

Weiterentwicklung und Charakterisierung der *halo*-FAPA als Anregungs- und Ionisationsquelle für die Emissions- bzw. Massenspektrometrie

DISSERTATIONSSCHRIFT

zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften am Fachbereich 09: Chemie, Pharmazie,
Geographie und Geowissenschaften der Johannes
Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Julian Heidke

geboren am 19. November 1988 in Arolsen

JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ



Mainz, 6. September 2022.

Die vorliegende Doktorarbeit wurde von November 2015 bis April 2019 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Nicolas H. Bings (*Labor für anorganische Spurenanalyse und Plasmaspektrometrie*) des Institutes für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Dekanin: Prof. Dr. Tanja Schirmeister
1. Gutachter: *anonymisiert*
2. Gutachter: *anonymisiert*
Datum der mdl. Prüfung: 11. November 2022

Abstract

The *halo*-FAPA (*halo-shaped flowing atmospheric pressure afterglow*) ionization and excitation source is based on a direct current, low power glow discharge at ambient conditions (120 V – 250 V, 2 mA – 80 mA). Helium (10 mL min^{-1} – 1000 mL min^{-1}) flows through two concentrically aligned, stainless steel, capillary electrodes (i. d. 2,4 mm and 1,0 mm, respectively), extending the plasma beyond the discharge zone (*afterglow*). Sampling into the outer or inner channel facilitates ionization via electron transfer or proton transfer reactions, respectively. A sample introduced into the outer channel interacts with species generated immediately by the discharge (e. g. e^- , He^+ , He^*). Sampling into the inner channel, however, results in sample interaction with reaction products of the aforementioned species with atmospheric components such as water cluster ions ($\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$). The latter facilitate soft ionization of polar and medium polar molecules via proton transfer reactions.

Halo-FAPA afterglow sampling has proven to be very powerful in molecular ion mass spectrometry. The *halo*-FAPA source is simple, inexpensive, and has low sample uptake. Samples may be introduced via the ADI-MS principle or in continuous flow. The *halo*-FAPA construction has been revised, improving or eliminating deficiencies in aerosol transfer, risk of contamination, and heat resistance. This way, discharge dimensions may also be varied. This revised *halo*-FAPA implementation has been characterized regarding its electric properties. Also, several heavy-duty components underwent microscopic examination. An experimental setup allowing immediate switching of mercury vapor uptake has been developed. Using the mercury atomic emission signal, the *halo*-FAPA has been characterized and plasma diagnostics were conducted. The mercury signal strongly increases with increasing discharge current and smaller discharge dimensions. Signal increase is smaller for higher gas flow rates in the afterglow region while the signal is most strongly dependent on gas flow rates in the discharge region. There is an optimum of about 200 mL min^{-1} as lower flow rates increase the discharge temperature at the cost of emerging discharge instability.

Rotational temperature is well suited to measure the influence a modified experimental setup or altered operating parameters have. Using two different molecular species, rotational temperatures depending on operating parameters were determined for both *halo*-FAPA experimental setups, old

and new. Excitation temperatures were determined using helium emission lines. Ranging from 2600 K to 2950 K, they are typical for this kind of glow discharge, though large uncertainties of up to 400 K did exist. Unlike rotational temperatures, excitation temperatures have been almost independent from water introduction into the discharge via a DOD aerosol generator. Electron number densities were measured from both STARK broadening of the BALMER series H_β line at 486,132 nm ($N_e = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$) as well as the SAHA-EGGERT equation using magnesium atomic and ion lines ($N_e = 10^{14} \text{ m}^{-3}$). Different results from these measurements suggest non-thermal ionization mechanisms such as PENNING ionization, which was confirmed by ionization temperature measurements of about 5400 K – 5500 K using SAHA-EGGERT equation.

Aqueous mercury solutions were also introduced into the *halo*-FAPA source and detected via optical emission spectrometry. Sample introduction via conventional, low-flow pneumatic nebulization and DOD aerosol generation were compared. The latter showed far superior results in optical emission spectrometry. Using the DOD aerosol generator, the *halo*-FAPA-OES system could be calibrated based on a dosing frequency strategy, resulting in an absolute limit of detection of $(21 \pm 14) \text{ pg s}^{-1}$ ($U; k = 2$).

Kurzfassung

Die *halo*-FAPA (*halo-shaped flowing atmospheric pressure afterglow*) hat eine Gleichspannungsglimmentladung (120 V – 250 V, 2 mA – 80 mA) bei Umgebungsbedingungen zur Grundlage. Als Elektroden dienen dabei zwei Edelstahlkapillaren (i. D. 2,4 mm bzw. 1,0 mm), welche konzentrisch angeordnet sind und somit einen äußeren und einen inneren Kanal bilden. Sie werden vom Arbeitsgas Helium (10 mL min^{-1} – 1000 mL min^{-1}) durchflossen, sodass das aus der Entladung resultierende Plasma über den Bereich der Entladung hinaus erweitert wird. Dieser Bereich wird als Nachglühbereich (*afterglow*) bezeichnet. Wird eine Probe dem äußeren Kanal zugeführt, wechselwirkt sie mit direkt in der Entladung gebildeten Spezies (z. B. e^- , He^+ , He^*), was den Elektronentransfer als Ionisierungs- bzw. Anregungsmechanismus begünstigt. Wird die Probe dagegen in den inneren Kanal eingebracht, wechselwirkt sie mit den Reaktionsprodukten der zuvor genannten Spezies mit den Bestandteilen der Luft, zu denen Wasserclusterionen ($\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$) zählen. Diese erlauben eine schonende Ionisierung von Molekülen durch Protonenübertragungsreaktionen.

Die *halo*-FAPA hat sich bei Probenzuführung in den Nachglühbereich als sehr leistungsfähig in der Molekülionenmassenspektrometrie bewiesen. Sie ist einfach und kostengünstig aufgebaut, in Verbindung mit der MS sehr nachweisstark und kommt mit sehr geringen Probenmengen aus. Diese können nach dem ADI-MS-Prinzip oder im kontinuierlichen Fluss zugeführt werden. Es wurde die praktische Umsetzung der *halo*-FAPA überarbeitet, sodass die einfache Anpassung des Entladungsvolumens als zusätzlicher Freiheitsgrad bei der Optimierung der Betriebsbedingungen etabliert werden konnte. Außerdem wurden Schwächen der ursprünglichen Konstruktion hinsichtlich Aerosoltransport, Kontaminationsgefahr und Temperaturbeständigkeit verbessert. Es wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der die schnelle Zu- und Abschaltung der Beladung des Arbeitsgases mit dem Modellanalyten Quecksilberdampf im laufenden Betrieb erlaubt. Anhand des Quecksilbersignals wurde die *halo*-FAPA emissionspektrometrisch charakterisiert, indem die Betriebsparameter hinsichtlich maximaler Signalintensität optimiert wurden. Das Signal steigt mit steigendem Strom und kleinerem Entladungsvolumen stark und mit steigender Gasflussrate im Nachglühbereich leicht an, während die Abhängigkeit vom Gasfluss in der Entladungszone besonders stark ist. Weil sie bei niedrigen Flussra-

ten zwar die Temperatur der Entladung erhöhen, die Entladung jedoch auch zunehmend instabiler wird, ergibt sich ein Optimum, das etwa bei 200 mL min^{-1} liegt. Der Eintrag von Wasser in die Entladungszone führt mit steigenden Flussraten schnell zu einem Abfall des Emissionssignals.

Die Rotationstemperatur ist gut geeignet, um den Einfluss eines veränderten Versuchsaufbaus oder veränderlicher Betriebsparameter auf die Temperatur aufzuzeichnen. Anhand zweier verschiedenener Plasmaspezies wurde die Rotationstemperatur der *halo*-FAPA ermittelt. Sowohl der alte als auch der neue Aufbau der *halo*-FAPA wurden eingehend charakterisiert, indem die Rotationstemperaturen in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter aufgezeichnet wurden. Die mittels Emissionslinien des Heliums bestimmten Anregungstemperaturen von ca. 2600 K bis 2950 K liegen im für eine Entladung dieser Art zu erwartenden Bereich, wobei bei der Ermittlung Unsicherheiten von bis zu 400 K zu berücksichtigen waren. Im Gegensatz zur Rotationstemperatur hat sich die Anregungstemperatur als nahezu unabhängig von der Zufuhr geringer Wassermengen in die Entladungszone mittels des DOD-Aerosolgenerators gezeigt.

Die Elektronenanzahldichte wurde einerseits mit einem auf der STARK-Linienverbreiterung der H_{β} -Linie der BALMER-Serie bei 486,132 nm basierenden Verfahren ermittelt. Der hierbei ermittelte Wert von $N_e = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ für einen repräsentativen Satz von Betriebsparametern ist in guter Übereinstimmung mit für vergleichbare Plasmen gemessene Werte. Darüber hinaus wurde die Elektronenanzahldichte mittels der SAHA-EGGERT-Gleichung aus jeweils einer Atom- und Ionenlinie des Magnesiums zu etwa $N_e = 10^{14} \text{ m}^{-3}$ bestimmt. Dies ist ein starker Hinweis auf nichtthermische Ionisierungsmechanismen wie die PENNING-Ionisation. Dies wurde durch die Bestimmung der Ionisationstemperatur mittels der SAHA-EGGERT-Gleichung zu etwa 5400 K – 5500 K bestätigt.

Quecksilber wurde auch in wässriger Lösung in die *halo*-FAPA eingebracht und emissionsspektrometrisch nachgewiesen, wobei der Eintrag mit einem konventionellen Niedrigflusszerstäubersystem und dem DOD-Aerosolgenerator verglichen wurden. Es hat sich dabei gezeigt, dass der DOD-Aerosolgenerator hier deutlich überlegen ist. Weiterhin war es möglich, mittels des DOD-Aerosolgenerators eine dosierfrequenzbasierte Kalibrierung durchzuführen. Dabei wurde eine absolute Nachweisgrenze von $(21 \pm 14) \text{ pg s}^{-1}$ ($U; k = 2$) bestimmt.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Motivation	2
Einleitung	2
Ziele der Arbeit	5
I Theoretische Grundlagen	7
1 Optische Emissionsspektrometrie	8
1.1 Form und Breite spektraler Linien	9
1.1.1 Natürliche Linienbreite	9
1.1.2 Dopplerverbreiterung	10
1.1.3 Stoßverbreiterung	11
1.1.4 Instrumentell bedingte Linienbreite	12
1.2 Komponenten von optischen Emissionsspektrometern	13
1.2.1 Probenzuführungssysteme	13
1.2.1.1 Probenzuführungssysteme für flüssige Proben	13
1.2.1.2 Zuführung fester Proben	20
1.2.2 Anregungsquellen	21
1.2.2.1 Das induktiv gekoppelte Plasma	22
1.2.3 Mono- und Polychromatoren	24
1.2.3.1 Beugungsgitter als dispergierende Elemente	26
1.2.3.2 Weitere dispergierende Elemente	30
1.2.3.3 Aufstellungen von Mono- und Polychroma- toren	33
1.2.4 Detektoren und Signalverarbeitung	36
1.2.4.1 Sekundärelektronenvervielfacher	36
1.2.4.2 Halbleiterdetektoren für die optische Spek- trometrie	40

1.2.4.3	Weitere Detektoren für die Massenspektrometrie	42
2	Ionisations- und Anregungsquellen auf der Basis von Glimmentladungen	44
2.1	Gleichspannungsglimmentladung	45
2.2	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck	50
2.3	Plasmaquellen auf Basis von Wechselspannung	51
2.4	Miniaturisierte Ionisations- und Anregungsquellen	53
2.5	Realisierung der FAPA in unterschiedlichen Geometrien	55
2.5.1	<i>pin-to-plate</i> -FAPA	56
2.5.2	<i>pin-to-capillary</i> -FAPA	58
2.5.3	<i>halo</i> -FAPA	60
3	Grundlagen der Massenspektrometrie	63
3.1	Probenzuführung	64
3.2	Ionisationsquellen	64
3.3	Massenanalytoren	65
3.3.1	Sektorfeldanalysator	66
3.3.2	Quadrupolanalysator	66
3.3.3	Flugzeitmassenspektrometer	67
4	Plasmadiagnostik	68
4.1	Charakterisierung von Plasmen anhand von Verteilungsfunktionen	69
4.2	Spektroskopische Temperaturbestimmungen in analyt. Plasmen	72
4.2.1	Bestimmung der Anregungstemperatur	72
4.2.2	Bestimmung der Rotationstemperatur	73
4.2.2.1	Interpretation der Rotationsfeinstruktur in Spektralbanden	74
4.2.2.2	Termsymbole atomarer und bimolekularer Zustände	76
4.2.2.3	Nomenklatur und Struktur von Rotationsbanden	78
4.2.2.4	Ermittlung der Rotationstemperatur aus den Rotationsspektren des Stickstoffkations	80

4.2.2.5	Ermittlung der Rotationstemperatur aus den Rotationsspektren des Hydroxylradikals	81
4.2.3	Bestimmung der Elektronenanzahldichte	82
5	Statistik, Quantifizierung und analytische Güteziffern	85
5.1	Gauß-Verteilung	85
5.2	Quantifizierung	88
5.2.1	Externe Kalibrierung	88
5.2.2	Matrixeffekte	90
5.2.3	Interne Standardisierung	91
5.2.3.1	Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie	92
5.2.4	Standardaddition	92
5.2.5	Dosierfrequenzbasierte Kalibrierung	93
5.2.6	Messunsicherheit	94
5.3	Analytische Güteziffern	95
5.3.1	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	95
5.3.2	Untergrund und Rauschen	98
5.3.3	Memory-Effekt	99
5.3.4	Empfindlichkeit	99
5.3.5	Richtigkeit	99
5.3.6	Präzision	100
5.3.7	Robustheit	101
5.3.8	Auflösung	101
II	Experimenteller Aufbau	103
6	Aufbau der <i>halo</i>-FAPA	104
6.1	Umsetzung der <i>halo</i> -Geometrie	104
6.2	Probleme und Grenzen der ursprünglichen Umsetzung . . .	105
6.3	Überarbeitete Umsetzung der <i>halo</i> -Geometrie	107
6.4	Probleme und Grenzen der neugestalteten Umsetzung . . .	108
7	Aufbau der verwendeten optischen Emissionsspektrometer	110
8	Verwendete Probenzuführungssysteme	112
8.1	Konventionelles pneumatisches Zerstäubersystem	112

8.2	DOD-Aerosolgenerator	113
8.3	System für den Eintrag von Quecksilberdampf	113
9	Übersicht der verwendeten Instrumentation	115
III	Ergebnisse und Diskussion	119
10	Elektrische Charakterisierung der <i>halo-FAPA</i>	120
11	Emissionsspektrometrische Charakterisierung der <i>halo-FAPA</i>	124
11.1	Quecksilberdampf als Modellanalyt für trockene Aerosole	125
11.1.1	Verringerung der Plasmagasflussrate	125
11.1.2	Modifiziertes Probenzuführungssystem	128
11.1.3	Zeitlicher Verlauf der Quecksilberzuführung	131
11.1.4	Einfluss der Betriebsparameter der <i>halo-FAPA</i> auf die Detektion von Quecksilber	131
11.1.5	Einfluss der Matrixbeladung der <i>halo-FAPA</i> auf die Detektion von Quecksilber	139
11.1.6	Querschnitt der Emission der <i>halo-FAPA</i>	142
11.2	Plasmadiagnostik	144
11.2.1	Bestimmung der Rotationstemperatur	144
11.2.1.1	Charakterisierung des alten <i>halo-FAPA</i> -Aufbaus anhand der Rotationstemperatur	151
11.2.1.2	Charakterisierung des neuen <i>halo-FAPA</i> -Aufbaus anhand der Rotationstemperatur	154
11.2.2	Bestimmung der Anregungstemperatur	166
11.2.3	Bestimmung der Elektronenanzahldichte	171
11.2.4	Bestimmung der Ionisationstemperatur	174
12	Die <i>halo-FAPA</i> in der optischen Emissionsspektrometrie in Wasser gelöster Elementanalyten	177
13	Mikroskopische Untersuchung der Bauteile der <i>halo-FAPA</i>	185
13.1	Untersuchung der thermischen Belastung der Glaskeramik-Isolatoren	185

13.2 Mikroskopische Untersuchung der <i>halo</i> -FAPA-Kapillaren .	187
13.2.1 Mikroskopische Untersuchung der inneren Kapillare	187
13.2.2 Mikroskopische Untersuchung der äußeren Kapillare	189
Fazit und Ausblick	194
Zusammenfassung	194
Ausblick	198
Anhang	202
A Schaltpläne der DOD-Steuereinheit	202
B Programmcode der Arduino-E/A-Einheit	205
C Abkürzungsverzeichnis	210
D Abbildungsverzeichnis	216
E Tabellenverzeichnis	220
F Literaturverzeichnis	221
G Danksagung	250
H Lebenslauf	251

Einleitung und Motivation

Einleitung

Die analytische Chemie befasst sich mit der Identifizierung und Quantifizierung einzelner oder mehrerer Bestandteile einer Probe. Sie ist gleichzeitig eine eigenständige Disziplin und eine unverzichtbare Wissenschaft, z. B. für die Pharmakologie und Toxikologie, die Forensik, die Qualitätskontrolle und Prozessüberwachung, die Umwelt- und Lebensmittelchemie, die Materialwissenschaft sowie die Geologie und Archäologie.^[1] Diese Vielfalt führt zu zahlreichen analytischen Fragestellungen, die die Verwendung vieler verschiedener Verfahren, Techniken und Methoden erfordern. Diese unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit, sondern auch in ihrem Aufwand und ihren Kosten.^[2] Sie lassen sich grundlegend in klassische, oft nasschemische, Methoden wie Gravimetrie oder Volumetrie sowie instrumentelle Methoden unterscheiden. Zu diesen gehören unter anderem die Klassen der Trenntechniken, der Elektroanalytik und der Spektrometrie.¹ Letztere kann wiederum nach den Zielanalyten unterteilt werden, wobei es sich um Elemente oder Moleküle handeln kann.^[4]

Zu den bedeutendsten Techniken der Atomspektrometrie, mit denen Elemente identifiziert und quantifiziert werden können, gehören die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, *atomic absorption spectrometry*) und die Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS, *atomic fluorescence spectrometry*). Bei diesen Techniken wird die Probe durch eine Flamme, einen Graphitrohrofen oder die chemische Erzeugung von Dämpfen atomisiert und mittels elektromagnetischer Strahlung angeregt, wobei die absorbierte Strahlung (AAS) bzw. die emittierte Fluoreszenzstrahlung (AFS) gemessen wird. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)² wird die Probe mittels Röntgenstrahlung angeregt und wiederum die emittierte Fluoreszenzstrahlung

¹Obwohl sie entgegen der Definition spektroskopischer Methoden nicht auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Probe beruht, wird die Massenspektrometrie häufig hierzu gezählt.^[3]

²XRF, *X-ray fluorescence*.

aufgezeichnet. Bei der optischen Emissionsspektrometrie³ (OES, *optical emission spectrometry*) wird die Probe thermisch angeregt und die emittierte Strahlung gemessen, während bei der Massenspektrometrie (MS, *mass spectrometry*) die Probe ionisiert wird und anhand des Verhältnisses ihrer Masse zu ihrer elektrischen Ladung getrennt und detektiert wird. Sowohl für die OES als auch für die Element-MS ist das induktiv gekoppelte Plasma (ICP, *inductively coupled plasma*) die weitaus am häufigsten genutzte Anregungs- bzw. Ionisationsquelle.^[3]

Als Anregungs- bzw. Ionisationsquellen kommen auch Glimmentladungen (GD, *glow discharge*) in Frage. Quellen, die auf Glimmentladungen basieren, sind sehr flexibel, aber häufig auch sehr spezialisiert und anspruchsvoll. Dies betrifft insbesondere jene Glimmentladungsquellen, welche für die optische Emissionsspektrometrie von Metallen und Legierungen weite Verbreitung fanden und diese festen Proben in die Gasphase überführen und dabei anregen. Wichtige Aspekte sind zum Beispiel die Form und das Material der Elektroden, der Arbeitsdruck, der Aggregatzustand der Probe, die Art des Analyten (Moleküle oder Elemente) sowie die Detektionsmethode (z. B. massen- oder emissionsspektrometrisch).^[5] Ein großes Problem bei der Entwicklung solcher Ionisationsquellen ist der Übergang der Glimmentladung in eine Bogenentladung, insbesondere, wenn nicht bei reduziertem Druck gearbeitet werden soll. Da ein großer Stromfluss charakteristisch für die Bogenentladung ist, ist seine Begrenzung mittels eines Lastwiderstandes eine Möglichkeit, den Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung zu verhindern. Dadurch konnten bereits THOMA und HEER in den 1930er Jahren Glimmentladungen bei Atmosphärendruck realisieren.^[6,7]

Für die Molekülmassenspektrometrie sind besonders solche Ionisationsquellen von Interesse, die zu möglichst geringer Fragmentierung der Analytmoleküle führen, um die Interpretation der Massenspektren und die Empfindlichkeit der Bestimmung zu erhöhen. Beispiele für solche Quellen sind die Elektrospray-Ionisation (ESI) und die matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation (MALDI), deren Entwicklung im Jahr 2002 mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an FENN und TANAKA ausgezeichnet wurden.^[8,9] Während diese Quellen meistens eine vergleichsweise aufwändige Probenvorbereitung erfordern, existieren auch solche Quellen, die Proben bei Atmosphärendruck ohne Probenvorbereitung ionisieren

³Atomemissionsspektroskopie (AES, *atomic emission spectrometry*).

können, was als ADI (*ambient desorption/ionization*) bezeichnet wird. Sie können in Spray-, Laser- und Plasmatechniken unterschieden werden.^[10,11] Der Gegenstand dieser Arbeit, die *halo-FAPA* (*flowing atmospheric pressure afterglow*; gr. *halos*, „Lichtscheibe“), ist eine solche Ionisationsquelle, die auf einem durch eine Gleichspannungsglimmentladung erzeugten Plasma basiert.^[12,13] Bei der *halo-FAPA* wird zwischen zwei konzentrischen Kapillaren eine Gleichspannung angelegt, sodass sich eine Glimmentladung ausbildet. Zudem ist der Raum zwischen den Kapillaren kontinuierlich von Helium durchflossen. Die Glimmentladung führt zunächst zur Entstehung reaktiver Spezies, welche mit Bestandteilen der Luft zu Reaktandionen reagieren können. Diese können wiederum die Probe ionisieren. Da das Plasmagas sich im Fluss befindet, wird das Plasma etwas aus dem eigentlichen Entladungsbereich herausgedrückt. Wird die Probe in diesen Bereich, der als Nachglühen (*afterglow*) bezeichnet wird, eingebracht, so kommt sie nicht mit den hochreaktiven Spezies der Entladung in Kontakt. Stattdessen wird sie von den sekundär gebildeten Reaktandionen durch chemische Gasphasenreaktionen ionisiert, was wesentlich schonender ist und Fragmentierungen der Analytionen vermeidet.^[12–14]

Ziele der Arbeit

Die *halo*-FAPA wurde ursprünglich für die Molekülionenmassenspektrometrie entwickelt.^[13] Allerdings soll in dieser Arbeit die Eignung der *halo*-FAPA für die Element-MS und -OES untersucht werden. Am Ende dieser Entwicklung könnte ein Plasma stehen, welches durch Regulierung der Betriebsparameter jederzeit auf die Analyten abgestimmt werden kann. Die Ionisierung der Elemente erfordert meist höhere Energien als die Ionisierung organischer Verbindungen. Zudem können erstgenannte nicht fragmentieren und der Aufbruch ihrer Verbindungen ist für ihre massenspektrometrische Bestimmung meist erwünscht. Während also Ionisationsquellen für die Molekülionen-MS meist besonders schonend und fragmentierungsarm agieren sollen, ist bei der Element-MS genau das Gegenteil der Fall. Der grundlegende Ionisierungsmechanismus aller FAPA-Quellen basiert vor allem auf Protonenübertragungsreaktionen. Bei der *halo*-FAPA werden aber andere, auf Ladungstransfer basierende Mechanismen wichtiger, was für die Ionisation von Atomen wichtig ist. Dadurch hat die *halo*-FAPA das Potential, in Grenzen den Anforderungen sowohl der Molekülionen-MS als auch der Element-MS gerecht zu werden. Um dies umzusetzen, können Betriebsparameter wie die Flussraten des Arbeitsgases und des Probentransportgases sowie die Art und Menge der eingetragenen Probe optimiert werden. Die Eigenschaften der Entladung selbst, wie die Form und Größe der Elektroden und die Entladungsstromstärke sind ebenfalls besonders wichtige Größen, weil sie die elektrische Leistung des Plasmas bestimmen.

