindigkeit der neutralen schweren Teilchen und geben Aufschluß über die Atomisierungsmöglichkeiten im Plasma.

3.4.4.1 Experimenteller Aufbau

Die Apparaturen für die Herstellung von Gasströmen mit definierter Wasserkonzentration und zur Beobachtung des Plasmas mit einer CCD-Kamera wurden in den Kapiteln 3.2.4.1 und 3.2.4.2 ausführlich beschrieben.

3.4.4.2 Vorgehensweise

Als Ausgangsbedingungen für den Betrieb des Plasmas wurden ein innerer Gasfluß von 500 ml/min, ein äußerer Gasfluß von 200 ml/min, eine Leistung von 100 W und ein Wassereintrag in das Plasma von 4,4 mg/min gewählt. Bei den Experimenten wurde jeweils ein Parameter verändert. Es wurden CCD-Bilder in einem vertikalen Abstand von jeweils 2 mm aufgenommen. Um den dynamischen Bereich der CCD-Kamera optimal auszunutzen, wurden die Belichtungszeiten für jede einzelne Aufnahme so optimiert, daß der ausgelesene Maximalwert zwischen 12000 Counts und dem Maximum bei der hier gewählten hohen Auflösung von 16000 Counts lag. Es wurden hierfür je nach Beobachtungshöhe und Betriebsbedingungen Belichtungszeiten zwischen 20 s und 300 s benötigt. Die von der CCD-Kamera gelieferten Daten wurden mit Programmen bearbeitet, die mit IDL erstellt wurden.

Untergrundkorrektur

Zunächst wurde bei jedem Spektrum eine Korrektur für den spektralen Untergrund vorgenommen. Der Monochromator wurde so eingestellt, daß das Bandenspektrum etwa ab der

Pixelnummer 400 aufgenommen wurde. Als Wert für den spektralen Untergrund wurde der Mittelwert der Signale für die ersten 300 Pixel einer CCD-Bildzeile berechnet und von allen in der entsprechenden Zeile gespeicherten Daten subtrahiert.

Spektrenerkennung

Um eine Zuordnung der Spalten des CCD-Bildes zu den entsprechenden Wellenlängen zu ermöglichen, wurden von Engel et al. [194] zwei charakteristische Punkte im Bandenspektrum verwendet. Die Pixelnummer des scharf abgegrenzten Bandenkopfes bei 306,4 nm diente als erster Bezugspunkt. Um den Bandenkopf im Spektrum aufzufinden, wurde zunächst von kleineren Wellenlängen aus die Stelle gesucht, bei der ein bestimmter Schwellenwert überschritten wird, und dann für die Signale in den folgenden 20 Pixeln das Maximum ermittelt. Als zweiter Bezugspunkt wurde die Pixelnummer des maximalen Signals im Bandenspektrum verwendet, bei dem es sich um eine Überlappung der Q1(7)-, Q2(2)- und der Q2(3)-Linie bei 309,06 nm handelt. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde das höchste Signal im Bandenspektrum in einigen Fällen nicht durch die Linie bei 309,06 nm, sondern durch defekte, überempfindliche Pixel bestimmt. Dies führte teilweise zu einer falschen Wellenlängenzuordnung. Es wurde daher aus einem Spektrum mit Hilfe der Linien bei 306,4 nm und bei 309,06 nm die reziproke Lineardispersion berechnet.

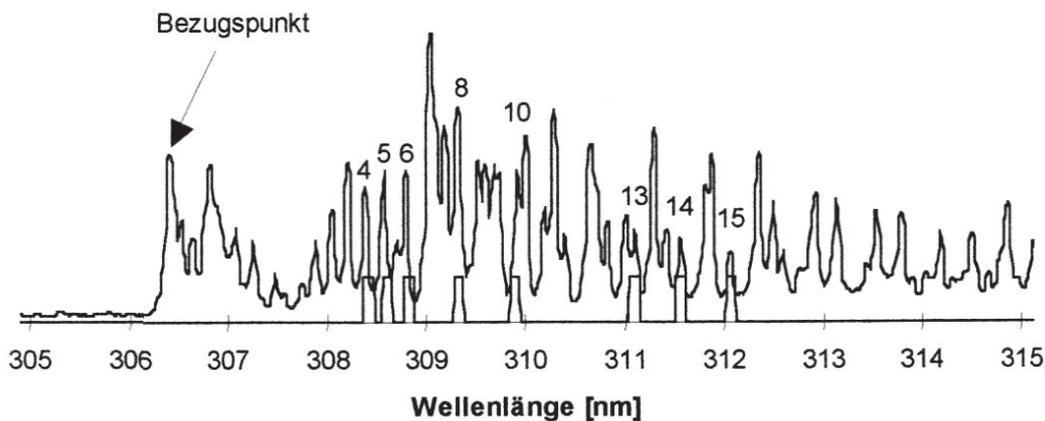


Abb. 3.4.4.1: Bandenspektrum mit dem Bezugspunkt für die Wellenlängenzuordnung und Angabe der für die Rotationstemperaturberechnung verwendeten Linien

Unter der Annahme, daß die reziproke Lineardispersion in diesem Bereich von der Wellenlänge unabhängig ist, wurde ein Wert von 0,0152 nm/Pixel gefunden. Bei der Auswertung wurde dann nur noch die Position des Bandenkopfes ermittelt und mit Hilfe der linearen Dis-

persion die Zuordnung zwischen Wellenlänge und Pixelnummer berechnet. Der Bezugspunkt für die Wellenlängenzuordnung wird in Abb. 3.4.4.1 mit einem Pfeil markiert.

Auslesen der Profile

Die Intensität einer Linie wird aus dem maximalen Wert in einem Bereich von 3 Pixeln um die Pixelnummer, die der Wellenlänge der jeweiligen Linie entspricht, ermittelt. Für alle Zeilen eines CCD-Bildes wurden die Intensitätswerte von acht Rotationslinien ausgelesen, und man erhielt acht Rotationslinienprofile. Für die Abel-Inversion und die darauf folgende Berechnung des Rotationstemperaturprofils wurden nur die Bereiche der Emissionsprofile verwendet, bei denen die Intensität höher als 3 % der maximalen Werte im jeweiligen Profil war.

Berechnung der Rotationstemperaturen

Für die Berechnung der Rotationstemperaturen wurden die von Dieke und Crosswhite [133] veröffentlichten Konstanten verwendet. Mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten 0,5 m-Monochromator können nicht alle dort angegebenen Rotationslinien spektral aufgelöst werden. Durch Vergleich mit einem Spektrum, das mit einem 1 m-Monochromator registriert wurde, konnten die in Abb. 3.4.4.1 gekennzeichneten acht Rotationslinien identifiziert werden, mit denen trotz der geringeren Auflösung des CCD-Spektrometers die Rotationstemperaturen ermittelt werden konnten. Vor der Berechnung der Rotationstemperaturen wurde für die laterale Verteilung der Linienintensitäten über den Querschnitt des Plasmas eine Abel-Inversion durchgeführt. Aus mehreren, in unterschiedlichen Höhen aufgenommenen Profilen für die Rotationstemperatur wurden dann die Tomographien für die Rotationstemperatur berechnet. Die in dieser Arbeit angegebenen Fehler der Rotationstemperaturen gehen auf die Standardabweichung der Steigung bei der Berechnung der Geraden aus den Boltzmann-Plots zurück.

3.4.4.3 Ergebnisse

In Abb. 3.4.4.2 wird eine Tomographie hinsichtlich Rotationstemperaturen im MIP in einer modifizierten MPT wiedergegeben. Das Plasma wurde dabei unter den oben angegebenen Ausgangsbedingungen betrieben. Die Rotationstemperaturen in der Mitte des Plasmas sind infolge der Abel-Inversion mit großen Fehlern behaftet und deshalb in der Tomographie nicht dargestellt.

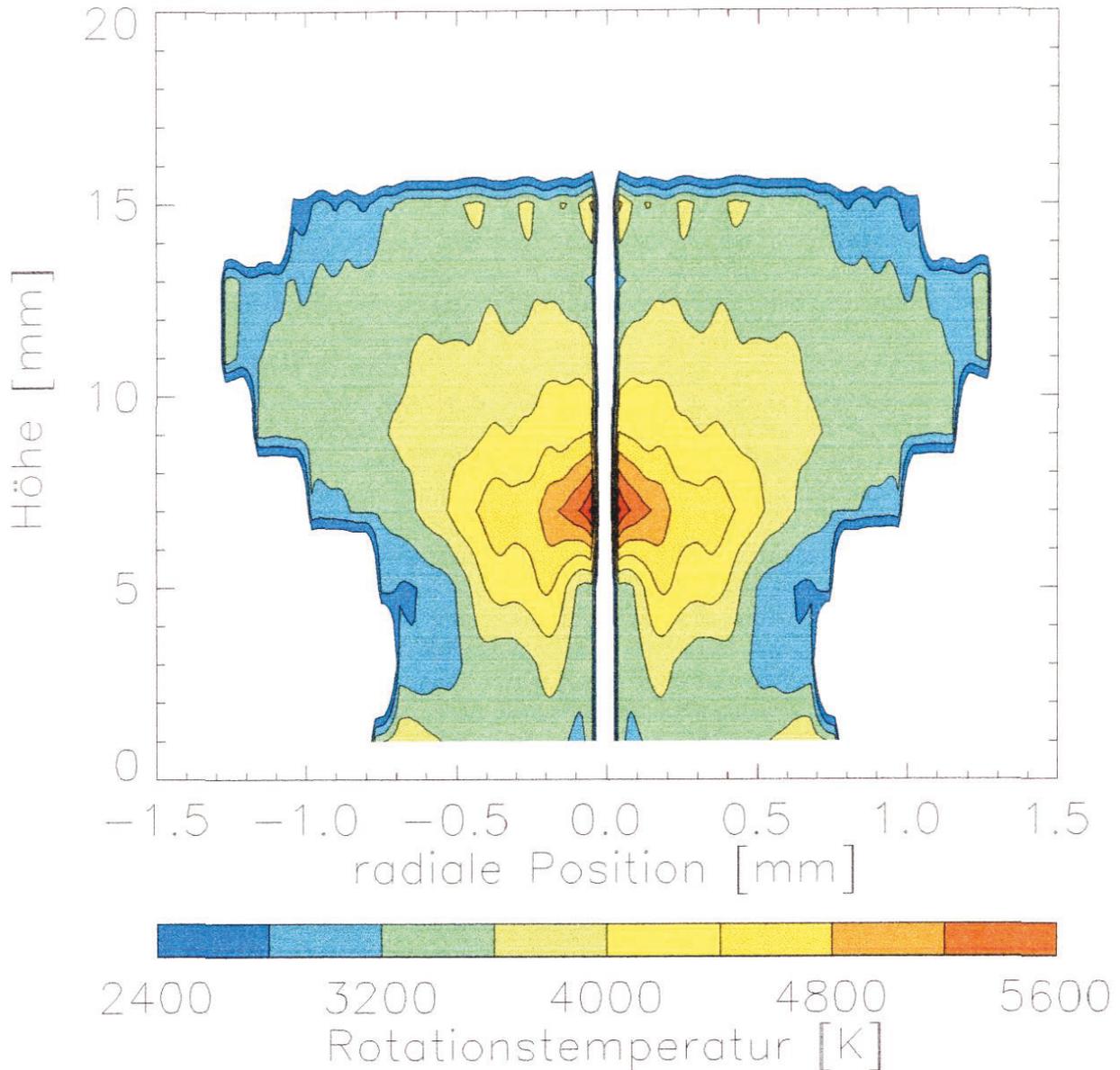


Abb. 3.4.4.2: Tomographie hinsichtlich der Rotationstemperaturen im MIP in einer modifizierten MPT. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W, Wassereintrag: 4,4 mg/min

Über einen großen Bereich im Plasma werden Rotationstemperaturen von 3200-4400 K gefunden. Damit sind die Rotationstemperaturen im MIP in einer MPT deutlich höher als beim MIP in einem Resonator nach Beenakker, für das Rotationstemperaturen von etwa 2000 K [195] gefunden werden. Die beim CMP gefundenen Rotationstemperaturen von 3400-4200 K [26] sind mit denen im MIP in einer MPT vergleichbar. An der Konturlinie für eine Rotationstemperatur von 3200 K ist erkennbar, daß das Plasma zunächst schmaler wird und sich dann wieder verbreitert. Das Plasma wird am schmalsten bei einer Höhe von 5 mm. In einer Höhe 2 mm oberhalb dieses Punktes werden mit 4800 K bis 5200 K die höchsten Rotationstemperaturen gefunden. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, läßt sich das Plasma in Plasmakegel

und Plasmaschweif aufteilen. Die Rotationstemperaturen im Plasmakegel liegen zwischen 3200 K und 3600 K, während im Plasmaschweif über einem großen Bereich Rotationstemperaturen von 3600 K bis 4000 K gefunden werden.

Huang et al. [196] haben die Gastemperaturen in der MPT mit Hilfe der Rayleigh-Streuung bestimmt. Dabei wurde die MPT mit Ar als Arbeitsgas bei einer Leistung von 350 W, einem inneren Gasfluß von 800 ml/min und einem äußeren Gasfluß von 1,2 l/min betrieben. In einer Höhe von 10-12 mm wurden Gastemperaturen von etwa 5500 K gefunden. Diese sind mit den hier ermittelten Rotationstemperaturen vergleichbar. In einer Höhe von 4 mm wurden von Huang Gastemperaturen zwischen 1000 K und 2000 K gefunden. Diese sind deutlich niedriger als die hier für die gleiche Höhe ermittelten Rotationstemperaturen von über 3000 K. Der Unterschied könnte damit zusammenhängen, daß die in die MPT eingebrachte Wassermenge die Rotationstemperaturen beeinflusst (siehe dazu Kapitel 3.4.4.3.3).

3.4.4.3.1 Einfluß des äußeren Gasflusses

In Abb. 3.4.4.3 sind Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen für das MIP in einer modifizierten MPT bei verschiedenen äußeren Gasflüssen wiedergegeben.

Die schmalste Stelle in den Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen ist an den Konturen für eine Rotationstemperatur von 2800 K bzw. 3200 K erkennbar. Sie wird bei einer Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min von einer Höhe von 3 mm in eine Höhe von 6 mm verschoben. Etwa 3-4 mm oberhalb dieser schmalsten Stelle fanden wir bei allen Experimenten das Maximum der Rotationstemperatur. Es liegt bei einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min in einer Höhe von 7 mm, bei 500 ml/min in einer Höhe von 9 mm und bei 800 ml/min in einer Höhe von 11 mm. Es stellte sich heraus, daß die maximalen Rotationstemperaturen selbst vom äußeren Gasfluß nicht beeinflusst werden.

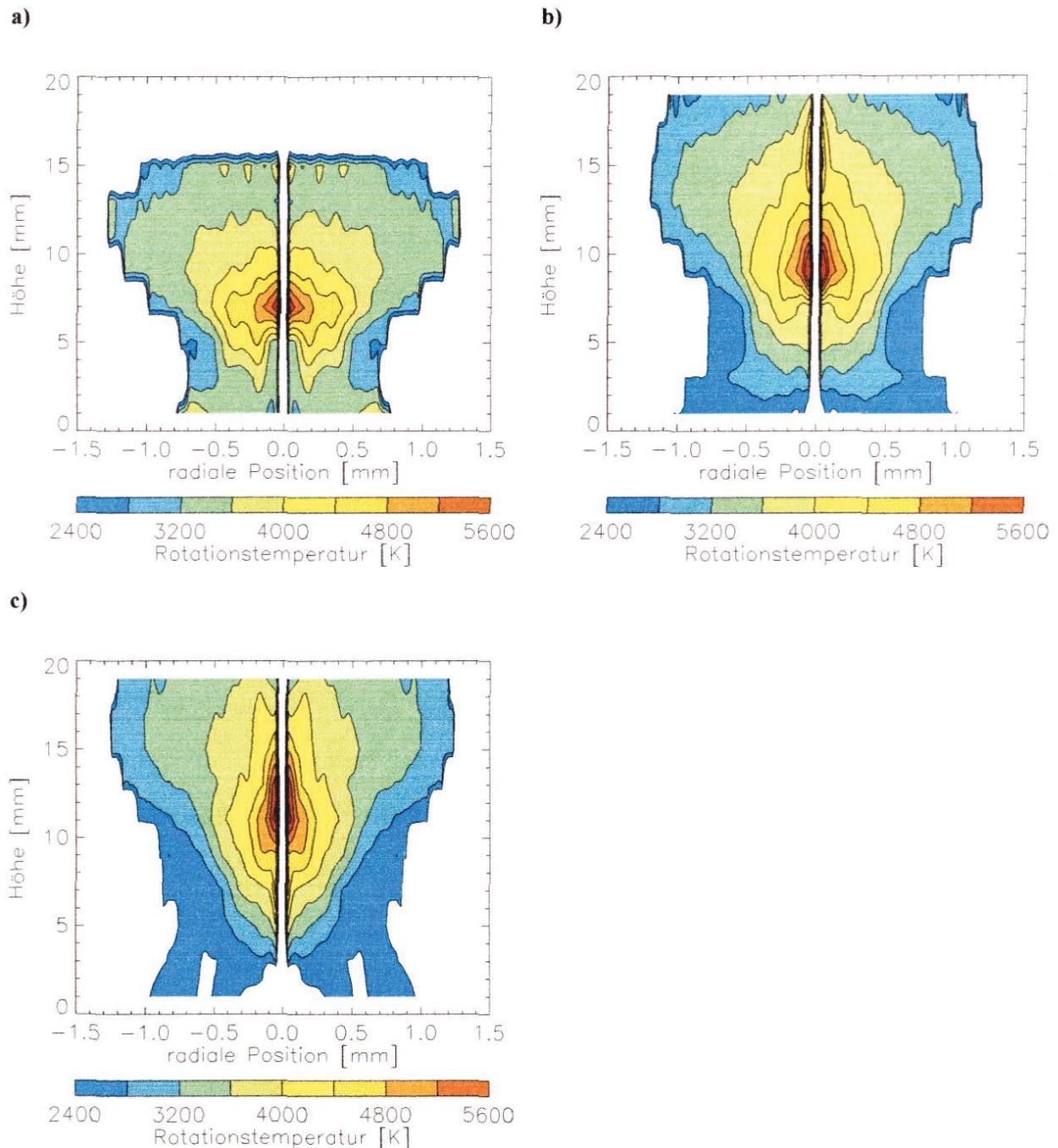


Abb. 3.4.4.3: Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen bei verschiedenen äußeren Gasflüssen. Leistung: 100 W, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Wassereintrag: 4,4 mg/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min (a), 500 ml/min (b), 800 ml/min (c)

Die Position des Maximums der Rotationstemperatur kann für Höhenangaben im Plasmaschweiß als Bezugspunkt verwendet werden. In Abb. 3.4.4.4 sind radiale Verteilungen der Rotationstemperatur jeweils 6 mm oberhalb des Rotationstemperaturmaximums in Abhängigkeit vom äußeren Gasfluß dargestellt.

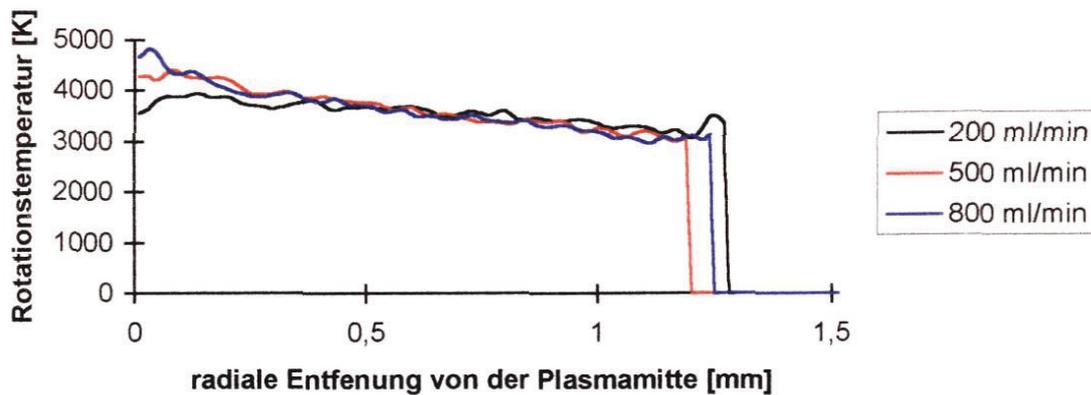


Abb. 3.4.4.4: Einfluß des äußeren Gasflusses auf die radiale Verteilung der Rotationstemperatur jeweils 6 mm oberhalb des Rotationstemperaturmaximums. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W, Wassereintrag: 4,4 mg/min

In einer Höhe von 6 mm oberhalb des Maximums der Rotationstemperatur liegen die Rotationstemperaturen zwischen 3500 K und 4000 K, und sie werden vom äußeren Gasfluß nicht beeinflusst. Die radialen Verteilungen der Rotationstemperaturen haben ihr Maximum auf der Plasmaachse und nehmen monoton mit zunehmender radialer Entfernung von der Plasmaachse ab.

Radiale Verteilungen für die Rotationstemperaturen im Plasmakegel in einer Höhe von 3 mm sind in Abb. 3.4.4.5 wiedergeben.

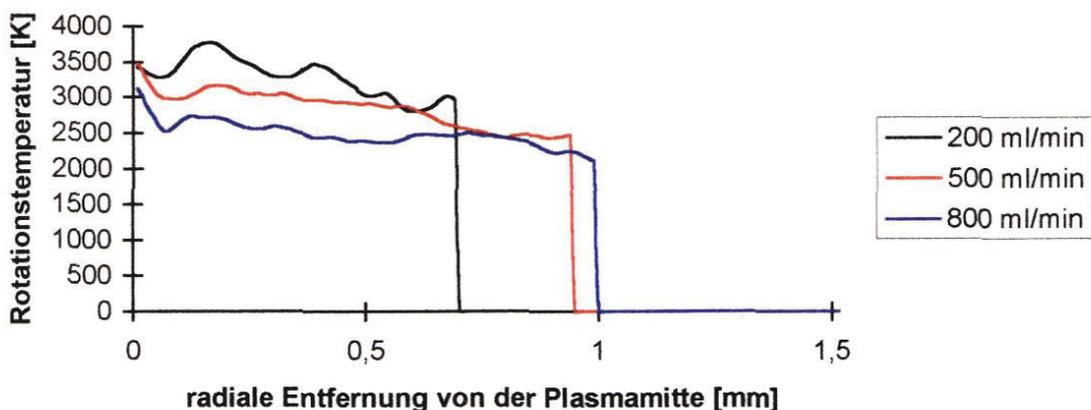


Abb. 3.4.4.5: Radiale Verteilung der Rotationstemperatur in Abhängigkeit vom äußeren Gasfluß in einer Höhe von 3 mm über der MPT. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W, Wassereintrag: 4,4 mg/min

Im Vergleich zum Plasmaschweiß werden die Rotationstemperaturen im Plasmakegel in einer Höhe von 3 mm vom äußeren Gasfluß stärker beeinflusst. In einer Höhe von 3 mm nimmt bei einer Erhöhung des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min die Rotationstempe-

ratur von etwa 3500 K auf etwa 2600 K ab. Das Maximum der Rotationstemperatur wird unabhängig vom äußeren Gasfluß in der Nähe der Plasmaachse erreicht, und die Rotationstemperatur fällt zu den Seiten ab. Eine ausgeprägte ringförmige Struktur ist bei den radialen Verteilungen der Rotationstemperatur nicht erkennbar. Der Bereich, in dem die Intensitäten der Rotationslinien für eine Bestimmung der Rotationstemperatur ausreichen, nimmt von etwa 0,7 mm bei einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min auf 1 mm bei einem Gasfluß von 800 ml/min zu.

Die axiale Verteilung der Rotationstemperaturen für verschiedene äußere Gasflüsse in einer radialen Entfernung von 0,2 mm zur Plasmamitte sind in Abb. 3.4.4.6 wiedergegeben. Bei geringeren Abständen zur Plasmamitte treten aufgrund der Abel-Inversion große Fehler auf. Alle Meßpunkte sind mit einem Fehler von etwa 10 % behaftet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Fehlerbalken in den Grafiken nicht dargestellt.