Die Untersuchung dieser Betriebsparameter der Entladung erfolgt emissionspektrometrisch, was neben der Untersuchung der chemisch-analytischen Eigenschaften auch erlaubt, Plasmadiagnostik zu betreiben. Weil es sich bei einem Plasma um ein thermisches Ungleichgewichtssystem handelt, können die verschiedenen in der Entladung vorkommenden Spezies unterschiedliche Temperaturen haben. Es sollen daher die Rotations-, Anregungs- und Ionisationstemperaturen sowie die Elektronenanzahldichte bestimmt werden.

Weil ihre Bestimmung besonders einfach möglich ist, kann die Rotations-temperatur sehr gut zur Beobachtung der Auswirkung von Änderungen des Aufbaus sowie von Betriebsparametern genutzt werden. Aus diesen Größen können weitere Überlegungen hinsichtlich möglicher Ionisations- bzw. Anregungsmechanismen in der Element-MS und -OES abgeleitet werden. Hierfür soll ein geeigneter Versuchsaufbau entwickelt werden.

Die harscheren Bedingungen, die für die Anregung und Ionisierung von Elementen notwendig sind, bedürfen auch einer Überarbeitung des apparativen Aufbaus. Es sind elektrische Komponenten notwendig, die die notwendige höhere elektrische Leistung zur Verfügung stellen können, ohne die Flexibilität für die Molekulation-MS einzubüßen. Daraus resultiert auch, dass der Aufbau der *halo*-FAPA hinsichtlich seiner Konstruktion und Materialauswahl nicht nur für die Element-MS und -OES überarbeitet werden muss, sondern auch der höheren thermischen Belastung standhalten muss. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob die Zufuhr der Probe in den äußeren Kanal anstatt in den inneren Kanal vorteilhaft ist. Dadurch finden Anregung oder Ionisierung nicht mehr im Nachglühbereich des Plasmas statt, sondern direkt in der Entladung, sodass die ursprüngliche Bedeutung der Abkürzung FAPA nicht mehr zutreffend ist. In dieser Arbeit wird die Ionisations- und Anregungsquelle jedoch durchgehend als *halo*-FAPA bezeichnet, unabhängig vom Ort der Probenzufuhr.

Erste Untersuchungen^[15] der Eignung der *halo*-FAPA für die Element-MS haben gezeigt, dass diese stark abhängig von der Beladung des Plasmas mit Lösungsmittel ist. Mögliche Strategien wie die Zufuhr gasförmiger Analyten oder besonders geringe Probenmengen sollen daher untersucht werden. Die *halo*-FAPA soll deshalb mit einem *Drop-on-Demand*-Aerosolgenerator gekoppelt werden. Dieses System soll dann der Kopplung der *halo*-FAPA mit einem konventionellen, pneumatischen Niedrigflusszerstäubersystem gegenübergestellt werden. Sowohl für den Eintrag gasförmiger wie auch gelöster Proben müssen dafür geeignete Modellanalyten gefunden werden.

Teil I

Theoretische Grundlagen

1 Optische Emissionsspektrometrie

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomen ist Grundlage bedeutender qualitativer und quantitativer Analyseverfahren in der analytischen Chemie. Dazu zählt die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, *atomic absorption spectrometry*), bei der charakteristische Strahlung von den Analyten im Grundzustand absorbiert wird. Die Probe muss dazu zunächst atomisiert werden, wozu Energie zugeführt werden muss. Dazu dienen neben den in der AAS üblicherweise verwendeten chemischen Flammen und elektrothermischen Prozessen häufig Plasmen, die durch elektrische Ladungen erzeugt werden, z. B. Funken-, Bogen-, oder Glimmentladungen sowie vor allem das induktiv gekoppelte Plasma (ICP, *inductively coupled plasma*). Wird die Probe durch diesen Prozess auch angeregt, kann bei Relaxation der Atome die emittierte Strahlung gemessen werden. Dies wird als optische Emissionsspektroskopie (OES, *optical emission spectrometry*) oder Atomemissionsspektroskopie (AES, *atomic emission spectrometry*) bezeichnet, während bei der Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS, *atomic fluorescence spectrometry*) die Anregung durch elektromagnetische Strahlung erfolgt.^[3,16]

Die *halo*-FAPA, welche Gegenstand dieser Arbeit ist, kann als Ionisationsquelle für die Massenspektrometrie (MS, *mass spectrometry*) oder als Anregungsquelle für die OES verwendet werden. Die OES ist auch dazu geeignet, zur Untersuchung der physikalischen und analytischen Eigenschaften der *halo*-FAPA eingesetzt zu werden. Die physikalischen und spektroskopischen Grundlagen dazu sind in 1.1 und 4 beschrieben. In 1.2 wird der Aufbau optischer Emissionsspektrometer beschrieben, wobei den Anregungsquellen wie der *halo*-FAPA ein gesondertes Kapitel 2 gewidmet ist.

1.1 Form und Breite spektraler Linien

Die im Folgenden beschriebenen Mechanismen beziehen sich auf die Linienform und -breite für die Fälle der Emission als auch der Absorption von elektromagnetischer Strahlung. Diesen Mechanismen können physikalische Phänomene, instrumentelle Charakteristika und spektrometrisch nicht aufgelöste Fein- und Hyperfeinstrukturen zugrunde liegen.^[2,16–18] Als Linienbreite soll hier und folgend stets die Halbwertsbreite FWHM (*full width at half maximum*) verstanden werden.

Weil einige Effekte zu einer LORENTZ-,^[19] andere zu einer GAUSS-verteilten Signalintensität führen, gehorcht das resultierende Linienprofil einer VOIGT-Verteilung, welche sich durch die mathematische Operation der Faltung aus LORENTZ- und GAUSS-Verteilung zusammensetzt.^[20] Die VOIGT-Linienbreite $\Delta\lambda_V$ setzt sich ungefähr nach der empirisch ermittelten Gl. 1.1 aus den GAUSS- ($\Delta\lambda_G$) und LORENTZ-Komponenten $\Delta\lambda_L$ zusammen.^[17,18]

$$\Delta\lambda_V \approx \frac{\Delta\lambda_L}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta\lambda_L}{2}\right)^2 + \Delta\lambda_G^2}. \quad (1.1)$$

1.1.1 Natürliche Linienbreite

Angeregte Zustände von Atomen oder Molekülen unterliegen einer Lebensdauer, nach deren Ablauf die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt. Dieser Prozess ist als spontane Emission bekannt und die resultierende Strahlung die Grundlage emissionsspektrometrischer Messungen. Weil es sich um einen quantenmechanischen Prozess handelt, der lediglich statistisch beschrieben werden kann, kann nur eine mittlere Lebensdauer τ angegeben werden, die mit der Energie des angeregten Zustandes E gemäß der HEISENBERGSchen Unschärferelation von Energie und Zeit

$$\Delta E \Delta t = \hbar \quad (1.2)$$

zusammenhängt. Dabei sind ΔE und Δt die Unschärfen von Energie und Zeit, \hbar die verminderte PLANCK-Konstante. Mit dem Zusammenhang der Energie mit der Frequenz ν über die PLANCK-Konstante $h = 2\pi\hbar$ mit der Kreiszahl π ergibt sich für die Unschärfe der Frequenz $\Delta\nu$ in Abhängigkeit von der mittleren Lebensdauer des oberen Zustandes

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (1.3)$$

Sollte es sich bei dem unteren Niveau nicht um den Grundzustand handeln, muss auch dessen Lebensdauer berücksichtigt werden; die Lebensdauern beider Zustände tragen dann additiv zur natürlichen Linienbreite bei. Der Zusammenhang der Frequenz mit der Wellenlänge λ über die Vakuumlichtgeschwindigkeit $c = \lambda \nu$ kann nach der Wellenlänge abgeleitet werden, um die natürliche Linienbreite $\Delta\lambda_N$ zu erhalten (Gl. 1.4)

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda^2}{2\pi c \tau}. \quad (1.4)$$

Da sich die Lebensdauern vieler angeregter Zustände von Atomen und Elementionen im Bereich von Nanosekunden befinden, ist 0,01 pm eine typische Größe für die natürliche Linienbreite vieler Spektrallinien. Unter den Bedingungen in einer Plasma-Anregungsquelle bei Umgebungsbedingungen wie der *halo*-FAPA (vergleichsweise hohe Drücke und Temperaturen) ist der Beitrag der natürlichen Linienbreite zur Gesamtlinienbreite meist vernachlässigbar; das Linienprofil einer ausschließlich natürlich breiten Linie gehorcht einer LORENTZ-Verteilung mit der Dichtefunktion (Gl. 1.5)

$$I(\lambda) = \frac{\Delta\lambda_N}{2\pi \left[(\lambda - \lambda_0)^2 + \left(\frac{\Delta\lambda_N}{2} \right)^2 \right]}, \quad (1.5)$$

mit der wellenlängenabhängigen Intensität der Linie $I(\lambda)$ und der Wellenlänge des Signalmaximums λ_0 .^[17,18]

1.1.2 Dopplerverbreiterung

Bewegen sich emittierende Teilchen relativ zur Detektoreinheit, so unterliegt die resultierende Strahlung einer wellenlängenabhängigen Verschiebung, die durch den DOPPLER-Effekt verursacht wird. Weil die Teilchen sich statistisch gleichermaßen auf den Detektor zu- und wegbewegen, führt die Verschiebung zu größeren und kleineren Wellenlängen zu einer Verbreiterung der Linie, wobei die Signalintensität einer GAUSS-Verteilung unterliegt (Gl. 1.6).

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\frac{\Delta\lambda_D}{\sqrt{4 \ln 2}}} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

mit dem Signalmaximum $I(\lambda_0)$. Die Linienbreite aufgrund des DOPPLER-Effekts $\Delta\lambda_D$ ist dann

$$\Delta\lambda_D = 2 \sqrt{2 \ln 2} \lambda_0 \sqrt{\frac{k T}{m c^2}} \quad (1.7)$$

mit der BOLTZMANN-Konstanten k , der absoluten Temperatur T und der Masse des emittierenden Teilchens m .^[17,18]

1.1.3 Stoßverbreiterung

Die Stoßverbreiterung, die aufgrund ihrer starken Druckabhängigkeit auch als Druckverbreiterung bekannt ist, setzt sich aus zahlreichen unterschiedlichen Prozessen zusammen.^[21] Beispiele für solche Prozesse sind der lineare und der quadratische STARK-Effekt, welche auf der Verschiebung und Aufspaltung der Energieniveaus der emittierenden Spezies aufgrund der von störenden Spezies ausgehenden elektrischen Felder basieren; weiterhin Dipol-Dipol-Wechselwirkungen⁴ sowie VAN-DER-WAALS-Kräften.^[22] Das Linienprofil unterliegt aber in allen Fällen einer LORENTZ-Verteilung.

Die Stoßverbreiterung in Bezug auf die Frequenz $\Delta\nu_c$ kann mittels Gl. 1.8 berechnet werden.^[23]

$$\Delta\nu_S = \frac{\rho_N \sigma_C \bar{v}}{\pi} . \quad (1.8)$$

Dabei sind ρ_N die Dichte der störenden Spezies, σ_C der Kollisionsquerschnitt und \bar{v} die mittlere Teilchengeschwindigkeit. Mittels der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase mit der Teilchenzahl N

$$p V = N k T \Leftrightarrow \rho_N = \frac{N}{V} = \frac{p}{k T} \quad (1.9)$$

kann die Teilchendichte durch den Druck p ersetzt werden

$$\Delta\nu_S = \frac{p \sigma_C \bar{v}}{\pi k T} . \quad (1.10)$$

⁴Hierbei handelt es sich um inelastische Stöße, bei denen die Anregungsenergie an den Stoßpartner abgegeben wird. Dies ist allerdings nur dann wahrscheinlich, wenn es sich bei der störenden Spezies um die gleiche Spezies (im Grundzustand) wie die emittierende Spezies handelt. Alternativ ist ein solcher inelastischer Stoß möglich, wenn die störende Spezies ein Molekül ist, welches aufgrund seiner Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade über zahlreiche Energieniveaus verfügt.^[16]

Gleichung 1.10 kann zur Bestimmung des Kollisionsquerschnitts verwendet werden, welcher sich aus der Steigung des Graphen ergibt, wenn der Druck gegen die Linienbreite aufgetragen wird.^[24] Die Geschwindigkeiten der Teilchen im Plasma gehorchen näherungsweise der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung, die mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{v} ist

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} (m_A^{-1} + m_B^{-1})} \quad (1.11)$$

mit den Massen m_A und m_B der emittierenden bzw. störenden Spezies. Wird Gl. 1.11 in Gl. 1.10 eingesetzt, kann die Linienbreite in Bezug auf die Frequenz durch die Linienbreite in Bezug auf die Wellenlänge ersetzt werden (analog gezeigt in 1.1.1). Es wird die durch die Stoßverbreiterung bedingte Linienbreite erhalten (Gl. 1.12).^[18]

$$\Delta\lambda_S = \frac{p\sigma_C}{c} \sqrt{\frac{8}{\pi^3 kT} (m_A^{-1} + m_B^{-1})}. \quad (1.12)$$

1.1.4 Instrumentell bedingte Linienbreite

Während das Linienprofil der emittierten Strahlung aufgrund der bisher beschriebenen Effekte zustande kommt, muss doch berücksichtigt werden, dass das Detektionssystem einen Einfluss auf das Linienprofil der detektierten Strahlung hat. Zu den beeinflussenden Faktoren zählen die Geometrie des Eingangsspalt, die Beugung, Brechung oder Interferenz des Mono- oder Polychromators sowie Aberrationen von weiteren verwendeten optischen Bauteilen wie Spiegeln und Linsen. Letztere führen zu einer komplexen, nicht symmetrischen Intensitätsverteilung, deren sehr kleiner Beitrag zur Gesamtliniensbreite oft vernachlässigt werden kann. Die anderen beiden Effekte verursachen ein Rechteckprofil bzw. das Profil einer quadrierten Kardinalsinus-Funktion $\text{sinc}^2(x)$ (Gl. 1.13)

$$\text{sinc}(x) = \frac{\sin(\pi x)}{\pi x}, \quad (1.13)$$

welche durch Faltung die gesamte instrumentell bedingten Linienbreite ergeben.^[18]

1.2 Komponenten von optischen Emissionsspektrometern

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Komponenten von optischen Emissionsspektrometern vorgestellt. Dabei handelt es sich um Probenzuführungssysteme (1.2.1), Anregungsquellen (1.2.2), Mono- und Polychromatoren (1.2.3) sowie Detektoren (1.2.4). Dabei wird, soweit anwendbar, auch die Bedeutung der Komponenten für die Elementmassenspektrometrie beschrieben. Über diese findet sich in 3 eine ergänzende Beschreibung. Anregungs- und Ionisationsquellen auf Plasmabasis sind aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit separat in 2 beschrieben.

1.2.1 Probenzuführungssysteme

Die Aufgabe eines Probenzuführungssystems ist es, die Probe in eine Form zu überführen, welche die folgende Verarbeitung durch die Anregungsquelle ermöglicht. Abhängig vom Aggregatzustand der Probe existieren Techniken, welche die Zuführung fester, flüssiger sowie gasförmiger Proben erlauben. Aufgrund ihrer vergleichsweise einfachen Handhabung wird häufig die Zuführung flüssiger Proben bevorzugt, weshalb Feststoffe mittels Aufschlüssen oft in eine flüssige Form überführt werden. Viele Prinzipien der Probenzuführung sind sowohl für die Massenspektrometrie als auch für die optische Spektrometrie geeignet.^[25]

1.2.1.1 Probenzuführungssysteme für flüssige Proben

Techniken wie die elektrothermische Verdampfung sowie die Ultraschallzerstäubung flüssiger Proben sind in der Lage, die Probe sehr effizient der Anregungs- oder Ionisationsquelle zuzuführen. Dennoch werden flüssige Proben meistens pneumatisch zerstäubt, obwohl die Eigenschaften des erzeugten Aerosols (nicht monodispers, große und schnelle Tropfen, Matrixeffekte) eher ungünstig sowie die Effizienz des Probeneintrags oft gering ist. Allerdings ist der Prozess der pneumatischen Zerstäubung vergleichsweise gut erforscht und flexibel, sodass der Zerstäubungsvorgang und die Aerosoleigenschaften der Probe und den Anforderungen des Analysesystems angepasst werden können. Weiterhin ist die pneumatische Zerstäubung robust und zuverlässig und beruht auf einem einfachen Prinzip, nämlich

dem Übertrag kinetischer Energie von einem fließenden Gas auf die flüssige Probe. Außerdem ist es auch noch möglich, Aerosole durch die Erzeugung individueller Tropfen zu erzeugen.^[26–28]

Pneumatische Zerstäubung Die gebräuchlichste Probenzuführung in der Elementspektrometrie von Flüssigkeiten ist die pneumatische Zerstäubung, bei dem die flüssige Probe durch einen Energieübertrag von einem strömenden Gas in ein Aerosol überführt wird. Der Zerstäuber und dessen Betriebsparameter bestimmen die Eigenschaften des primär erzeugten Aerosols wie die Größen- und Geschwindigkeitsverteilung der Tröpfchen. Diese können wiederum durch den Einsatz einer Sprühkammer modifiziert werden, bevor das Aerosol der Anregungs- oder Ionisationsquelle zugeführt wird. Abb. 1.1 zeigt konzentrische Zerstäuber, die aus zwei Kapillaren bestehen. In die inneren Kapillare wird die Probe gepumpt, in der äußeren Kapillare fließt das Zerstäubergas. Am Ende der beiden Kapillaren kommt es zur Wechselwirkung des Zerstäubergases mit der Probe, wobei bei geeigneten Parametern (Durchmesser der Kapillaren, Flussrate des Gases) auch eine Selbstansaugung der Probe durch den VENTURI-Effekt möglich ist. Dadurch erfolgt die Probenzuführung rauschärmer als beim Einsatz einer Pumpe, jedoch wird dadurch die eingetragene Probenmenge abhängig von den Eigenschaften der Probe (Viskosität, Oberflächenspannung).^[27,29,30]

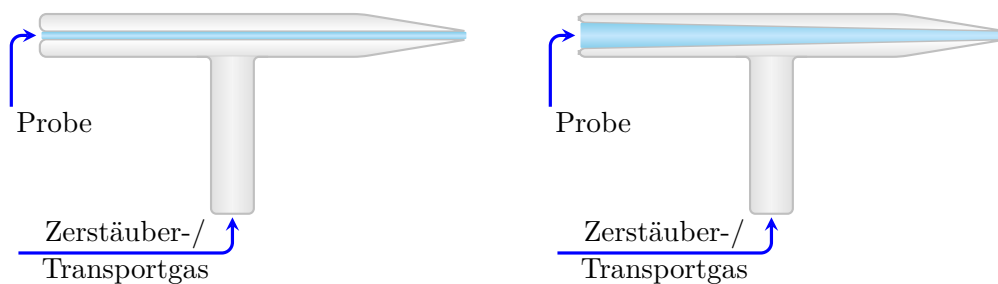


Abbildung 1.1: Konzentrische Zerstäuber. Links: mit Kapillare mit konstanten Durchmesser, rechts: mit sich verjüngender Kapillare.

Konzentrische Zerstäuber haben den Nachteil, dass die Zerstäuberspitze im Falle hoher Matrixlasten mit Partikeln oder Salzkrusten zusetzen kann. Um dieses Problem zu umgehen, gibt es viele Möglichkeiten,^[31] eine davon ist die Verwendung eines *Cross-Flow-Zerstäubers* (Abb. 1.2), bei dem

Proben- und Gaskapillare orthogonal zueinander stehen.^[32]

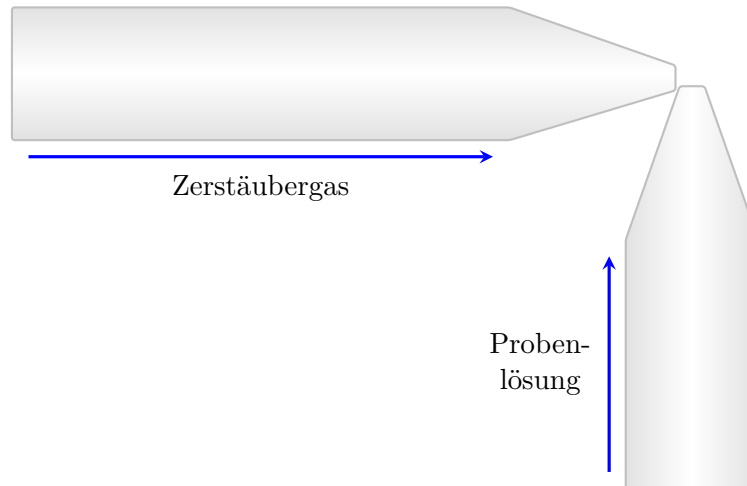


Abbildung 1.2: *Cross-Flow-Zerstäuber.*

Weiterhin gibt es V-Spalt- und BABINGTON-Zerstäuber, bei denen ebenfalls Proben- und Gaskapillare getrennt werden und die austretende Flüssigkeit erst nach Benetzung einer Oberfläche zerstäubt wird.^[29] Werden die Ausgänge für die Flüssigkeit und das Gas nah genug aneinander geführt, wird die Flüssigkeitsoberfläche bereits direkt nach ihrem Austritt aus dem Zerstäuber destabilisiert und die Zerstäubung eingeleitet. Dieser Aufbau wird als Parallelpfadzerstäuber bezeichnet (Abb. 1.3).^[33] Ein Nachteil aller dieser Zerstäuber ist, dass sie nicht selbstansaugend betrieben werden können.^[28]

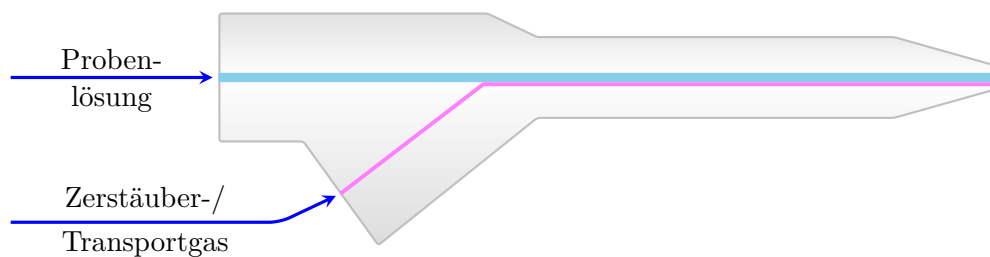


Abbildung 1.3: Parallelpfadzerstäuber.

Pneumatischen Zerstäubern gemein ist zudem, dass die Aerosoleigenschaften, insbesondere die Tröpfengrößenverteilung, eher ungünstig sind, um

effizient von gebräuchlichen Anregungs- und Ionisationsquellen verarbeitet zu werden; meist sind die erzeugten Aerosole zu grob, d. h. es gibt anteilig zu viele große Tröpfchen. Daher werden pneumatische Zerstäuber meist in Kombination mit Sprühkammern verwendet.^[26,34] In diesen werden die erzeugten Aerosole, die ohnehin verschiedenen Alterungsmechanismen unterliegen (Schrumpfen durch Verdampfung des Lösungsmittels, Wachstum durch Koagulierung), Mechanismen ausgesetzt, die die Tropfengrößenverteilung weiter beeinflussen. Dazu zählen vor allem die Sedimentation, bei dem Partikel sich gravitativ ablagern, die Impaktierung, bei welcher Partikel aufgrund ihrer Trägheit dem Gasstrom nicht folgen können sowie Turbulenzen, die Partikel an der Sprühkammerwand ablagern. Insbesondere die ersten beiden Mechanismen diskriminieren große Partikel wesentlich stärker als kleinere, sodass ein Aerosol nach Passage der Sprühkammer wesentlich feiner ist. Außerdem dämpfen Sprühkammern das Rauschen der Probenpumpe sowie der Aerosolerzeugung.^[28] Nachteilig ist jedoch, dass ein Großteil der Probe innerhalb der Sprühkammer verworfen wird.

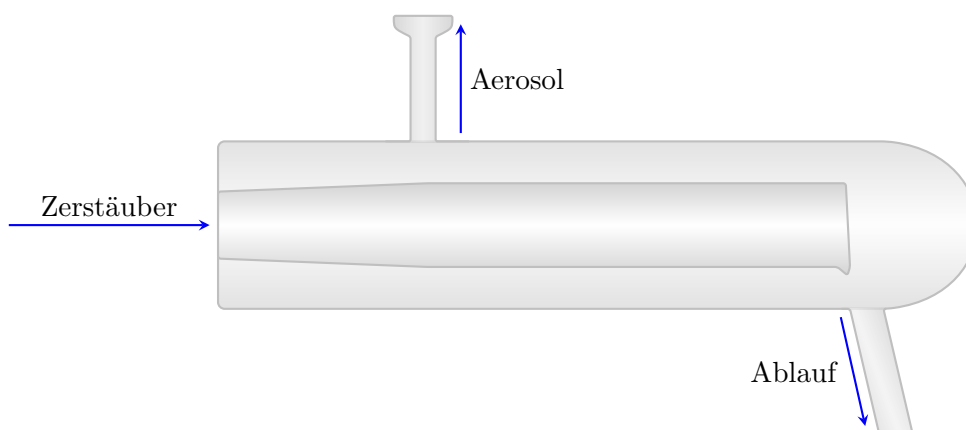


Abbildung 1.4: SCOTT-*Double-Pass*-Sprühkammer.

Die beiden am häufigsten genutzten Sprühkammern sind die SCOTT-*Double-Pass*-Sprühkammer sowie die Zyklonsprühkammer. Von beiden existieren zahlreiche Varianten, die die Fraktionierung des Aerosols verbessern sollen. Bei der SCOTT-*Double-Pass*-Sprühkammer (Abb. 1.4) gelangt das vom Zerstäuber erzeugte Aerosol zunächst in ein inneres Glasrohr, bevor es in einem äußeren Glasrohr seine Richtung wechseln muss und schließlich die Sprühkammer in Richtung Anregungs- oder Ionisationsquelle

verlassen kann.^[35] SCOTT-*Double-Pass*-Sprühkammer fraktionieren das Aerosol effizient, große Totvolumina verursachen aber lange Ein- und Auswaschzeiten. Bei Zyklonsprühkammern (Abb. 1.5) erfolgt die Zerstäubung tangential auf eine Kreisbahn in einen Zylinder. Unten befindet sich der Auslass zum Abfall, während das feine Aerosol die Sprühkammer nach oben verlassen kann, ggf. nach Passage eines Tauchrohrs, so vorhanden. Zyklonsprühkammern entfernen große Tropfen fast vollständig aus dem Aerosol, jedoch werden aufgrund der starken Turbulenzen auch besonders kleine Tropfen vergleichsweise effizient entfernt.^[28]

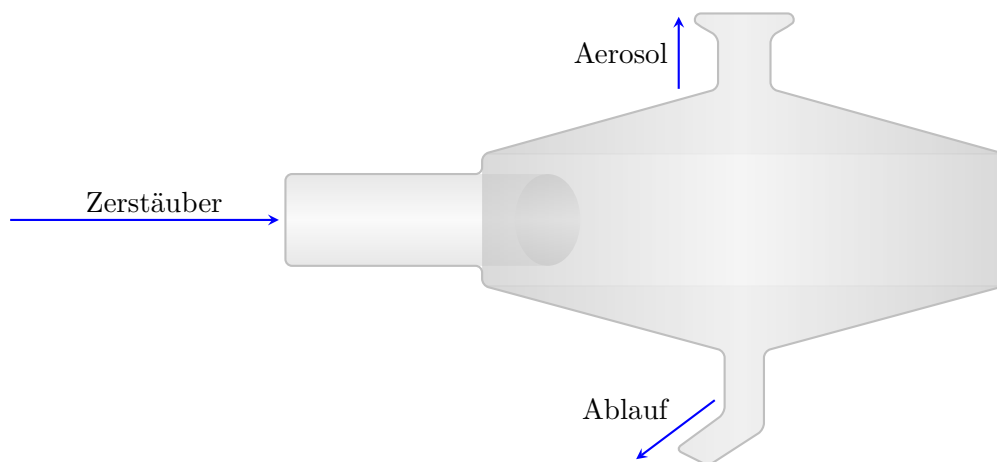


Abbildung 1.5: Zyklonsprühkammer ohne Tauchrohr.

Die Effizienz eines Zerstäuber-Sprühkammer-Systems kann erhöht werden, indem die Dimensionen der Sprühkammer und insbesondere der Zerstäuber, z. B. der Kapillaren, verringert werden. Nachteilig ist hierbei jedoch, dass die Zerstäuber anfälliger für Verstopfungen durch Partikel sowie Salzablagerungen sind. Da kleine Abweichungen innerhalb der Fertigungstoleranzen zudem vergleichsweise große Auswirkungen haben, können sich augenscheinlich identische Niedrigflusszerstäuber recht stark in ihrer Leistungsfähigkeit unterscheiden. Niedrigflusszerstäuber können derartig konstruiert werden, dass der Probenverbrauch nur noch einige Mikroliter pro Minute beträgt. Solche Zerstäuber können ohne Sprühkammer, die das Aerosol fraktioniert, auskommen.^[36,37] Eine Transportkammer wie in Abb. 1.6 kann aber den Transport des Aerosols in die Anregungs- oder Ionisationsquelle erleichtern. Dazu verfügt die abgebildete Kammer über

die Möglichkeit, tangential ein Hilfsgas zuzuführen, jedoch über keinen Abfluss.



Abbildung 1.6: Aerosoltransportkammer mit tangentialem Einlass für ein Hilfsgas.

Für die Probenzuführung ins ICP gibt es auch pneumatische Zerstäuber, die eine Sprüh- oder Transportkammer völlig überflüssig machen, da sie das Injektorrohr des ICP ersetzen.^[38] Diese müssen natürlich in der Lage sein, Aerosole mit passenden Eigenschaften zu erzeugen, damit jene effektiv vom ICP verarbeitet werden können. Zudem muss die Probe rauscharm gepumpt werden, da eine Dämpfung des Rauschens z. B. der üblicherweise verwendeten peristaltischen Pumpen durch eine Sprühkammer nicht gegeben ist. Da diese Bedingungen nur teilweise erfüllt sind, werden solche Zerstäuber trotz des scheinbaren großen Vorteils, keine Sprühkammer zu erfordern, nicht allzu häufig eingesetzt, zumal sie vergleichsweise teuer sind.^[39]

Erzeugung von Einzeltropfen Aerosole können auch erzeugt werden, indem diskrete Tropfen mittels geeigneter Systeme erzeugt werden. Neben dem inversen piezoelektrischen Effekt^[40] kann hierzu das *Drop-on-demand*-Verfahren (DOD) verwendet werden, auf welchem das thermische Tintenstrahlverfahren basiert. Wird eine Spannung an einen Heizwiderstand angelegt, erwärmt dieser die sich in einem Reservoir befindende Probe im Kontakt zum Heizwiderstand, es bildet sich eine Gasblase. Kollabiert diese Blase, wird ein Tropfen aus einer Düse ausgestoßen, das freigewordene Volumen füllt sich aus dem Reservoir. Da dieser Prozess ein Kreislauf ist (Abb. 1.7), können Dosierfrequenzen von wenigen Hertz bis zu einigen Kilohertz erreicht werden.^[41–43] Die Probenflussrate lässt sich durch Verwendung mehrerer solcher Düsen weiter erhöhen.^[44]

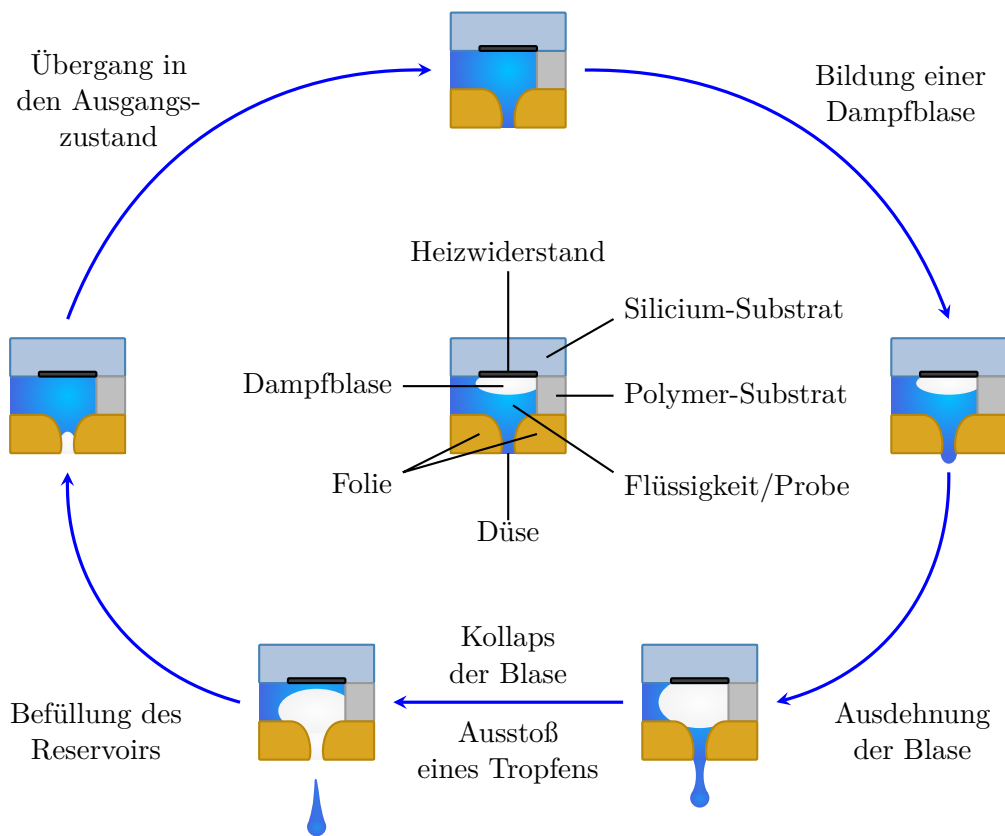


Abbildung 1.7: Funktionsprinzip des DOD-Aerosolgenerators.

Vorteilhaft gegenüber der Aerosolerzeugung durch Zerstäubung ist die annähernde Monodispersität des Aerosols sowie die Unabhängigkeit der Aerosolerzeugung von der Flussrate des Transportgases, welches damit in weiten Grenzen vollständig auf die Anforderungen der Anregungs- oder Ionisationsquelle optimiert werden kann. Außerdem erlaubt ein solcher DOD-Aerosolgenerator die Anwendung der dosierfrequenzbasierten Kalibrierung (5.2.5).^[45] Nachteilig ist jedoch, dass die Probe über ein Reservoir zugeführt wird, was den Probenwechsel sowie die Kopplung mit Trenntechniken erschwert sowie eine mögliche Kontaminationsquelle ist; jedoch befindet sich ein modifiziertes Durchflusssystem in Entwicklung.^[46,47]

1.2.1.2 Zuführung fester Proben

Proben können aber auch ohne vorherigen Aufschluss mittels spezieller Techniken analysiert werden. Ein Beispiel dafür ist die Desorption und Anregung von der Probenoberfläche, wofür sich auch die *halo*-FAPA eignet. Dies ist an anderer Stelle (2) näher beschrieben. Durch den Verzicht auf den Aufschluss kann die benötigte Arbeitszeit, der Verbrauch von sicherheitsrelevanten oder umweltschädlichen Chemikalien sowie die Kontaminationsgefahr und die Verdünnung durch diese vermindert oder eliminiert werden.^[48]

Pulvrige feste Proben können mitunter direkt in die Anregungsquelle eingebracht werden. Frühe Beispiele existieren zum Beispiel für ein kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma^[49] sowie das induktiv gekoppelte Plasma.^[50–52] Problematisch sind jedoch die nicht reproduzierbare Korngrößenverteilung, wenn die Probe vermahlen wird, sowie die Quantifizierung, weil Standards mit der gleichen Korngrößenverteilung wie der der Probe zur Verfügung stehen müssten.^[49] Weiterhin werden selbst Pulver sehr kleiner Korngrößen in heißen Plasmen nicht vollständig verdampft werden. Dies begrenzt die Empfindlichkeit und das Nachweisvermögen.^[53,54] Durch aufwändiges Mahlen der Probe können die Auswirkungen dieser Probleme vermindert, nicht aber beseitigt werden, und der Vorteil der einfacheren Probenvorbereitung gegenüber Aufschlusstechniken wird eingebüßt.^[55] Feste Proben können außerdem mittels Ablationstechniken eingetragen werden,^[48,56] wozu beispielsweise die Funkenablation^[25,57] oder die Laserablation^[58–60] zählen.

Eine weitere Alternative zum direkten Eintrag von Pulvern stellt die sogenannte *Slurry*⁵-Technik dar. Die ebenfalls als feines Pulver vorliegende Probe wird hierbei unter Zugabe eines Dispergiermittels aufgeschlämmt und als Suspension der Anregungsquelle zugeführt. Dabei kommen ähnliche Systeme bestehend aus Zerstäuber und Sprühkammer wie bei der Zuführung flüssiger Proben (1.2.1.1) zum Einsatz. Deren Verstopfung durch Partikel muss vermieden werden, was bei der Konstruktion solcher Systeme bedacht werden muss. Interessant ist die Anwendung der *Slurry*-Technik besonders für hitzebeständige und schwierig aufzuschließende Proben wie Keramiken.^[61] Das Nachweisvermögen bei Verwendung dieser Probenzuführungstechnik ist allerdings begrenzt, da nur ein sehr

⁵Aufschlammung; Suspension.

geringer Teil (ca. 1 % – 2 %) der eingesetzten Probenmenge das Plasma erreicht. Weiterhin ist die Partikelkonzentration der Suspension ebenso limitiert, weil zu große Konzentrationen die Effizienz der Zerstäubung und die Plasmastabilität vermindern können. Diese Partikelkonzentration ist abhängig von der Probe und dem Dispergiermittel und beträgt für die meisten dieser Kombinationen weniger als 2 %. Ein weiteres Problem ist die geringe Präzision der *Slurry*-Technik, welche durch Sedimentation der Partikel verursacht wird. Verbessert werden kann dies durch die Erzeugung einer möglichst stabilen und homogenen Suspension durch den Einsatz möglichst feiner Pulver und der Wahl des Dispergiermittels.^[62] Weiterhin ist die elektrothermische Verdampfung (ETV) zu erwähnen, welche ein weiteres Probenzuführungssystem darstellt; es ist somit möglich, die Probe nur mittels ETV zu verdampfen (und ggf. von einer organischen Matrix abzutrennen), sie eventuell zu atomisieren und dann einer Anregungs- oder Ionisationsquelle zuzuführen. Bei der ETV wird die Probe in einem Graphitrohrföfen unter Inertgas schnell auf mehrere tausend Grad Celsius beheizt. Der Graphitrohrföfen wird dabei mit einem Inertgas gespült, um verdampfte Substanzen abzutransportieren und den Graphitrohrföfen vor Oxidation zu schützen. Neben Feststoffen können auch Flüssigkeiten elektrothermisch verdampft werden. Besonders in der AAS stellt die elektrothermische Verdampfung mittels eines Graphitrohrföfens eine gängige Probenzuführungstechnik für Flüssigkeiten^[16] und Feststoffe^[63,64] dar, es gibt aber auch zahlreiche Beispiele für Anwendungen in der ICP-MS und ICP-OES.^[65–67] Neben dem Graphitrohrföfen kann auch eine beheizte Wolframwendel verwendet werden.^[68]

1.2.2 Anregungsquellen

In der optischen Emissionsspektrometrie wird der Analyt angeregt und die bei der folgenden Relaxation emittierte Strahlung detektiert. Daher ist eine Anregungsquelle notwendig, wobei es sich häufig um Plasmen handelt. Daneben haben auch Flammen eine Bedeutung, besonders bei der emissionsspektrometrischen Bestimmung von Alkalimetallen. Besonders wichtige Eigenschaften für Anregungsquellen sind hohe Temperaturen, um eine hohe Anregungseffizienz zu gewährleisten, sowie eine hohe Temperaturstabilität.^[3,69] Viele weitere Anregungsquellen werden in 2 gesondert behandelt.

1.2.2.1 Das induktiv gekoppelte Plasma

Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP, *inductively coupled plasma*) ist die bedeutendste Ionisationsquelle für die Elementmassenspektrometrie^[3,70,71] und darüber hinaus ebenso bedeutsam als Anregungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie.^[3,70,72] Es wurde 1961 von REED vorgestellt^[73,74] und in den 1960er Jahren von FASSEL und GREENFIELD für die optische Emissionsspektrometrie weiterentwickelt.^[75–77] Die Anwendung als Ionisationsquelle für die MS wurde 1980 gezeigt.^[78,79] Es basiert zwar nicht auf einer Glimmentladung, soll aufgrund seiner herausragenden Bedeutung in der Bestimmung von Elementen trotzdem kurz vorgestellt werden.

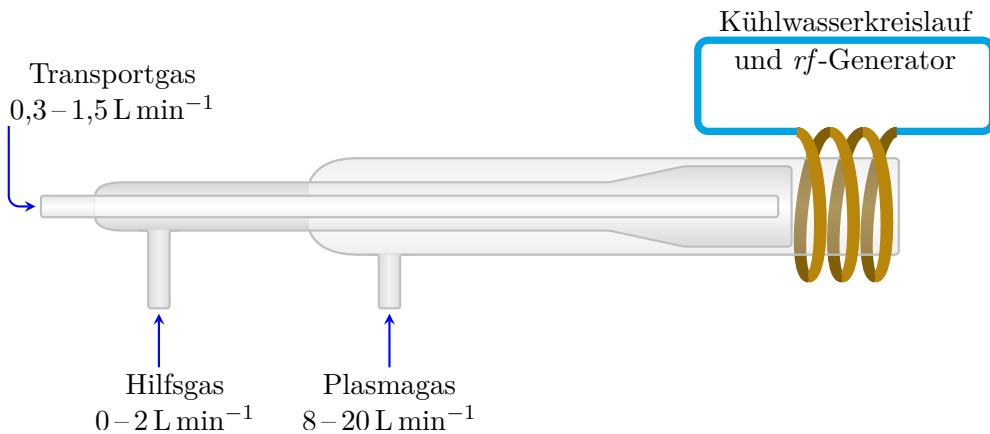


Abbildung 1.8: ICP.