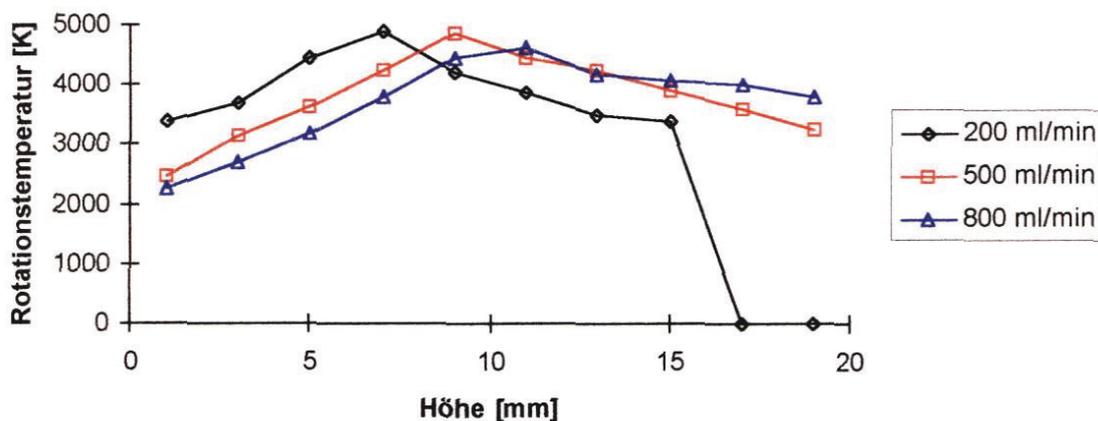


Abb. 3.4.4.6: Einfluß des äußeren Gasflusses auf die axiale Verteilung der Rotationstemperaturen in einer radialen Entfernung von 0,2 mm zur Plasmamitte. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung 100 W, Wassereintrag: 4,4 mg/min

Die Maxima in den Rotationstemperaturen werden von der Erhöhung des äußeren Gasflusses nicht beeinflusst und liegen in allen Fällen bei 4600 K. Die Position der Maxima der Rotationstemperaturen verschiebt sich von einer Höhe von 7 mm in eine Höhe von 11 mm, wenn der äußere Gasfluß von 200 ml/min auf 800 ml/min erhöht wird. Am Verlauf der axialen Verteilung wird erkennbar, daß bei einer Erhöhung des äußeren Gasflusses das gesamte Plasma angehoben wird.

3.4.4.3.2 Einfluß des inneren Gasflusses

In Abb. 3.4.4.7 sind Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperatur bei verschiedenen inneren Gasflüssen wiedergegeben.

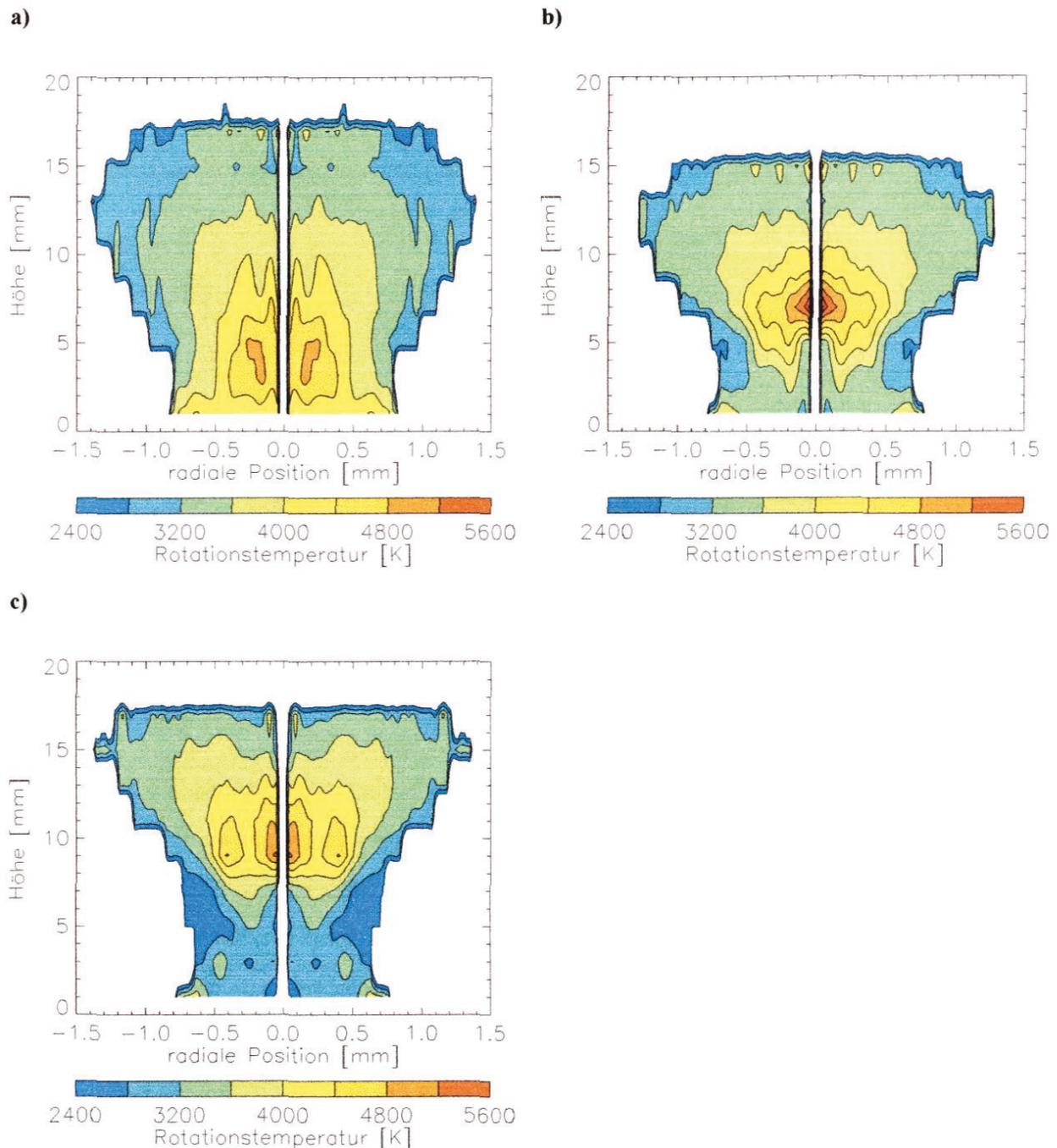


Abb. 3.4.4.7: Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen bei verschiedenen inneren Gasflüssen. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Wassereintrag: 4,4 mg/min, innerer Gasfluß: 200 ml/min (a), 500 ml/min (b), 800 ml/min (c)

Bei inneren Gasflüssen von 500 ml/min und 800 ml/min wird das Plasma zunächst schmäler und verbreitert sich dann wieder. Die schmalste Stelle kann an den Konturen für eine Rotationstemperatur von 3200 K bzw. 2800 K erkannt werden. Sie liegt bei einem inneren Gasfluß von 500 ml/min in einer Höhe von 3 mm und bei einem inneren Gasfluß von 800 ml/min in einer Höhe von 5 mm. Bei einem inneren Gasfluß von 200 ml/min ist diese Struktur in der Tomographie für die Rotationstemperaturen nicht mehr erkennbar.

Die Position des Maximums der Rotationstemperatur verschiebt sich von einer Höhe von 3 mm in eine Höhe von 10 mm, wenn der innere Gasfluß von 200 ml/min auf 800 ml/min erhöht wird. Darüber hinaus hat die Erhöhung des inneren Gasflusses eine Zunahme der Gradienten der Rotationstemperatur zur Folge.

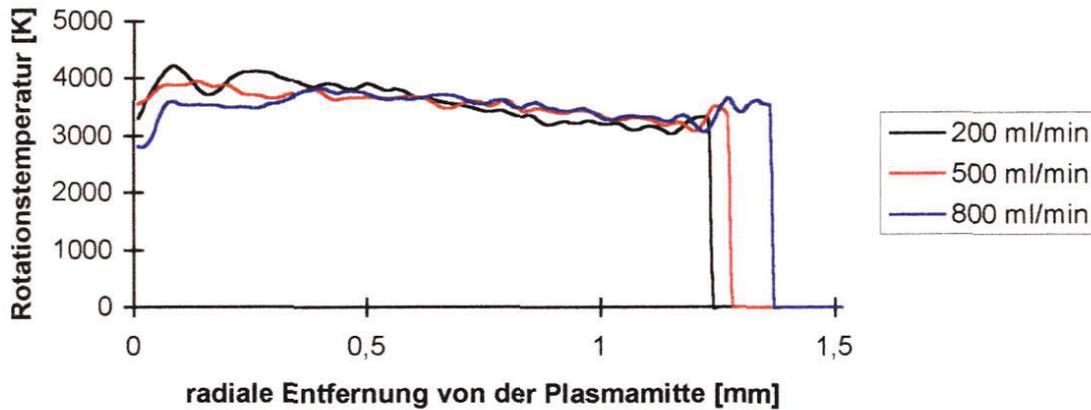


Abb. 3.4.4.8: Einfluß des inneren Gasflusses auf die radiale Verteilung der Rotationstemperatur 4 mm oberhalb des Maximums der Rotationstemperatur. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W, Wassereintrag: 4,4 mg/min

In Abb. 3.4.4.8 werden die radialen Verteilungen der Rotationstemperatur im Plasmaschweif in einer Höhe von 4 mm oberhalb der Maxima für die Rotationstemperatur bei verschiedenen inneren Gasflüssen wiedergegeben. Die Rotationstemperaturen werden in diesem Bereich vom inneren Gasfluß nur wenig beeinflusst, und sie liegen über die gesamte Breite des Plasmas zwischen 3400 K und 4000 K.

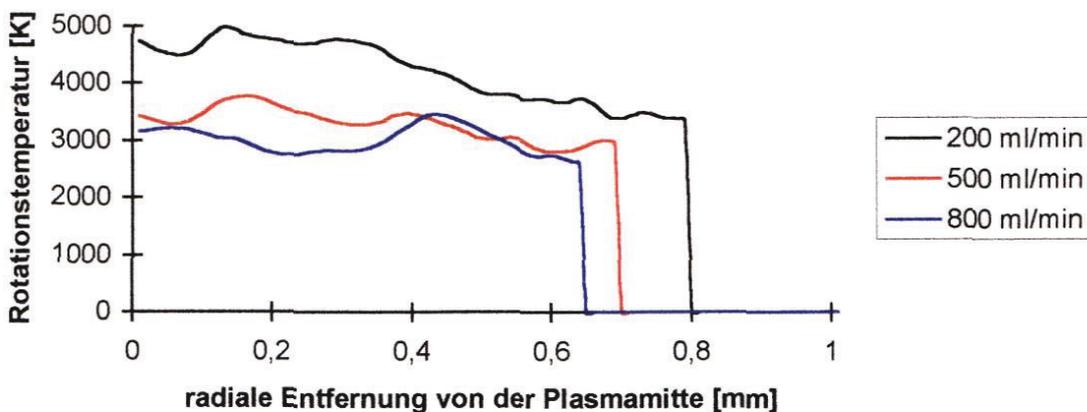


Abb. 3.4.4.9: Einfluß des inneren Gasflusses auf die radiale Verteilung der Rotationstemperatur in einer Höhe von 3 mm über dem Rand der MPT. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W, Wassereintrag: 4,4 mg/min

Wie in Abb. 3.4.4.9 wiedergegeben, werden die Rotationstemperaturen im Plasmakegel in einer Höhe von 3 mm vom Gasfluß erheblich stärker beeinflusst als die Rotationstemperaturen im Plasmaschweif. Eine Erhöhung des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min führt zu einer Abnahme der Rotationstemperatur in der Nähe der Plasmamitte um etwa 1500 K.

In Abb. 3.4.4.10 sind die axialen Verteilungen der Rotationstemperatur für verschiedene äußere Gasflüsse in einer radialen Entfernung von 0,2 mm zur Plasmamitte dargestellt. Der Wert des Maximums der Rotationstemperatur wird von einer Erhöhung des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 500 ml/min nur wenig beeinflusst und beträgt 4800 K. Eine weitere Erhöhung des inneren Gasflusses auf 800 ml/min führt zu einer Abnahme des Maximalwerts der Rotationstemperatur auf einen Wert von 4400 K. Bei einem inneren Gasfluß von 200 ml/min wird das Maximum der Rotationstemperatur in einer Höhe von 5 mm gefunden. Durch eine Erhöhung des inneren Gasflusses auf 800 ml/min wird das Maximum zu einer Höhe von 11 mm verschoben. Die Unterschiede in den Rotationstemperaturen innerhalb des Plasmas nehmen durch eine Erhöhung des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min deutlich zu.

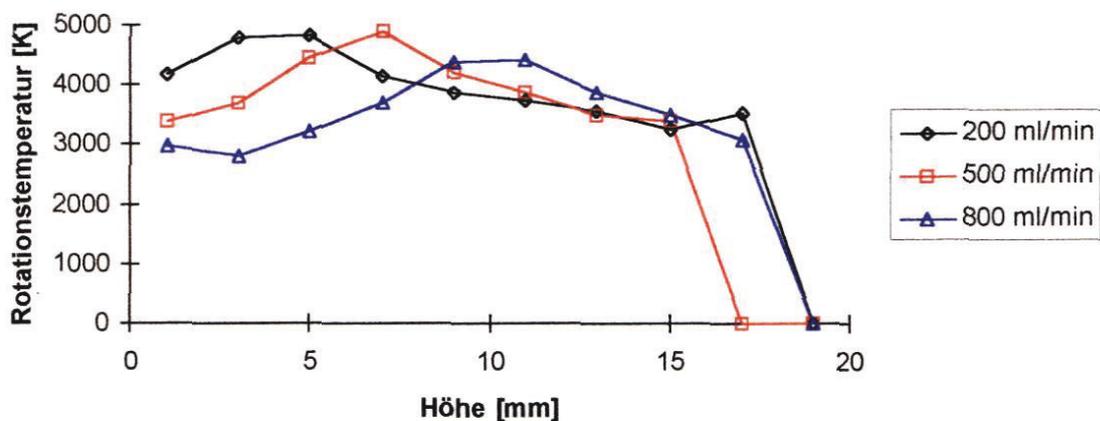


Abb. 3.4.4.10: Einfluß des inneren Gasflusses auf die axiale Verteilung der Rotationstemperatur in einer radialen Entfernung von 0,2 mm zur Plasmamitte. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W, Wassereintrag in das Plasma: 4,4 mg/min

3.4.4.3.3 Einfluß des Wassereintrags in das Plasma

In Abb. 3.4.4.11 werden Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen im MIP in einer modifizierten MPT bei verschiedenen Wassereinträgen in das Plasma wiedergegeben.

Für Wassereinträge in das Plasma von 1,6 mg/min, 4,4 mg/min und 5,6 mg/min ist in den Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperatur zu erkennen, daß das Plasma zunächst

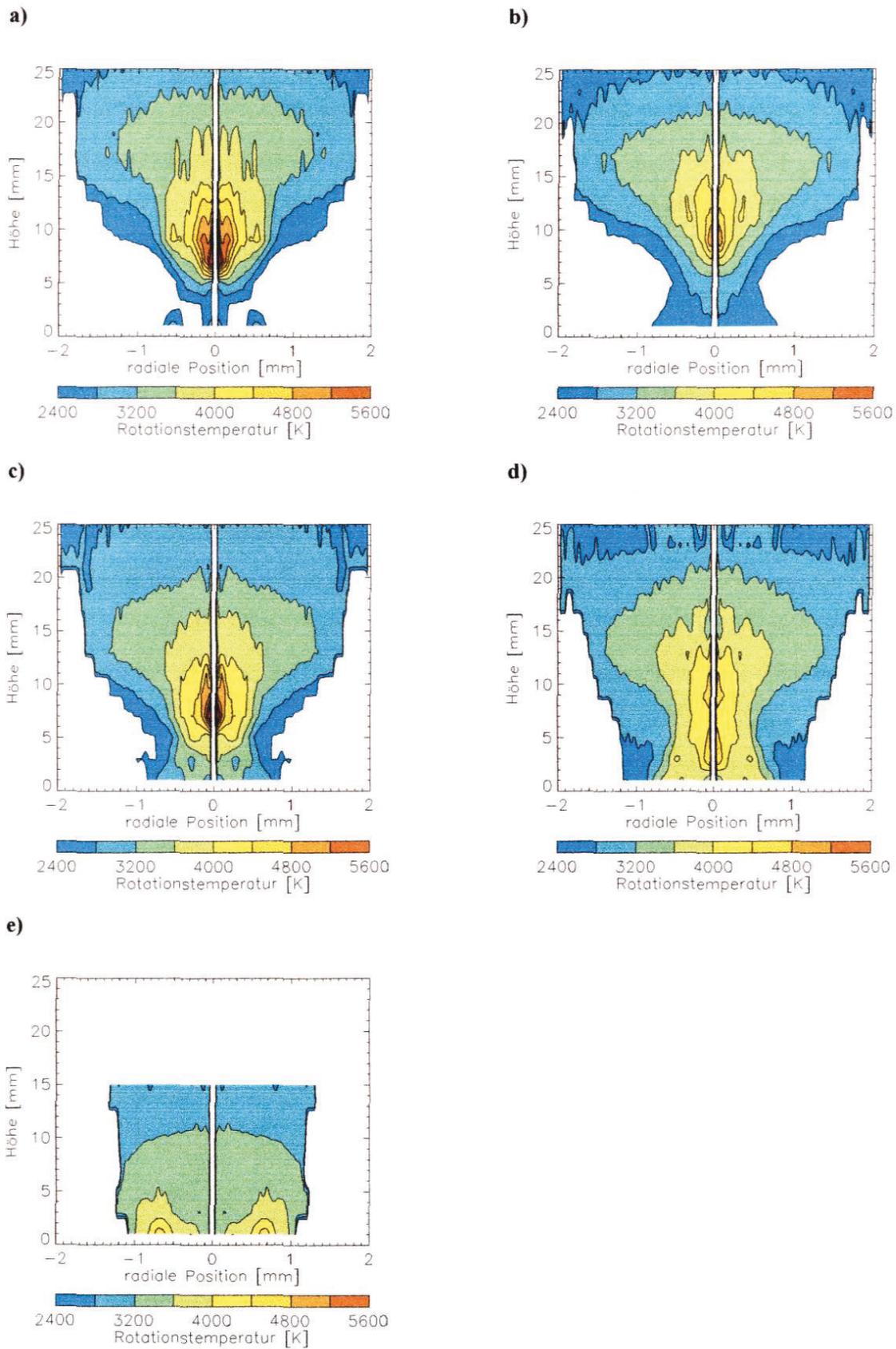


Abb. 3.4.4.11: Tomographien hinsichtlich der Rotationstemperaturen bei verschiedenen Wassereinträgen in das Plasma. Leistung: 100 W, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Wassereintrag in das Plasma: 0,6 mg/min (a), 1,6 mg/min (b), 4,4 mg/min (c), 5,6 mg/min (d), 9 mg/min (e)

schmäler wird und sich dann wieder verbreitert. Die schmalste Stelle verschiebt sich bei einer Erhöhung des Wassereintrags von 1,6 mg/min auf 5,6 mg/min nur leicht von einer Höhe von 5 mm auf eine Höhe von 7 mm. Bei einem Wassereintrag von 9 mg/min ist diese Struktur nicht mehr erkennbar.

Bei einem Wassereintrag in das Plasma von 0,6 mg/min tritt ein gut lokalisiertes Maximum der Rotationstemperatur in der Mitte des Plasmas in einer Höhe von 7-9 mm auf. Bei höheren Wassereinträgen verringern sich die Gradienten der Rotationstemperatur innerhalb des Plasmas, und bei einem Wassereintrag von 5,6 mg/min tritt nur noch ein schwach ausgeprägtes Maximum der Rotationstemperatur in einer Höhe von 5-10 mm auf. Bei einem Wassereintrag von 9 mg/min verändert sich die Tomographie hinsichtlich der Rotationstemperaturen deutlich. Das Maximum der Rotationstemperatur liegt in einem ringförmigen Bereich direkt über dem Rand der MPT in einer Höhe von 1 mm.

Durch die Erhöhung des Wassereintrags in das Plasma verbreitert sich der Bereich im Plasmakegel, in dem die Rotationstemperaturen über 2400 K liegen. Bei einem Wassereintrag von 1,6 mg/min hat das Plasma an seiner schmalsten Stelle einen Durchmesser von 1,2 mm. Dieser erhöht sich auf 2,4 mm, wenn der Wassereintrag auf 5,6 mg/min erhöht wird.

Der Einfluß des Wassereintrags in das Plasma auf die radiale Verteilung der Rotationstemperaturen im Plasmakegel in einer Höhe von 3 mm ist in Abb. 3.4.4.12 wiedergegeben.

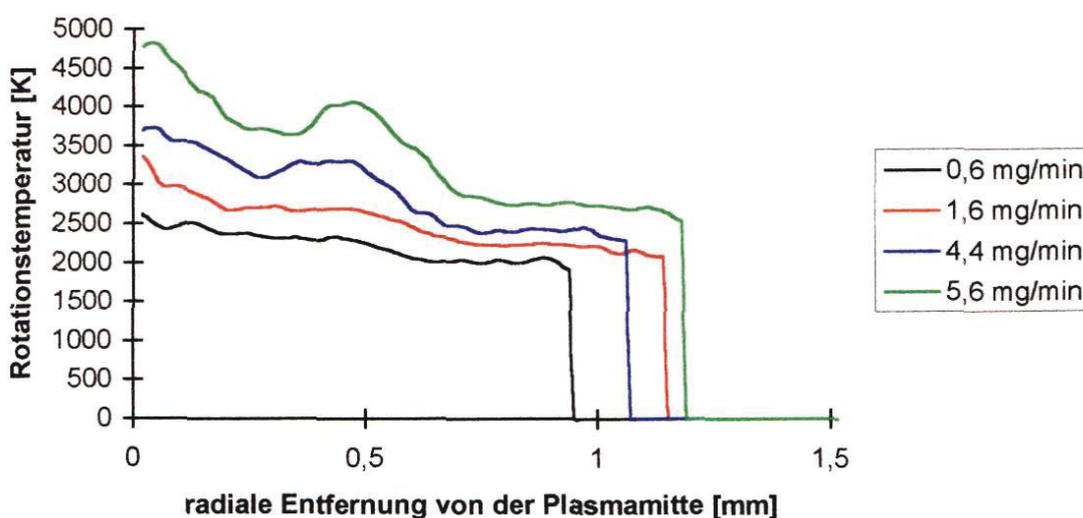


Abb. 3.4.4.12: Einfluß des Wassereintrags in das Plasma auf die radiale Verteilung der Rotationstemperaturen in einer Höhe von 3 mm über dem Rand der MPT. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W.

In einer Höhe von 3 mm und einer radialen Entfernung zur Plasmamitte von 0,5 mm steigt die Rotationstemperatur von 2500 K bei einem Wassereintrag von 0,6 mg/min auf 4000 K bei ei-

nem Wassereintrag von 5,6 mg/min. Bei einem Wassereintrag von 0,6 mg/min und 1,6 mg/min fallen die Rotationstemperaturen monoton mit zunehmender Entfernung zur Plasmamitte ab. Bei einem Wassereintrag von 4,4 mg/min und 5,6 mg/min tritt in einer radialen Entfernung von 0,5 mm zur Plasmamitte ein lokales Maximum der Rotationstemperatur auf. Die Erhöhung des Wassereintrags führt also in dieser Höhe zur Ausbildung von zwei Maxima in der radialen Verteilung der Rotationstemperatur.

Die Abhängigkeit der radialen Verteilung der Rotationstemperatur vom Wassereintrag in das Plasma im Plasmaschweif in einer Höhe von 21 mm ist in Abb. 3.4.4.13 wiedergegeben. In dieser Beobachtungshöhe hat der Wassereintrag in das Plasma keinen Einfluß auf die radiale Verteilung der Rotationstemperatur. In der Mitte des Plasmas werden Rotationstemperaturen von etwa 3500 K gefunden. Sie fallen monoton auf etwa 3200 K in einem Abstand von 1,5 mm zur Plasmamitte ab.

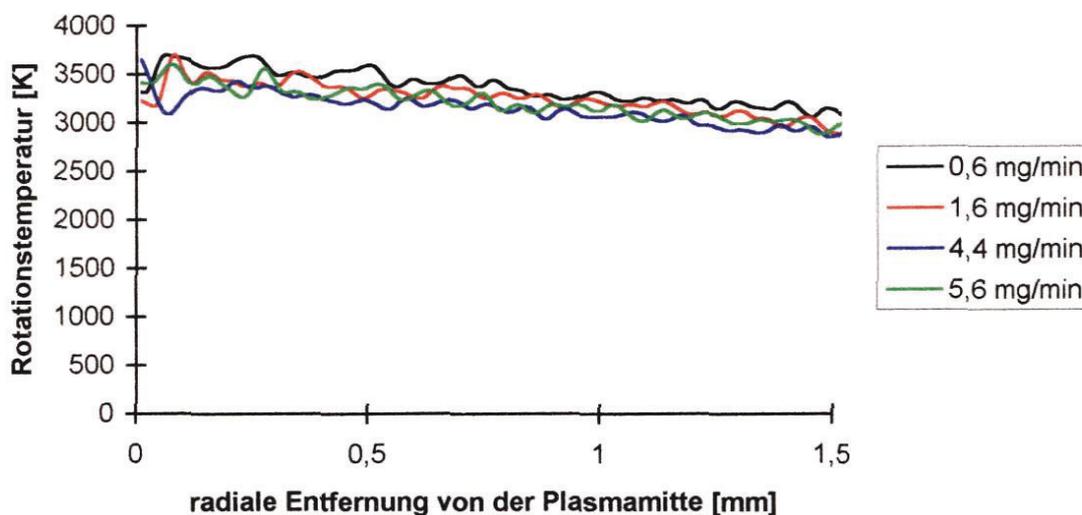


Abb. 3.4.4.13: Einfluß des Wassereintrags in das Plasma auf die radiale Verteilung der Rotationstemperatur in einer Höhe von 21 mm über dem Rand der MPT. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W

In Abb. 3.4.4.14 sind die axialen Verteilungen der Rotationstemperaturen für unterschiedlich hohe Wassereinträge in einem radialen Abstand von 0,2 mm zur Plasmamitte wiedergegeben. Es ist deutlich erkennbar, daß der Wassereintrag auf die Rotationstemperaturen im Plasmakegel einen deutlich größeren Einfluß hat als auf die Rotationstemperaturen im Plasmaschweif. Bei Beobachtungshöhen von 1 mm und 3 mm im Plasmakegel hat die Erhöhung des Wassereintrags in das Plasma von 0,6 mg/min auf 5,6 mg/min eine Erhöhung der Rotationstemperatur von 2300 K auf 3800 K zur Folge. Im Plasmaschweif hat der Wassereintrag oberhalb von 11 mm keinen Einfluß auf die Rotationstemperatur. Die Höhe, in der das Maximum der

Rotationstemperatur gefunden wird, sinkt von 9 mm bei einem Wassereintrag von 0,6 mg/min auf 7 mm bei einem Wassereintrag von 4,4 mg/min. Bei einem Wassereintrag von 5,6 mg/min ist kein signifikantes Maximum der Rotationstemperatur mehr erkennbar.