Das ICP besteht aus einer Plasmafackel, welche sich aus drei konzentrischen Quarzrohren zusammensetzt. Dies ist in Abb. 1.8 dargestellt. Es wird mit einem Inertgas betrieben, wobei in der Regel Argon verwendet wird, da dieses eine ausreichend hohe Ionisierungsenergie hat, was wichtig für den Ionisationsmechanismus ist. Daneben ist es chemisch inert und aufgrund seines häufigen natürlichen Vorkommens im Vergleich zu anderen Edelgasen relativ günstig. Insbesondere für die OES ist von Bedeutung, dass es einatomig ist, sodass keine störenden Bandenspektren beobachtet werden können. Das äußere Rohr wird vom Plasmagas durchflossen (ca. $8 \text{ L min}^{-1} - 20 \text{ L min}^{-1}$), welches die Plasmafackel kühlt und die Entladung aufrecht erhält. Mittels einer Spule, welche die Plasmafackel umgibt, wird mit einem Hochfrequenzgenerator bei einer Frequenz von meistens 27,12 MHz oder

40,68 MHz eine elektrische Leistung von 0,75 kW bis 2 kW eingekoppelt. Eine kurze Funkenentladung (TESLA-Funken) zündet das Plasma durch Ionisation des Argons. Das oszillierende, durch die Hochfrequenzspannung induzierte magnetische Feld erzeugt wiederum ein elektrisches Wechselfeld, welches die Elektronen und Ionen beschleunigt. Dies trifft insbesondere auf die leichten Elektronen zu, die den schnellen Oszillationen der elektromagnetischen Felder im Gegensatz zu den schweren Ionen folgen können. Diese können ihrerseits weitere Argonatome ionisieren. Da kontinuierlich Argon nachströmt, welches auf diese Weise teilweise ionisiert wird, kann die Entladung aufrecht erhalten werden. Durch das mittlere Rohr strömt das Hilfsgas mit einer Flussrate von 0 L min^{-1} bis 2 L min^{-1} , wodurch die Höhe des Plasmas eingestellt werden kann. Durch das innere Injektorrohr wird das Trägergas mit einer Flussrate $0,3 \text{ L min}^{-1}$ bis $1,5 \text{ L min}^{-1}$ zugeführt, welches dem Probeneintrag, gewöhnlich in Form eines Aerosols, dient. Dem Plasma können außerdem weitere Hilfsgase zugeführt werden, um die Auswirkungen verschiedener, häufig matrixbedingter Probleme zu minimieren. Dazu zählt zum Beispiel die Zugabe von Helium, welches aufgrund seiner höheren Ionisierungsenergie die Ionisierungseffizienz des ICP gegenüber Analyten, welche ebenfalls eine hohe Ionisierungsenergie haben (z. B. Nichtmetalle), erhöht; ein anderes Beispiel ist Sauerstoff, welcher Kohlenstoffablagerungen durch den Eintrag einer organischen Matrix (z. B. organische Lösungsmittel) einschränken kann.^[55,71,72,80]

Im ICP herrschen vergleichsweise hohe Temperaturen. Dies entspricht einer großen kinetischen Energie der Spezies im Plasma, im Speziellen der beschleunigten Ladungsträger (Argonionen Ar^+ und Elektronen e^-), weshalb diese den Analyten durch Stöße anregen oder ionisieren können. Daneben kann die Anregung auch durch metastabile Argonatome Ar^* erfolgen; wird der Analyt auf gleiche Weise ionisiert, so wird dies als PENNING-Ionisation bezeichnet.^[81] Da sowohl die Anregung als auch die Ionisation vieler Elemente in vergleichsweise guter Effizienz möglich ist, ist das ICP sowohl die bedeutendste Anregungsquelle für die OES als auch die bedeutendste Ionisationsquelle für die Element-MS. Durch die extremen Bedingungen können schwierig atomisierbare, anregbare bzw. ionisierbare Analyten bestimmt werden; andererseits werden die molekularen Informationen fast vollständig vernichtet, sodass die Molekülmassenspektrometrie auf andere Ionisationsquellen angewiesen ist. Gegenüber älteren Plasmaionisations-/Anregungsquellen hat das ICP die Vorteile, dass die

Entladung vergleichsweise stabil und reproduzierbar aufrechterhalten werden kann, klassische Matrixeffekte wenig ausgeprägt sind und das ICP elektrodenlos ist, was eine Kontamination mit dem Elektrodenmaterial vermeidet.^[55,71,72,80]

1.2.3 Mono- und Polychromatoren

Um qualitative oder quantitative Informationen aus der Wechselwirkung von Strahlung und Materie gewinnen zu können, wird im Falle der Emissionsspektrometrie die Detektorantwort in Abhängigkeit von der Wellenlänge (oder eine proportionalen Größe wie Energie, Wellenzahl oder Frequenz) der emittierten Strahlung aufgezeichnet. Normalerweise ist es daher erforderlich, dass die aus vielen Wellenlängen (polychromatische) Strahlung in Strahlung einzelner Wellenlängen (monochromatische Strahlung) zerlegt wird. Dabei existieren zwei grundsätzliche Möglichkeiten. Erstens kann ein Polychromator verwendet werden, der die Strahlung abhängig von ihrer Wellenlänge räumlich aufteilt. Sie kann dann simultan von einem Flächendetektor oder von einer Aufstellung vieler Punktdetektoren (Detektor-Array) simultan empfangen werden. Zweitens kann mittels eines Monochromators eine einzelne Wellenlänge⁶ ausgewählt und an einen Punktdetektor weitergeleitet werden. Ein Spektrum über alle Wellenlängen kann dann mittels Durchscannen erhalten werden.^[69]

Welche der beiden Bauformen verwendet wird, ist von der jeweiligen analytischen Fragestellung abhängig. So erreichen Simultangeräte mit Polychromator schnellere Messzeiten und damit einen höheren Probendurchsatz, während sequentielle Geräte mit Monochromator in Abhängigkeit von den verbauten Komponenten sowie ihrer Betriebsparameter eine besonders hohe Empfindlichkeit oder ein Auflösungsvermögen erreichen können. Daneben war die Verwendung von Poly- und Monochromatoren in der Geschichte der optischen Spektrometrie auch von der Verfügbarkeit leistungsfähiger Detektoren abhängig: Während die ersten optischen Spektrometer Simultangeräte mit Photoplatten als Detektor waren, waren in der Folge mit der Verfügbarkeit der empfindlichen Photomultiplier (1.2.4.1) vorherrschend. Aufgrund des zunehmenden Fortschritts in der Halbleitertechnik, insbesondere der Erfindung des CCD (1.2.4.2), sind Simultangeräte mit

⁶Dies ist unter Berücksichtigung der Linienbreite zu verstehen, siehe 1.1.

Halbleiterflächendetektion inzwischen wieder sehr häufig anzutreffen. Es existieren auch Mischformen beider Bauweisen, bei denen zwar ein Monochromator verbaut ist, dieser jedoch nicht nur eine einzelne Wellenlänge, sondern ein schmales Fenster an Wellenlängen mit einer Bandbreite von z. B. einigen Nanometern selektiert, welches dann von einem Flächendetektor empfangen wird. Dies kann die hohe Selektivität hochauflösender Spektrometer mit dem Vorteil der Kenntnis über die spektrale Nachbarschaft der interessierenden Wellenlänge verbinden, jedoch kann wie bei rein sequentiellen Geräten kein vollständiges Spektrum simultan erhalten werden.^[82]

Die wesentlichen Komponenten von Mono- und Polychromatoren sind einerseits die eigentlichen dispergierenden Elemente, die für die räumliche Aufteilung der polychromatischen Strahlung in Abhängigkeit von ihren Wellenlängen verantwortlich sind. Andererseits werden weitere optische Bauteile verwendet, deren Aufgaben vielfältig sind. Dazu zählen u. a. Spalte, die für die Beprobung des korrekten Bereiches der Strahlungsquelle sowie die Auswahl der interessierenden Wellenlänge verantwortlich sind, Linsen und Spiegel, welche die Strahlung fokussieren oder auf das dispergierende Element kollimieren sowie ggf. Filter und Strahlteiler zur Diskriminierung störender Strahlung bzw. Teilung der Strahlung für Referenzmessungen.^[16,69] Insgesamt muss das optische System so entworfen werden, dass die Strahlung der interessierenden Wellenlänge möglichst effizient dem Detektor zugeführt wird, während jegliche weitere Strahlung, z. B. Strahlung anderer Wellenlängen oder Streustrahlung, möglichst effizient unterdrückt werden sollte. Hierbei ist die Materialauswahl wichtig, um maximale Transparenz des optischen Systems für die interessierende Strahlung zu gewährleisten. Während es im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums meist ausreichend ist, hochtransparente optische Gläser zu verwenden, muss im UV-Bereich mit Quarz gearbeitet werden. Unterhalb von ca. 240 nm, besonders aber unterhalb von 190 nm ist es zudem nötig, das Spektrometer mit Stickstoff oder Argon zu spülen, da die sauerstoffhaltige Luft in diesem Wellenlängenbereich nicht mehr transparent ist. Für noch kürzere Wellenlängen unter etwa 160 nm ist sogar eine Spülung mit Helium oder Evakuierung notwendig, optische Bauteile müssen aus Magnesium- oder Lithiumfluorid gefertigt werden.^[83,84]

1.2.3.1 Beugungsgitter als dispergierende Elemente

Für die Spektrometrie im sichtbaren und ultravioletten Bereich werden am häufigsten Beugungsgitter als dispersive Elemente eingesetzt.^[85] Unterschieden wird dabei zwischen Transmissions- und Reflexionsgittern: Bei ersteren handelt es sich um ein Arrangement aus Spalten, während letztere über Stufen auf einer verspiegelten Oberfläche verfügen. Bei der reflektierenden Schicht handelt es sich meistens um Aluminium, welches theoretisch bis unter 100 nm hochreflektierend ist. Große Transparenz bzw. Reflektivität im UV-Bereich ist aufgrund dessen Wichtigkeit in der OES bedeutend.^[86] Die Unempfindlichkeit des Aluminiums gegenüber Oxidation basiert allerdings auf einer Passivierung aufgrund einer dünnen Schicht aus Aluminiumoxid, welche sich nach dem Aufdampfen bei Luftkontakt schnell bildet und bereits unterhalb von etwa 250 nm stark an Reflektivität einbüßt. Die Aluminiumschicht muss daher mit einer Magnesiumfluoridschicht geschützt werden oder durch eine Platinbeschichtung ersetzt werden.^[83-85] Weil in der modernen instrumentellen Analytik nahezu ausschließlich Reflexionsgitter verwendet werden, beziehen sich alle weiteren Ausführungen auf diese. Sie können entweder hergestellt werden, indem die Stufen mit einem Diamantwerkzeug in ein geeignetes Material (Quarz oder spezielle optische Gläser oder Glaskeramik) eingeritzt werden,^[87] wobei die genaue Einhaltung der Gitterkonstanten d , dem Abstand zwischen den Stufen, inzwischen mittels Computer und Laserinterferometrie überwacht wird. Alternativ können Beugungsgitter holographisch hergestellt werden. Dabei wird Fotolack auf das Substrat aufgetragen. Zwei interferierende Laserstrahlen erzeugen ein regelmäßiges Beugungsmuster auf dem Fotolack, welcher später mit einem geeigneten Lösungsmittel behandelt wird. Abhängig von den verwendeten Fotolack und Lösungsmittel werden entweder die an den Beugungsmaxima stark belichteten bzw. an den Beugungsminima nicht belichteten Bereiche aufgelöst.^[83,85]

Die unterschiedlichen Herstellungsverfahren führen zu Vor- und Nachteilen, die mechanisch und holographisch hergestellte Gitter auszeichnen. Holographische Beugungsgitter sind potentiell streulichtärmer, da die Einhaltung der Gitterkonstante bei mechanischer Herstellung des Gitters nicht beliebig genau ist. Naturgemäß haben holographische Gitter ein sinusoidales Furchenprofil, während mechanisch hergestellte Gitter ein dreieck- oder trapezförmiges Furchenprofil haben.^[88,89] Ist dieses Profil besonders

wichtig, wie z. B. im Falle von Echelle-Gittern, werden mechanisch hergestellte Gitter verwendet, auch wenn das Furchenprofil holographischer Gitter nachträglich mittels Ionenbeschuss modifiziert werden kann. Während die Herstellung holographischer Gitter meist vergleichsweise schnell und günstig ist, verliert sie diesen Vorteil bei der Herstellung großer Gitter oder Gitter mit besonders großer Gitterkonstante (wiederum z. B. Echelle-Gitter) aufgrund der benötigten optischen Komponenten.^[83,85]

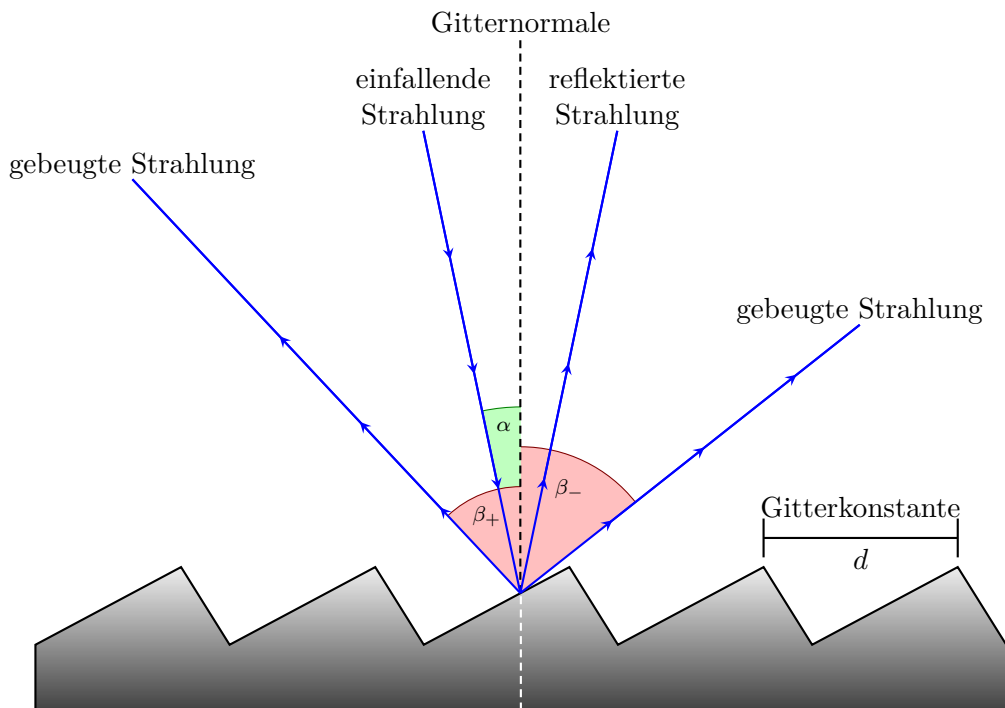


Abbildung 1.9: Beugung am Reflexionsgitter. Die Gitterkonstante d bezeichnet den Abstand zwischen zwei Stufen. Eingezeichnet ist neben der unter dem Winkel α einfallenden Strahlung die reflektierte Strahlung („nullter“ Beugungsordnung) sowie die gebeugte Strahlung der ersten negativen und positiven Beugungsordnung. Es gibt unterschiedliche Definitionen für die Bezeichnung „positiv“ und „negativ“: je nach Konvention liegen positive^[88,90] oder negative^[88] Ordnungen auf der gleichen Seite der reflektierten Strahlung wie die einfallende Strahlung; die erstgenannte Definition wird hier verwendet. In jedem Fall werden die Beugungswinkel β_+ und β_- von der Gitternormalen in Richtung des Strahls angegeben.^[85] Abbildung modifiziert nach PALMER *et al.*^[85]

Sowohl bei der mechanischen als auch holographischen Herstellung der Beugungsgitter entstehen zunächst sogenannte *Master*, welche mittels eines Abgussverfahrens vervielfältigt werden. Werden die dabei entstehenden *Replicas* wiederum vervielfältigt, so werden sie als *Submaster* bezeichnet. Auf diese Weise können hunderte bis tausende Beugungsgitter in mehreren „Generationen“ aus einem einzigen *Master* hergestellt werden.^[83,85,89]

Weil seine Funktion die spektrale Dispersion der einfallenden Strahlung ist, ist das Auflösungsvermögen eine zentrale Eigenschaft eines Beugungsgitters. Trifft Strahlung auf die Oberfläche eines Gitters, so wird sie an jeder Stufe gebeugt. Wie in Abb. 1.9 zu sehen ist, wird die Strahlung unter zwei betragsgleichen Winkeln unterschiedlicher Vorzeichen relativ zur Gitternormalen gebeugt.

Die Eigenschaften von Beugungsgittern können aus der Gittergleichung (1.14) abgeleitet werden

$$m \lambda = d (\sin \alpha + \sin \beta) . \quad (1.14)$$

Dabei sind λ die Wellenlänge, α und β die Einfallswinkel bzw. Beugungswinkel sowie d die Gitterkonstante, also der Abstand zwischen zwei Gitterfurchen. Die ganzzahlige Beugungsordnung m gibt an, dass der Gangunterschied zweier Strahlen der Wellenlänge der Strahlung oder einem Vielfachen der Wellenlänge entsprechen muss, damit zwei an unterschiedlichen Stufen gebeugte Strahlen in Phase sind. Dies ist die Bedingung für konstruktive Interferenz und ist in Abb. 1.10 dargestellt. Anderenfalls kommt es zu destruktiver Interferenz, woraus folgt, dass jeder Wellenlänge ein anderer Beugungswinkel zugeordnet wird, woraus wiederum eine räumliche Aufspaltung der Strahlung in Abhängigkeit von ihrer Wellenlänge folgt.^[85,89]

Aus der Gittergleichung geht ebenso hervor, dass Beugungsordnungen überlappen können: Strahlung einer Wellenlänge, wird in erster Ordnung im selben Winkel gebeugt wie Strahlung der halben Wellenlänge in zweiter Ordnung usw. Sollte die dem Beugungsgitter folgende Optik transparent sowie der Detektor empfindlich für diese kurzwellige, in höherer Ordnung gebeugte Strahlung sein, so muss diese mit Hilfe von Filtern oder vor- oder nachgeschalteten dispergierenden Elementen diskriminiert werden. Das Ausmaß, in welchem innerhalb eines Wellenlängenbereichs nur Strahlung einer einzigen Ordnung gebeugt wird, wird als freier Spektralbereich bezeichnet.

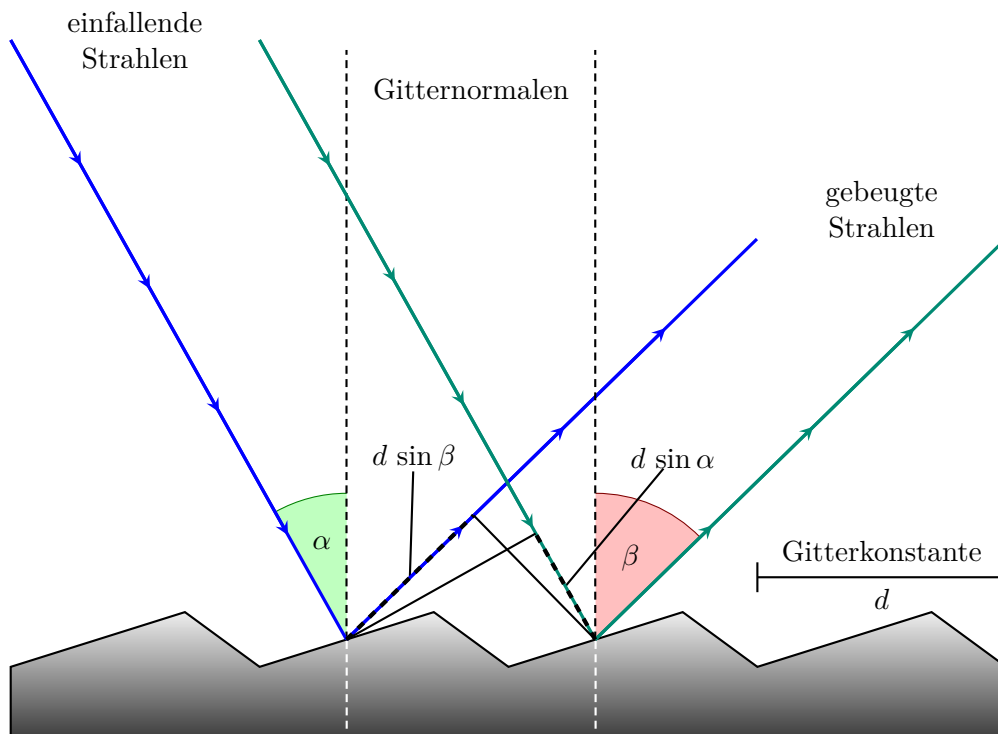


Abbildung 1.10: Hintergrund der Gittergleichung. Zwei einfallende Strahlen interferieren genau dann konstruktiv, wenn ihr Gangunterschied genau einem Vielfachen der Wellenlänge der Strahlung entspricht. Abbildung modifiziert nach PALMER *et al.*^[85]

Das Auflösungsvermögen, also die Fähigkeit, Strahlung zweier unterschiedlicher Wellenlängen aufzutrennen, ist

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (1.15)$$

siehe auch Gl. (5.20). Für Beugungsgitter ist das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen gleich dem Produkt aus der Beugungsordnung und der Gesamtzahl der Gitterfurchen N

$$R = N m. \quad (1.16)$$

Setzt man in diese Gleichung (1.16) die Gittergleichung (1.14) ein, so wird

Gl. 1.17 erhalten.

$$R = \frac{N d (\sin \alpha + \sin \beta)}{\lambda} = \frac{W (\sin \alpha + \sin \beta)}{\lambda}, \quad (1.17)$$

dabei ist das Produkt aus der Stufenzahl und der Gitterkonstante die Größe des Gitters W .⁷ Das Auflösungsvermögen eines Beugungsgitters ist also nur implizit von der Stufendichte und der Beugungsordnung abhängig.^[85,87]

Die bisher beschriebenen Beugungsgitter sind vom so genannten *Echelette*-Typ. Diese kennzeichnet eine Stufendichte von einigen hundert bis einigen Tausend Stufen pro Millimeter. Sie werden unter kleinen Einfallswinkeln und Beugungswinkeln sowie nur einer oder wenigen, kleinen Beugungsordnungen betrieben.^[92] Um möglichst die gesamte Strahlung in einer einzigen Beugungsordnung zu sammeln, werden die Stufen des Beugungsgitters unter dem so genannten Glanz- oder *Blaze*-Winkel relativ zur Gitteroberfläche gefertigt. Diesem Glanzwinkel ist genau eine Wellenlänge zugeordnet, für die die Strahlungsintensität in einer Beugungsordnung maximal wird.^[85] Diese Wellenlänge wird dann als Glanz- oder *Blaze*-Wellenlänge bezeichnet und ist eine wichtige Kenngröße von Beugungsgittern. Wird der Glanzwinkel so gewählt, dass Einfallswinkel und Beugungswinkel zusammenfallen⁸, so wird dies als LITTROW-Anordnung bezeichnet.^[88]

1.2.3.2 Weitere dispergierende Elemente

Neben den beschriebenen *Echelette*-Gittern gibt es noch weitere dispergierende Elemente. Diese werden im Folgenden beschrieben.