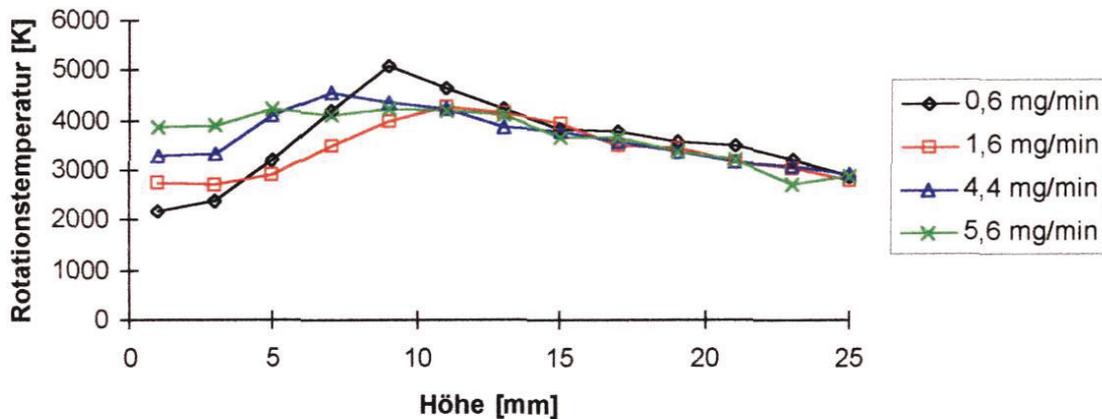


Abb. 3.4.4.14: Einfluß des Wassereintrags in das Plasma auf die axiale Verteilung der Rotationstemperatur in einer radialen Entfernung von 0,2 mm zur Plasmamitte. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W

3.4.5 Tomographien hinsichtlich der Elektronentemperaturen und Elektronendichten

In Mikrowellenplasmen können nur freie Elektronen Energie direkt aus dem elektromagnetischen Feld aufnehmen. Elektronendichten und Elektronentemperaturen sind daher für Mikrowellenplasmen sehr wichtige Parameter.

3.4.5.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau zur Messung von Elektronendichten und Elektronentemperaturen mit Hilfe von Thomson-Streuung wird in Abb. 3.4.5.1 wiedergegeben.

Es wird ein Nd:YAG-Laser mit Frequenzverdopplung verwendet, der bei einer Wellenlänge von 532 nm mit einer Energie von 0,45 J pro Puls, einer Pulsdauer von 7 ns und einer Frequenz von 10 Hz arbeitet. Der Laserstrahl wird mit Hilfe von zwei Prismen über einen Winkel von 180° abgelenkt und dann mit einer Linse, deren Brennweite 1000 mm beträgt, auf das zu erfassende Volumenelement im MIP fokussiert. Das Volumenelement, in dem die Thomson-Streuung beobachtet wird, ist durch den Durchmesser des Laserstrahls (0,2 bis 1 mm) und den Spalt des für die Detektion der Streustrahlung verwendeten Monochromators (Höhe: 0,5 mm, Breite: 0,3 mm) gegeben. Um die Gefahr von Reflektionen zu verringern, lenkt man den Laserstrahl nach dem Plasma auf einen Absorber. Zur Vermeidung von Streustrahlung sind die Prismen in einer Entfernung von 3 m zum Detektionsvolumen angeordnet. Die Linsen

($f=600$ mm), mit denen das Plasma auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet wird, sind mit einer für eine Wellenlänge von 532 nm ausgewählten Anti-Reflektionsschicht versehen.

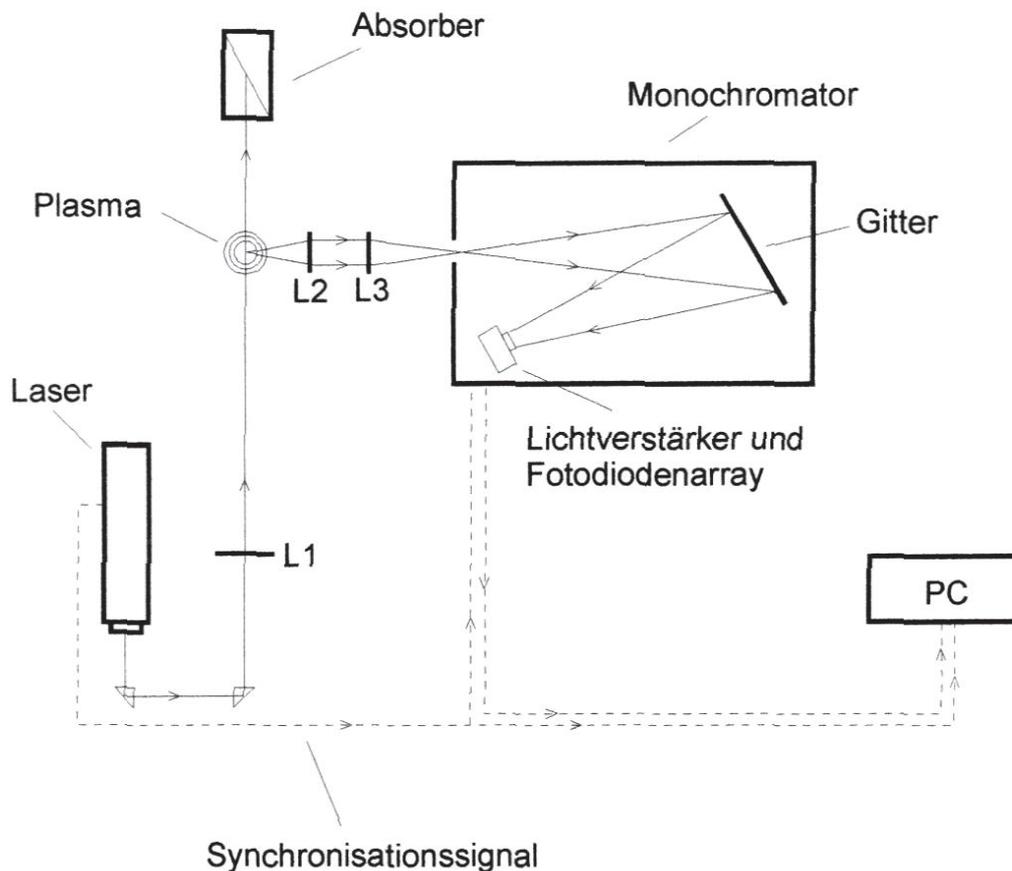


Abb. 3.4.5.1: Versuchsaufbau zur Messung der Thomson-Streuung

Als dispersives Element im Monochromator wird ein holographisches Gitter verwendet. Zur Strahlungsdetektion verwendet man einen mit dem Laserpuls synchronisierten Lichtverstärker, ein gekühltes Multidiodenarray und einen PC mit einem 16-Bit AD-Wandler. Mit diesem System kann Strahlung innerhalb eines Wellenlängenbereichs von 13 nm beobachtet werden. Wie in Kap. 2.4.2 erwähnt, wird das Maximum des Thomson-Signals von dem sehr viel intensiveren Rayleigh-Signal überlagert. Um ein „Überlaufen“ (blooming) der Pixel durch dieses intensive Rayleigh-Signal zu vermeiden, sind 50 Pixel in der Mitte des Detektors mit Hilfe eines Papierstreifens abgedeckt.

Das Detektionsvolumen liegt bei dem beschriebenen Aufbau fest, so daß für räumlich aufgelöste Messungen das Plasma verschoben werden muß. Zu diesem Zweck wurde die MPT auf einem Verschiebetisch montiert, der in vertikaler und horizontaler Richtung mit einer Genauigkeit von 0,05 mm verschoben werden kann. Die Gasflüsse in der modifizierten MPT wurden mit Hilfe von Massendurchflußmessern eingestellt. Für die Zuführung von Wasser-

dampf und Aerosol wurden die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Aufbauten verwendet. Die Thomson-Signale wurden während der Zeit von 500-6000 Laserpulsen integriert, und die Auswertung erfolgte wie in Kapitel 2.4 beschrieben.

3.4.5.2 Vorgehensweise

Zu Beginn jeden Meßtags wurde N₂ durch den Aufbau geleitet und das Raman-Signal registriert. Im Anschluß daran wurde die Plasmaquelle mit Ar gespült, ohne ein Plasma zu erzeugen. Messungen der Streustrahlung vorgenommen und dann das Plasma gezündet.

Als Bezugspunkt für die Positionierung des Plasmas wurde der Übergang zwischen dem Plasmakegel und dem Plasmaschweif bei einem inneren Gasfluß von 500 ml/min, einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min und einer Leistung von 100 W gewählt. Das Koordinatensystem wurde am Anfang der Meßreihe festgelegt, so daß sich die Ergebnisse aller Messungen auf dieselben räumlichen Positionen im Plasma beziehen.

Es wurden sowohl orts aufgelöste als auch nicht orts aufgelöste Messungen durchgeführt. Bei den orts aufgelösten Messungen wurde ein Durchmesser des Laserstrahls von 0,2 mm gewählt. Die Meßpunkte befanden sich in einer radialen Entfernung zur Plasmamitte von -0,8; -0,5; -0,3; 0; 0,2; 0,4; 0,7 und 1 mm. Unter der Annahme, daß das Plasma rotationssymmetrisch zur Plasmamitte ist, wurden die Meßpunkte auf die jeweils andere Seite gespiegelt. Dadurch erhielt man Meßwerte in einer radialen Entfernung zur Plasmamitte von 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 0,8 und 1 mm.

Für die Messungen, bei denen keine Ortsauflösung erforderlich war, wurde ein Laserstrahl mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet, und der Verschiebetisch wurde so positioniert, daß Meßwerte von der Spitze des Plasmakegels erhalten wurden.

3.4.5.3 Ergebnisse

3.4.5.3.1 Elektronentemperatur- und Elektronendichteverteilung bei normalen Betriebsbedingungen

Die Ergebnisse einer räumlich aufgelösten Messung am Argon-MIP in einer MPT, das mit einem inneren Gasfluß von 500 ml/min, einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min und einer Leistung von 100 W betrieben wurde, sind in Abb. 3.4.5.2 wiedergegeben. Unterhalb von 4 mm über dem Rand der MPT wurden die Messungen sehr stark durch Reflektionen der Laserstrahlung am Aufbau selbst gestört, so daß für diesen Bereich keine Elektronendichten und Elektronentemperaturen ermittelt werden konnten.

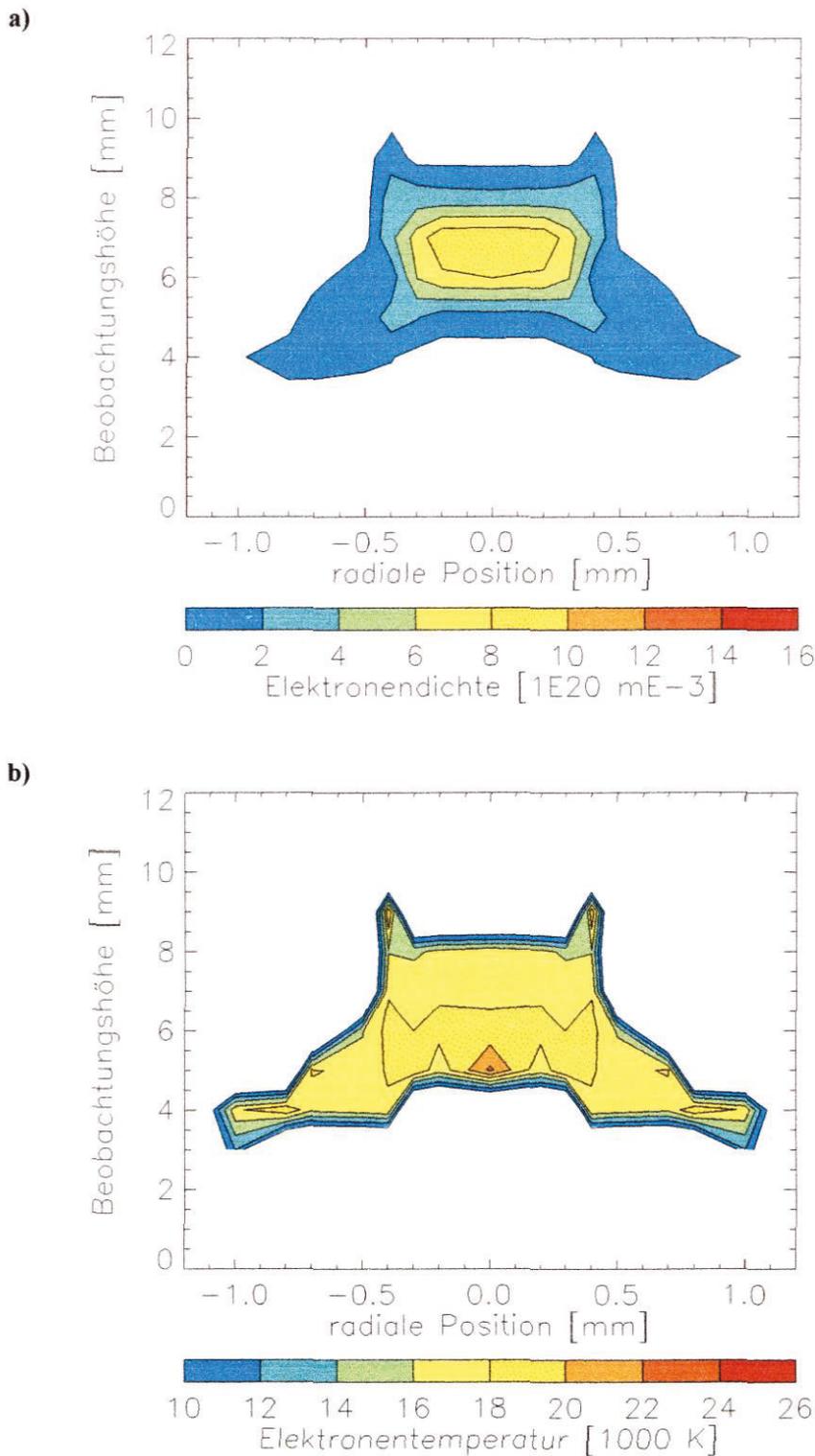


Abb. 3.4.5.2: Elektronendichten (a) und Elektronentemperaturen (b) im Argon-MIP in einer MPT.

Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W

Im Bereich des Plasmakegels liegen die ermittelten Elektronendichten zwischen 10^{20} m^{-3} und 10^{21} m^{-3} und die Elektronentemperaturen zwischen 16000 K und 18000 K. Während die Elektronendichten je nach Position im Plasma um etwa eine Größenordnung variieren, sind die Unterschiede in den gefundenen Elektronentemperaturen gering. Im Plasmaschweif ober-

halb von 7 mm über dem Rand der MPT sinken die Elektronendichten sehr schnell unter die Bestimmungsgrenze von $0,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ab.

Die hier gemessenen Elektronendichten stimmen gut mit den Werten überein, die Huang et al. [118] bei nicht orts aufgelösten Messungen der Thomson-Streustrahlung an einem 300 W Argon-MIP in einer MPT, das mit einem inneren Gasfluß von 800 ml/min und einem äußeren Gasfluß von 1,2 l/min betrieben wurde, erhalten haben. Die von Huang bestimmten Elektrentemperaturen liegen allerdings mit 13000 K um etwa 4000 K niedriger als die in dieser Arbeit ermittelten Werte.

Bei Messungen der Thomson-Streuung an einer "Torch à injection axiale" (TIA), die mit einer Leistung von 330 W bei einem Argongasfluß von 2 l/min betrieben wurde, wurden Elektronendichten zwischen $3,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ und $2,2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ gefunden [196]. Diese sind geringfügig höher als die für das MIP in einer MPT ermittelten Werte. Die maximalen Werte für die Elektrentemperaturen im TIA sind mit 24000 K allerdings deutlich höher als beim MIP in einer MPT.

Die Elektronendichten im Surfatron wurden durch Cortino et al. [197] aus der Stark-Verbreiterung der H_{β} -Linie bestimmt. Bei einer Leistung von 100 W und einem Argongasfluß von 1 l/min wurde für das Surfatron eine Elektronendichte von $3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ermittelt.

Bei allen erwähnten Mikrowellenplasmen liegen die Elektronendichten zwischen 10^{20} m^{-3} und $2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Die Elektronendichten sind daher offenbar nicht charakteristisch für einen einzelnen Typ von MIP, sondern für atmosphärische Mikrowellenplasmen.

Wie von Nowak et al. [198] vorgeschlagen, können mit Hilfe von Gleichung 3.4.5.1 die gemessenen Elektronendichten über den Plasmaquerschnitt integriert und damit die Zahl N der Elektronen in einem horizontalen Plasmasegment berechnet werden.

$$N(z) = 2\pi \int_0^R n_e(r, z) r dr \quad (\text{Gl. 3.4.5.1})$$

Dabei ist R der Plasmaradius und z die Höhe über dem Rand der MPT.

Die Ergebnisse in Abb. 3.4.5.3 zeigen, daß die Zahl der Elektronen in einem Plasmasegment ihr Maximum in einer Höhe von 7 mm über dem Rand der MPT erreicht. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bis zu einer Höhe von 7 mm über dem Rand der MPT Energie aus dem elektromagnetischen Feld in das Plasma eingekoppelt wird.

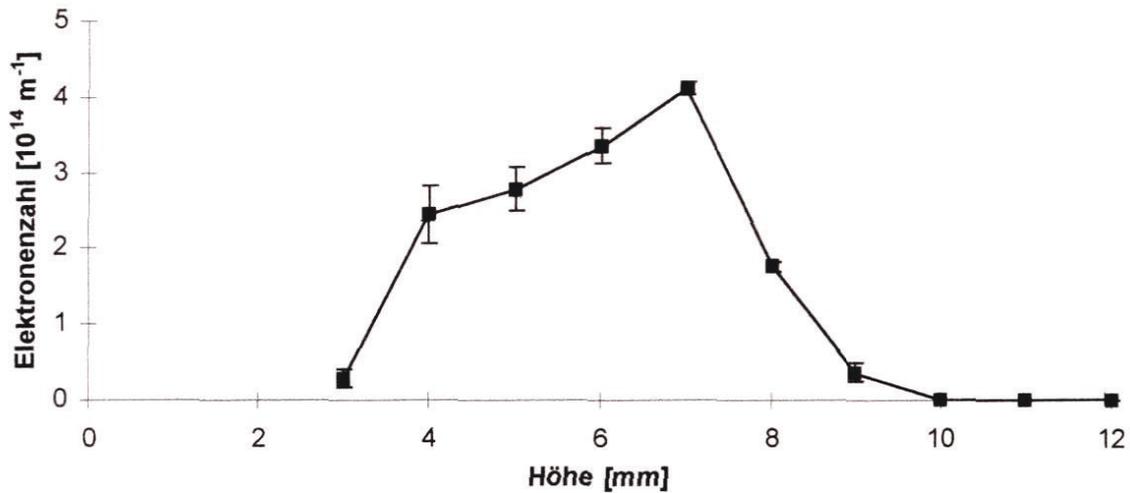


Abb. 3.4.5.3: Elektronenzahl in horizontalen Segmenten des Argon-MIPs in einer MPT. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W

Aus den Kurven in Abb. 3.4.5.4 wird erkennbar, daß die radiale Verteilung der Elektronendichte im Plasmakegel in einer Höhe von 4 mm über dem Rand der MPT eine M-förmige Struktur hat. In 0,8 mm Abstand von der Plasmamitte beträgt die Elektronendichte etwa $1,2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, während sie in der Mitte des Plasmas unterhalb der Bestimmungsgrenze von $0,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ liegt.

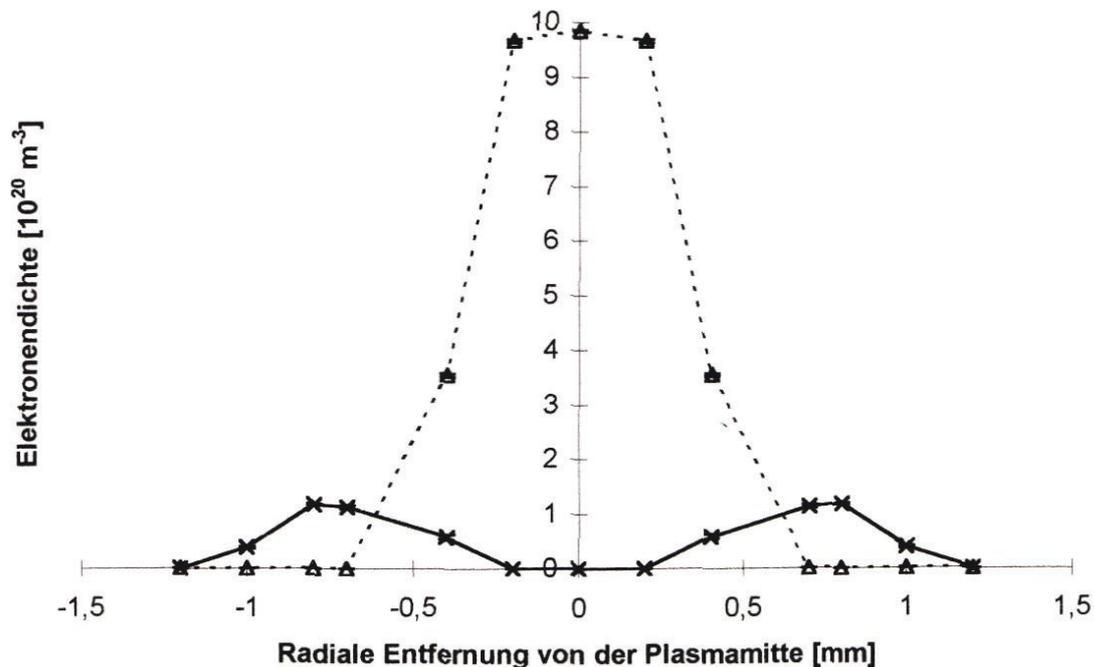


Abb. 3.4.5.4: Radiale Verteilung der Elektronendichten in Höhen von 4 mm (x) und 7 mm (Δ)

Am Übergang zwischen dem Plasmakegel und dem Plasmaschweif in einer Höhe von 7 mm hat die radiale Verteilung der Elektronendichte nur ein Maximum in der Plasmamitte. Es ist

mit $9,8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ um etwa den Faktor zehn höher als die maximale Elektronendichte in einer Höhe von 4 mm. Diese Ergebnisse bestätigen, daß der in dieser Arbeit als Plasmakegel bezeichnete Teil des MIP in einer MPT eine toroidale Struktur hat.

3.4.5.3.2 Einfluß der Gasflüsse

In der Literatur wurde über den Einfluß der Plasmagasflüsse auf die plasmaphysikalischen Parameter der Mikrowellenplasmen bisher nur wenig berichtet. Aus den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Ergebnissen wird jedoch deutlich, daß die Gasflüsse für das MIP in der MPT eine sehr große Rolle spielen. Daher wurde der Einfluß von innerem und äußerem Gasfluß auf die Elektronendichten und Elektronentemperaturen untersucht.

In Abb. 3.4.5.5 sind Tomographien hinsichtlich der Elektronendichte und Elektronentemperatur im MIP in einer MPT bei einem auf 900 ml/min erhöhten inneren Gasfluß von wiedergegeben. Der Bereich des Plasmas, in dem Elektronendichten über $0,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ gefunden werden, ist bei einem inneren Gasfluß von 900 ml/min deutlich größer als bei einem inneren Gasfluß von 500 ml/min. Das Maximum der Elektronendichte liegt bei einem inneren Gasfluß von 900 ml/min 1 mm höher als bei einem inneren Gasfluß von 500 ml/min, und die toroidale Struktur des Plasmas ist deutlicher ausgeprägt. Die maximale Elektronendichte ist bei einem Innengasfluß von 900 ml/min mit $16 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ doppelt so hoch wie bei einem inneren Gasfluß von 500 ml/min.

Im Bereich des Maximums der Elektronendichte liegen die Elektronentemperaturen bei ca. 17000 K, und sie verändern sich bei einer Erhöhung des inneren Gasflusses nicht. Bei Erhöhung des inneren Gasflusses von 500 ml/min auf 900 ml/min steigen die Elektronentemperaturen im Randbereich des Plasmas von 17000 K auf 20000 K.

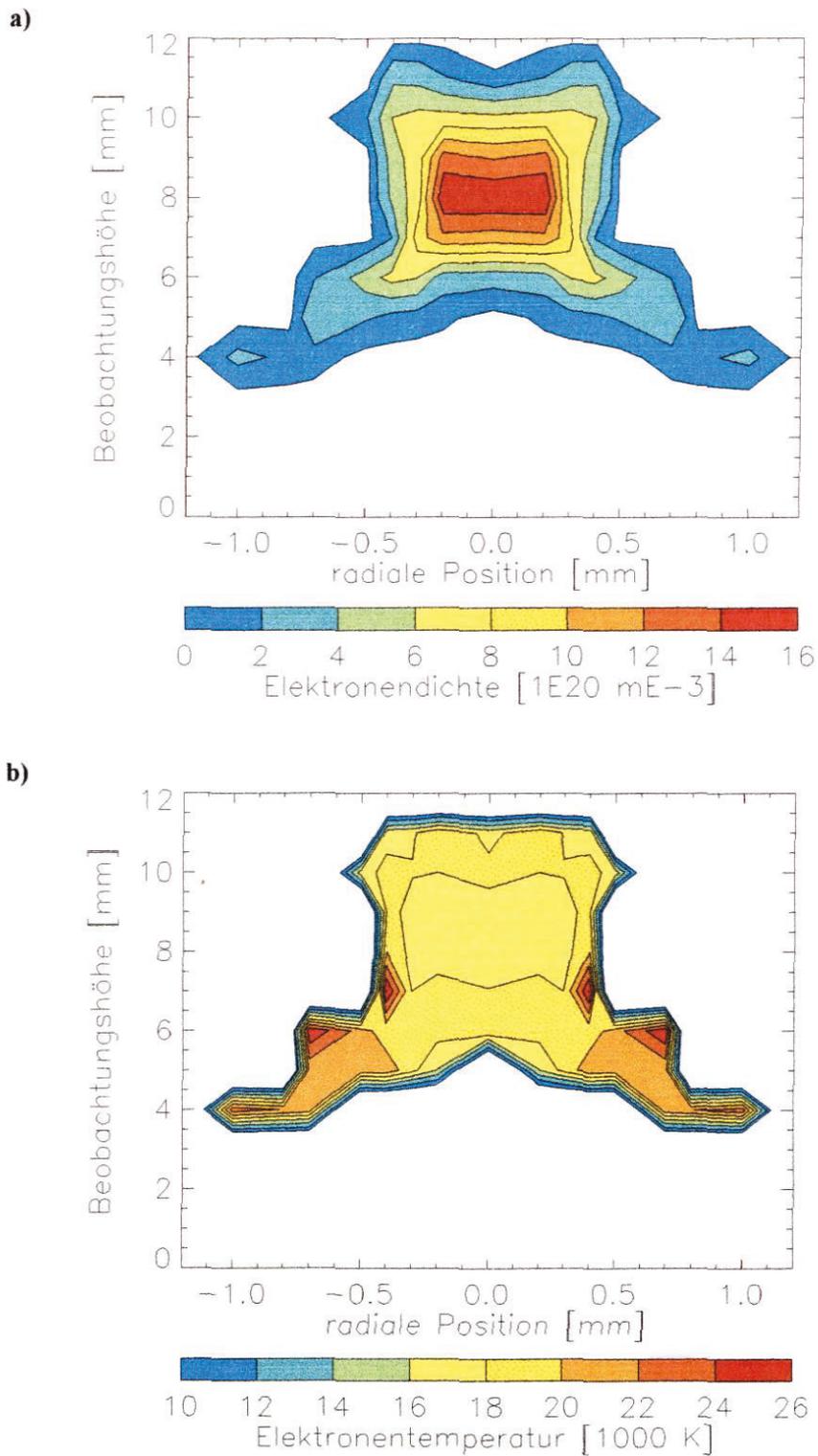


Abb. 3.4.5.5: Elektronendichten (a) und Elektronentemperaturen (b) im Argon-MIP in einer MPT. Äußerer Gasfluß: 200 ml/min, innerer Gasfluß: 900 ml/min, Leistung: 100 W

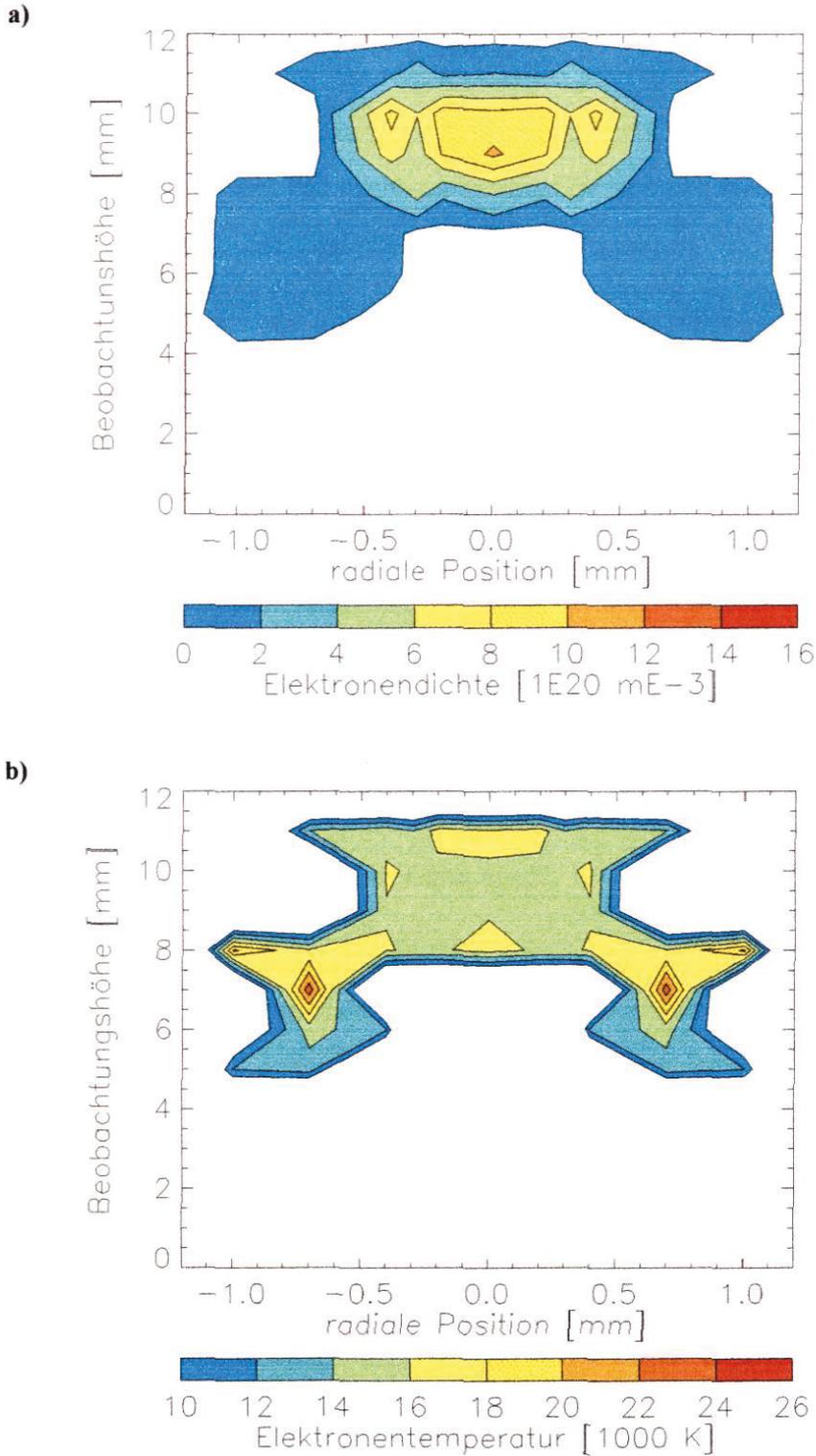


Abb. 3.4.5.6: Elektronendichten (a) und Elektronentemperaturen (b) im Argon-MIP in einer MPT. Äußerer Gasfluß: 700 ml/min, innerer Gasfluß: 500 ml/min, Leistung: 100 W

In Abb. 3.4.5.6 sind Tomographien hinsichtlich der Elektronendichte und der Elektronentemperatur für das MIP in einer MPT bei einem erhöhten äußeren Gasfluß von 700 ml/min wiedergegeben. Der Bereich des Plasmas, in dem Elektronendichten über $0,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ gefunden werden, ist bei einem äußeren Gasfluß von 900 ml/min breiter als bei einem äußeren Gasfluß

von 500 ml/min. Das Maximum der Elektronendichte ändert sich infolge einer Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 700 ml/min nur wenig und beträgt $8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Die Position des Maximums der Elektronendichte verschiebt sich um 2 mm nach oben. Bei einem äußeren Gasfluß von 700 ml/min sind die Elektronentemperaturen etwa 2000 K niedriger als bei einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min.

In Abb. 3.4.5.7 werden für die drei bisher untersuchten Kombinationen von Gasflüssen die Elektronendichten in der Mitte des Plasmas in Abhängigkeit von der Höhe wiedergegeben.

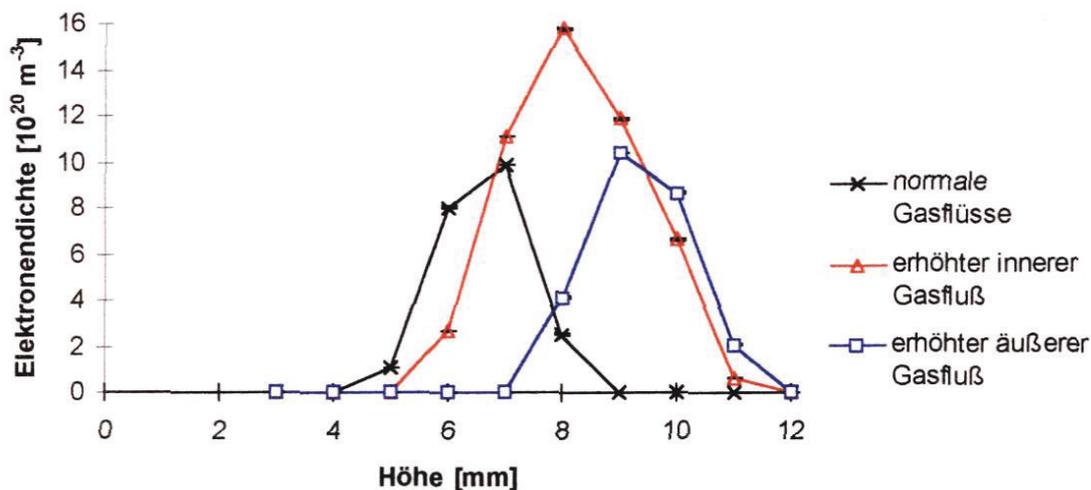


Abb. 3.4.5.7: Axiale Verteilung der Elektronendichte in der Mitte des Plasmas. Schwarze Linie: innerer Gasfluß 500 ml/min, äußerer Gasfluß 200 ml/min; rote Linie: innerer Gasfluß 900 ml/min, äußerer Gasfluß 200 ml/min; blaue Linie: innerer Gasfluß 200 ml/min, äußerer Gasfluß 700 ml/min

Die Erhöhung des äußeren Gasflusses hat auf die Form der axialen Verteilung der Elektronendichte keinen Einfluß, führt aber zu einer Verschiebung der Kurve um 2 mm nach oben. Es stellte sich heraus, daß das Maximum der Elektronendichte bei der verwendeten Erhöhung des inneren Gasflusses verdoppelt wurde. Darüber hinaus vergrößert sich der Bereich, in dem Elektronendichten über $0,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ gefunden werden, von 4 mm bei einem inneren Gasfluß von 500 ml/min auf 6 mm bei einem inneren Gasfluß von 900 ml/min.

Wie in Abb. 3.4.5.8 wiedergegeben, haben die axialen Verteilungen der Elektronentemperaturen im Gegensatz zu denen für die Elektronendichten kein ausgeprägtes Maximum. Die Elektronentemperaturen bleiben von einer Erhöhung des inneren Gasflusses weitgehend unberührt. Bei einer Erhöhung des äußeren Gasflusses nehmen die Elektronentemperaturen etwas ab.

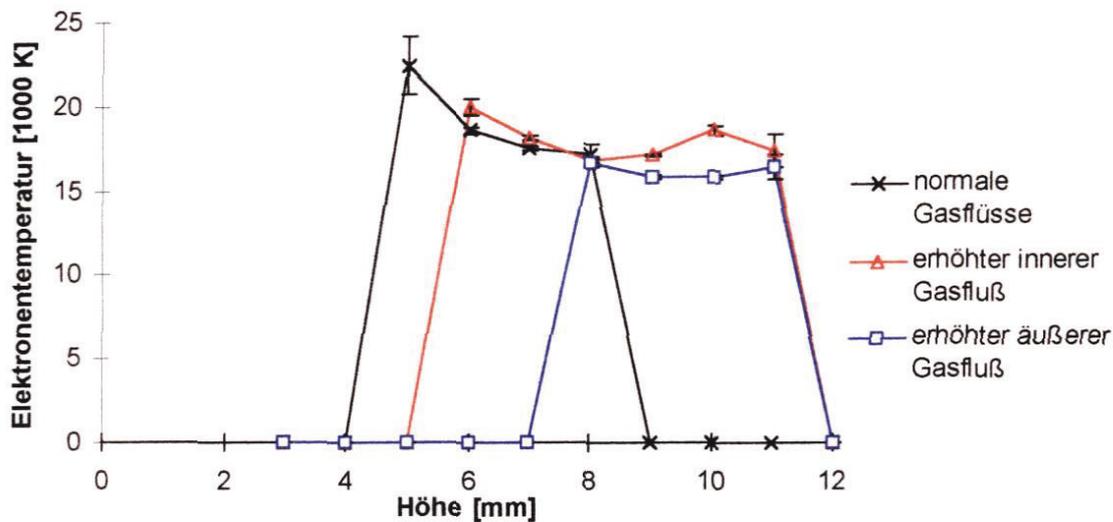


Abb. 3.4.5.8: Axiale Verteilung der Elektronentemperatur in der Mitte des Plasmas. Schwarze Linie: innerer Gasfluß 500 ml/min, äußerer Gasfluß 200 ml/min; rote Linie: innerer Gasfluß 900 ml/min, äußerer Gasfluß 200 ml/min; blaue Linie: innerer Gasfluß 200 ml/min, äußerer Gasfluß 700 ml/min

3.4.5.3.3 Einfluß des Wassereintrags in das Plasma

In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, daß der Wassereintrag in das Plasma sowohl auf die Linienintensitäten als auch auf die Rotationstemperaturen erheblichen Einfluß hat. Aus diesem Grunde wurde an einem ausgewählten Ort im Plasma der Einfluß des Wassereintrags auf die Elektronendichten und Elektronentemperaturen untersucht. Es wurde mit einem Laserstrahl mit einem Durchmesser von 1 mm gearbeitet, so daß kleine Änderungen der Plasmaform keine Artefakte verursachen können. Die Messungen wurden an der Spitze des Plasmakonus in einer Höhe von 7 mm durchgeführt. Dieser Ort im Plasma ist leicht zu erkennen, und die Elektronendichten liegen deutlich über der Bestimmungsgrenze von $0,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Auf diese Weise war es möglich, die Abnahme der Elektronendichte infolge der Einführung von Wasser ins Plasma zu messen.

In Abb. 3.4.5.9 wird der Einfluß des Wassereintrags auf die Elektronendichte wiedergegeben. Bei einer Erhöhung des Wassereintrags von 0 auf 0,6 mg/min nimmt die Elektronendichte kontinuierlich ab. Eine Zunahme des Wassereintrags über 0,6 mg/min hinaus hat jedoch keine weiteren Veränderungen der Elektronendichte zur Folge.

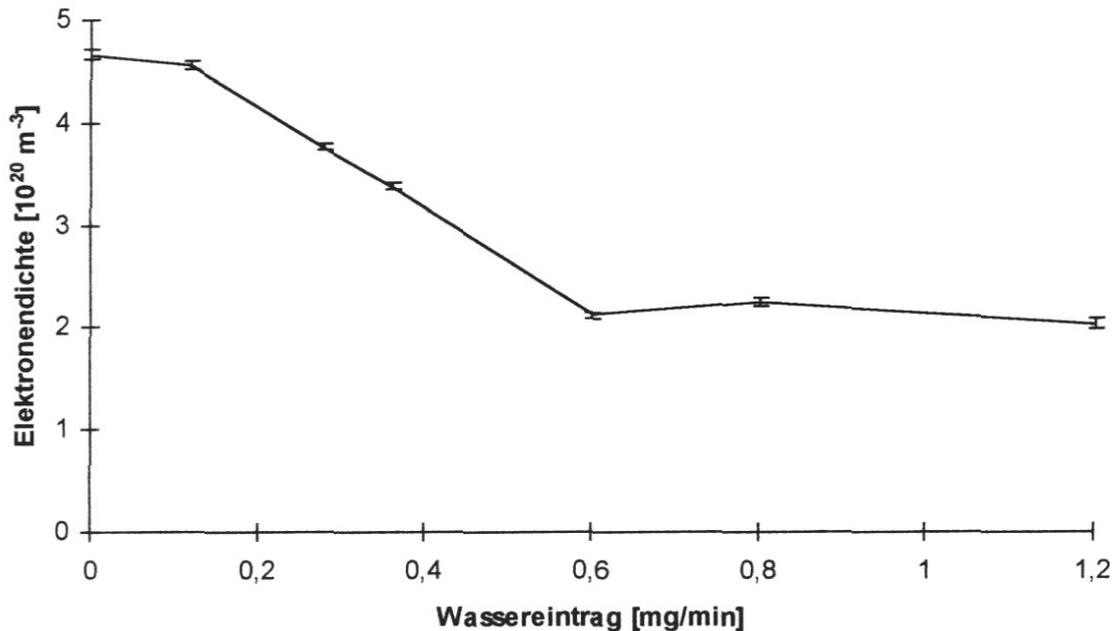


Abb. 3.4.5.9: Einfluß des Wassereintrags auf die Elektronendichte. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W

Der Einfluß des Wassereintrags auf die Elektronentemperaturen wird in Abb. 3.4.5.10 wiedergegeben. Bei einer Änderung des Wassereintrags zwischen 0 mg/min und 0,6 mg/min ändert sich die Elektronentemperatur nicht signifikant. Nimmt der Wassereintrag von 0,6 mg/min auf 1,2 mg/min zu, so erhöht sich die Elektronentemperatur von etwa 16000 K auf über 21000 K.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde festgestellt, daß der Wassereintrag in das Plasma der MPT zu einer Abnahme der Elektronendichte führt. Für den Fall des ICPs sind die Aussagen der Autoren widersprüchlich. Alder et al. [20] sowie Long et al. [185] berichteten, daß infolge der Einführung von Wasser in das Plasma die Elektronendichten abnehmen. In der Arbeit von Blades et al. [199] wurde der gleiche Trend festgestellt, die Autoren bemerkten jedoch, daß die Aussage unter Berücksichtigung der Meßfehler nicht signifikant sei. Nowak et al. [198] berichteten über einen Anstieg der Elektronendichte bei steigenden Wasserkonzentrationen im Plasma. Da das Plasma aber gleichzeitig schrumpft, sinkt die absolute Zahl der Elektronen in einem horizontalen Plasmasegment ab. In diesen Arbeiten wurde entweder die Ermittlung der Stark-Verbreiterung der H_{β} -Linie oder die Messung absoluter Linienintensitäten genutzt, um die Elektronendichten zu bestimmen. Zur Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die Elektronendichten wurde die Thomson-Streuung zum ersten Mal von Huang et al. [200] verwendet. Es wurde berichtet, daß der Einfluß von Wasser auf die Elektronendichte von der eingekoppelten Leistung abhängig ist. Bei einer Leistung von

0,75 kW tritt bei einer Zunahme der Wasserkonzentration im Arbeitsgas ein Absinken der Elektronendichte auf. Bei einer Leistung von 1,75 kW wurde dagegen festgestellt, daß die Elektronendichte im Plasma bei zunehmender Wasserkonzentration im Arbeitsgas ansteigt.

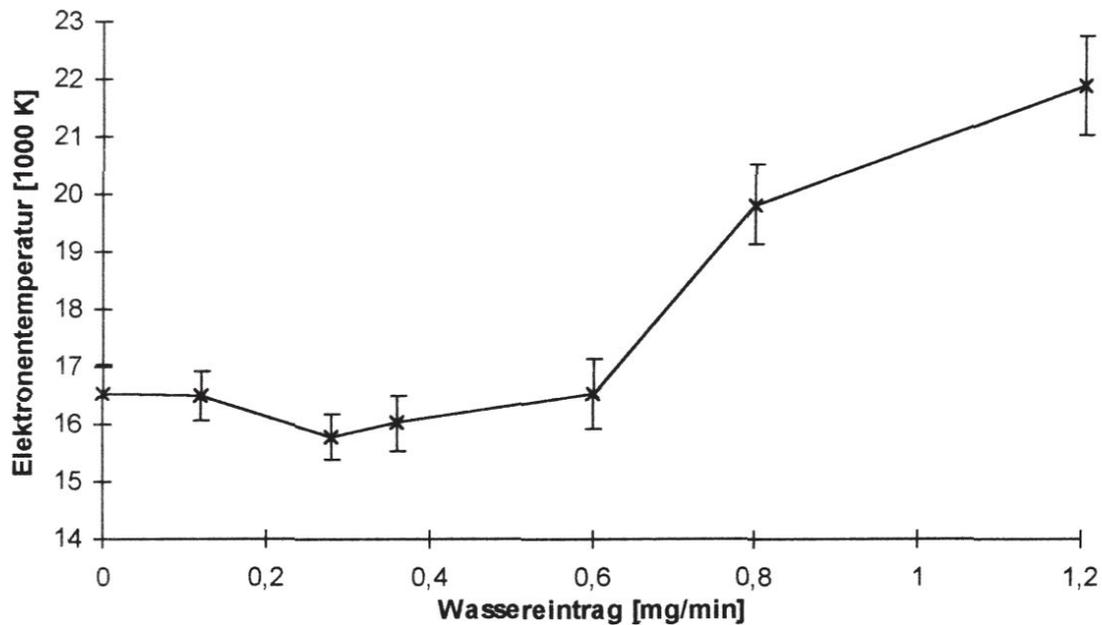


Abb. 3.4.5.10: Einfluß des Wassereintrags auf die Elektronentemperaturen im Plasma. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W

3.4.5.3.4 Einfluß der Leistung

Der Einfluß der Leistung auf die Elektronendichten und Elektronentemperaturen wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen untersucht, wie der Einfluß des Wassereintrags in das Plasma. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.4.5.11 wiedergegeben.

Die Elektronendichte nimmt von $3,8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ auf $7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ zu, wenn die Leistung von 80 W auf 160 W ansteigt. Die Erhöhung der Leistung von 160 W auf 180 W führt nicht zu einer weiteren signifikanten Erhöhung der Elektronendichte.

Der Einfluß der Leistung auf die Elektronentemperaturen ist in Abb. 3.4.5.12 wiedergegeben. Die Änderungen der Elektronentemperaturen zwischen 16500 und 18000 K sind gering, und es läßt sich kein signifikanter Trend erkennen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der aus der Literatur bekannten Tatsache, daß eine Erhöhung der eingekoppelten Leistung einen Einfluß auf die Elektronendichten, nicht aber auf die Elektronentemperaturen hat [201].