Echelle-Gitter Das *Echelle*-Gitter wurde 1949 von HARRISON vorgeschlagen und beschrieben.^[93] Sie unterscheiden sich von *Echelette*-Gittern durch ihre vergleichsweise geringe Anzahl von Stufen (i. A. unter 100). Diese werden allerdings unter hohem Glanzwinkel eingeritzt⁹ und unter hohen Beugungswinkeln und -ordnungen betrieben. Dies resultiert

⁷Dies gilt für planare Beugungsgitter sowie die Projektion in die Ebene konkaver Beugungsgitter.^[91]

⁸Dies ist aus praktischen Gründen in der Regel nicht möglich, sodass die LITTROW-Anordnung normalerweise nur annähernd erzielt wird.^[88]

⁹Echelle-Gitter werden immer mechanisch geritzt, weil der holographische Herstellungsprozess von Gittern mit weniger als einigen hundert Stufen extreme Ansprüche an das optische System stellen würde.^[85]

darin, dass die Strahlung auf die kurzen Seiten der Stufen anstelle der längeren Seiten trifft^[94] und die *Blaze*-Bedingung für alle Wellenlängen annähernd erfüllt ist, weil die Beugungswinkel bei Betrieb in LITTROW-Anordnung für alle Wellenlängen näherungsweise gleich sind.^[95] In hohen Beugungsordnungen ist allerdings der freie Spektralbereich sehr kurz, sodass Beugungsordnungen überlappen.^[96] Deshalb ist der Einsatz eines vor- oder nachgeschalteten zweiten dispergierenden Elementes, welches die Beugungsordnungen orthogonal zur primären Wellenlängendispersion auftrennt, meist unerlässlich. Hierzu eignen sich Prismen^[97] oder Gitter mit niedrigem Auflösungsvermögen.^[98] Es ist oft vorteilhaft, ein Prisma zu verwenden: Die Beugungsordnungen überlappen besonders im UV-Bereich nach Dispersion durch eine *Echelle*-Gitter, und die Dispersion von Prismen steigt mit abnehmender Wellenlänge.^[82] Mit *Echelle*-Monochromatoren kann eine sehr hohe Dispersion und damit ein sehr hohes Auflösungsvermögen bei einer kompakten Bauweise erzielt werden. Um mit *Echelette*-Gittern vergleichbare Dispersionen zu erzielen, sind hingegen hohe Brennweiten und damit sehr große und raumfordernde Spektrometer notwendig.^[82] Ein weiterer Vorteil von *Echelle*-Gittern ergibt sich bei einem Einsatz als Polychromator. Weil das Spektrum sich über zwei räumliche Dimensionen erstreckt, können für den Einsatz in simultan arbeitenden Spektrometern Flächendetektoren mit annähernd rechteckiger Grundfläche anstelle von langen Detektor-Arrays verwendet werden.^[97,99] Außerdem müssen bei einem Einsatz in einem Monochromator die dispergierenden Elemente, verglichen mit *Echelette*-Gittern, um wesentlich kleinere Winkel gedreht werden.^[82]

Michelson-Echelon Wird die Gitterkonstante noch weiter verringert, so wird das sogenannte *Echelon*-Gitter nach MICHELSON erhalten.^[100] Sie werden ebenfalls in sehr hohen Beugungsordnungen betrieben und können als Vorläufer des *Echelle*-Gitters betrachtet werden, da sie Grundlage für dessen Entwicklung durch WOOD und HARRISON waren.^[93,96] Daher ist auch die Betrachtung von *Echelle*-Gittern als Kompromiss von *Echelon*- und *Echelette*-Gittern sinnvoll. *Echelon*-Gitter können zwar extrem große Dispersionen bei hohen Effizienzen leisten,^[101] sind jedoch aufgrund ihres sehr geringen freien Spektralbereichs und aufwändigen Herstellungsprozesses für die analytische Chemie bedeutungslos.^[89]

Prismen Im Gegensatz zu Beugungsgittern beruht die Wellenlängendispersion von Prismen (Abb. 1.11) auf der Brechung der Strahlung. Das Ausmaß der Dispersion hängt dabei vom Brechungsindex ab. Sie fällt bei kürzeren Wellenlängen stärker aus als bei längeren Wellenlängen, während bei Beugungsgittern der Zusammenhang zwischen Dispersion und Wellenlänge umgekehrt ist.^[102] Prismen sind spätestens in den 1950er und 1960er Jahren vollständig von Beugungsgittern bei der Konstruktion von Spektrometern für die analytische Chemie abgelöst worden. Zwar haben Prismen den Vorteil, keine überlappenden Beugungsordnungen zu produzieren oder Strahlung in weitere Beugungsordnungen neben der gewünschten zu verlieren; ihr Auflösungsvermögen ist jedoch stark limitiert.^[89] Dieses könnte nur durch die Erhöhung des Brechungsindex oder der Dicke des Prismas erhöht werden, aber Materialien mit beliebig hohem Brechungsindex stehen ebenso wenig zur Verfügung wie in interessanten Wellenlängenbereichen transparente, hochqualitative, dicke Prismen mit geringem Streulichtanteil.^[103] In der analytischen Chemie werden sie daher nur zur Auftrennung der überlappenden Beugungsordnungen in *Echelle*-Spektrometern verwendet.^[18]

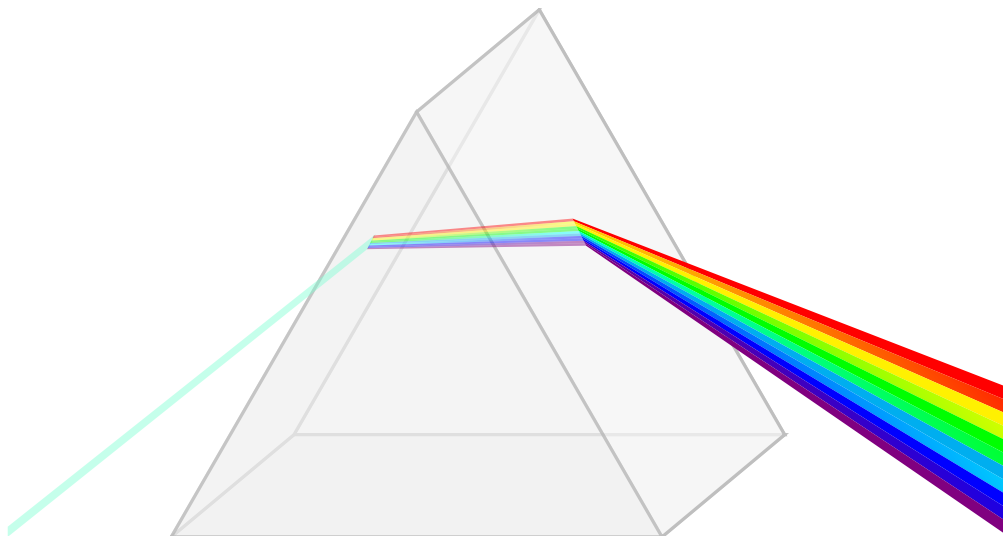


Abbildung 1.11: Dispersion im Prisma.

Interferometrie Um eine wellenlängenabhängige Intensitätsverteilung von Strahlung zu ermitteln, kommen auch interferometrische Methoden in Frage. Ein FABRY-PÉROT-Interferometer besteht aus zwei halbdurchlässigen Spiegeln, welches nur die Auskopplung von Strahlung erlaubt, welche die Resonanzbedingungen des Interferometers erfüllt. Ein Spektrum kann dann erhalten werden, indem entweder der Abstand zwischen den Spiegeln oder der Brechungsindex des Füllgases zwischen den Spiegeln, z. B. durch Variation des Füllgasdrucks, verändert werden. Ihre langsame Scangeschwindigkeit macht sie für die analytische Chemie uninteressant, ihr enormes Auflösungsvermögen erlaubt aber die Untersuchung der Eigenschaften von Spektrallinien wie Linienbreiten oder Hyperfeinstrukturen.^[84,104]

Bei einem MICHELSON-Interferometer wird die einfallende Strahlung mittels eines Strahlteilers auf zwei Spiegel gelenkt, von denen einer stationär und der andere beweglich sind. Nach Reflexion werden die beiden Strahlen vereinigt und interferieren abhängig von Wellenlänge und Gangunterschied. Aus dem Interferogramm kann dann mittels FOURIER-Transformation ein Spektrum erhalten werden. Fourier-Transform-Spektrometer erreichen ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund des sogenannten FELLGETT-Vorteils. Dieser tritt auf, wenn das Rauschen des Signals vom Detektorrauschen dominiert ist und basiert auf der gleichzeitigen Aufzeichnung der gesamten spektralen Informationen durch das gleiche Detektorelement (Multiplexing). Auch weil in diesem Wellenlängenbereich keine empfindlichen Flächendetektoren existieren, werden sie in der Infrarot-Spektroskopie eingesetzt. In den ultravioletten und sichtbaren Bereichen existiert der FELLGETT-Vorteil dagegen in der Regel nicht, weil es sich detektorbedingt beim Rauschen hier um Schrotrauschen handelt, sofern es nicht schon durch das Rauschen der Strahlungsquelle dominiert wird.^[84,105]

1.2.3.3 Aufstellungen von Mono- und Polychromatoren

Bei der Aufstellung eines Mono- oder Polychromators handelt es sich um das dispersierende Element mit den kollimierenden oder fokussierenden optischen Bauteilen und Spalte, sowie die Winkel zwischen ihnen und der einfallenden und dispersierten Strahlung.^[85] Unter anderem unterscheiden sie sich in ihrer Transmissionseffizienz, in ihren optischen Aberrationen und in ihrem Auflösungsvermögen Platzbedarf im Spektrometer. Bereits beschrieben wurde die LITTROW-Aufstellung, die einerseits als eigenstän-

dige Monochromatoraufstellung betrachtet werden kann, andererseits Teil eines anderen Mono- oder Polychromatorsystems sein kann, wann immer nämlich Einfalls- und Beugungswinkel (annähernd) gleich sind (1.2.3.1). Für in der analytischen Chemie eingesetzte Spektrometer wird sehr häufig die CZERNY-TURNER-Aufstellung gewählt. Sie ist in Abb. 1.12 dargestellt.

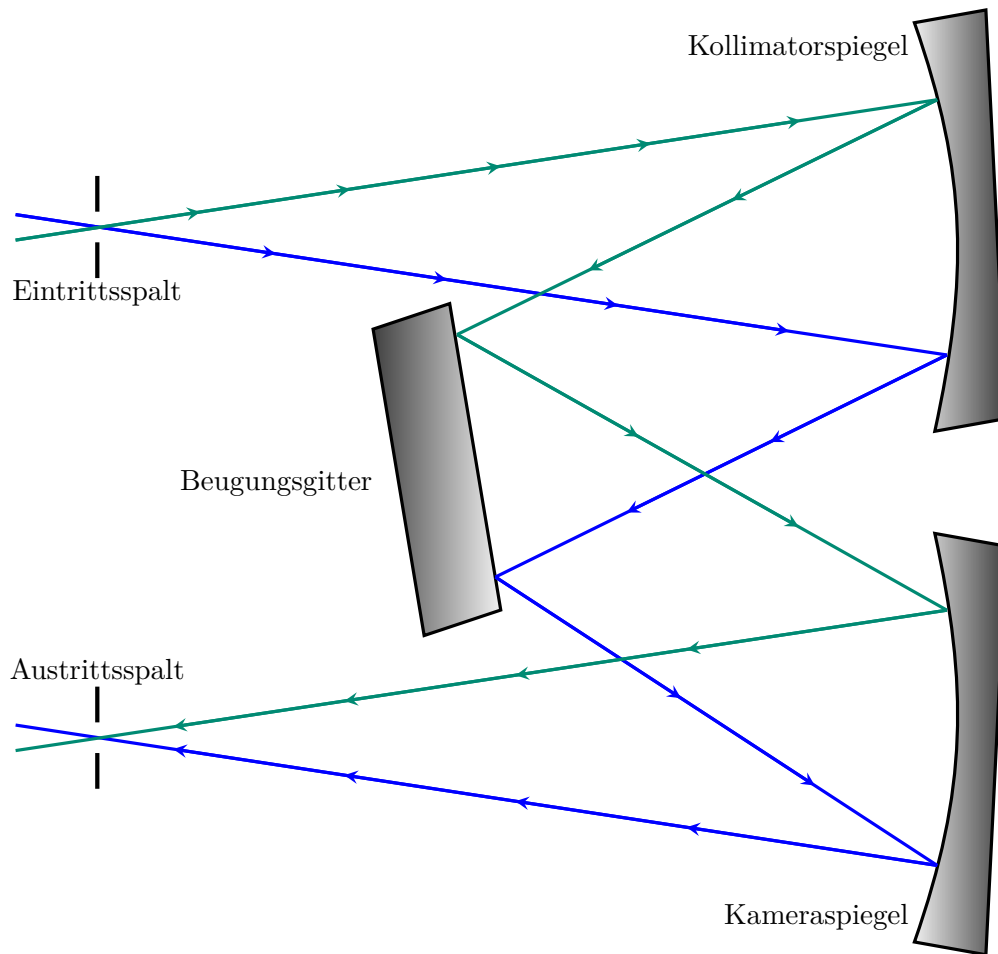


Abbildung 1.12: Monochromator in CZERNY-TURNER-Aufstellung. In blau und türkis sind zwei einfallende Strahlen abgebildet, deren Wellenlänge durch die passende Stellung des Gitters zur Transmission ausgewählt wurde.

Die durch den Eingangsspalt einfallende Strahlung wird mittels eines Hohlspiegels kollimiert und auf das planare Beugungsgitter abgebildet. Die

gebeugte Strahlung der gewählten Wellenlänge wird dann auf den Ausgangsspalt mittels eines weiteren Hohlspiegels fokussiert. Die Auswahl der Wellenlänge erfolgt durch Drehung des Gitters und ein Spektrum kann erhalten werden, indem sukzessive die gesamte Strahlung desjenigen Wellenlängenbereichs ausgewählt wird, für welchen die optischen Bauteile und das Füllgas des Spektrometers transparent sind.^[106] Vorteilhaft gegenüber anderen Monochromatoraufstellungen sind der einfache Aufbau, der nur über ein bewegliches Bauteil verfügt, sowie die vergleichsweise geringen optischen Aberrationen, da die durch den Kollimatorspiegel eingebrachten Aberrationen teilweise durch den zweiten Hohlspiegel korrigiert werden.^[107]

Diesen Vorteil hat die EBERT-Aufstellung nicht, bei der ein einziger Spiegel die Strahlung kollimiert und später fokussiert.^[108] Daher werden gekrümmte Eingangs- und Ausgangsspalte verwendet, um die Verminderung des Auflösungsvermögens zu begrenzen.^[109] Aufgrund des fehlenden zweiten Hohlspiegels ist diese Aufstellung noch einfacher als die CZERNY-TURNER-Aufstellung, was die relative Positionierung der optischen Bauteile zueinander vereinfacht. Die hier beschriebenen Aufstellungen können auch für die Konstruktion von Polychromatoren verwendet werden. Dafür bleibt das Gitter unbeweglich und an an Stelle des Austrittsspalts werden in der fokalen Ebenen mehrere Spalte mit zugehörigen Detektoren oder alternativ Flächendetektoren positioniert.^[85]

Polychromatoren können auch mit konkaven Reflexionsgittern als dispersierende Elemente konstruiert werden. Vorteilhaft ist dabei, dass diese die einfallende Strahlung nicht nur dispersieren, sondern auch fokussieren, was das optische System weiter vereinfacht, weil auf fokussierende Linsen oder Hohlspiegel verzichtet werden kann. Konkave Beugungsgitter wurden von ROWLAND erfunden, weshalb nach ihm der sogenannte ROWLAND-Kreis benannt wurde. Dabei handelt es sich um einen Kreis, dessen Radius dem halben Krümmungsradius des Gitters entspricht, auf dem neben dem Gitter der Eintrittsspalt sowie der Austrittsspalt bzw. im Falle von Polychromatoren die Austrittsspalte oder der Flächendetektor angeordnet sind.^[89,110]

Für die analytische Chemie bedeutend ist die PASCHEN-RUNGE-Aufstellung. Im Gegensatz zu anderen Aufstellungen sind hier Gitter und Eintrittsspalt fixiert, sodass auch der Einfallswinkel der Strahlung auf das Gitter konstant ist. Diese Aufstellung wird unter anderem in simultan arbeitenden optischen Emissionsspektrometern verwendet, weil inzwischen

günstige CCD-Detektoren erhältlich sind, die die Aufnahme vollständiger Spektren bei vertretbaren Kosten erlauben.^[69] Für Monochromatoren mit konkaven Gittern als dispergierendes Element eignet sich besonders die SEYA-NAMIOKA-Aufstellung, bei der das Gitter bewegt wird, um Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen sequentiell auf den Austrittsspalt zu fokussieren.^[111,112]

Über die hier beschriebenen Aufstellungen hinaus gibt es noch zahlreiche weitere Monochromatoraufstellungen, auch solche, die über mehrere dispergierende Elemente verfügen.^[89,113,114] Abgesehen von *Echelle*-Spektrometern (1.2.3.2) wird an dieser Stelle aufgrund ihrer geringen Bedeutung in der analytischen Chemie auf eine weitere Ausführung verzichtet.

1.2.4 Detektoren und Signalverarbeitung

Bei elektronischen Empfängern kann man grundsätzlich zwischen Punkt- und Flächendetektoren unterscheiden. Im erstgenannten Fall wird ein Signal, zum Beispiel eine elektrische Spannung, in Abhängigkeit von einer Größe wie beispielsweise der Wellenlänge in der optischen Spektrometrie oder dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis in der Massenspektrometrie aufgezeichnet. Das Spektrum wird dann erhalten, in dem die Wellenlänge bzw. das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis abgefahren wird und das jeweils zugehörige Signal erfasst und aufgetragen wird. Im zweitgenannten Fall kann dagegen das gesamte Spektrum oder große Teile davon simultan erfasst werden. Bevor die elektronische Signalerfassung in den 1930er Jahren aufkam^[115–117] und sich bis spätestens den 1960er Jahren in der analytischen Chemie durchgesetzt hat, waren Photoplatten die üblichen Detektoren,^[118,119] deren Schwärzung die Intensität des Messsignals repräsentierte. Diese Geräte wurden als Spektrographen bezeichnet, und gelegentlich werden auch moderne Instrumente mit Flächendetektoren so genannt. Instrumente mit Punktdetektoren werden dagegen als Spektrometer bezeichnet.^[120]

1.2.4.1 Sekundärelektronenvervielfacher

Die bedeutendsten Punktdetektoren waren jahrzehntelang Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), die im Falle der optischen Spektrometrie als

Photomultiplier¹⁰ bezeichnet werden (Abb. 1.13). Diese kommen auch heute noch vielfach zum Einsatz, wenn auch in der optischen Spektrometrie inzwischen häufig Halbleiterdetektoren verwendet werden.^[82,121,122]

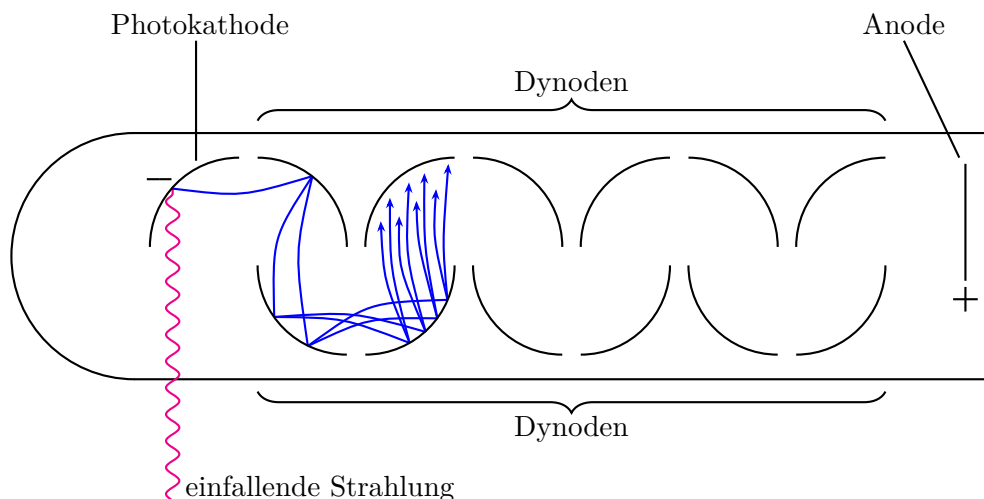


Abbildung 1.13: Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Photomultipliers.

Sekundärelektronenvervielfacher basieren darauf, dass in der Massenspektrometrie Ionen bzw. in der optischen Spektrometrie Photonen durch Einschlag in eine Kathode so genannte Sekundärelektronen freisetzen, die in der Folge lawinenartig vervielfacht werden.^[115] Die Emission von Sekundärelektronen wurde 1902 erstmals von AUSTIN und STARKE beobachtet.^[123] Obwohl es zahlreiche verschiedene Möglichkeiten gibt, Sekundärelektronenvervielfacher zu realisieren, haben sich zwei grundsätzlich verschiedene Konstruktionen in der instrumentellen analytischen Chemie durchgesetzt. Der ältere Typ basiert auf einer Anordnung mehrerer diskreter Dynoden und entstand in den 1920er Jahren. Ein solcher SEV besteht aus mehreren Elektroden, die Dynoden genannt werden (Abb. 1.14). Zwischen den Dynoden herrscht durch Anlegen einer elektrischen Hochspannung im Kilovoltbereich ein steigendes elektrisches Potential. Setzt ein Ion oder Photon durch einen Einschlag in die erste Elektrode (Konversionselektrode)¹¹ ein

¹⁰Photovervielfacher-Röhre (PMT, *photomultiplier tube*).