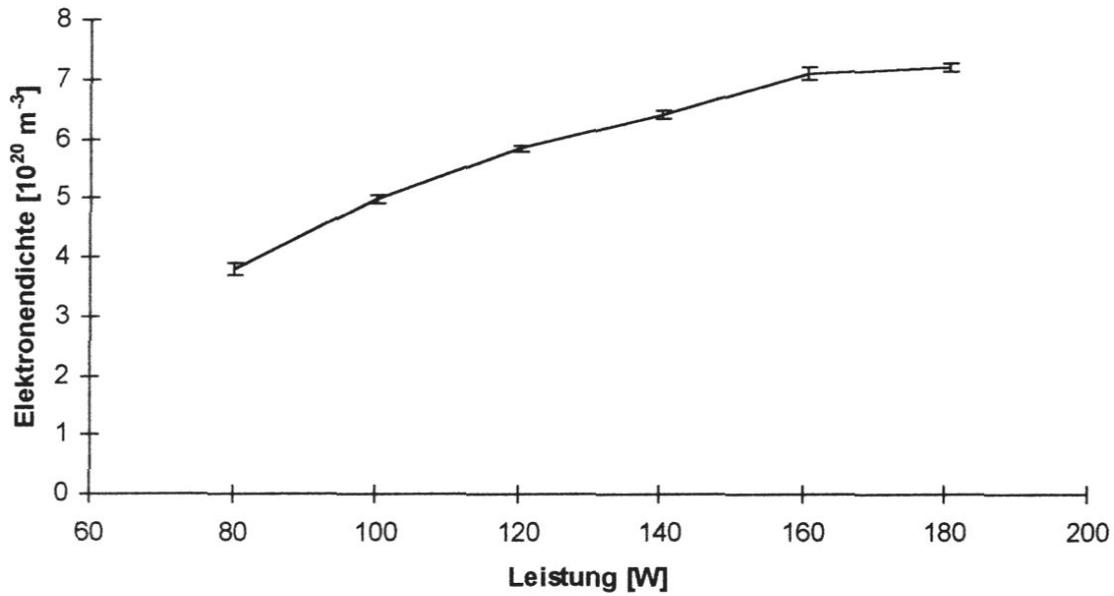


Abb. 3.4.5.11: Einfluß der Leistung auf die Elektronendichten. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min, Leistung: 100 W

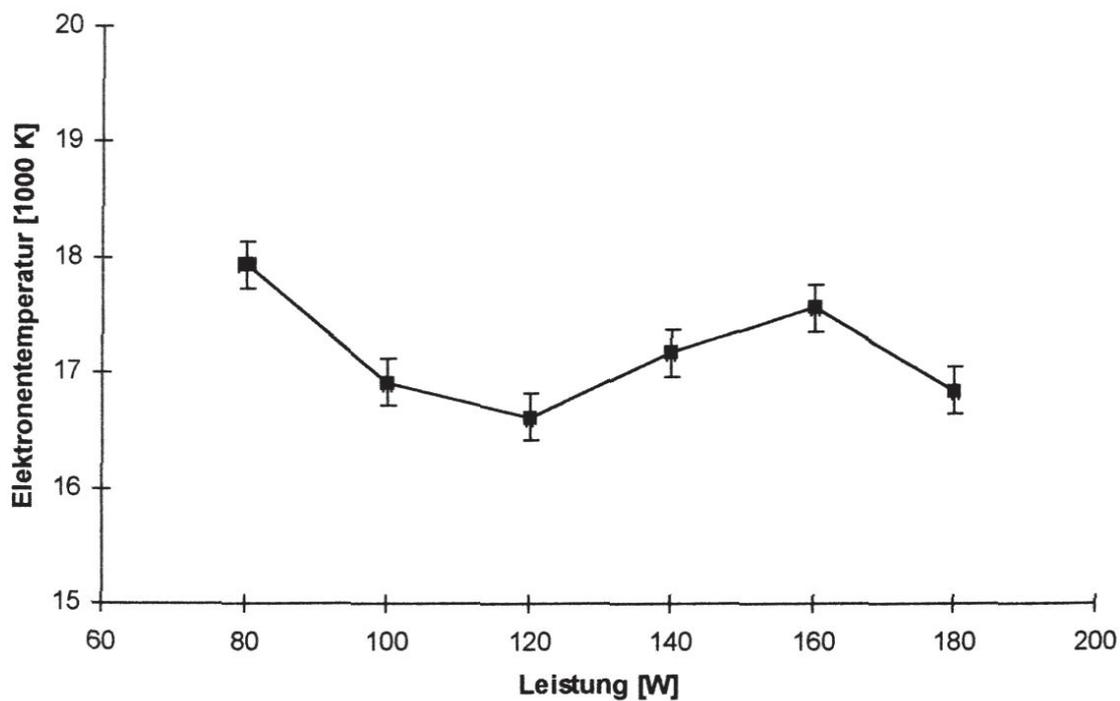


Abb. 3.4.5.12: Einfluß der Leistung auf die Elektronentemperaturen. Innerer Gasfluß: 500 ml/min, äußerer Gasfluß: 200 ml/min

3.5 MIP-OES in einer modifizierten MPT in Verbindung mit Kapillarelektrophorese (CE)

Im folgenden Abschnitt werden die Leistungsfähigkeit der optischen Emissionsspektrometrie mit dem MIP in einer MPT für die elementspezifische Detektion in der Kapillarelektrophorese (CE) und Möglichkeiten der Vorgehensweise für Anwendungen auf dem Gebiet der Lebenswissenschaften aufgezeigt.

3.5.1 Aufbau und Betrieb einer Apparatur für die CE

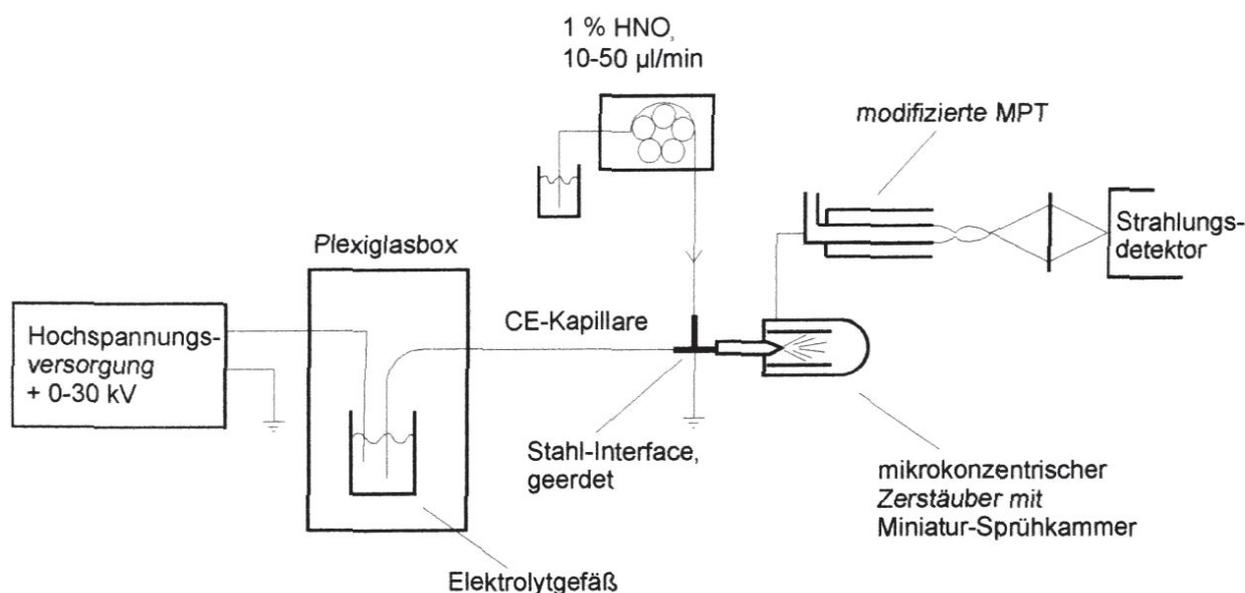


Abb. 3.5.1: Apparatur für die CE in Verbindung mit der MIP-OES in einer modifizierten MPT

In Abb. 3.5.1 ist der Aufbau für die MIP-OES mit einer MPT in Verbindung mit der CE-Apparatur wiedergegeben. In der Apparatur für die CE wird eine Hochspannungsversorgung eingesetzt, die eine Spannung von 30 kV gegenüber Erdpotential bei einem Strom von maximal 1 mA liefert. Der positive Pol der Hochspannungsversorgung wird mit einer Elektrode auf Gold verbunden, durch die der elektrische Kontakt zum Elektrolyten hergestellt wird. Dieser fließt durch eine Kapillare, die mit einem Ende in die Elektrolytlösung eintaucht und mit dem anderen Ende mit Hilfe einer Klemmschraube im Interface befestigt wird, wie es in Abb. 3.5.2 wiedergegeben ist. Das Interface ist geerdet, und mit Hilfe eines Kontaktelektrolyten wird der elektrische Kontakt zwischen der Erdung und dem Ende der Kapillare hergestellt. Aus dem Flüssigkeitsstrom aus Kontaktelektrolyt und dem Effluenten aus der CE wird mit einem mikrokonzentrischen Zerstäuber ein Aerosol erzeugt, das mit Hilfe des Zerstäubergasstroms in den inneren Kanal der modifizierten MPT geleitet wird.

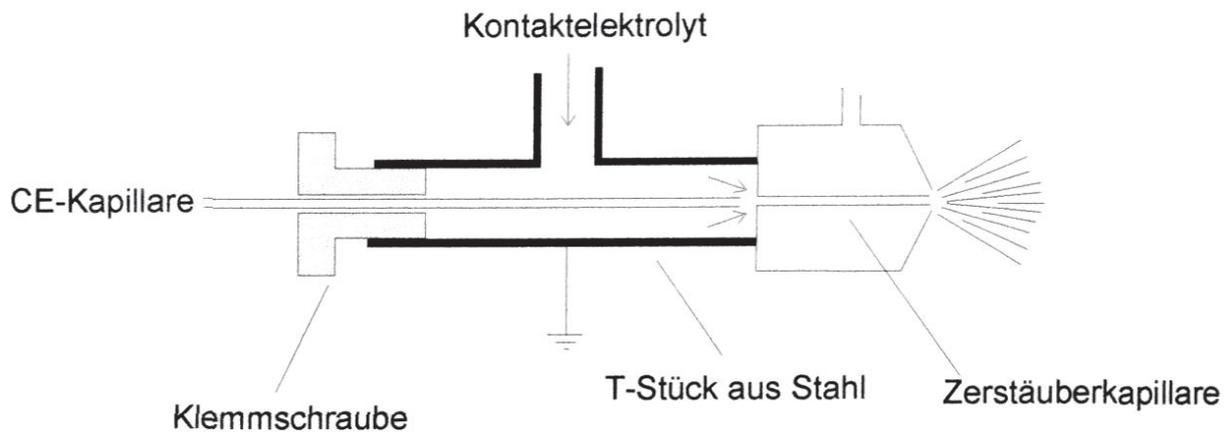


Abb. 3.5.2: Interface zwischen CE und Zerstäuber

Die Halterung für das Elektrolytgefäß besteht, wie in Abb. 3.5.3 wiedergegeben, aus einem T-Stück aus Glas, an dem das Elektrolytgefäß mit Hilfe einer Schraubverbindung befestigt wird. Am oberen Gewinde wird mittels einer durchbohrten Kappe ein Septum befestigt, durch das die Goldelektrode und die Kapillare eingeführt und gehalten werden. Über den seitlichen Druckanschluß kann ein Überdruck von bis zu 2 bar angelegt werden.

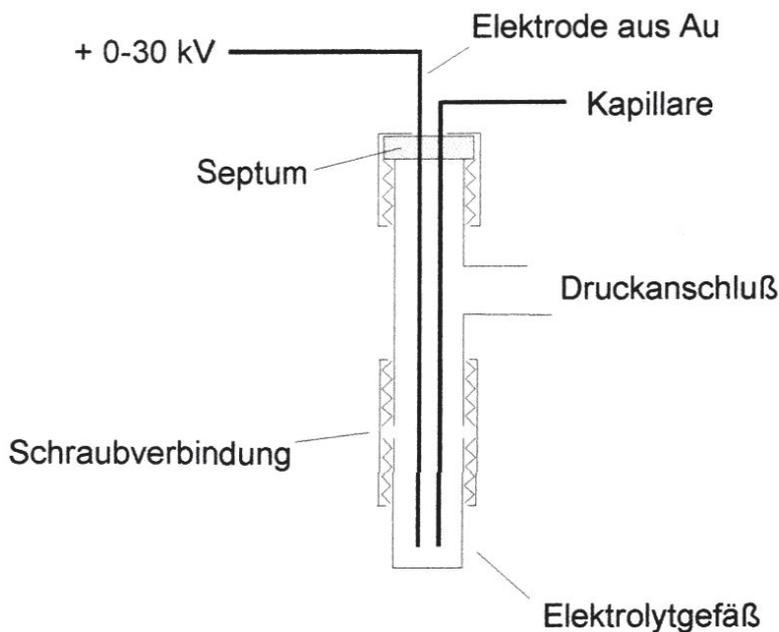


Abb. 3.5.3: Halterung für das Elektrolytgefäß, die Elektrode und die Kapillare

Zur Probeneinführung wird an der Halterung anstelle des Elektrolytgefäßes ein Probengefäß angeschraubt. Die Probe wird durch Anlegen einer Spannung oder eines Drucks in die Kapillare eingebracht. Danach wird an der Halterung das Probengefäß wieder durch das Elektrolytgefäß ersetzt und die Elektrophoresespannung angelegt. Nach Abschluß der Trennung wird die Kapillare durch Anlegen eines Überdrucks mit Elektrolyt gespült.

Zur elementspezifischen Detektion von Substanzen im Effluent der CE wird aus diesem mit Hilfe des mikrokonzentrischen Zerstäubers ein Aerosol erzeugt, das anschließend ins MIP in der modifizierten MPT geleitet wird. Zur Strahlungsdetektion wurde bei den einführenden Untersuchungen ein Polychromator und bei den weiteren Experimenten ein Monochromator verwendet. Für die Datenaufnahme und Auswertung wurde ein PC eingesetzt.

Die in dieser Arbeit verwendeten polyamidbeschichteten Quarzglaskapillaren hatten einen Innendurchmesser von 75 μm , einen Außendurchmesser von 368 μm und eine Länge von 75 cm. Zur Konditionierung einer neuen Kapillare wurde diese zunächst 10 min lang mit 1 N NaOH, danach 15 min lang mit 0,1 N NaOH, dann 30 min lang mit Wasser und schließlich für die Dauer von 30 min mit dem in der CE verwendeten Elektrolyten gespült. Dieser war eine Lösung mit 20 mmol/l an NH_4Ac . Es wurde mit einer Elektrophoresespannung von 25 kV gearbeitet. Als Kontaktelektrolyt wurde 1 %ige HNO_3 eingesetzt, und die Förderrate des Kontaktelektrolyten betrug 30 $\mu\text{l}/\text{min}$, soweit es im folgenden nicht anders erwähnt wird.

3.5.2 Einführende Untersuchungen

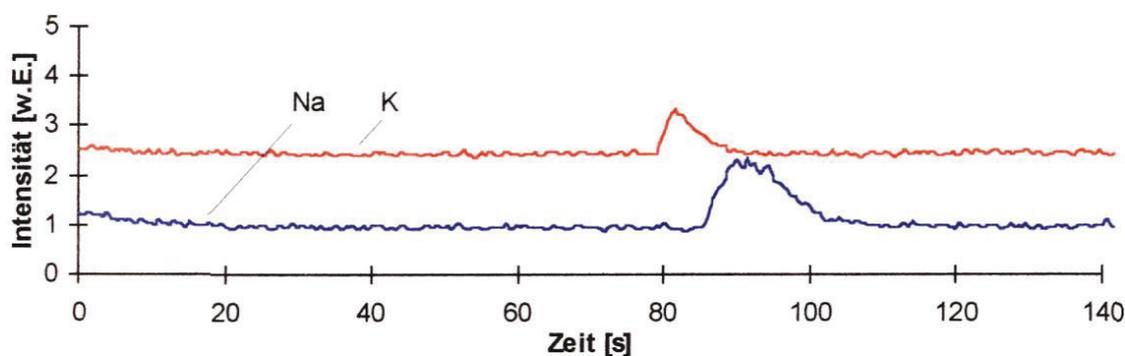
Für die ersten Untersuchungen mit der CE wurde eine Lösung von Na und K als Probe gewählt. Die Intensitäten der Na I 588,995 nm und der K I 769,898 nm Linie wurden gleichzeitig mit dem Polychromator gemessen, so daß der Einfluß der Betriebsparameter auf die Trennleistung untersucht werden konnte. Das Plasma wurde mit einer Leistung von 100 W, einem äußeren Gasfluß von 800 ml/min und einem Zerstäubergasfluß von 550 ml/min betrieben.

Vor der Probeneinführung wurde die Förderung des Kontaktelektrolyten in das Interface und die Gaszufuhr zum Zerstäuber unterbrochen. Hierdurch sollte verhindert werden, daß durch den Sog des Zerstäubers beim Gefäßwechsel Luft in die Kapillare der CE eintritt. Das Elektrolytgefäß an der Hochspannungsseite wurde durch das Probengefäß ersetzt und während der Injektionszeit zwischen 5 s und 30 s eine Spannung von 10 kV angelegt. Danach wurde an der Hochspannungsseite wieder das Elektrolytgefäß eingesetzt und durch Anlegen einer Spannung von 25 kV mit der elektrophoretischen Trennung begonnen. Die Gaszufuhr zum Zerstäuber wurde wieder geöffnet und die Förderung des Kontaktelektrolyten in das Interface fortgesetzt.

Für diese Untersuchung wurde als Probe eine Lösung aus $500 \mu\text{g/ml}$ Na und $500 \mu\text{g/ml}$ K verwendet. Die Injektionszeit wurde zwischen 5 s und 30 s variiert. In Abb. 3.5.4 sind Elektropherogramme für eine Injektionszeit von 5 s und 30 s wiedergegeben.

Es wurde festgestellt, daß durch eine Erhöhung der Injektionszeit um den Faktor sechs eine deutliche Zunahme der Peakhöhe und eine Verdopplung der Peakbreite erreicht wird. Es stellte sich heraus, daß die Elutionszeiten in diesem Bereich von den Injektionszeiten unabhängig sind.

a)



b)

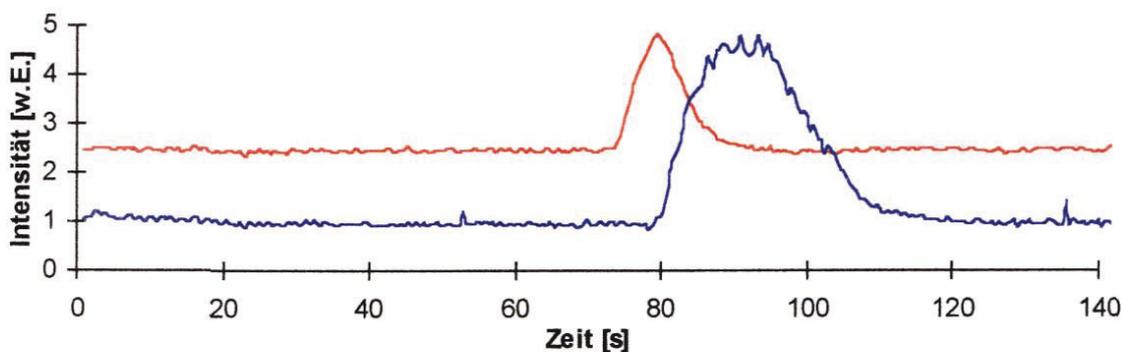
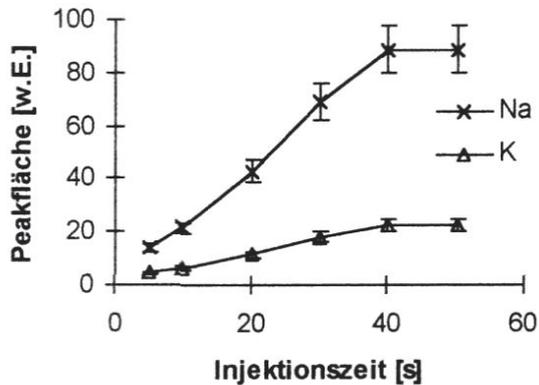


Abb. 3.5.4: Einfluß der Injektionszeit für eine Lösung mit $500 \mu\text{g/ml}$ an Na und K. Elektrophoresespannung: 25 kV, Injektionsspannung: 10 kV, Injektionszeit 5 s (a), 30 s (b)

In Abb. 3.5.5 a wird der Einfluß der Injektionszeit auf die Peakfläche wiedergegeben. Die Peakfläche nimmt bis zu einer Injektionszeit von 40 s proportional mit der Injektionszeit zu. Bei einer Erhöhung der Injektionszeit von 40 s auf 50 s nimmt die Peakfläche nicht weiter zu. Der Einfluß der Injektionszeit auf die Peakhöhe wird in Abb. 3.5.5 b wiedergegeben. Sie erhöht sich für das Signal von Na von 2,2 w.E. auf 5,3 w.E., wenn die Injektionszeit von 5 s auf 40 s erhöht wird. Bei einer Erhöhung der Injektionszeit von 40 s auf 50 s tritt keine signifikante Veränderung der Peakhöhe mehr auf. Für K konnte mit zunehmender Injektionszeit

ebenfalls eine Erhöhung der Peakhöhe beobachtet werden, allerdings ist der Effekt geringer als bei Na.

a)



b)

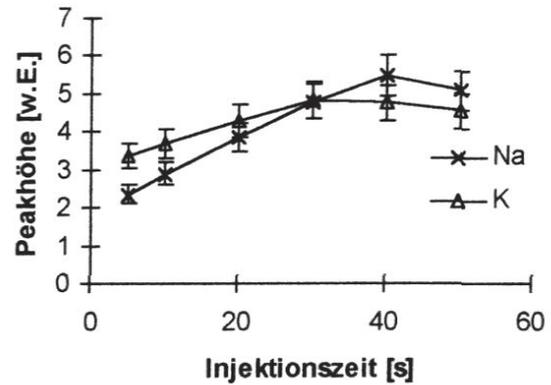


Abb. 3.5.5: Einfluß der Injektionszeit auf die Peakfläche (a) und die Peakhöhe (b)

Einfluß der Flußrate des Kontaktelektrolyten

Der Kontaktelektrolyt wird mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in das Interface gefördert und fließt durch die Zerstäuberkapillare ab. Je höher die Flußrate des Kontaktelektrolyten ist, um so größer wird der dynamische Druck beim Durchfluß durch die Zerstäuberkapillare. Der dynamische Druck p_{dyn} wird gegeben durch

$$p_{\text{dyn}} = \frac{\delta v^2}{2} \quad (\text{Gl. 3.5.1})$$

Dabei ist δ die Dichte und v die Flußgeschwindigkeit. Der Gradient des elektrischen Feldes in der Kapillare wird daher durch einen Druckgradienten überlagert, der in die entgegengesetzte Richtung wirkt und mit Erhöhung der Flußrate des Kontaktelektrolyten größer wird. Ab einer bestimmten Flußrate wird der dynamische Druck so hoch, daß Kontaktelektrolyt in die Kapillare der CE fließt. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Kontaktelektrolyten treten dann hohe Ströme auf, und als Folge der damit verbundenen Aufwärmung kann durch Blasenbildung in der Kapillare der elektrische Kontakt abbrechen.

Der Einfluß der Flußrate des Kontaktelektrolyten auf die Elektropherogramme wurde bei einer Probenlösung von 50 µg/ml Na und 50 µg/ml K in Wasser untersucht. Die Flußrate wurde bei den Messungen zwischen 10 µl/min und 50 µl/min variiert.

Aus den Ergebnissen in Abb. 3.5.6 wird deutlich, daß eine Erhöhung der Flußrate von 10 µl/min auf 50 µl/min zu einer Erhöhung der Elutionszeit um 40 s bis 50 s und zu einer Verbesserung der Trennung führt, wobei aber die Signalhöhen abnehmen.