¹¹Es ist in der MS auch möglich, einen Szintillator und einen Photomultiplier in

oder mehrere Sekundärelektronen frei, wird es im elektrischen Feld zwischen den Dynoden beschleunigt. Aufgrund der nun höheren kinetischen Energie des Elektrons werden im Mittel deutlich mehr als ein Elektron emittiert. Dieser Prozess setzt sich kaskadenartig bis zur letzten Dynode fort, und es kann eine sehr große Verstärkung erreicht werden.^[125,126]

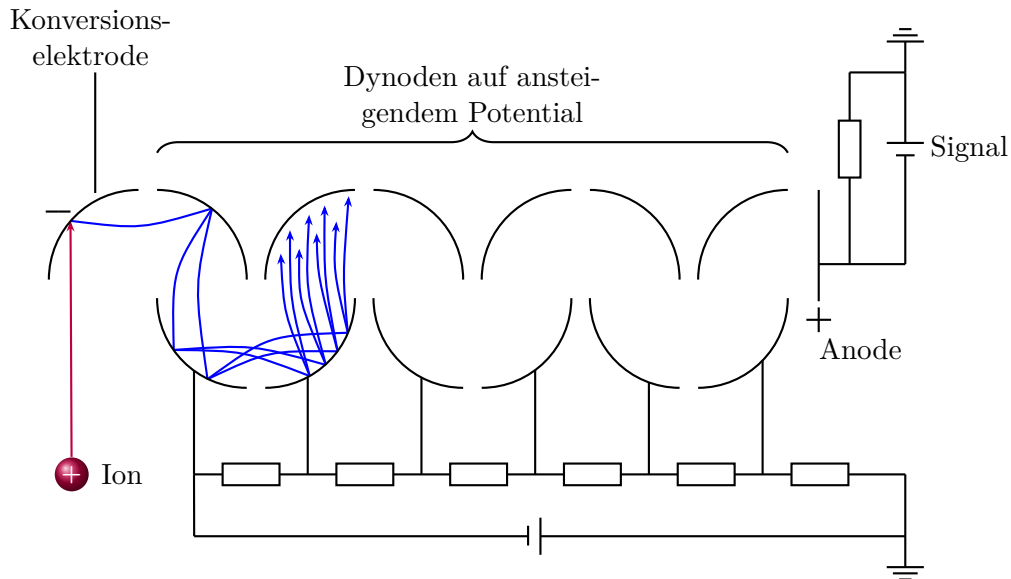


Abbildung 1.14: Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Sekundärelektronenvervielfachers mit diskreten Dynoden. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die Dynoden im oberen Bereich der Abbildung mit steigendem Potential eingezeichnet, die Dynoden im unteren Bereich der Abbildung einschließlich der Konversionselektrode sind aber Teil derselben elektronischen Schaltung.

Alternativ zum in Abb. 1.14 gezeigten Aufbau können SEV mit diskreten Dynoden auch realisiert werden, indem die Dynoden kreisförmig angeordnet werden, was wesentlich kompaktere Bauweisen ermöglicht.^[127] Ebenso gibt es SEV, deren Dynoden nicht massiv sind, sondern aus linear hintereinander geschalteten Netzen bestehen. Vorteilhaft daran ist die einfache Konstruktionsweise, die keine diffizile Ausrichtung der Dynoden erfordert, die Verstärkung ist jedoch geringer als bei dem zuvor beschriebenen Typ.^[126,128]

Kombination zu verwenden. Die emittierte Strahlung des Szintillators löst dann die Elektronenlawine im Photomultiplier aus.^[124]

Eine weitere Möglichkeit ist es, anstelle mehrerer diskreter Dynoden eine einzige kontinuierliche Dynode zu verwenden, die in modernen SEV hornförmig ist (Abb. 1.15). Diese SEV werden als CEM bezeichnet (*channel electron multiplier*) und sind weniger anfällig gegenüber Abnutzung durch den Einschlag der zu detektierenden Spezies sind. Dies ist wichtig, wenn es sich, wie in der Massenspektrometrie, dabei um Ionen von hoher kinetischer Energie und nicht um Photonen wie in der OES handelt. Die Lebensdauer eines SEV wird weiterhin durch die letzte Dynode beschränkt, welche dem stärksten Beschuss durch die vervielfachten Elektronen ausgesetzt ist. Den enormen linearen dynamischen Bereich eines SEV mit diskreten Dynoden erreichen CEM ebenfalls nicht.^[129–131]

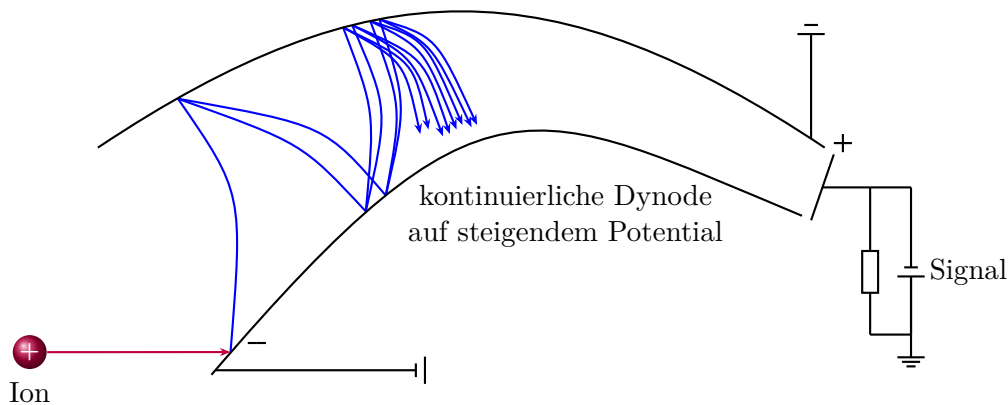


Abbildung 1.15: Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Sekundärelektronenvervielfachers mit kontinuierlicher Dynode. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die Dynoden im oberen Bereich der Abbildung mit steigendem Potential eingezeichnet, die Dynoden im unteren Bereich der Abbildung einschließlich der Konversionselektrode sind aber Teil derselben elektronischen Schaltung.

Man kann zwei Arbeitsmodi von SEV unterscheiden. Im Digitalmodus, der auch *pulse-counting mode* genannt wird, können einzelne Ionen bzw. Photonen detektiert werden. Übersteigt ein Strompuls eine bestimmte Stromstärke, wird ein Ion gezählt. Ist die Stromstärke zu gering, weil der Puls bspw. dem Rauschen der Elektronik entstammt, wird er von einem Diskriminator unterdrückt. Dadurch ist ein SEV im Digitalmodus besonders

rauscharm und nachweisstark für kleine Probenkonzentrationen, allerdings ist der lineare dynamische Bereich durch die Totzeit von SEV und dessen Auswertelektronik beschränkt; es muss also ein kurzer Zeitraum zwischen zwei aufzuzeichnenden Pulsen verstreichen. Der lineare dynamische Bereich kann erweitert werden, indem der Analogmodus verwendet wird, dessen Signal allerdings stärkerem Rauschen unterliegt. Dabei wird nicht zwischen einzelnen Pulsen unterschieden, sondern der durch die Elektronenlawine erzeugte Spannungsabfall an einem Widerstand gemessen. Mittels einer Kalibrierfunktion wird dann automatisch entschieden, welcher der beiden Betriebsmodi dem eingehenden Ionen- oder Photonenstrom angemessen ist. Letztlich ist der lineare dynamische Bereich von Sekundärelektronenvervielfachern im Falle großer Probenkonzentrationen durch Raumladungseffekte beschränkt, durch welche die Elektronenkaskade stark divergiert.^[125,131,132]

1.2.4.2 Halbleiterdetektoren für die optische Spektrometrie

Während Sekundärelektronenvervielfacher im Falle der Detektion von Photonen auf dem äußeren photoelektrischen Effekt basieren, bei dem Elektronen aus einer Photokathode freigesetzt werden, ist die Grundlage von Halbleiterdetektoren (*solid-state detector*, SSD) der innere photoelektrische Effekt. Grundsätzlich basieren alle diese Detektorsysteme auf Photodioden. Bei diesen werden *n*- und *p*-dotierte Halbleiter¹² in Kontakt gebracht. Diese verfügen über „überschüssige“ Elektronen bzw. „Elektronenlöcher“, die sich aber in der Kontaktregion neutralisieren. Dort können Photonen nun Elektron-Loch-Paare auslösen, die durch das Potential zwischen den *n*- und *p*-dotierten Regionen in unterschiedliche Richtungen wandern. Sind beide Regionen über einen äußeren Stromkreis verbunden, so kann ein Spannungsabfall (photovoltaischer Betrieb) oder ein Stromfluss (photokonduktiver Betrieb) beobachtet werden.^[133] Eine solche Photodiode kann nun als Punktdetektor verwendet werden, die zwar günstig, aber aufgrund des großen Dunkelstroms¹³ und Ausleserausens trotz ihrer höheren Quantenausbeute in ihren Kenngrößen SEV unterlegen ist.^[122,134,135]

¹²Die verwendeten Halbleitermaterialien sind u. a. von der Wellenlänge der zu beobachtenden Strahlung abhängig. Im UV-Vis-Bereich wird üblicherweise Silicium verwendet.^[133]

¹³Der Dunkelstrom wird durch thermisch angeregte Elektron-Loch-Paare verursacht und kann daher auch durch Kühlung des Detektors verringert werden.^[133]

Jedoch ist es möglich, auf ihrer Grundlage lineare oder zweidimensionale Anordnungen von Photodioden zu konstruieren. Diese werden allgemein als CTD (*charge-transfer device*) bezeichnet; Photodioden bilden dabei die einzelnen Bildelemente (Pixel).^[133] Werden die Photodioden photovoltaisch oder photokonduktiv betrieben, wird der resultierende Sensor als Photodioden-Array (PDA, *photodiode array*) bezeichnet. Vorteilhafter ist es jedoch, die photoinduzierten Ladungen nicht sofort über einen externen Stromkreis auszulesen, sondern zunächst in Potentialtöpfen (Kondensatoren) zu sammeln. Werden die Pixel einzeln ausgelesen und das Signal vorverstärkt, wird dies als CID (*charge injection device*) bezeichnet, in dem die gesammelten Ladungen üblicherweise Elektronenlöcher sind.^[136] Noch häufiger werden die Potentialtöpfe aber zeilenweise ausgelesen. Diese Geräte werden als CCD (*charge-coupled device*) bezeichnet und sind sehr verbreitet in optischen Spektrometern sowie vielen weiteren analytischen und mikroskopischen Techniken.^[3,137,138] Bei CCD handelt es sich bei den gesammelten Ladungen um Elektronen. Das Auslesen und Verstärken in Zeilen hat den Vorteil, dass zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses über einzelne Zeilen aufsummiert werden kann (*binning*), falls die zweidimensionale Information nicht benötigt wird.^[134]

CCD-Sensoren zeichnen sich durch eine hohe Quantenausbeute aus, die eine den SEV vergleichbare oder höhere Empfindlichkeit begründet.^[139] Für den UV-Bereich kann diese erhöht werden, in dem das Substrat entfernt und die Rückseite des Sensors beleuchtet wird. Außerdem kann der Sensor mit einem Luminophor beschichtet werden. Geeignete Stoffe sind Liumogen (2,2'-Dihydroxy-1,1'-naphthaldiazin)^[140] oder der polyzyklische Aromat Coronen,^[141] die nicht nur im UV-Bereich absorbieren und am Empfindlichkeitsmaximum üblicher CCD-Sensoren phosphoreszieren, sondern auch unzersetzt sublimierbar sind.^[142] Nachteilig ist allerdings, dass die Lebensdauer der Luminophor-Schicht die Lebensdauer des gesamten Sensors begrenzt.^[3] Der lineare dynamische Bereich von CTD-Sensoren ist vergleichbar mit dem von SEV oder im Falle der CID sogar überlegen,^[133] darüber hinaus ist das Ausleserauschen von CCD vernachlässigbar.^[134] Insbesondere passen aber die zweidimensionalen, quadratischen oder rechteckigen Sensoren besonders gut zu den rechteckigen Echellogrammen hoch auflösender Echelle-Spektrometer (1.2.3.2). OES mit Polychromatoren und Flächendetektoren haben keine beweglichen optischen Bauteile, was in einer hohen Wellenlängenrichtigkeit und -präzision resultiert. Die simulta-

ne Erfassung eines großen Wellenlängenbereichs ermöglicht daneben die Beobachtung der spektralen Nachbarschaft der interessierenden Emissionslinien, zeitsparende Analysen sowie einen weiteren Vorteil für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (FELLGETT-Vorteil, S. 1.2.3.2).

Ein Problem von CCD ist das sogenannte *Blooming*. Wird ein Potentialtopf eines Pixels vollständig gefüllt, kommt es nicht nur zu einer Sättigung des Signals und damit einer Begrenzung des dynamischen Bereichs, sondern auch zu einer Wanderung überzähliger Ladungen in benachbarte Pixel. Dies ist besonders dann problematisch, wenn in matrixreichen Proben vergleichsweise schwache analytisch nutzbare Linien nahe an intensiven Untergrundlinien liegen.^[143] Das Problem kann durch geeignete elektronische Schaltungen eingeschränkt werden. Alternativ kann *Blooming* verhindert werden, in dem einzelne Segmente des zweidimensionalen Spektrums mit mehreren, nicht verbundenen CCD-Elementen detektiert werden. Diese Sensoren werden als SCD (*segmented-array CCD detector*) bezeichnet, allerdings decken diese nicht mehr den gesamten Wellenlängenbereich ab.^[144,145]

Schließlich werden auch aktive Pixelsensoren (APS, *active pixel sensor*) immer häufiger in optischen Spektrometern verwendet. Diese sind günstiger und energiesparender als CCD und werden aufgrund ihrer Herstellungsweise auch als CMOS-Sensoren bezeichnet (*complementary metal-oxide-semiconductor*) und verfügen über eine eigene Verstärkerelektronik an jedem Bildelement, weshalb Blooming, Auslesezeit und -effizienz vergleichsweise unproblematisch sind.^[3] Allerdings beanspruchen die zusätzlichen elektronischen Bauteile Detektorfläche, die nicht lichtempfindlich ist, was die Empfindlichkeit des Sensors verringert. Andererseits profitieren APS daher auch stark von Fortschritten in der Halbleitertechnik und deren fortschreitender Miniaturisierung.^[133]

1.2.4.3 Weitere Detektoren für die Massenspektrometrie

Für die Massenspektrometrie gibt es auch noch weitere Detektoren wie Mikrokanalplatten und FARADAY-Becher (FARADAY *cup*) Bei den erstgenannten (MCP, *micro channel plates*) handelt es sich um Platten aus Glas, welche auf beiden Seiten mit einem elektrischen Leiter beschichtet sind, zwischen welche eine Spannung angelegt wird. In die Glasplatten sind zahlreiche Kanäle mit Durchmessern von einigen Mikrometern eingelassen.

sen, die aus einem geeigneten Halbleitermaterial bestehen. Die einzelnen Kanäle fungieren dann als Sekundärelektronenvervielfacher, analog zu der Konstruktion mit kontinuierlicher Dynode (1.2.4.1; Abb. 1.15).^[146,147] Sind die Kanäle individuell elektrisch kontaktiert, können MCP auch als Flächendetektor eingesetzt werden. Anderenfalls sind sie sehr nachweisstark, besonders im Falle großer und divergenter Ionenstrahlen; allerdings ist der lineare dynamische Bereich vergleichsweise gering.^[148]

Eine weitere Möglichkeit der analogen Ionendetektion ist der so genannte FARADAY-Becher (*FARADAY cup*). Hier treffen die Ionen auf eine unter Spannung stehende Oberfläche innerhalb eines Metallbeckers, wo sie entladen werden. Bei diesem Prozess werden Elektronen „verbraucht“; diese Elektronen fließen über einen Widerstand, wodurch nach Verstärkung ein dem Ionenstrom proportionaler Spannungsabfall erfassbar wird.^[149] FARADAY-Becher sind zwar nicht besonders nachweisstark, jedoch sehr robust und günstig und es existiert keine massenabhängige Diskriminierung¹⁴ der Ionen. In Array-Konfiguration in Multikollektor-Massenspektrometern eignen sie sich daher gut für die exakte Bestimmung von Isotopenverhältnissen.^[150,151]

Schließlich gibt es auch in der MS Detektionsmethoden, die auf Fourier-Transformationen basieren (siehe 1.2.3.2). Dazu zählen die Ionenzyklotronresonanz-MS (ICR, *ion cyclotron resonance*)^[152–154] sowie die Orbitrap-MS.^[155,156] Diese sind einerseits enorm leistungsfähig, insbesondere in Bezug auf das erreichbare Auflösungsvermögen sowie die Massengenauigkeit, jedoch auch sehr teuer in Anschaffung und Unterhalt.

¹⁴Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Signal ausgelöst wird, sowie die Stärke des Signals ist nicht abhängig von der Ionenmasse.

2 Ionisations- und Anregungsquellen auf der Basis von Glimmentladungen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Ionisations- und Anregungsquellen für die MS bzw. OES zu klassifizieren. Einige Ionisationsquellen haben nicht nur den Vorteil, dass sie bei Atmosphärendruck betrieben werden können, sondern die ihnen zugeführten Proben bedürfen auch keiner vorherigen aufwändigen Vorbereitung. Diese Gruppe von Ionisationsquellen wird somit zur Umgebungsbedingungen-Desorption/Ionisation (ADI, *ambient desorption/ionization*) eingesetzt.¹⁵ Aus dieser Bezeichnung geht auch direkt hervor, dass sich die Mechanismen von Desorption und Ionisation nicht scharf trennen lassen, wenn sie zur Untersuchung von Feststoff- oder Flüssigkeitsoberflächen verwendet werden.^[158] Daneben ist auch die Analyse von Gasen direkt möglich, wodurch ihre Anwendungsmöglichkeiten auf Proben aller Aggregatzustände ohne Präparation als großer Vorteil herausstechen.^[159] Durch den Betrieb bei Atmosphärendruck kann auf ein Vakuumsystem verzichtet werden. Vakuumsysteme sind nicht nur teuer, sondern aufgrund ihrer Größe und Betriebsbedingungen ein wichtiges Hindernis in der Entwicklung feldgängiger Techniken.^[157]

ADI-MS-Quellen lassen sich weiter nach ihrem Funktionsprinzip unterteilen.^[10] Eine Gruppe von ADI-MS-Quellen basiert auf Spray-Techniken, eine andere macht sich Laserstrahlung zu Nutze. Beide Möglichkeiten seien hier nur am Rande erwähnt; der Fokus soll auf der dritten Gruppe liegen, die auf Plasmen beruht, da die *halo*-FAPA zu eben dieser Gruppe zählt.^[13]

Die wichtigste Spray-Technik ist die Desorptions-ESI (DESI), welcher die Elektrosprayionisation zugrundeliegt. Diese wird üblicherweise zur

¹⁵In Verbindung mit der Massenspektrometrie ist auch die Abkürzung ADI-MS gebräuchlich.^[157]

Kopplung der Flüssigchromatographie mit der Massenspektrometrie verwendet. Bei DESI wird ein Lösungsmittel bei Flussraten von wenigen Mikrolitern pro Minute unter dem Einfluss einer elektrischen Spannung im Kilovoltbereich zerstäubt, um einen Strom geladener Tröpfchen zu erzeugen. Der erzeugte Elektrospray wird dann verwendet, um Analyten auf Oberflächen von Festkörpern oder Flüssigkeiten zu desorbieren. Damit die elektrostatische Abstoßung der Probenoberfläche überwunden werden kann, ist bei der Spray-Erzeugung starke pneumatische Unterstützung notwendig.^[160–162] Weil DESI bei Umgebungsbedingungen eingesetzt werden kann, gilt es als erste ADI-MS-Quelle (*ambient desorption/ionization*) und schon bald wurde ein auf DESI basierendes feldgängiges Massenspektrometer vorgestellt.^[163] Auch für das MS-*Imaging* organischer Moleküle hat sich die DESI als gut geeignet gezeigt.^[164]

Wird ein Gas teilweise ionisiert, sodass Ladungsträger entstehen, so wird dieser Zustand von Materie als Plasma bezeichnet, und obwohl darin freie Ladungsträger vorkommen, ist es nach außen elektrisch neutral. Eine vergleichsweise einfache Möglichkeit, ein Plasma zu erzeugen, ist die elektrische Entladung.^[165] Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten, diese zu realisieren; einige davon, für Ionisations- und Anregungsquellen wichtige Entladungstypen werden hier vorgestellt. Dazu zählen unter anderem die Gleichspannungsglimmentladung (DC-GD, *direct current glow discharge*, 2.1), die kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladung (CC-*rf*-GD, *capacitively coupled radio-frequency glow discharge*), die Entladung über eine dielektrische Barriere (DBD, *dielectric barrier discharge*), mikrowelleninduzierte Plasmen (MIP, *microwave-induced plasma*), das induktiv gekoppelte Plasma (1.2.2.1) sowie die Koronaentladung, welche der klassischen AP-CI zugrundeliegt (2.2).^[166] Für die analytische Chemie weiterhin wichtig sind Laserplasmen, die unter anderem in der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS, *laser-induced breakdown spectrometry*) Verwendung finden.^[167–169]

2.1 Gleichspannungsglimmentladung

Wird zwischen zwei Elektroden eine ausreichend große Spannung angelegt, wird das Gas zwischen den Elektroden teilweise ionisiert. Aufgrund der omnipräsenten kosmischen Strahlung sind stets einige Ladungsträger im Gas

vorhanden, die durch die elektrische Spannung beschleunigt werden können, wobei es zu elastischen und inelastischen Stößen kommt und letztere zur Anregung oder weiterer Ionisation des Gases führen können. Kationen und Elektronen werden dann in unterschiedliche Richtungen beschleunigt, wobei die Kationen an der Kathode Sekundärelektronen auslösen können, während die beschleunigten Elektronen als auch das ionisierte oder angeregte Gas weitere Ionisationsprozesse auslösen. Durch diese Prozesse kann die Entladung dauerhaft aufrecht erhalten werden.^[166] Der Einschlag der Kationen in die Kathode kann nicht nur Sekundärelektronen, sondern auch -atome und -ionen herauslösen. Dieser Prozess wird als *Sputtern* bezeichnet.^[170] Dieser Prozess begrenzt zwar die Lebenszeit der Kathode, wird aber auch vielfältig in der analytischen Chemie genutzt, z. B. bei der emissionsspektrometrischen Analyse von Festkörpern mit Entladungen des GRIMM-Typs^[171-174] oder in den in der Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzten Hohlkathodenlampen.^[175,176] Diese Atome und Ionen können dann, ebenso wie anderweitig in die Entladung eingebrachte Atome, Ionen oder Moleküle angeregt oder ionisiert werden. Ionen können dann massenspektrometrisch nachgewiesen werden und sie können mit Elektronen unter Strahlungsemission rekombinieren. Angeregte Atome und Ionen können unter Emission von Strahlung relaxieren. Abb. 2.1 zeigt die schematisch die hier beschriebenen Prozesse.^[177]