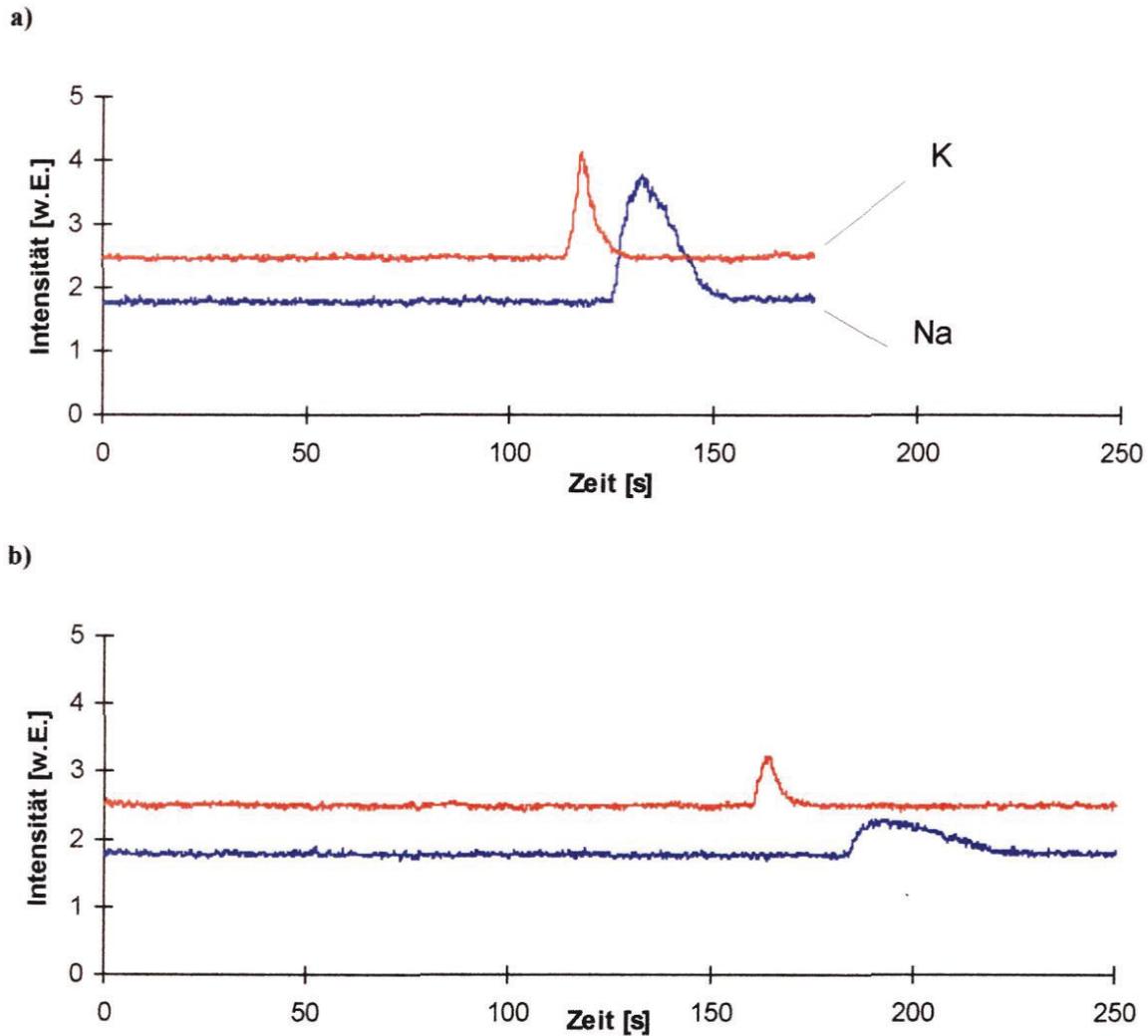


Abb. 3.5.6: Einfluß der Flußrate des Kontaktelektrolyten auf die Elektropherogramme für eine Probelösung mit $50 \mu\text{g/ml}$ Na und K. Spannung: 25 kV, Flußrate: $10 \mu\text{l/min}$ (a), $50 \mu\text{l/min}$ (b)

In Abb. 3.5.7 wird für K die Abhängigkeit der Retentionszeit von der Flußrate des Kontaktelektrolyten dargestellt. Bei einer Erhöhung der Flußrate von $10 \mu\text{l/min}$ auf $30 \mu\text{l/min}$ tritt keine signifikante Erhöhung der Retentionszeit von K auf. Die Retentionszeit steigt aber von etwa 120 s auf 160 s, wenn die Flußrate des Kontaktelektrolyten von $30 \mu\text{l/min}$ auf $50 \mu\text{l/min}$ erhöht wird. Bei Flußraten über $30 \mu\text{l/min}$ verlangsamt der dynamische Druck im Interface also den Probenfluß in der Kapillare der CE erheblich. Der elektroosmotische Fluß wird dadurch verringert, und es kommt zu einer Verbesserung der Trennleistung (vgl. Kap. 2.5.1).

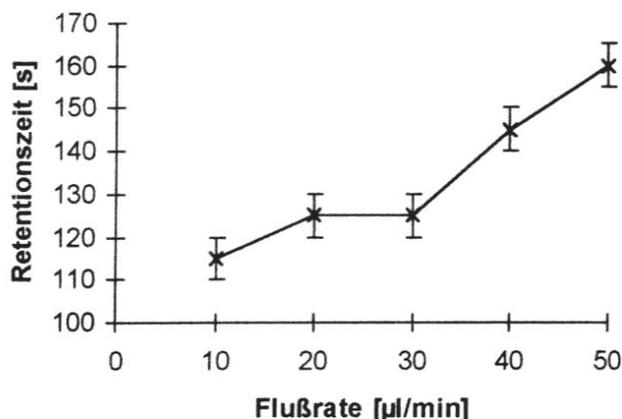
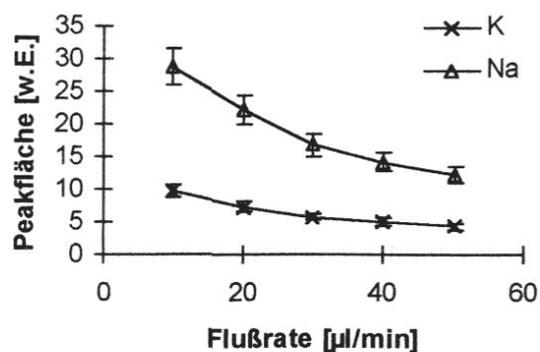


Abb. 3.5.7: Einfluß der Flußrate des Kontaktelektrolyten auf die Retentionszeit für K. Probe: Na, K je 50 µg/ml

In Abb. 3.5.8 ist der Einfluß der Flußrate für den Kontaktelektrolyten auf die Peakhöhe und die Peakfläche für Na und K dargestellt. Eine Erhöhung der Flußrate von 10 µl/min auf 50 µl/min führt zu einer Verringerung von Peakfläche und Peakhöhe um etwa 50 %. Dies ist auf die zunehmende Verdünnung des Effluenten durch den Kontaktelektrolyten zurückzuführen.

a)



b)

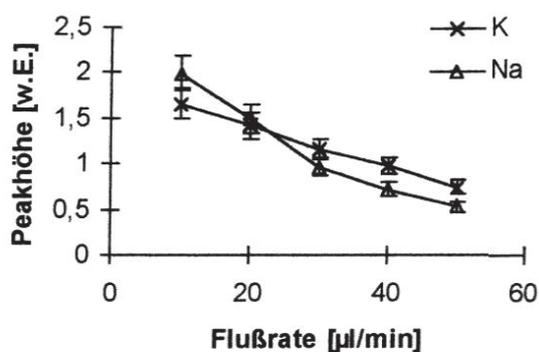


Abb. 3.5.8: Einfluß der Flußrate des Kontaktelektrolyten auf die Peakhöhe (a) und die Peakfläche (b). Probe: Lösung mit 50 µg/ml an Na und K

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß es möglich ist, durch die Verwendung höherer Flußraten für den Kontaktelektrolyten die Trennleistung zu verbessern, was aber zu einer Erniedrigung des Nachweisvermögens führt.

Reproduzierbarkeit der Elektropherogramme

Die Reproduzierbarkeit der Peakflächen, der Peakhöhen sowie der Retentionszeiten wurde anhand von zehn aufeinander folgenden Messungen mit Lösungen von 50 µg/ml an Na und

50 µg/ml an K in Wasser ermittelt. Die relative Standardabweichung für die Peakflächen und Peakhöhen beträgt 8 % für Na und 11 % für K. Die relative Standardabweichung der Elutionszeiten beträgt 3 %.

3.5.3 Speziation von Cr

Die Speziation von Cr ist aufgrund der unterschiedlichen Toxizität der Verbindungen von Cr(III) und Cr(VI) eine wichtige Aufgabe, die mit Hilfe der CE gut gelöst werden kann. Die beiden Cr-Spezies können entsprechend ihrer unterschiedlichen Ladungen und elektrophoretischen Mobilitäten mit der CE leicht getrennt werden.

Für eine elementspezifische Detektion kann die Intensität der Cr I 425,43 nm Linie bei lateraler Betrachtung des MIPs in der modifizierten MPT gemessen werden. Das Plasma in der MPT wurde mit einer Leistung von 120 W mit einem äußeren Gasfluß von 800 ml/min und mit einem Zerstäubergasfluß von 550 ml/min betrieben. Nach Unterbrechung der Förderung von Kontaktelektrolyt und des Zerstäubergasflusses wurde durch Anlegen eines Drucks von etwa 500 mbar eine Probe aufgegeben. Um zu verhindern, daß das CrO_4^{2-} -Ion unter Einfluß der Elektrophoresespannung in den Elektrolytbehälter zurückwandert, wurde nach der Probelösung Elektrolyt in die Kapillare eingeführt. Während der ersten 60 s der Trennung wurde kein Kontaktelektrolyt in das Interface gefördert. Auf diese Weise konnte eine Beeinflussung der Trennung durch den Kontaktelektrolytfluß vermieden werden.

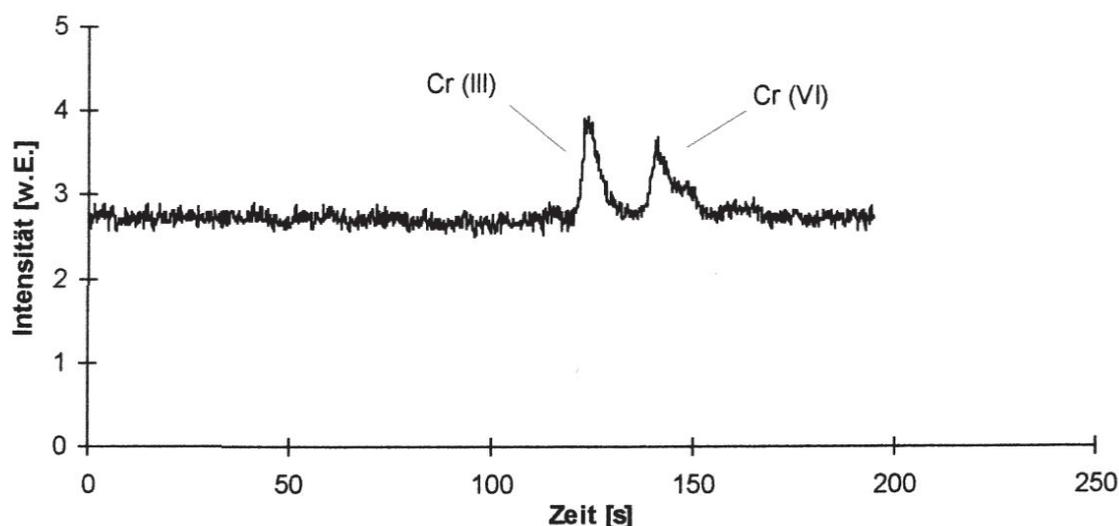


Abb. 3.5.9: Elektropherogramm für eine Lösung mit 50 µg/ml an Cr(III) und Cr(VI). Emissionslinie: Cr I 425,43 nm, Spannung: 25 kV, Elektrolyt: NH_4Ac (20 mmol/l)

In weniger als 200 s gelang eine vollständige Trennung von Cr(III) und Cr(VI), wie in Abb. 3.5.9 wiedergegeben. Damit ist die Speziation von Cr mit Hilfe der CE erheblich weniger

zeitaufwendig als mit der HPLC unter Zuhilfenahme der Bildung von APDC-Komplexen [180]. Die Nachweisgrenze für Cr bei der Verwendung der MIP-OES in einer MPT zur elementspezifischen Detektion in der CE beträgt $7 \mu\text{g/ml}$ und ist damit um mehr als den Faktor 1000 höher als die Nachweisgrenze bei einer Trennung der Cr-APDC-Komplexe und Detektion mit der UV-Spektralphotometrie. Allerdings können durch innovative Entwicklungen im Interfacebereich die Nachweisgrenzen möglicherweise um Größenordnungen verbessert werden.

3.5.4 Bestimmung von Ca und Mg in Blutseren

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß die CE für die on-line Matrixabtrennung bei der Analyse von komplexen Proben mit einem kleinen Volumen geeignet ist. Als Beispiel dient die Bestimmung von Ca und Mg in Blutseren, bei der es gelang, die Seren ohne Probenvorbereitung und unter ausschließlicher Kalibrierung mit rein wäßrigen Lösungen von Ca und Mg zu analysieren.

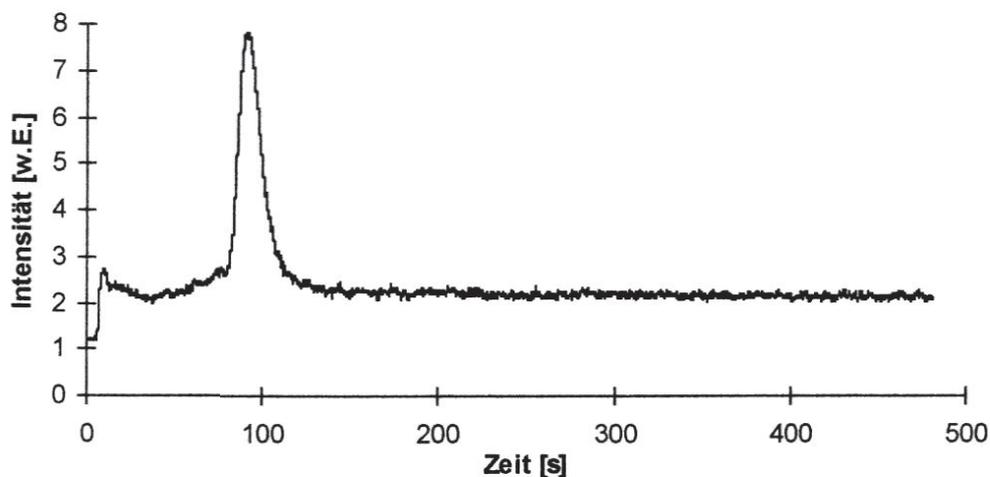


Abb. 3.5.10: Elektropherogramm einer Serum-Probe. Emissionslinie: Ca I 422,67 nm, Spannung: 25 kV, Elektrolyt: NH_4Ac (20 mmol/l)

Das MIP in der modifizierten MPT wurde mit einer Leistung von 120 W bei einem äußeren Gasfluß von 800 ml/min und einem Zerstäubergasfluß von 550 ml/min betrieben. Als Kontaktelektrolyt für die CE wurde in diesem Fall eine Lösung von $10 \mu\text{g/ml}$ Na in Wasser verwendet. Für die Untersuchungen wurde ein Meinhard-Zerstäuber eingesetzt, da der sonst verwendete mikrokonzentrische Zerstäuber häufig verstopfte. Als elementspezifische Signale wurden die Intensitäten der Ca I 422,67 nm Linie bzw. der Mg I 285,21 nm Linie bei lateraler Betrachtung des Plasmas gewählt. Die Probenmenge betrug jeweils etwa $0,25 \mu\text{l}$, und die Probenaufgabe erfolgte durch Verwendung von Überdruck. Während der Probenaufgabe

wurde die Gaszufuhr zum Zerstäuber und die Förderung des Kontaktelektrolyten unterbrochen.

In Abb. 3.5.10 wird das Elektropherogramm für eine Serumprobe unter Registrierung der Intensität für die Ca I 422,67 nm Linie wiedergegeben. Die Basislinie verläuft gerade und störungsfrei, und das Maximum für die Intensität der Calciumlinie wird nach etwa 100 s gefunden. Da das Ca von den anderen Bestandteilen des Serums abgetrennt wird, treten bei seiner Bestimmung keine Matrixeffekte auf. Es ist daher möglich, mit Hilfe wäßriger Standardlösungen zu kalibrieren.

Bei der Kalibrierung mit jeweils fünf wäßrigen Kalibrierlösungen mit Konzentrationen an Ca und Mg zwischen 20 µg/ml und 200 µg/ml erhält man lineare Kalibrierkurven mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9996 für Ca und 0,9998 für Mg. Die Nachweisgrenze für Ca beträgt 4 µg/ml und für Mg 7 µg/ml, wobei aber nur Volumina von 0,25 µl benötigt werden. Die Methode wurde durch die Analyse einer Referenzserumprobe (Statcontrol, Nova) mit je fünf Wiederholungen für die Bestimmung von Ca und Mg auf die erreichbare Analysenrichtigkeit hin überprüft. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.5.1 wiedergegeben, und sie stimmen sehr gut mit den angenommenen Werten für die Probe überein.

Tab. 3.5.1: Ergebnisse der Bestimmung von Ca und Mg in einer Serum-Referenzprobe (Statcontrol, Nova) mit Hilfe der CE in Verbindung mit MIP-OES an einer MPT

Element / Emissionslinie	Analysenergebnis [µg/ml]	Angenommener Wert [µg/ml]
Ca I 422,67	114 ± 11	120 ± 16
Mg I 285,21	69 ± 6	72 ± 14

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Entwicklung einer modifizierten MPT

Die von Jin et al. [1] beschriebene Mikrowellenplasmafackel wurde hinsichtlich der reflektierten Leistung eingehend untersucht, und es wurden Simulationen der elektromagnetischen Felder durchgeführt. Mit Hilfe der dabei gewonnenen Erkenntnisse konnte in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik eine robuste und einfach zu handhabende Anregungsstruktur mit einer festen Kurzschlußebene und einer galvanischen Leistungseinkopplung entwickelt werden. In dieser modifizierten MPT kann mit Leistungen ab 50 W ein toroidales Plasma betrieben werden, das über dem mittleren Rohr des Aufbaus lokalisiert ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit fanden wir, daß als Plasmagase sowohl He als auch Ar verwendet werden können. Ähnlich wie bei der ursprünglichen MPT von Jin et al. wird auch bei der modifizierten MPT die Stabilität des Plasmas durch die Einführung wasserbeladener Aerosole nur wenig beeinflusst.

Die bei der Modifizierung der MPT gewonnenen Erkenntnisse führten am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik zur Entwicklung einer miniaturisierten Plasmaquelle auf Basis der Streifenleitungstechnik [204], die an dieser Stelle kurz vorgestellt werden soll. Die Plasmaquelle ist in Abb. 4.1 wiedergegeben.

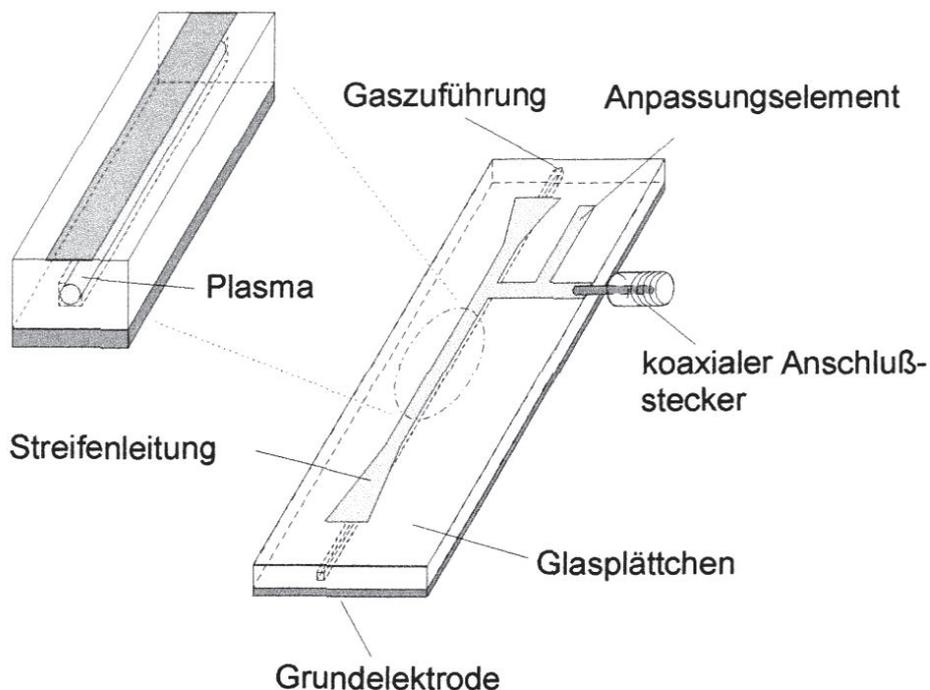


Abb. 4.1: Mikrostreifenleitungsplasma

Sie besteht aus zwei übereinanderliegenden Quarzglasplättchen, die sich zwischen zwei metallischen Lagen befinden. In eine der metallischen Lagen werden die für die Streifenleitungstechnik erforderlichen Strukturen eingebracht. Die zweite metallische Lage ist nicht strukturiert. Ihre Größe entspricht der Größe der Glasplättchen. Die gasführenden Kanäle werden durch Mikrostrukturierungstechniken in eines der beiden Glasplättchen eingebracht. Die Tiefe der Kanäle kann dabei zwischen etwa 0,1 mm und mehreren mm variieren.

Das in dieser Struktur erzeugte Plasma kann mit Leistungen von weniger als 20 W betrieben werden. Es ist allerdings nur wenig tolerant gegen die Einführung von wasserbeladenen Gasströmen. In Zukunft soll unter anderem die analytische Leistungsfähigkeit dieses Aufbaus im Detail untersucht werden.

4.2 Plasmadiagnostische Untersuchungen an der modifizierten MPT

Zur Studie des MIPs in einer modifizierten MPT wurden Aufnahmen des Plasmas bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen gemacht. Danach wurden Tomographien hinsichtlich der Elektronendichten, der Elektronentemperaturen, der Rotationstemperaturen und der Analytlinienintensitäten erstellt. Es wurde untersucht, welchen Einfluß der innere und der äußere Gasfluß, die Leistung und der Wassereintrag in das Plasma auf diese Tomographien haben. Soweit nicht anders erwähnt, beziehen sie sich die nachfolgenden Ergebnisse der Untersuchungen auf ein Plasma, das mit einem inneren Gasfluß von 500 ml/min, einem äußeren Gasfluß von 200 ml/min und einer Leistung von 100 W betrieben wurde.

Struktur des Plasmas

- a) Das Plasma läßt sich in einen toroidalen Plasmakegel und einen homogenen Plasmaschweif aufteilen, und die Spitze des Plasmakegels liegt in einer Höhe von 7 mm über dem Rand der MPT.
- b) Eine Erhöhung des inneren Gasflusses führt zu einer Verlängerung des Plasmakegels.
- c) Eine Erhöhung des äußeren Gasflusses führt zu einem Anheben des gesamten Plasmas.
- d) Eine Erhöhung der Leistung hat keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur des Plasmakegels, der Plasmaschweif wird aber größer.

Elektronendichten und Elektronentemperaturen

- e) Die Elektronendichten im MIP in einer MPT liegen zwischen 10^{20} m^{-3} und 10^{21} m^{-3} und die Elektronentemperaturen zwischen 16000 K und 18000 K.
- f) Das Maximum der Elektronendichte wird in einer Höhe von 7 mm über dem Rand der

MPT gefunden. 1-2 mm höher sind die Elektronendichten kleiner als die Bestimmungsgrenze von $5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Im Plasmakegel hat das Plasma bezüglich der Elektronendichten eine toroidale Struktur.

- g) Das Maximum der Elektronenzahl in einem horizontalen Plasmasegment wird 7 mm über dem Rand der MPT gefunden.
- h) Eine Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 700 ml/min führt zu einem Absinken der Elektronentemperatur um etwa 2000 K, die maximale Elektronendichte bleibt unverändert.
- i) Eine Erhöhung des inneren Gasflusses von 500 ml/min auf 900 ml/min führt zu einer Verdopplung der maximalen Elektronendichte bei gleichbleibender Elektronentemperatur.
- j) Eine Erhöhung der Leistung von 80 W auf 160 W führt zu einer Verdopplung der Elektronendichte bei unveränderter Elektronentemperatur.
- k) Eine Erhöhung des Wassereintrags von 0 mg/min auf 0,6 mg/min führt zu einer Verringerung der Elektronendichte um 50 % bei gleichbleibender Elektronentemperatur.

Rotationstemperaturen

- l) Die Rotationstemperaturen im MIP in einer MPT liegen zwischen 2200 und 4800 K.
- m) Das Maximum der Rotationstemperatur wird 8 mm über dem Rand der MPT gefunden, wobei aus den radialen Verteilungen der Rotationstemperatur nicht auf eine toroidale Struktur hinsichtlich der Rotationstemperaturen geschlossen werden kann.
- n) Im Plasmaschweif haben der innere Gasfluß (200-800 ml/min), der äußere Gasfluß (200-800 ml/min) und der Wassereintrag in das Plasma (0,6-5,6 mg/min) kaum Einfluß auf die Rotationstemperaturen.
- o) Im Plasmakegel nehmen die Rotationstemperaturen von 2500 K auf 4000 K zu, wenn der Wassereintrag in das Plasma von 0,6 mg/min auf 5,6 mg/min erhöht wird.
- p) Im Plasmakegel hat die Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min keinen Einfluß auf die Rotationstemperatur.
- q) Im Plasmakegel verringert sich die Rotationstemperatur um 1500 K, wenn der innere Gasfluß von 200 ml/min auf 800 ml/min erhöht wird.

Linienintensitäten

- r) Das Emissionsmaximum wird je nach Betriebsbedingungen im Plasmakegel in einem toroidalen Bereich in einer Höhe von 3 mm oder im Plasmaschweif in einer Höhe von 8-10 mm über dem Rand der MPT gefunden.
- s) Eine Erhöhung des Wassereintrags von 0,1 mg/min auf 4,4 mg/min führt zu einer Abnahme der Intensität von Analytlinien um durchschnittlich 50 %.
- t) Wassereintrag in das Plasma führt im Plasmakegel zu einer stärkeren Abnahme der Intensität von Analytlinien als im Plasmaschweif. Je höher der Wassereintrag in das Plasma, um so deutlicher ausgeprägt ist das Maximum der Intensität von Analytlinien im Plasmaschweif.
- u) Eine Erhöhung des inneren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min führt zu einer Abnahme der Intensität von Analytlinien um 50-80 %.
- v) Bei einer Erhöhung des äußeren Gasflusses von 200 ml/min auf 800 ml/min wird eine Abnahme der Maximalwerte für die Intensität der Analytlinien um etwa 30 % und ein Anstieg der über die Tomographie in axialer und radiale Richtung aufsummierten Gesamtintensitäten der entsprechenden Linien um bis zu 50 % festgestellt.
- w) Im Bereich zwischen 100 W und 160 W hat die Leistung keinen signifikanten Einfluß auf die Intensität von Analytlinien.

Analytische Eigenschaften des Plasmas

Die maximalen Emissionsintensitäten und das höchste Nachweisvermögen für die OES mit dem MIP in einer MPT werden bei der Einführung desolvatisierter Aerosole erreicht (siehe Ergebnisse s und t). Die optimale Beobachtungszone liegt in diesem Fall im Plasmakegel in einer Höhe von 3-5 mm (r, t). Die Einführung wasserbeladener Aerosole beeinträchtigt die Stabilität des Plasmas zwar kaum, die Emissionsintensitäten und damit das Nachweisvermögen der OES mit der MPT nehmen dadurch aber ab. Bei der Einführung von nicht desolvatisierten Aerosolen sollte die Emission im Plasmaschweif in einer Höhe von 8-10 mm beobachtet werden, da der Einfluß des Wassers auf die Linienintensitäten im Plasmaschweif erheblich geringer ist als im Plasmakegel (t).

Wie durch die Rotationstemperatur gezeigt wird, nimmt die kinetische Gastemperatur im Plasmakegel durch den Eintrag von Wasser zu. Die Rotationstemperatur nimmt von 2500 K auf 4000 K zu (o). Die Atomisierungseigenschaften des Plasmas können somit durch die Ein-

führung von Wasser zum inneren Gasstrom verbessert werden. Dies wäre vor allem für die Analyse von Elementen, die refraktäre Verbindungen bilden, hilfreich. Je geringer der innere Gasfluß gewählt wird, um so höher ist auch die Emissionsintensität (v). Der innere Gasfluß kann allerdings bei Einsatz pneumatischer Zerstäuber in der Regel nicht als unabhängiger Parameter optimiert werden.

Es stellte sich heraus, daß die eingekoppelte Leistung und der äußere Gasfluß auf die Analytlinienintensitäten kaum Einfluß haben (v , w).

Leistungseinkopplung in das Plasma

Die Simulation der Signalerzeugung in analytischen Plasmen setzt Erkenntnisse über den Mechanismus der Leistungseinkopplung in das Plasma voraus. Es wurde zunächst angenommen, daß die Leistung nur direkt oberhalb der Torch in das Plasma eingekoppelt wird und daß dieser Bereich durch die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes in das Plasma begrenzt ist. Diese Annahme läßt sich jedoch mit den experimentellen Befunden nicht in Einklang bringen. Die Leistungseinkopplungszone hätte in diesem Fall nur eine Ausdehnung von 5 μm [202]. Die maximale Zahl der Elektronen in einem horizontalen Plasmasegment wurde aber bei den durchgeführten Messungen in einer Höhe von 7 mm gefunden, und sie ist um etwa den Faktor zehn größer als die Elektronenzahl in einer Höhe von 3 mm (g). Dies läßt sich nicht durch Transportphänomene erklären [205]. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß das Plasma bis zu einer Höhe von etwa 7 mm Energie aus dem elektromagnetischen Feld aufnimmt. Somit findet im gesamten Bereich des Plasmakegels Leistungseinkopplung in das Plasma statt.

Eine zunächst naheliegende Schlußfolgerung, daß das Plasma, ähnlich wie das Plasma im Surfatron, durch Oberflächenwellen erhalten wird, wird durch die experimentellen Ergebnisse nicht unterstützt. Hieftje et al. [87] haben dargelegt, daß ein Plasma bei Anregung durch Oberflächenwellen mit Erhöhung der Leistung länger werden sollte. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die Länge des Plasmakegels beim MIP in einer modifizierten MPT nicht mit der Leistung zunimmt (d). Nach Bilgic et al. [181] sollten die Felder oberhalb der MPT als Streufelder und nicht als Oberflächenwellen beschrieben werden.

Mechanismus der Strahlungsanregung

Die Energie aus dem elektromagnetischen Feld wird im Plasma zunächst von den Elektronen aufgenommen. Für den weiteren Reaktionsweg bis zur Anregung des Analyten sind für das ICP eine Vielzahl möglicher Mechanismen vorgeschlagen worden, von denen allerdings kei-

ner die komplexen Zusammenhänge in diesem Plasma vollständig erklären kann. Der Anregungsmechanismus in Mikrowellenplasmen ist bisher nur in sehr wenigen Arbeiten behandelt worden.

Ein für die modifizierte MPT denkbarer wichtiger Anregungsmechanismus könnte die Anregung durch Stöße gemäß Gleichung 4.1 sein.



In dieser Gleichung stehen e_s und e_l für schnelle bzw. langsame Elektronen, A für Analytome im Grundzustand und A^* für Analytome im angeregten Zustand. Die Intensitäten der Analytlinien wären bei einer Dominanz dieses Mechanismus der Zahl schneller Elektronen proportional, die durch die Elektronendichte und die Elektronentemperatur bestimmt ist. Wenn dieser Mechanismus entscheidend zur Analytanregung im Plasma beitragen würde, müßte erstens eine Zunahme der Elektronendichte, wie sie experimentell durch eine Erhöhung der Leistung realisiert werden kann, zu höheren Intensitäten von Analytlinien führen. Zweitens müßten die Maxima der Intensitäten von Analytlinien mit den Maxima der Elektronendichten oder -temperaturen zusammenfallen. Dieses trifft beides im MIP in einer MPT nicht zu (f , r , x), und es muß daher ein elektronenunabhängiger Anregungsmechanismus zur Anregung des Analyten beitragen.

Die Verschiebung der Maxima für die Intensitäten der Analytlinien bei Wassereintrag könnte auf eine Veränderung in den Beiträgen verschiedener Anregungsmechanismen zurückzuführen sein. Bei Leistungsunterbrechungsexperimenten konnte Timmermans [205, 206] tatsächlich beobachten, daß bereits die Einführung minimaler Mengen von molekularen Gasen in die MPT zu einer drastischen Änderung im Anregungsmechanismus gegenüber dem eines MIPs, das mit reinem Ar betrieben wurde, führt. Eine genauere Charakterisierung der Anregungsmechanismen könnte durch die Modellierung des Plasmas einer MPT gelingen. Die Bestimmung der Konzentration von metastabilen Argonspezies im Plasma könnte Hinweise auf ihre Rolle bei der Analytanregung geben.

4.3 Einsatz des MIPs in einer modifizierten MPT für die elementspezifische Detektion in der CE

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur für die CE aufgebaut, bei der die OES mit dem MIP in einer modifizierten MPT zur elementspezifischen Detektion verwendet wird. Der elektrische Kontakt zum Ende der Kapillare wird in einem Interface hergestellt, in

das ein Kontaktelektrolyt mit einer Flußrate zwischen 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ und 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ gepumpt wird. Es konnte festgestellt werden, daß die chromatographische Aulösung mit der Flußrate des Kontaktelektrolyten zunimmt, die Intensität der Analytlinien sowie das Nachweisvermögen dann aber abnehmen.

Die Nachweisgrenzen in der CE in Verbindung mit der MIP-OES in einer MPT für Elemente in wäßrigen Lösungen betragen für Ca 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$, für Cr 7 $\mu\text{g}/\text{ml}$, für K 0,02 $\mu\text{g}/\text{ml}$, für Mg 7 $\mu\text{g}/\text{ml}$, für Na 0,01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ und für Cu 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Es konnte gezeigt werden, daß die CE in Verbindung mit der MIP-OES mit einer MPT für die Speziation von Cr geeignet ist. Eine vollständige Trennung von Cr(III) und Cr(VI) gelingt in weniger als 3 min. Sie ist damit erheblich weniger aufwendig als die Komplexierung der Ionen mit APDC und anschließender Trennung mit HPLC [180]. Allerdings sind die Nachweisgrenzen mit der letztgenannten Methode mit 2 ng/ml um mehr als den Faktor 1000 besser als die zum heutigen Stand der Technik erreichbaren Nachweisgrenzen bei der CE und MIP-OES, die 7 mg/ml betragen.

Am Beispiel der Bestimmung von Ca und Mg in Blutseren konnte gezeigt werden, daß die CE für die on-line Matrixabtrennung sehr gut geeignet ist. So können Elemente wie freies Mg und Ca in Seren unter Kalibrierung mit wäßrigen Lösungen, die nur die zu bestimmenden Elemente enthalten, in Mikroproben zuverlässig bestimmt werden, wie es durch eine Analyse eines Referenzmaterial gezeigt wurde.

5 Geräte und Chemikalien

5.1 Geräteliste

Strahlungsquelle

Mikrowellenplasmatorch	Eigenbau, Werkstätten der Universität Dortmund
Mikrowellengenerator	2,45 GHz, 450 W regelbar, Erbe Elektromedizin
Mikrowellenleistungsmeßgerät	432A Power Meter, Hewlett Packard
Richtkoppler	30 dB Abschwächung, Narda Microwave Corporation
Abschwächer	40 dB Abschwächung, Narda Microwave Corporation
Koaxialkabel	M17/75-R6214 Bedeo, Berkenhoff & Drebes

Spektrometrische Apparatur

Monochromator	0,5 m Czerny-Turner Aufbau, Gitterkonstante: 1/1200 mm, Spex Industries
CCD-Kamera	ST-8 (Kodak KAF1600), 1530 * 1020 Pixel (9 * 9 µm), St. Barbara Instrument Group
Fotoelektronenvervielfacher	1P28, Hamamatsu
Optischer Aufbau	Mikrobank-System, Spindler & Hoyer
Spiegel	150 nm Al auf Glas
Quarzglaslinse	f=70 mm, Beckmann

Probenzuführung und Zerstäubung

GMK-Zerstäuber	Jobin-Yvon, Instruments S.A.
Meinhard-Zerstäuber	Jobin-Yvon, Instruments S.A.
Perestaltische Pumpe	Perimax 12, Spetec
Mikrokonzentrischer Zerstäuber	MCN 100, CETAC

Kapillarelektrophorese

Hochspannungsversorgung	Hochspannungsmodul MLP30-1.0, Scientific Instruments und Eigenbau, Werkstätten der Universität Dortmund
75 µm-Kapillare	CElect-FS75, Supelco

Thomson-Streuung

Nd:YAG-Laser	DCR 11, Quanta Ray
Diodenarray	RL1024S, EG&G Reticon
Holographisches Gitter	1/1800 mm, Jobin-Yvon, Instruments S.A.

5.2 Chemikalienliste

Zum Erstellen und Verdünnen sämtlicher Lösungen wurde ausschließlich deionisiertes Wasser aus einer Anlage des Typs MilliQ Water System (Milipore) verwendet. Die Lösungen wurden mit Vollpipetten (Klasse AS), Meßkolben (Klasse B) und Kolbenhubpipetten (Typ Eppendorf) angesetzt.

Cr(III)-Standard	Titrisol 9948, Merck
Cr(VI)-Standard	Fixanal 38559, Riedel de Haen
Cd-Standard	Titrisol 9960, Merck
Li-Standard	Titrisol 9934, Merck
Pb-Standard	Titrisol 9969, Merck
Zn-Standard	Titrisol 9953, Merck
K-Standard	Titrisol 9924, Merck
Na-Standard	Fixanal 38895, Riedel de Haen
Serum-Referenzmaterial	Statcontrol, Nova
NH ₄ Ac, p.A.	Merck
Arbeitsgas	
Ar 4.8	99,998 %, Messer-Griesheim

6 Literatur

- [1] Q. Jin, C. Zhu, M.W. Borer, G.M. Hieftje, A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 46 (1991) 417-430
- [2] J.A.C. Broekaert, Atomic Spectroscopy, in: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 5. Ed., Vol. 5, Verlag Chemie, Weinheim (1994) 559-625
- [3] J.A.C. Broekaert, G. Tölg, Recent developments in atomic spectrometry methods for elemental trace determination, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326 (1987) 495-509
- [4] J.A.M. van der Mullen, Excitation equilibria in plasmas - a classification, Proefschrift, TU Eindhoven 1986
- [5] F. Aeschebach, Evaluation eines Elektronendiffusionsmodells zur Berechnung von nicht Gleichgewichts-Elektronenkonzentrationen im induktiv gekoppelten Argonplasma für die spektrochemische Analyse, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 987-998
- [6] P.W.J.M. Boumans, Comment of a proposed excitation mechanism in argon ICPs, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 75-82
- [7] M.W. Blades, G.M. Hieftje, On the significance of radiation trapping in the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 191-197
- [8] M.W. Blades, Some considerations regarding temperature, electron density and ionization in the argon inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 869-879
- [9] R.J. Lovett, A rate model of inductively coupled argon plasma analyte spectra, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 969-985
- [10] D.C. Schramm, I.J.M.M. Raaijmakers, B. van der Sijde, H.J.W. Schenkelaars, P.W.J.M. Boumans, Approaches for clarifying excitation mechanisms in spectrochemical excitation sources, *Spectrochim. Acta, Part B* 38 (1983) 1545-1557
- [11] L. de Galan, Some considerations on the excitation mechanisms in the inductively coupled argon plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 39 (1984) 537-550
- [12] M.W. Blades, Excitation mechanisms and discharge characteristics - recent

- developments. In: P.W.J.M. Boumans, *Inductively coupled plasma emission spectroscopy - part 2*, Wiley, New York, 1987
- [13] J.M. Mermet, Comparaison des températures et des densités électroniques mesurées sur le gaz plasmagène et sur des éléments excités dans un plasma h.f., *Spectrochim. Acta, Part B* 30 (1975) 383-396
- [14] M.W. Blades, G. Horlick, The vertical spatial characteristic of analyte emission in the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 36 (1981) 861-880
- [15] H. Kawaguchi, T. Ito, A. Mizuike, Axial profiles of excitation and gas temperatures in an inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 36 (1981) 615-623
- [16] P.W.J.M. Boumans, F.J. de Boer, An experimental study of a 1-kW, 50-MHz RF inductively coupled plasma with pneumatic nebulizer, and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism, *Spectrochim. Acta, Part B* 32 (1977) 365-395
- [17] P.E. Walters, T.L. Chester, J.D. Winefordner, Measurement of excitation, ionization and electron temperatures and positive ion concentrations in a 144 MHz inductively coupled radiofrequency plasma, *Appl. Spectrosc.* 31 (1977) 1-8
- [18] G.R. Kornblum, L. de Galan, Spatial distribution of the temperature and the number densities of electrons and atomic and ionic species in an inductively coupled RF argon plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 32 (1977) 71-96
- [19] H.U. Eckert, Theory of trace element detection from a static thermal induction plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 33 (1978) 591-608
- [20] J.F. Alder, R.M. Bombelka, G.F. Kirkbright, Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled plasma source and the influence of water vapor on plasma parameters, *Spectrochim. Acta, Part B* 35 (1980) 163-175
- [21] W.H. Gunter, K. Visser, P.B. Zeeman, Some aspects of matrix interference caused by elements of low ionization potential in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 571-581
- [22] Y. Nojiri, K. Tanabe, H. Uchida, H. Haraguchi, K. Fuwa, J.D. Winefordner, Comparison of spatial distributions of argon species number densities with calcium

- atom and ion densities in an inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 38 (1983) 61-74
- [23] J.D. Cobine, D.A. Wilbur, The electronic torch and related high frequency phenomena, *J. Appl. Phys* 22 (1951) 835-841
- [24] R. Mavrodineau, R.C. Hughes, Excitation in radio-frequency discharges, *Spectrochim. Acta, Part B* 19 (1963) 1309-1317
- [25] U. Jecht, W. Kessler, Beobachtungen und Untersuchungen an HF-Plasmaflammen, *Z. Anal. Chem.* 198 (1963) 27-35
- [26] N.H. Bings, M. Olschewski, J.A.C. Broekaert, Two-dimensional spatially resolved excitation and rotational temperatures as well as electron number density measurements in capacitively coupled microwave plasmas using argon, nitrogen and air as working gases by spectroscopic methods, *Spectrochim. Acta, Part B* 52 (1997) 1965-1981
- [27] P.W.J.M. Boumans, F.J. de Boer, F.J. Dahmen, H. Hoelzel, A. Meier, A comparative investigation of some analytical performance characteristics of an inductively coupled radio frequency plasma and a capacitively coupled microwave plasma for solution analysis by emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 30 (1975) 449-469
- [28] S. Murayama, Effect of sodium on the intensity distribution of rare-earth elements in a 2469 MHz discharge, *Spectrochim. Acta, Part B* 25 (1970) 191-200
- [29] G.F. Larson, V.A. Fassel, Comparison of interelement effects in a microwave single electrode plasma and in a radiofrequency inductively coupled plasma, *Anal. Chem.* 48 (1976) 1161-1166
- [30] R.H. Wendt, V.A. Fassel, Induction-coupled plasma spectrometric excitation source, *Anal. Chem.* 37 (1965) 920-922
- [31] S. Greenfield, I.L. Jones, C.T. Berry, High pressure plasmas as spectroscopic emission sources, *Analyst* 89 (1994) 713-720
- [32] I. Atsuya, Determination of Cr in Fe and steels by UHF plasma-torch spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 74 (1975) 1-9
- [33] I. Atsuya, K. Atatsuka, Determination of manganese in iron and steels by UHF

- plasma-torch emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 81 (1976) 61-67
- [34] I. Atsuya, K. Atatsuka, Determination of trace amounts of arsenic using a capacitively coupled microwave plasma combined with hydride generation: application to sewage sludge, iron and steels, *Spectrochim. Acta, Part B* 36 (1981) 747-755
- [35] I. Atsuya, K. Atatsuka, Determination of molybdenum in iron and steel by UHF plasma torch spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 99 (1978) 351-356
- [36] F. Gebhardt, H. Horn, Anwendung der Plasmafackel zur Analyse von Gläsern und Glasrohstoffen, *Glastechn. Ber.* 44 (1971) 483-487
- [37] J.O. Burman, K. Boström, Comparison of different plasma excitation and calibration methods in the analyses of geological materials by optical emission spectrometry, *Anal. Chem.* 51 (1979) 516-520
- [38] B.M. Spencer, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Diagnostics in a high-flow-rate (> 6 l/min) helium capacitively coupled microwave plasma: aqueous versus organic solution, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 289-296
- [39] S. Hanamura, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Speciation of inorganic and organometallic compounds in solid biological samples by thermal vaporization and plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.* 55 (1983) 2026-2032
- [40] H. Uchida, P.A. Johnson, J.D. Winefordner, Evaluation of the capacitively coupled helium microwave plasma as an excitation source for the determination of inorganic and organic tin, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 5 (1990) 81-85
- [41] M.W. Wensing, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer for the determination of lead in whole blood, *Anal. Chem.* 66 (1994) 531-535
- [42] M.W. Wensing, D.Y. Liu, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Determination of lead in whole blood using a capacitively coupled microwave plasma spectrometer, *Anal. Chim. Acta* 229 (1994) 1-7
- [43] Y.K. Zhang, S. Hanamura, J.D. Winefordner, Evaluation of a microwave-induced air plasma as an excitation source, *Appl. Spectrosc.* 39 (1985) 226-230
- [44] H. Vermaak, O. Kujirai, S. Hanamura, J.D. Winefordner, A potential method for

- determination of particulate lead in exhaust gas by microwave-induced air-plasma emission spectrometry and Zeeman furnace atomic absorption spectrometry, *Can. J. Spectrosc.* 31 (1986) 95-99
- [45] A.H. Ali, J.D. Winefordner, Microsample introduction by tungsten filament electrode into capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectroscopy: diagnostics, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 319-325
- [46] A.H. Ali, J.D. Winefordner, Microsample introduction by tungsten filament electrode into capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectroscopy: analytical figures of merit, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 327-332
- [47] A.H. Ali, K.C. Ng, J.D. Winefordner, Direct solid sampling in capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 6 (1991) 211-213
- [48] W.R.L. Masamba, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Direct introduction of steel samples into a capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 46 (1992) 1741-1744
- [49] D.M. Hueber, W.R.L. Masamba, B.M. Spencer, J.D. Winefordner, Application of hydride generation to the determination of trace concentrations of arsenic by capacitively coupled microwave plasma, *Anal. Chim. Acta* 278 (1993) 279-285
- [50] M. Seelig, N.H. Bings, J.A.C. Broekaert, Use of a capacitively coupled microwave plasma (CMP) with Ar, N₂ and air as working gases for atomic spectrometry elemental determinations in aqueous solutions and oils, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 161-166
- [51] S. Hanmura, W.J. Wang, J.D. Winefordner, Determination of hydrogen and oxygen in metals with the aid of a helium single electrode microwave plasma emission technique, *Can. J. Spectrosc.* 30 (1985) 46-49
- [52] B.M. Spencer, A.R. Raghani und J.D. Winefordner, Investigation of halogen determination in a helium capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 643-646
- [53] H. Uchida, A. Berthold, J.D. Winefordner, Determination of non-metallic elements by capacitively coupled helium microwave plasma atomic emission spectrometry

- with capillary gas chromatography, *Analyst* 115 (1990) 933-937
- [54] C.I.M. Beenakker, A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta, Part B* 33 (1976) 483-486
- [55] C.I.M. Beenakker, Evaluation of a microwave-induced plasma in helium at atmospheric pressure as an element-selective detector for gas chromatography, *Spectrochim. Acta, Part B* 31 (1977) 173-187
- [56] G. Heltai, J.A.C. Broekaert, F. Leis, G. Tölg, Study of a toroidal argon and a cylindrical helium microwave induced plasma for analytical atomic spectrometry - I. Configuration and spectroscopic properties, *Spectrochim. Acta, Part B* 45 (1990) 301-311
- [57] A.T. Zander, G.M. Hieftje, Microwave supported discharges, *Appl. Spectrosc.* 35 (1981) 357-371
- [58] G.R. Ducatte, G.L. Long, Effect of carbon dioxide and hydrogen on nonmetal emission intensities in a helium microwave-induced plasma, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 493-501
- [59] T. Nakahara, T. Mori, S. Morimoto, H. Ishikawa, Continuous-flow determination of aqueous sulfur by atmospheric pressure helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry with gas-phase sample introduction, *Spectrochim. Acta, Part B* 50 (1995) 393-403
- [60] J.M. Gelhausen, J.W. Carnahan, Determination of aqueous fluoride with a helium microwave induced plasma and flow injection analysis, *Anal. Chem.* 61 (1989) 674-677
- [61] B.D. Quimby, P.C. Uden, R.M. Barnes, Atmospheric pressure helium microwave detection system for gas chromatography, *Anal. Chem.* 50 (1978) 2112-2118
- [62] K. Cammann, L. Lendero, H. Feuerbacher, K. Ballschmiter, Power modulated microwave-induced plasma with enhanced sensitivity and practicability as an element-selective GC-detector, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316 (1983) 194-200
- [63] R. Lobinsky, F. Adams, Recent advances in speciation analysis by capillary gas chromatography microwave induced plasma atomic emission spectrometry, *TrAC* 12 (1993) 41-49

- [64] E. Bulska, Microwave-induced plasma as an element-specific detector for speciation studies at the trace level, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 201-210
- [65] N. Kovacic, T.L. Ramus, Application of a microwave-induced plasma atomic emission detector for quantification of halogenated compounds by gas chromatography, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 999-1005
- [66] J.F. Camuna-Aguilar, R. Pereiro-Garcia, J.E. Sanchez-Uria, A. Sanz-Medel, A comparative study of three microwave-induced plasma sources for atomic emission spectrometry-II. Evaluation of their atomization/excitation capabilities for chlorinated hydrocarbons, *Spectrochim. Acta, Part B* 49 (1994) 545-554
- [67] M. Caetano, R.E. Golding, E.A. Key, Factorial analysis and response surface of a gas chromatography microwave-induced plasma system for the determination of halogenated compounds, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992) 1007-1011
- [68] G.B. Limentani, P.C. Uden, High resolution gas liquid chromatography of organoarsenic compounds, *J. Chromatogr.* 325 (1985) 53-60
- [69] P. Jansens, C. Meuleman, C. Carais Laino, W. Baeyens, Comparative study of microwave-induced plasma atomic emission spectrometry and atomic fluorescence spectrometry as gas chromatographic detection for the determination of methylmercury in biological samples, *Appl. Spectrosc.* 7 (1993) 45-51
- [70] V. Siemens, T. Harju, T. Laitinen, K. Larjava, J.A.C. Broekaert, Applicability of microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) for continuous monitoring of mercury in flue gases, *Fresenius J. Anal. Chem.* 351 (1995) 11-18
- [71] J.F. Camuna-Aguilar, R. Pereiro-Garcia, J.E. Sanchez-Uria, A. Sanz-Medel, A comparative study of three microwave-induced plasma sources for atomic emission spectrometry-I. Excitation of mercury and its determination after on-line continuous cold vapor generation, *Spectrochim. Acta, Part B* 49 (1994) 475-484
- [72] W.B. Robbins, J.A. Caruso, F.L. Fricke, Determination of germanium, arsenic, selenium, tin and antimony in complex samples by hydride generation-microwave induced plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* 104 (1979) 35-40
- [73] N.W. Barnet, L.S. Chen, G.F. Kirkbright, The rapid determination of arsenic by