Das elektrische Potential V , die elektrische Feldstärke E , die Populationen der verschiedenen Teilchenspezies im Plasma sowie die auftretenden Leuchterscheinungen in einer Gleichspannungsglimmentladung sind nicht homogen über das gesamte Volumen verteilt, sondern sind abhängig vom Abstand zu den Elektroden. Es können zwei Grenzfälle unterschieden werden: kurze und lange Elektrodenabstände. Im ersten Fall, gezeigt in Abb. 2.2 (a), wird an der Kathode der Kathodendunkelraum beobachtet, wo V und E sehr stark sind. Darauf folgend ist V über den Großteil der Entladungsstrecke leicht positiv, während E annähernd verschwindet, beide Größen sind zudem hier näherungsweise konstant. Dieser Bereich wird aufgrund seiner ausgeprägten Leuchterscheinung als negatives Glimmen bezeichnet. Im zweiten Fall, gezeigt in Abb. 2.2 (b), existiert noch die positive Säule, welche sich über einen großen Teil der Entladungsdistanz erstreckt und diffus leuchtet. Die beiden leuchtenden Bereiche sind durch den FARADAY-Dunkelraum getrennt. In beiden Fällen folgt an der Anode ein weiterer Dunkelraum, an welcher das Potential auf Null zurückgeht;

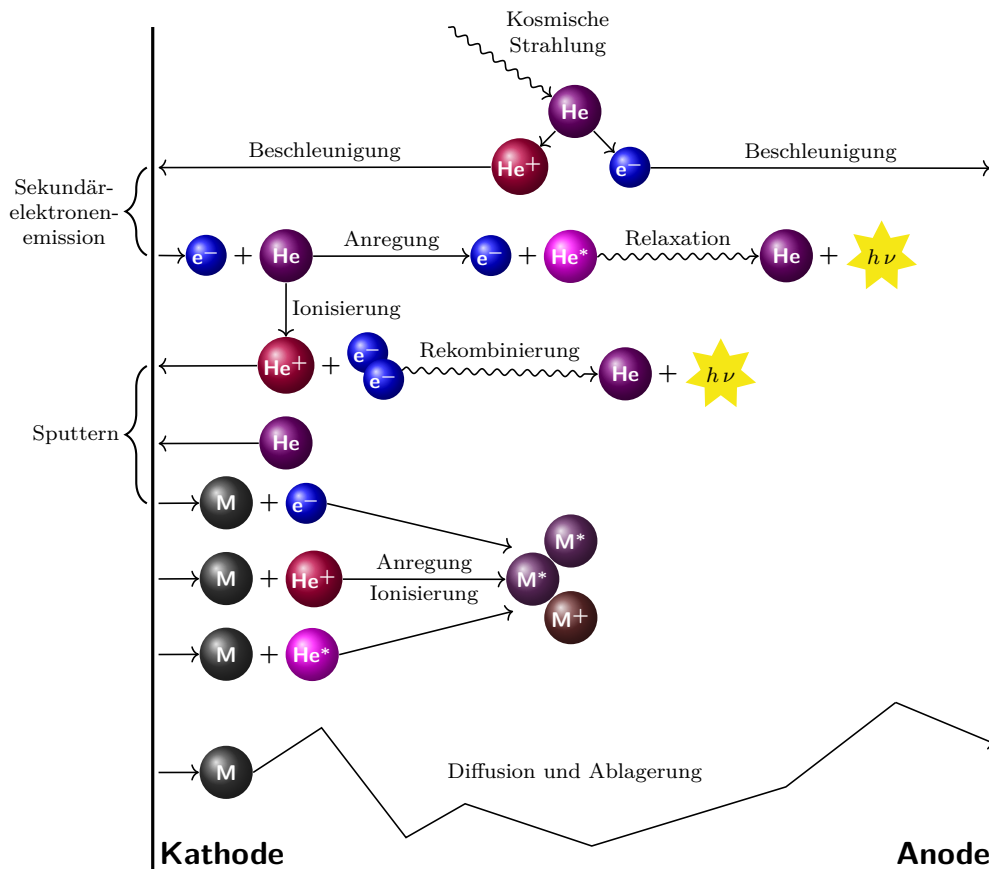


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der grundlegenden Prozesse in einer Helium-Glimmentladung. Modifiziert nach BOGAERTS *et al.*^[166]

E verläuft jedoch gegensätzlich für (a) und (b).^[165,166,177] Die *pin-to-plate*-FAPA (2.5.1) und die *pin-to-capillary*-FAPA (2.5.2) haben deutlich erkennbare positive Säulen bei einem Elektrodenabstand von 7 mm und 10 mm und entsprechen damit eher (b).^[12,14,178] Die *halo*-FAPA mit einem Elektrodenabstand von deutlich unter einem Millimeter und keiner positiven Säule entspricht dagegen näherungsweise (a).^[13]

Glimmentladungen können mittels Gleichspannung (DC, *direct current*, Gleichstrom) oder Wechselspannung (AC, *alternating current*, Wechselstrom) erzeugt werden. Wird bei einer DC-GD die Spannung U gegen die Stromstärke I aufgetragen, wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie erhalten

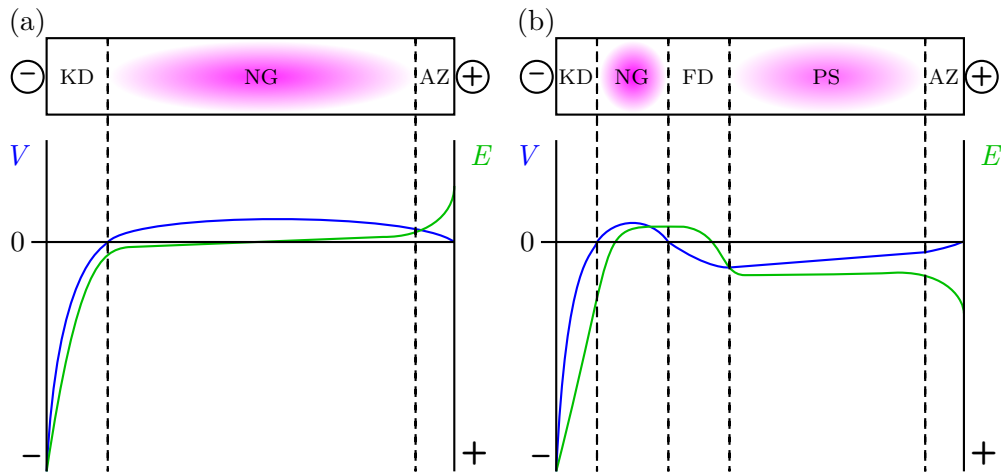


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der räumlichen Regionen in einer Helium-Glimmentladung mit Anode auf Erdpotential. (a) Kurzer Elektrodenabstand und/oder niedriger Gasdruck, (b) langer Elektrodenabstand oder hoher Gasdruck. KD: Kathodendunkelraum, NG: negatives Glimmen, FD: FARADAY-Dunkelraum, PS: positive Säule, AZ: Anodenzone. Blau: Potential V , grün: elektrische Feldstärke E . Modifiziert nach BOGAERTS *et al.*^[166]

(Abb. 2.3). Bei der TOWNSEND-Entladung fließt nur ein sehr geringer Strom. Steigt dieser an, sinkt die Spannung, und die resultierende Entladung wird als normale Glimmentladung, der Übergangsbereich als subnormale Glimmentladung bezeichnet. Im Bereich der normalen Glimmentladung sind Spannung und Stromstärke unabhängig voneinander, da durch eine Erhöhung des Stromflusses die Stromdichte erst ansteigt, wenn die gesamte Elektrodenoberfläche von der Entladung bedeckt ist. Dies wird anomale Glimmentladung genannt und mit steigendem Strom nimmt auch die Spannung stark zu, bis die Bogenentladung eintritt und die Spannung wieder abnimmt.^[177,179]

In der Arbeitsgruppe von HIEFTJE wurde in den 1970er Jahren die Verwendung von Glimmentladungen bei Umgebungsbedingungen als Anregungs- und Ionisationsquelle begründet. Diese Atmosphärendruckglimmentladung nutzte bereits Inertgase in kontinuierlichem Fluss als Arbeitsgase, wurde jedoch in Kombination mit einer Mikrowellenplasma verwendet.^[180] Vergleichbare ältere Anregungsquellen mussten bei reduziertem Druck arbeiten.^[170] Auch in der Arbeitsgruppe von HIEFTJE wurden in den

letzten zwei Jahrzehnten mehrere Ionisationsquellen auf Basis einer DC-Glimmentladung entwickelt. Zwei wichtige Beispiele dafür sind die von GUZOWSKI vorgestellte Quelle,^[181] die mit der Gaschromatographie und einem Flugzeitmassenspektrometer gekoppelt wurde,^[182,183] sowie die 2006 von ANDRADE vorgestellte Helium-APGD,^[178] die als direkter Vorläufer der FAPA von 2008 betrachtet werden kann.^[12,184]

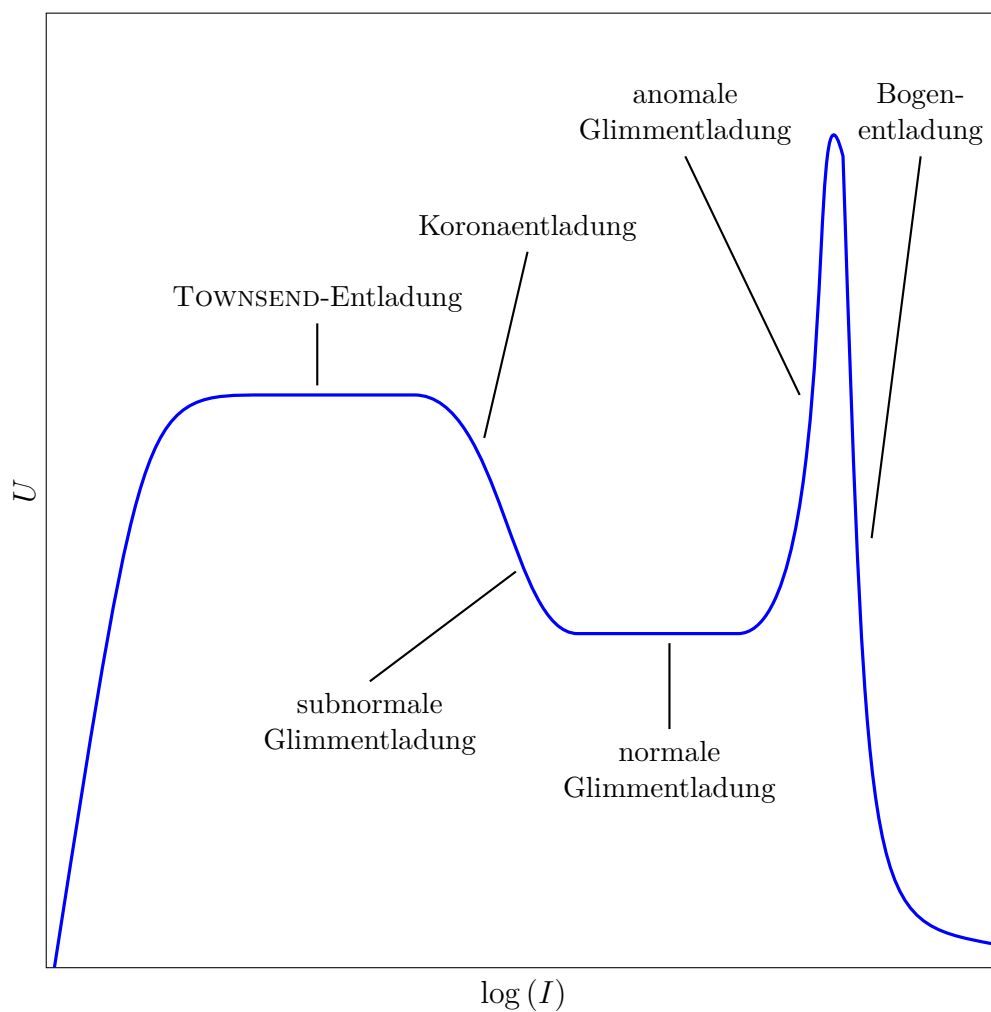


Abbildung 2.3: Stromspannungskurve (schematisch) einer Gleichspannungsentladung. Abb. nach FRANCIS *et al.*^[177]

Ionisationsquellen, die auf Gleichstromglimmentladungen basieren, sind auch miniaturisiert worden. EIJKEL konstruierte ein solches Plasma in einer Kammer von 50 nL Volumen, zunächst bei reduziertem Druck,^[185] später bei Atmosphärendruck.^[186] Zu den wichtigsten auf Gleichstromglimmentladungen beruhenden ADI-MS-Quellen zählt die DART-Ionisationsquelle (*direct analysis in real time*), welche kommerziell erhältlich ist. Das Entladungsgas Helium wird einer Gleichspannung im Kilovoltbereich ausgesetzt, welche zwischen einer Nadel und einer geerdeten Elektrode angelegt wird. Der Gasstrom wird durch zwei weitere Gitterelektroden geführt und gleichzeitig beheizt; dies dient der Abscheidung aller Ionen vor Kontakt mit der Probe, um die PENNING-Ionisation als primären Ionisationsmechanismus zu promovieren. Da die thermische Desorption für die Überführung in die Gasphase der entscheidende Mechanismus ist, wird das Plasmagas beheizt. Die Probe wird im Nachglühen der Plasmaentladung platziert, sodass auch hier Entladung und Probe räumlich getrennt sind.^[187–189] Über diesen großen Vorteil für die Molekülionenmassenspektrometrie, der sie zu einer „weichen“, die Analytionen wenig fragmentierenden Ionisationsquelle macht, verfügt auch die FAPA.^[158,190]

2.2 Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck

Die für die *halo*-FAPA maßgeblichen Ionisationsmechanismen (siehe 2.5) wurden zuerst für die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI, *atmospheric pressure chemical ionization*) untersucht.^[191] Dies geschah auf Basis der Arbeit von GOOD *et al.*, welche massenspektrometrische Untersuchungen sowie kinetische Berechnungen umfasste.^[192] Daher soll das Funktionsprinzip der APCI hier kurz vorgestellt werden.¹⁶

Die APCI kann als Variante der älteren chemischen Ionisation (CI, *chemical ionization*) verstanden werden. Bei ihr setzen Elektronenstöße die Reaktionskaskade in Gang, welche bei der CI von einem bei erniedrigtem Druck speziell zugesetzten Reaktandgas getragen wird. Wie schon im Unterschied in den Bezeichnungen der beiden Techniken deutlich wird,

¹⁶Gelegentlich werden auch andere Ionisationsquellen, deren primärer Ionisationsmechanismus auf Protonentransfer beruht, als APCI bezeichnet. Hier soll APCI aber im engeren Sinne als Plasmaionisationsquelle auf Basis einer Koronaentladung verstanden werden.

wird bei der CI ein Vakuumsystem benötigt, während die APCI bei Umgebungsbedingungen betrieben wird.^[193] Es existieren weitere APCI-Quellen abgesehen von der hier vorgestellten Variante, ein Beispiel für eine solche Quelle ist der Einsatz eines β -Strahlers.^[191] Die an dieser Stelle vorgestellte Variante ist jedoch die bei weitem, auch in kommerzieller Hinsicht, erfolgreichste.^[194]

Bei der APCI wird die Probe zunächst pneumatisch zerstäubt. Das Aerosol wird bei mehreren hundert Grad Celsius beheizt, sodass ein Dampf entsteht. Obwohl die Heizeinheit solche hohen Temperaturen erreicht, erreichen die Analytmoleküle diese Temperatur nicht, weil sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt; dies ist vorteilhaft für die Moleküllionenmassenspektrometrie, weil viele organische Moleküle solchen Temperaturen nicht standhielten. Zwischen einer Koronanadel und dem Einlass zum MS wird eine hohe Gleichspannung im Kilovoltbereich angelegt, sodass es zu einer Koronaentladung kommt, die nach dem in 2.5 beschriebenen Prinzip Reaktandionen erzeugt. Über eine Reaktionskette werden Spezies erzeugt, welche die Analyten durch Protonentransferreaktionen ionisieren können.^[195]

2.3 Plasmaquellen auf Basis von Wechselspannung

Neben kontinuierlich arbeitenden und gepulsten Gleichspannungsglimmentladungen gibt es auch Entladungen, die mittels Wechselspannung oder hochfrequenten elektrischen und magnetischen Feldern angeregt werden. Diese lassen sich weiter nach ihrer Frequenz unterteilen, welche sich stark auf den Mechanismus der Anregung auswirkt. Während die im Plasma vorkommenden Ionen und Elektronen der Oszillation des elektrischen Feldes bei kleinen Frequenzen der Wechselspannung durch Bewegung folgen können, trifft dies bei höherfrequenten Wechselspannungen nur noch auf die leichten Elektronen, nicht jedoch auf die schweren Ionen zu, deren Bewegung von der zeitlich gemittelten elektrischen Feldstärke bestimmt wird. Solche Entladungen bilden zum Beispiel die Grundlage der Mikrowellenplasmen, die Frequenz der Wechselspannung ist hier im Mikrowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums bei einigen Gigahertz angelegt,

während *rf*-Glimmentladungen (*radio frequency*) Frequenzen im Megahertzbereich verwenden.^[157,166,179] Diese können ebenfalls als Anregungs- oder Ionisationsquelle bei Atmosphärendruck verwendet werden. Zwei von vielen Beispielen sind die Arbeiten der Gruppen um BLADES^[196,197] und STURGEON.^[198-200] Auch APGD mit Helium als Arbeitsgas wurden bereits in den 1990er Jahren entwickelt, jedoch wurde die Probe für die Molekül-MS im Gegensatz zur FAPA direkt in die Entladungskammer eingebracht.^[201,202]

Eine weitere mit Wechselspannung betriebene Quelle ist die *dielectric barrier discharge ionization* (DBDI), welches auf dem Funktionsprinzip der Entladung über eine dielektrische Barriere¹⁷ aufbaut. Sie wird bei geringeren Frequenzen als die zuvor beschriebenen *rf*-Ionisationsquellen im Kilohertzbereich betrieben. Dabei wird eine Wechselspannung zwischen einer planaren Elektrode und einer Kapillarelektrode angelegt, das Plasma-gas wird durch diese zugeführt. Dazwischen befindet sich eine isolierende Schicht, welche die dielektrische Barriere darstellt und meist aus Glas oder Quarz besteht.^[203] In ersten Anwendungen für die Massenspektrometrie diente sie außerdem als Substrat für die Probe.^[204] Die DBDI-Quelle wurde in den Arbeitsgruppen um FRANZKE und ZENOBI weiterentwickelt und ausführlich charakterisiert^[205-208] und für verschiedene analytische Fragestellungen wie die Kopplung mit der Gas- und Flüssigchromatographie angewendet.^[209-211] Ein ähnliches Funktionsprinzip hat das *low-temperature plasma* (LTP), welches sich auch die DBD zunutze macht. Sie arbeitet aber im Vergleich dazu bei deutlich reduzierter elektrischer Leistung von weniger als 2 – 3 W, im Vergleich zu 5 – 30 W der DBDI-Quelle. Der prinzipielle Unterschied zur DBDI bezüglich der Konstruktion der Quelle besteht in der Anordnung von Elektroden und dielektrischer Barriere. In diesem Fall besteht das LTP aus einer nadelförmigen Elektrode, die sich in einem Glasrohr befindet. Dieses dient als dielektrische Barriere, während die zweite Elektrode das Glasrohr konzentrisch umgibt;^[212,213] Das LTP wurde eingehend charakterisiert und hat sich gegenüber der ähnlichen DBDI als vorteilhaft für die Molekülionenmassenspektrometrie herausgestellt, da es zu weniger Fragmentierung von Ionen kommt. Gründe dafür sind die geringere Temperatur der Entladung und die konstruktionsbedingte Möglichkeit, die Probe nicht direkt innerhalb der Entladung,

¹⁷Diese wird auch als dielektrisch behinderte Entladung bezeichnet.

sondern im sogenannten *afterglow* zu platzieren.^[214,215] Das LTP wurde für zahlreiche Fragestellungen eingesetzt,^[213] insbesondere auch für die feldgängige Massenspektrometrie.^[216,217] Eine miniaturisierte LTP, die als Durchflusssystem auch flüssige Proben als Aerosol gut verarbeiten kann, wurde ebenso vorgestellt.^[218]

2.4 Miniaturisierte Ionisations- und Anregungsquellen

Eine der ersten miniaturisierten Anregungs- und Ionisationsquellen ist das *MicroStrip*-Plasma (MSP), welches in der Arbeitsgruppe von BROEKAERT um die Jahrtausendwende entwickelt wurde. Dabei handelt es sich um ein miniaturisiertes Mikrowellenplasma, welches mit Hilfe der so genannten *MicroStrip*-Technik zunächst als Anregungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie verwendet wurde.^[219–221] Vergleichsweise unproblematisch ist es, in ein solches Plasma gasförmige Proben durch Kopplung mit der Gaschromatographie^[222] (GC), der Kaltdampftechnik^[223–225] (CV, *cold vapor*) oder mittels Hydridbildung^[226] (HG, *hydride generation*) zuzuführen. Schwieriger hingegen ist der Eintrag flüssiger Proben aufgrund der geringen Leistung von miniaturisierten Mikrowellenplasmen.^[227] Die Realisierung erfolgte auf einem Quartz-Wafer, in den Kanäle für das Arbeitgas eingelassen waren. Um auch flüssige Proben ohne Beeinträchtigung der Plasmaentladung analysieren zu können, kann die Probe alternativ in den Nachglühbereich des Mikrowellenplasmas eingeleitet werden.^[228]

Auch die in der Elementmassenspektrometrie meistverwendete auf einem Plasma beruhende Ionisationsquelle, das induktiv gekoppelte Plasma (1.2.2.1), existiert bereits in miniaturisierten Varianten. Unter anderem entwickelte die Arbeitsgruppe um HOPWOOD solche Quellen.^[229,230] ICHIKI entwickelte ein miniaturisiertes ICP, welches zwischen zwei Keramik-Chips eingelassen ist.^[231] Beiden Ansätzen gemein ist, dass insbesondere in der Zufuhr flüssiger Proben in Form von Aerosolen Probleme liegen.^[232,233]

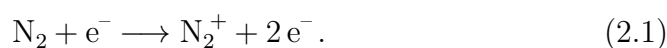
In der Arbeitsgruppe um KARANASSIOS wurde ein so genanntes Mikroplasma (MPD, *microplasma device*) entwickelt,^[234] theoretisch beschrieben^[235] und eingehend charakterisiert.^[236] Auch wurden Beispielanwendungen wie die Bestimmung von Palladium in einem Copolymer beschrieben.

ben.^[237] Das MPD wurde auf mehrlagigen Kunststoff-Quarz-Chips realisiert; das Plasma mittels einer Hochspannungswechselstromentladung zwischen zwei Elektroden erzeugt, wobei verschiedene Arbeitsgase zum Einsatz kommen konnten.