- optical emission spectrometry using a microwave induced plasma source and a miniature hydride generation device, *Spectrochim. Acta, Part B* 39 (1984) 1141-1147
- [74] H. Matusiewicz, E. Sturgeon, S.S. Berman, In situ hydride generation preconcentration of arsenic in a graphite furnace with sample vaporization into a microwave induced plasma for emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 45 (1990) 209-214
- [75] E. Bulska, P. Tschöpel, J.A.C. Broekaert, G. Tölg, Different sample introduction systems for the simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 271 (1993) 71-81
- [76] E. Bulska, J.A.C. Broekaert, P. Tschöpel, G. Tölg, Comparative study of argon and helium plasmas in a TM_{010} cavity and a surfatron and their use for hydride generation microwave-induced plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 276 (1993) 377-384
- [77] F. Lunzer, R. Pereiro-Garcia, N. Bordel-Garcia, A. Sanz-Medel, Continuous hydride generation low-pressure microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic, antimony and selenium, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 10 (1995) 311-315
- [78] M. Wu, J.W. Carnahan, Trace determination of Cd, Cu, Br and Cl with electrothermal vaporization into a helium microwave-induced plasma, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 673-678
- [79] J.W. Carnahan, J.A. Caruso, Determination of halogenated organic compounds by electrothermal vaporization into a helium microwave induced plasma at atmospheric pressure, *Anal. Chim. Acta* 136 (1982) 261-267
- [80] J. Yang, J. Zhang, C. Schickling, J.A.C. Broekaert, Study of a microwave induced argon plasma sustained in TE_{101} cavity as spectrochemical source coupled with graphite furnace evaporation, *Spectrochim. Acta, Part B* 51 (1996) 551-562
- [81] A. Aziz, J.A.C. Broekaert, F. Leis, A contribution to the analysis of microamounts of biological samples using a combination of graphite furnace and microwave induced

- plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 381-389
- [82] L.K. Olson, J.A. Caruso, The helium microwave-induced plasma: an alternative ion source for plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 49 (1994) 7-30
- [83] J. Hubert, M. Moisan, A. Richard, A new microwave plasma at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta, Part B* 33 (1978) 1-10
- [84] M.H. Abdallah, S. Coulombe, J.M. Mermet, J. Hubert, An assessment of an atmospheric pressure helium microwave plasma produced by a surfatron as an excitation source in atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 583-592
- [85] M. Moisan, C.M. Ferreira, Y. Hajlaoui, D. Henry, J. Huber, R. Pantel, A. Richard, Z. Zakrzewski, Properties and applications of surface wave produced plasmas, *Revue Phys. Appl.* 17 (1982) 717-727
- [86] M. Moisan, R. Grenier, Z. Zakrzewski, The electromagnetical performance of a surfatron-based coaxial microwave plasma torch, *Spectrochim. Acta, Part B* 59 (1995) 781-789
- [87] M. Selby, G.M. Hieftje, Taming the surfatron, *Spectrochim. Acta, Part B* 42 (1987) 285-298
- [88] Y. Duan, X. Du, Q. Jin, Comparative studies of surfatron and microwave plasma torch sources for determination of mercury by atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 629-633
- [89] J. Yang, C. Schickling, J.A.C. Broekaert, P. Tschöpel, G. Tölg, Evaluation of continuous hydride generation combined with helium and argon microwave induced plasmas using a surfatron for atomic emission spectrometric determination of arsenic, antimony and selenium, *Spectrochim. Acta, Part B* 50 (1995) 1351-1363
- [90] S. Luge, J.A.C. Broekaert, The use of optical emission spectrometry with microwave induced plasma (MIP) discharges in a surfatron combined to different types of hydride generation for the determination of arsenic, *Mikrochim. Acta* 113 (1994) 277-286
- [91] R.L.A. Sing, J. Hubert, Noise characterization of a surfatron MIP and the implications for fourier-transform-based detection in GC-MIP-AES, *Appl.*

- Spectrom. 44 (1990) 1605-1612
- [92] L.J. Galante, M. Selby, D.R. Luffer, G.M. Hieftje, M. Novotny, Characterization of microwave-induced plasma as a detector for supercritical fluid chromatography, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1370-1376
- [93] L.J. Galante, M. Selby, G.M. Hieftje, A low powered surfatron for the atomic emission-spectrometric detection of nonmetals in aqueous solution, *Appl. Spectrosc.* 42 (1988) 559-567
- [94] C. Prokisch, J.A.C. Broekaert, Element determination in aqueous and Acetonitrile containing solutions by atomic emission spectrometry using a microwave plasma torch (MPT), *Spectrochim. Acta, Part B* 53 (1998) 1109-1120
- [95] Q. Jin, W. Yang, F. Liang, H. Zhang, A. Yu, Y. Cao, J. Zhou, B. Xu, Recent advances in microwave plasma torch atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 377-384
- [96] Q. Jin, Y. Duan, J.A. Olivares, Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 52 (1997) 131-161
- [97] F. Liang, D.X. Zhang, Y.H. Lei, H.Q. Zhang, Q.H. Jin, Determination of selected noble metals by MPT-AES using a pneumatic nebulizer, *Microchem. J.* 52 (1995) 181-187
- [98] Y. Duan, Y. Li, X. Tian, H. Zhang, Q. Jin, Analytical performance of the microwave plasma torch in the determination of rare earth elements with optical emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 295 (1994) 315-324
- [99] X.L. Yuan, H.Q. Zhang, Z.F. Cui, Z.O. Ti, Q.H. Jin, Improved microwave plasma torch for the determination of iron by atomic emission spectrometry with online preconcentration, *Fenxi Ceshi Xuebao* 16 (1997) 1-4
- [100] Q.H. Jin, H.Q. Zhang, F. Liang, Q. Jin, Some observations on the on-line anion-exchange preconcentration for microwave plasma-torch atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 10 (1995) 875-879
- [101] H.Q. Zhang, D.M. Yen, J.L. Zhu, R.Z. Men, Q.H. Jin, D.F. Dong, Flow injection sample introduction into microwave plasma, *Microchem. J.* 53 (1996) 69-78

- [102] D.M. Ye, H.Q. Zhang, Q.H. Jin, Flow injection on-line column preconcentration for low powered microwave plasma torch atomic emission spectrometry, *Talanta* 43 (1996) 535-544
- [103] H.Q. Zhang, X.L. Yuan, K.J. Zhao, Q.H. Jin, On-line preconcentration with activated carbon for microwave plasma torch atomic emission spectrometry, *Talanta* 44 (1997) 1615-1623
- [104] Q.H. Jin, H.Q. Zhang, W.J. Yang, Q. Jin, Y.H. Shi, Determination of trace silver, gold, germanium, lead, tin and tellurium by microwave plasma torch atomic emission spectrometry coupled with an electrothermal sample introduction system, *Talanta* 44 (1997) 1605-1614
- [105] R. Pereiro, M. Wu, J.A.C. Broekaert, G.M. Hieftje, Direct coupling of continuous hydride generation with microwave plasma torch atomic emission spectrometry for the determination of arsenic, antimony and tin, *Spectrochim. Acta, Part B* 49 (1994) 59-73
- [106] Q. Jin, F. Wang, C. Zhu, D. Chambers, G.M. Hieftje, Atomic emission detector for gas chromatography and supercritical fluid chromatography, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 5 (1990) 487-494
- [107] Y.X. Duan, X.G. Du, Y.M. Li, Q.H. Jin, Characterization of a modified, low power argon microwave plasma torch (MPT) as an atomization cell for atomic fluorescence spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1079-1085
- [108] B.W. Pack, J.A.C. Broekaert, J.P. Guzowski, J. Poehlman, G.M. Hieftje, Determination of halogenated hydrocarbons by helium microwave plasma torch time-of-flight mass spectrometry coupled to gas chromatography, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3957-3963
- [109] B.W. Pack, G.M. Hieftje, An improved microwave plasma torch for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 52 (1997) 2163-2168
- [110] G.T. Herman, *Image Reconstruction from projections*. Academic Press, New York (1980)
- [111] C.A. Monnig, K.A. Marshall, G.D. Rayson, G.M. Hieftje, Tomographic image reconstruction techniques for spectroscopic sources-I. Theory and computer

- simulations, *Spectrochim. Acta, Part B* 43 (1988) 1217-1233
- [112] O.H. Nestor, H.N. Olson, Numerical methods for reducing line and surface probe data, *SIAM Review* 2 (1960) 200-207
- [113] C.J. Cremers, R.C. Birkebak, Application of the abel integral equation to spectrographic data, *Appl. Optics* 5 (1996) 1057-1064
- [114] M.W. Blades, G. Horlick, Photodiode array measurement system for implementing abel inversions on emission from an inductively coupled plasma, *Appl. Spectrosc.* 34 (1980) 396-399
- [115] J.M. de Regt, F.J.P. de Groot, J.A.M. van der Mullen, D.C. Schram, Comparison of active and passive spectroscopic methods to investigate atmospheric inductively coupled plasmas, *Spectrochim. Acta, Part B* 51 (1996) 1371-1383
- [116] M. Huang, G.M. Hieftje, A new procedure for the determination of electron temperatures and electron concentrations by Thomson scattering from analytical plasmas, *Spectrochim. Acta, Part B* 44 (1989) 291-305
- [117] M. Huang, G.M. Hieftje, Simultaneous measurement of spatially resolved electron temperatures, electron number densities and gas temperatures by laser light scattering from ICP, *Spectrochim. Acta, Part B* 44 (1989) 739-749
- [118] G.M. Hieftje, Plasma diagnostic techniques for understanding and control, *Spectrochim. Acta, Part B* 47 (1992) 3-25
- [119] K.A. Marshall, G.M. Hieftje, Thomson scattering for determining electron concentrations and temperatures in an inductively coupled plasma-I. Assessment of the technique for a low-flow, low-power plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 43 (1988) 841-849
- [120] D.E. Evans, J. Katzenstein, Laser light scattering in laboratory plasmas, *Rep. Prog. Phys.* 32 (1960) 207-271
- [121] E.E. Salpeter, Electron density fluctuations in a plasma, *Phys. Rev.* 120 (1960) 1528-1535
- [122] J.M. de Regt, Fundamentals of inductively coupled argon plasmas - a spectroscopic study, PhD-thesis, Eindhoven 1996

- [123] J.M. de Regt, R.A.H. Engeln, F.P.J. de Groote, J.A.M. van der Mullen, D.C. Schram, Thomson scattering experiments of a 100 MHz inductively coupled plasma calibrated by Raman scattering, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 3228-3233
- [124] A. Montaser, D.W. Golightly, *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim (1992)
- [125] B.M. Spencer, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Diagnostics in a high-flow-rate (> 6 l/min) helium capacitively coupled microwave plasma: aqueous versus organic solution, *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) 289-296
- [126] Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz, CD Römpp Chemie Lexikon-Version 1.0, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [127] W.A. Bingel, *Theorie der Molekülspektren*, VCH, Weinheim (1967)
- [128] P.W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*, 2. Aufl, Oxford University Press, Oxford (1983)
- [129] I. Ishii, A. Montaser, A tutorial discussion on measurements of rotational temperature in inductively coupled plasmas, *Spectrochim. Acta, Part B* 46 (1991) 1197-1206
- [130] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th Edition, Oxford University Press, Oxford (1994)
- [131] G. Herzberg, *Einführung in die Molekülspektroskopie - die Spektren und Strukturen von freien Radikalen*, Steinkopf Verlag, Darmstadt (1973)
- [132] M. Cai, I. Ischii, R.H. Clifford, A. Montaser, B.A. Palmer, L.R. Layman, Fundamental properties of helium inductively coupled plasmas measured by high-resolution fourier transform spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 49 (1994) 1081-1095
- [133] G.H. Dieke, M. Crosswhite, The ultraviolet bands of OH - fundamental data, *J. Quant. Spectrosc., Radiat. Transfer.* 2 (1962) 97-199
- [134] K.A. Marshall, G.M. Hieftje, Measurement of true gas kinetic temperatures in an inductively coupled plasma by laser-light scattering, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2 (1987) 567-576

- [135] H.R. Griem, Spectral line broadening by plasmas, Academic Press, New York (1974)
- [136] A. Czernichowski, J. Chapelle, Experimental study of Stark broadening of the Argon I 430,01 nm line, *Acta Phys. Pol. A* 63 (1983) 67-75
- [137] S.F.Y. Li, Capillary electrophoresis - principles, practice and applications, *Journal of Chromatography library* Vol. 52, Elsevier, Amsterdam (1992)
- [138] R.L. St. Claire, Capillary electrophoresis, *Anal. Chem.* 68 (1996) 569R-586R
- [139] S. Hjerten, Free zone electrophoresis, *Chromatogr. Rev.* 9 (1967) 122-219
- [140] R. Virtanen, Zone electrophoresis in a narrow-bore tube employing potentiometric detection, *Acta. Polytech. Scand.* 123 (1974) 1-64
- [141] F.E.P. Mikkers, F.M. Everaerts, T. Verheggen, High performance zone electrophoresis, *J. Chromatogr.* 169 (1979) 11-20
- [142] J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, Zone electrophoresis in open tubular glass capillaries, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1298-1302
- [143] J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, Free zone electrophoresis in glass capillaries, *Clin. Chem.* 27 (1981) 1551-1553
- [144] J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, High resolution separation based on electrophoresis and electroosmosis, *J. Chromatogr.* 218 (1981) 209-216
- [145] J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, Capillary zone electrophoresis, *Science* 222 (1983) 266-272
- [146] C. Schwer, E. Kenndler, Capillary electrophoresis, *Chromatographia* 30 (1990) 546-554
- [147] T. Tsuda, K. Nomura, G. Nakagawa, Separation of organic and metal ions by high-voltage capillary electrophoresis, *J. Chromatogr.* 264 (1983) 385-392
- [148] S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, Electrokinetic separations with micellar solutions and open-tubular capillaries, *Anal. Chem.* 56 (1984) 111-113
- [149] K. Altria, C. Simpson, High voltage capillary zone electrophoresis: Operating parameter effects on electroosmotic flows and electrophoretic mobilities,

- Chromatographia 24 (1987) 527-532
- [150] S. Hjerten, K. Elenbring, F. Kila, J.L. Liao, A.J.C. Chen, C.J. Siebert, M.D. Zhu, Carrier-free zone electrophoresis, displacement electrophoresis and isoelectric focussing in a high performance electrophoresis apparatus, *J. Chromatogr.* 403 (1987) 47-61
- [151] X. Huang, W. Coleman, R. Zare, Analysis of factors causing peak broadening in capillary zone electrophoresis, *J. Chromatogr.* 480 (1989) 95-110
- [152] E. Grushka, R. McCormick, Zone broadening due to sample injection in capillary zone electrophoresis, *J. Chromatogr.* 471 (1989) 421-428
- [153] D.J. Rose, J.W. Jorgenson, Characterization and automation of sample introduction methods for capillary zone electrophoresis, *Anal. Chem.* 60 (1988) 642-648
- [154] S. Honda, S. Iwase, S. Fujiwara, Evaluation of an automatic siphonic sampler for capillary zone electrophoresis, *J. Chromatogr.* 404 (1987) 313-320
- [155] S. Terabe, K. Otsuka, T. Ando, Band broadening in electrokinetic chromatography with micellar solutions and open-tubular capillaries, *Anal. Chem.* 61 (1989) 251-260
- [156] S. Kobayashi, T. Ueda, M. Kikumoto, Photodiode array detection in high-performance capillary electrophoresis, *J. Chromatogr.* 480 (1989) 179-184
- [157] W.G. Kuhr, Capillary electrophoresis, *Anal. Chem.* 62 (1990) 403R-414R
- [158] J.S. Green, J.W. Jorgenson, Variable-wavelength on-column fluorescence detector for open-tubular zone electrophoresis, *J. Chromatogr.* 352 (1986) 337-343
- [159] M. Yamashita, J.B. Fenn, Electrospray ion source. Another variation of the free-jet theme, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4451-4459
- [160] M. Mazereuw, A.J.P. Hofte, U.R. Tjaden, J. van der Greef, A novel sheathless and electrodeless microelectrospray interface for the on-line coupling of capillary electrophoresis to mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997) 981-986
- [161] R.D. Smith, J.A. Olivares, N.T. Nguyen, H.R. Udseth, Capillary zone electrophoresis-mass spectrometry using an electrospray ionization interface, *Anal.*

- Chem. 60 (1988) 436-441
- [162] J. Cai, J. Henion, Capillary electrophoresis-mass spectrometry, *J. Chromatogr.* 703 (1995) 667-692
- [163] R.D. Smith, J.A. Loo, C.G. Edmonds, C.J. Barinaga, H.R. Udseth, New developments in biochemical mass-spectrometry: electrospray ionization, *Anal. Chem.* 62 (1990) 882-899
- [164] J.T. Wu, M.G. Qian, M.X. Li, K. Zheng, P. Huang, D. Lubman, On-line analysis by capillary separations interfaced to an ion trap storage/reflection time-of-flight mass spectrometer, *J. Chromatogr.* 794 (1998) 377-389
- [165] P.W. Kirlaw, M.T.M. Castellano, J.A. Caruso, An evaluation of ultrasonic nebulizers as interfaces for capillary electrophoresis of inorganic anions and cations with inductively coupled plasma mass spectrometric detection, *Spectrochim. Acta, Part B* 53 (1998) 221-237
- [166] Q. Lu, S.M. Bird, R.M. Barnes, Interface for capillary electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2949-2956
- [167] K.A. Taylor, B.L. Sharp, D.J. Lewis, H.M. Crews, Design and characterisation of a microconcentric nebuliser interface for capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 1095-1100
- [168] J.W. Olesik, J.A. Kinzer, S.V. Olesik, Capillary electrophoresis inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation, *Anal. Chem.* 67 (1995) 1-12
- [169] Y. Liu, V. Lopez-Avila, J.J. Zhu, D. Wiederin, W.F. Beckert, Capillary electrophoresis coupled on-line with inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental speciation, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2020-2025
- [170] B. Karger, A.S. Cohen, A. Guttman, High-performance capillary electrophoresis in the biological science, *J. Chromatogr.* 492 (1989) 585-614
- [171] P.D. Grossman, J.C. Colburn, H.H. Lauer, R.G. Nielsen, R.M. Riggin, G.S. Sittampalam, E.C. Rickard, Application of free-solution capillary electrophoresis to the analytical scale separation of proteins and peptides, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1186-1194
- [172] W. Voelter, Capillary electrophoresis in biochemical and clinical laboratories.

- Selected attractive examples, *J. Chromatogr.* 807 (1998) 135-149
- [173] F. Han, Mannitol influence on the separation of DNA fragments by capillary electrophoresis in entangled polymer solutions, *Talanta* 46 (1998) 735-742
- [174] V. Ding, Separation and identification of positively charged and neutral nucleoside adducts by capillary electrochromatography-microelectrospray mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 8 (1998) 823-829
- [175] S. Naylor, L.M. Benson, A.J. Tomlinson, Application of capillary electrophoresis and related techniques to drug metabolism studies, *J. Chromatogr.* 735 (1996) 415-438
- [176] Z.K. Shihabi, Therapeutic drug monitoring by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr.* 807 (1998) 27-36
- [177] B. Michalke, P. Schramel, Hyphenation of capillary electrophoresis to inductively coupled plasma mass spectrometry as an element-specific detection method for metal speciation, *J. Chromatogr.* 750 (1996) 51-62
- [178] B. Michalke, P. Schramel, Coupling of capillary electrophoresis with ICP-MS for speciation investigations, *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1997) 594-599
- [179] J.W. Olesik, J.A. Kinzer, E.J. Grunwald, K.K. Thaxton, S.V. Olesik, The potential and challenges of elemental speciation by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray or ion spray mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 53 (1998) 239-251
- [180] C.M. Andriele, J.A.C. Broekaert, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by reversed phase high-performance liquid chromatography using UV-detection, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 653-658
- [181] A.M. Bilgic, C. Prokisch, J.A.C. Broekaert, E. Voges, Design and modelling of a modified 2.45 GHz coaxial plasma torch for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 53 (1998) 773-777
- [182] A.M. Bilgic, persönliche Mitteilung
- [183] J.M. de Regt, J. van Dijk, J.A.M. van der Mullen, D.C. Schram, Components of continuum radiation in an inductively coupled plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28

- (1995) 40-50
- [184] U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G.M. Hieftje, J.A.C. Broekaert, Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13 (1998) 955-961
- [185] S.E. Long, R.F. Browner, Influence of water on conditions in the inductively coupled argon plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 43 (1988) 1461-1471
- [186] L. de Galan, Comment of influence of water on ICP, *Spectrochim. Acta, Part B* 44 (1989) 829-830
- [187] S.E. Long, R.F. Browner, Reply to comments on influence of water on ICP by L. de Galan, *Spectrochim. Acta, Part B* 44 (1989) 831-832
- [188] J.W. Robinson, *Practical handbook of spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton (1991)
- [189] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung*, Axel Springer Verlag (1991)
- [190] N. Furuta, G. Horlick, Spatial characterization of analyte emission and excitation temperature in an inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 37 (1982) 53-64
- [191] M. Murillo, J.M. Mermet, Transfer of energy between the surrounding plasma and the central channel in inductively plasma-atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* 42 (1987) 1151-1162
- [192] P.W.J.M. Boumans, F.J. de Boer, Studies of radio frequency inductively coupled argon plasma for optical emission spectrometry-III. Interference effects under compromise conditions for simultaneous multi-element analysis, *Spectrochim. Acta, Part B* 31 (1976) 355-375
- [193] J.W. Olesik, S. Den, Effect of central gas flow rate and water on an argon inductively coupled plasma: spatially resolved emission, ion-atom intensity ratios and electron number densities, *Spectrochim. Acta, Part B* 45 (1990) 731-752
- [194] U. Engel, *Tomographie am Plasma der Mikrowellenplasmafackel (MPT) in Bezug auf die Rotationstemperaturen*, Diplomarbeit Universität Dortmund, 1997
- [195] J.A.C. Broekaert, Trends in optical spectrochemical trace analysis with plasma sources, *Anal. Chim. Acta* 196 (1987)1-12

- [196] M. Huang, D.S. Hanselman, Q. Jin, G.M. Hieftje, Non-thermal features of atmospheric pressure argon and helium microwave-induced plasmas observed by laser-light Thomson scattering and Rayleigh scattering, *Spectrochim. Acta, Part B* 45 (1990) 1339-1352
- [197] J. Cortino, M. Saez, M.C. Quintero, A. Mendez, E. Sanchez-Uria, A. Sanz-Medel, Spectroscopic determination of fundamental parameters in an argon microwave induced plasma (surfatron) at atmospheric pressure, *Spectrochim. Acta, Part B* 47 (1992) 425-435
- [198] S. Nowak, J.A.M. van der Mullen, A.C.A.P. van Lammeren, D.C. Schram, On the influence of water on the electron density in an argon inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B* 44 (1989) 411-418
- [199] B.L. Caughlin, M.W. Blades, Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density, *Spectrochim. Acta, Part B* 42 (1987) 353-360
- [200] M. Huang, D.S. Hanselmann, P. Yang, G.M. Hieftje, Isocontour maps of electron temperature, electron number density and gas kinetic temperature in the Ar inductively coupled plasma obtained by laser-light Thomson and Rayleigh scattering, *Spectrochim. Acta, Part B* 47 (1992) 765-785
- [201] C.M. Ferreira, M. Moisan, *Microwave discharges, fundamentals and applications*, Plenum Press, New York (1993)
- [202] K. Garloff, *Modellierung von Mikrowellenplasmen für die Atomemissionsspektrometrie*, Diplomarbeit Universität Dortmund 1999
- [203] J. Davies, R.D. Snook, Spatial emission characteristics and excitation mechanisms in the inductively coupled plasma, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1 (1986) 325-330
- [204] A.M. Bilgic, E. Voges, J.A.C. Broekaert, C. Prokisch, *Streifenleitungsanordnung mit integrierten Gaszuführungen für mikrowelleninduzierte Plasmaquellen zur Anwendung in der analytischen Atomspektrometrie*, Patentanmeldung 10.11.1998
- [205] E.A.H. Timmermans, persönliche Informationen
- [206] E.A.H. Timmermans, I.A.J. Thomas, J. Jonkers, E. Hartgers, J.A.M. van der Mullen, D.C. Schram, The influence of molecular gases and analytes on excitation mechanisms in atmospheric microwave sustained plasmas, *Fresenius J. Anal. Chem.*

362 (1998) 440-446