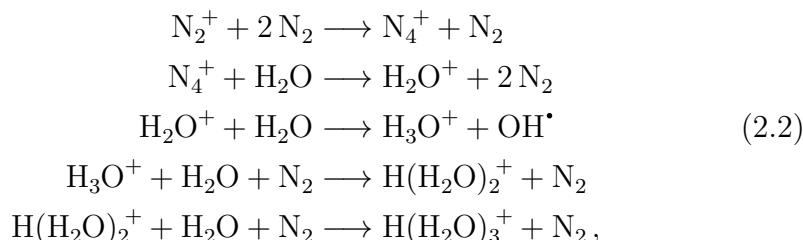
2.5 Realisierung der FAPA in unterschiedlichen Geometrien

Die FAPA (*flowing atmospheric pressure afterglow*) wurde 2006 grundsätzlich von ANDRADE *et al.* vorgestellt^[178] und 2008 für die Massenspektrometrie bei Umgebungsbedingungen angewendet.^[12] In der Folgezeit wurde die FAPA für verschiedene analytische Fragestellungen angewendet und weiterentwickelt. Einige dieser Weiterentwicklungen, ebenso wie die ursprüngliche FAPA, sollen hier vorgestellt werden. Eine Gemeinsamkeit aller dieser Varianten ist, dass für die Molekülionenmassenspektrometrie die Probe in den Nachglühbereich des Plasmas eingebracht wird, d. h. Entladung und Ionisierung bzw. Anregung werden räumlich voneinander getrennt, was dadurch ermöglicht wird, dass sich das Arbeitsgas in kontinuierlichem Fluss befindet.^[157]

Diese Art von Ionenquelle ist grundsätzlich als Atmosphärendruckglimmentladung (APGD, *atmospheric pressure glow discharge*) bekannt. Befindet sich das Arbeitsgas im kontinuierlichen Fluss, kann man eine Probe in einen Bereich einbringen, der sich hinter der Entladung befindet. Dieser Bereich wird als Nachglühen (*afterglow*) bezeichnet und demzufolge wurde die FAPA zunächst als FA-APGD (*flowing afterglow APGD*) benannt.^[12] Dort herrschen nicht mehr die zuvor genannten, vergleichsweise hochenergetischen Heliumspezies vor, sodass die Leistung des Plasmas, und damit auch seine Stabilität und Robustheit, erhöht werden kann, ohne die Fragmentierung der Analyten zu begünstigen. Stattdessen wechselwirken die im Plasma primär gebildeten Ionen und angeregten Atome zunächst mit den in den Bereich des Nachglühens diffundierten Molekülen aus der Umgebungsluft. Dabei handelt es sich insbesondere um molekularen Stickstoff (N_2), Sauerstoff (N_2) und Wasserdampf (H_2O).^[238] Durch Untersuchung der Reaktionsmechanismen, die in APCI-Quellen stattfinden, ist bekannt, dass im Plasma vorkommende Elektronen molekularen Stickstoff ionisieren können



Dadurch werden verschiedene Reaktionskaskaden ermöglicht, z. B.



an deren Ende Wasserclusterionen $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ stehen. Diese können in Protonenübertragungsreaktionen Analytmoleküle durch Protonierung ionisieren.^[12,238] Neuere Untersuchungen weisen allerdings darauf hin, dass geringe Spuren von Wasserdampf im Arbeitsgas notwendig sind, um effizient Wasserclusterionen zu beobachten, und die Luftfeuchtigkeit dafür nicht ausreicht.^[239] Die gleiche Studie schlägt vor, dass auch weitere Reaktandionen wie N_2^+ , O_2^+ , NO^+ Produkte der Reaktionen von Luftmolekülen und Wasserfragmenten wie O^+ , H^+ , OH , H_2O^+ sind, während häufig neben dem Elektronenstoß der Ladungstransfer durch hochenergetische Plasmaspezies wie He_2^+ , He^+ und insbesondere metastabile, angeregte Heliumspezies He^* als primär ursächlich für die Bildung der Reaktandionen betrachtet werden. Letzteres wird als PENNING-Ionisation bezeichnet.^[81] Weiterhin konnte eine etwa dreifache Erhöhung der Wasserclusterionenkonzentration beobachtet werden, wenn dem Helium geringe Mengen Sauerstoff (ca. 0,1 %) beigemischt wurden.^[240]

2.5.1 *pin-to-plate*-FAPA

Der ursprüngliche Aufbau der FAPA ist die *pin-to-plate*-Geometrie, bei der die Elektroden eine Nadel und eine Lochplatte sind, welche einen PTFE-Zylinder verschließen. Ihr Abstand ist mit bis zu zehn Millimetern vergleichsweise groß. In den Zylinder wird Helium eingeleitet, das durch die Lochelektrode wieder austritt. Die Betriebsspannung liegt bei einigen hundert Volt, während die Betriebsstromstärken zwischen 5 mA und 50 mA liegen. Ein Lastwiderstand von einigen Kiloohm verhindert den Übergang zur Bogenentladung. Abb. 2.4 zeigt schematisch den Aufbau der *pin-to-plate*-FAPA.^[12,14,178]

Für organische Analyten hat sich die *pin-to-plate*-FAPA als besonders fragmentierungsarm erwiesen. Aufgrund der höheren Dichte an Reagent-

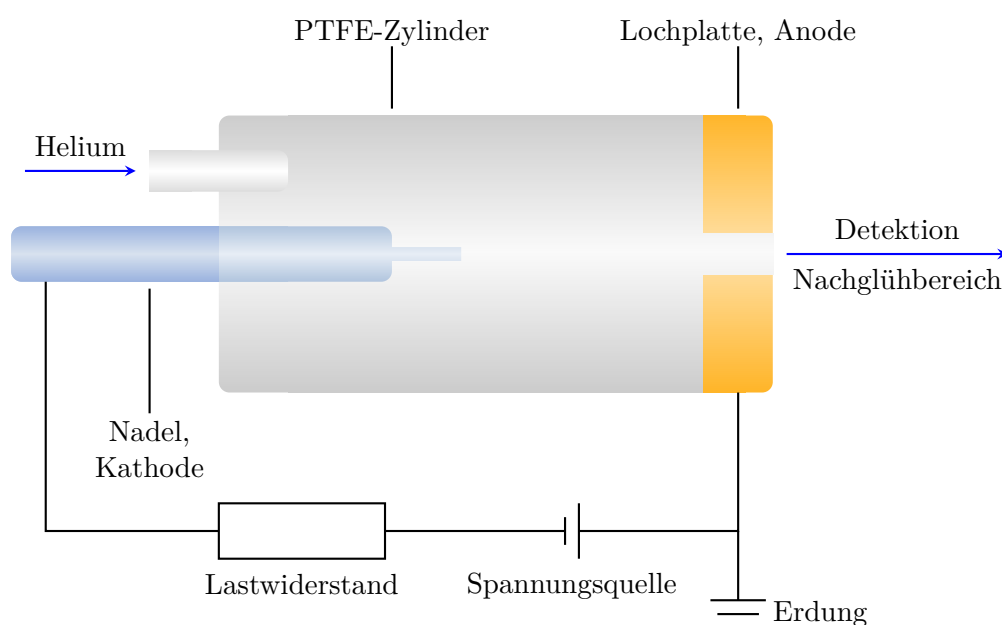


Abbildung 2.4: Aufbau der *pin-to-plate*-FAPA. Abb. nach ANDRADE *et al.*^[12] und SHELLEY *et al.*^[14]

ionen gegenüber älteren Plasmaquellen wie APCI hat sich die *pin-to-plate*-FAPA auch als sehr nachweisstark erwiesen. Sie wurde in Verbindung mit der MS als Detektor für die Gaschromatographie verwendet^[12] sowie für die ADI-MS eingesetzt.^[184] Für letzteres existieren viele Beispiele. So wurden Pestizide in Nahrungsmitteln,^[241] synthetische und biologische Polymere,^[242] organische Lösungsmittel und andere Grundchemikalien^[243] auf diese Weise analysiert. Nachteilig für die Molekülmassenspektrometrie ist, dass der Probeneintrag orthogonal zum Nachglühbereich des Plasmas erfolgen muss.

Die *pin-to-plate*-FAPA wurde mit der Laserablation für *MS imaging* organischer Substanzen auf Oberflächen gekoppelt,^[244] ebenso gelang eine Kopplung mit der Gaschromatographie.^[245] Die Hydridtechnik wurde verwendet, um Elemente wie Arsen, Germanium und Antimon zu bestimmen, wobei unter Verwendung eines geeigneten Massenspektrometers verschiedene Hydridspezies simultan bestimmt werden konnten.^[246] Eine miniaturisierte *pin-to-plate*-FAPA konnte mit der Kapillarelektrophorese (CE, *capillary electrophoresis*) gekoppelt werden, wobei die Detektion

massenspektrometrisch erfolgte.^[247] Für die Massenspektrometrie von Metallkomplexen wurde die *pin-to-plate*-FAPA mit einem DMS-Massenspektrometer (*differential mobility spectrometer*) gekoppelt.^[248]

Ein Eintrag kleinster Probenmengen ist möglich, wenn der DOD-Aerosolgenerator mit der *pin-to-plate*-FAPA gekoppelt wird. Ein Eintrag kleiner Probenmengen in das Nachglühen erhöht dabei die Entladungsstabilität und die Reproduzierbarkeit der Messung. Weiterhin wird die Verwendung der dosierfrequenzbasierten Kalibrierung ermöglicht.^[249]

Eine Variante der *pin-to-plate*-FAPA, welche sehr große Heliumflussraten von $3,7 \text{ L min}^{-1}$ bis $18,8 \text{ L min}^{-1}$ verwendet und bei höherer Leistung arbeitet, wurde auf ihre reaktiven Spezies untersucht.^[250]

2.5.2 *pin-to-capillary*-FAPA

Bei der *pin-to-capillary*-FAPA wird die Lochplatte durch eine Kapillare ersetzt, die als Anode dient. Dies verringert den Eintrag von Sauerstoff in die Entladung im Vergleich zur *pin-to-plate*-FAPA deutlich, wodurch der Untergrund sowie die Oxidation organischer Analyten verringert wird. Dies resultiert in Spektren, die einfacher zu interpretieren sind, und in verbesserten Nachweisgrenzen.^[14] Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Fragmentierung organischer Analyten sowie die Reproduzierbarkeit der resultierenden Massenspektren stark von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist. Diese beeinflusst das Verhältnis der Konzentrationen der verschiedenen Wasserclusterionen; das Verhältnis von deren Protonenaffinitäten zu denen der Analyten bestimmt, ob die Fragmentierung eines gegebenen Analyten mit zunehmender Luftfeuchtigkeit zu- oder abnimmt.^[251] Für die *pin-to-plate*-FAPA wurde darüber hinaus gezeigt, dass Verhältnis der Konzentrationen der verschiedenen Wasserclusterionen stark durch die Temperatur des Plasmas bestimmt ist; höhere Temperaturen unterdrückten die Bildung höherwertiger Wasserclusterionen.^[252]

Wie bei der *pin-to-plate*-FAPA muss auch bei der *pin-to-capillary*-FAPA der Probeneintrag in der Molekülmassenspektrometrie orthogonal erfolgen. Helium wird ebenfalls in kontinuierlichem Fluss zugeführt, für die *pin-to-capillary*-FAPA hat sich aber gezeigt, dass eine stabile Entladung unter nur geringen Verlusten der analytischen Leistungsfähigkeit erreicht werden kann, wenn dieser periodisch unterbrochen wird, wodurch am knappen Rohstoff Helium gespart werden kann.^[253] Problematisch bei der *pin-*

to-capillary-FAPA ist ebenso wie bei der *pin-to-plate*-FAPA jedoch die Quantifizierung, weshalb der Massetransport für den Einsatz in der ADI-MS eingehend untersucht wurde.^[254]

Abb. 2.5 zeigt schematisch den Aufbau der *pin-to-capillary*-FAPA.^[14]

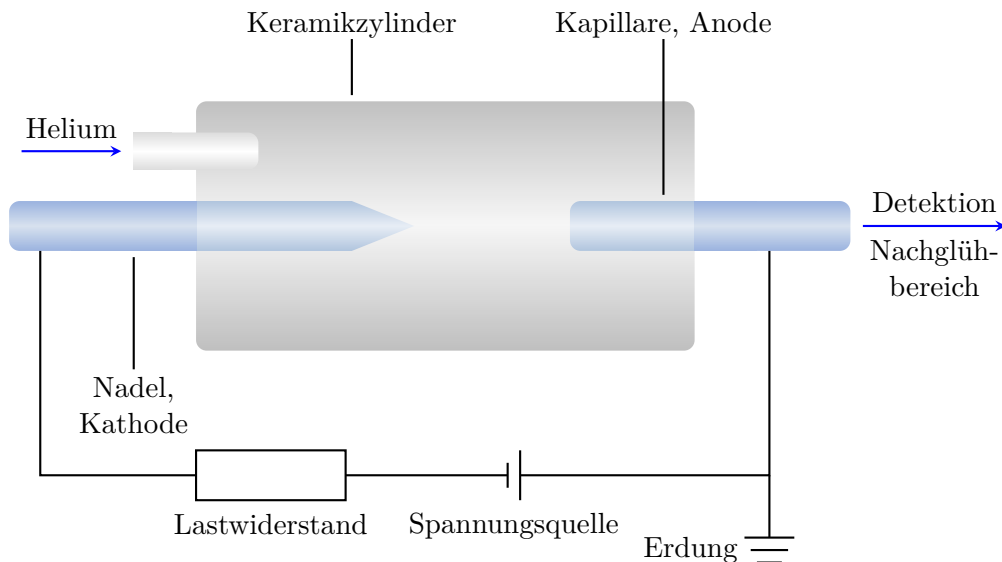


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau der *pin-to-capillary*-FAPA. Abb. nach SHELLEY *et al.*^[14]

Die Verwendung einer Kapillare anstelle einer Lochplatte bietet auch bei der Desorption und Ionisation von Oberflächen Vorteile. Mittels der *pin-to-capillary*-FAPA können z. B. elektronische Bauteile wie integrierte Schaltkreise anhand ihres massenspektrometrischen Fingerabdrucks auf Echtheit überprüft werden.^[255] Die *pin-to-capillary*-FAPA wurde auch zur Analyse von Dünnschichtchromatogrammen^[256] und Flüssigkristallen^[257] eingesetzt. Eine Kopplung mit der GC gelang ebenfalls unter orthogonalem Eintrag in die *pin-to-capillary*-FAPA.^[258] Ein axialer Eintrag in die Entladungskammer der *pin-to-capillary*-FAPA wurde für die Kopplung mit einem DMA (*differential mobility analyzer*) zur Analyse flüchtiger organischer Verbindungen gewählt.^[259]

SMOLUCH, SILBERRING und RESZKE haben eine Variante der *pin-to-capillary*-FAPA entwickelt, mit welcher Alkaloide mittels ADI-MS,^[260,261] auf magnetischen Scavengern,^[262] in Verbindung mit der Laserablation

(LA) auf Platten für die Dünnschichtchromatographie^[263] (TLC, *thin-layer chromatography*) und in Kopplung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie^[264] (HPLC, *high performance liquid chromatography*) bestimmt wurden. Weiterhin wurden mit dieser Variante der FAPA auf mesoporösen Nanopartikeln adsorbierte organische Verbindungen,^[265] halogenierte organische Verbindungen im negativen Modus^[266] sowie elektrochemische Reaktionsprodukte *on-line* bestimmt.^[267,268]

Die AeroFAPA ist eine Variante der *pin-to-capillary*-FAPA, welche zur Analyse organischer Verbindungen in atmosphärischen Aerosolen entwickelt wurde und für die Untersuchung der Prozesse bei der Bildung, dem Wachstum und der Alterung dieser Aerosole eingesetzt wurde.^[269,270] Eine Variante der *pin-to-capillary*-FAPA ist auch Bestandteil einer Plattform, die mehrere ADI-MS-Quellen einsetzt (FAPA, DART, DESI, LTP), um angepasst an den Analyten optimale Ionisierungsbedingungen für die LD-MS organischer Analyten verschiedener Polarität zu schaffen.^[271]

2.5.3 *halo*-FAPA

Bei der *halo*-FAPA wird auch die zweite Elektrode durch eine Kapillare realisiert, sodass der Aufbau aus zwei konzentrischen Kapillaren besteht. Dies erlaubt den axialen Eintrag flüssiger Proben sowohl direkt in die Entladung als auch in den Nachglühbereich. Im erstgenannten Fall erfolgt der Eintrag in die äußere Kapillare, im zweiten Fall in die innere Kapillare. Der direkte Eintrag flüssiger Proben als Aerosol ist im Vergleich zur Desorption von Flüssigkeitsoberflächen oder eingetrockneten Lösungsrückständen nicht nur reproduzierbar möglich und mit geringeren Matrixeffekten behaftet, sondern erlaubt auch die Ionisierung oder Anregung zeitlich veränderlicher Probenkonzentrationen, wie sie z. B. bei der Kopplung mit Trenntechniken wie Chromatographie oder Elektrophorese vorliegen. Abb. 2.6 zeigt den schematischen Aufbau der *halo*-FAPA.^[13]

Die *halo*-FAPA unterscheidet sich von der *pin-to-plate*-FAPA und der *pin-to-capillary*-FAPA auch durch einen deutlich geringeren Elektrodenabstand, der bei der *halo*-FAPA nicht bei einigen Millimetern, sondern bei weniger als einem Millimeter liegt. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau resultierte in einem Elektrodenabstand von nur 0,4 mm. Dadurch ist das negative Glimmen stärker ausgeprägt, während keine abgrenzbare positive Säule existiert (vgl. Abb. 2.2).

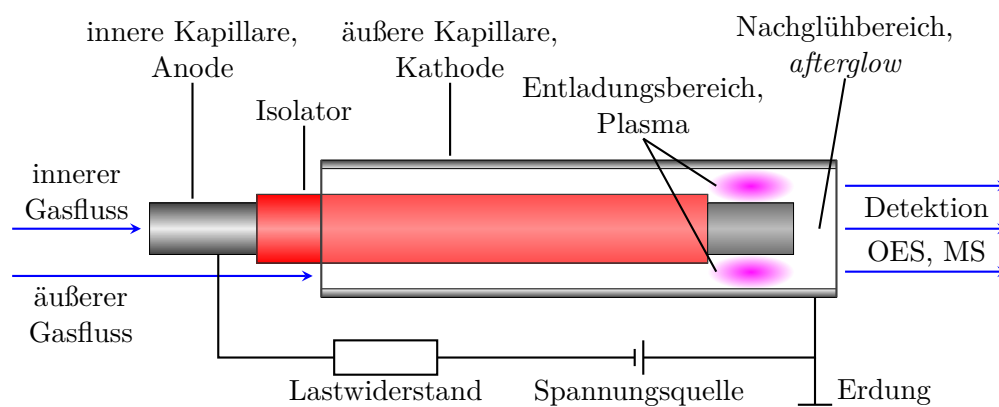


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der *halo*-FAPA. Abb. nach PFEUFFER *et al.*^[13]

Für die Molekülmassenspektrometrie wurde die *halo*-FAPA mit einem DOD-Aerosolgenerator^[13,272] sowie Trenntechniken wie Gaschromatographie und Flüssigchromatographie gekoppelt.^[273] Auch konnte die *halo*-FAPA in der OES organischer Moleküle verwendet werden, wobei die Emission in der Entladung aus verschiedenen organischen Analyten gebildeter und angeregter CH- und C₂-Moleküle detektiert wurde.^[274] Für die Elementmassenspektrometrie wurden erste Versuche mit Quecksilberdampf unternommen, es hat sich jedoch gezeigt, dass der Nachglühbereich der *halo*-FAPA erwartungsgemäß nicht zur Ionisation oder Anregung von Elementatomen geeignet ist.^[15] Wiederum für die Molekülionenmassenspektrometrie wurde jedoch gezeigt, dass durch Variation der Betriebsparameter (Stromstärke, Gasflussraten) effektiv Einfluss auf die Populationen der reaktiven Spezies im Plasma der FAPA genommen werden kann und somit Elektronentransfer anstatt Protonentransfer als Ionisationsmechanismus bevorzugt werden kann.^[275] Die *halo*-FAPA kam auch im MS *imaging* zum Einsatz, wobei sie ausschließlich genutzt wurde, um molekulare Informationen über die laserablatierte Probe zu erhalten, während die Elementbestimmung mittels konventioneller LIBS erfolgte.^[276]

Von FANDINO *et al.* wurde die *needle*-FAPA vorgestellt, deren Elektroden ebenfalls konzentrisch angeordnet sind. Bei der inneren Kapillare handelt es sich jedoch um eine Injektionskanüle. Während der Elektrodenabstand mit 0,55 mm etwas größer als der der *halo*-FAPA ist, ist das elektrische

Feld im Entladungsbereich sehr inhomogen, da die Kanüle schräg angeschnitten ist. Dies resultiert bei ansonsten der *halo*-FAPA vergleichbaren Betriebsparametern in einer nicht ringförmigen Entladung. Abb. 2.7 zeigt schematisch den Aufbau der *needle*-FAPA.^[277]

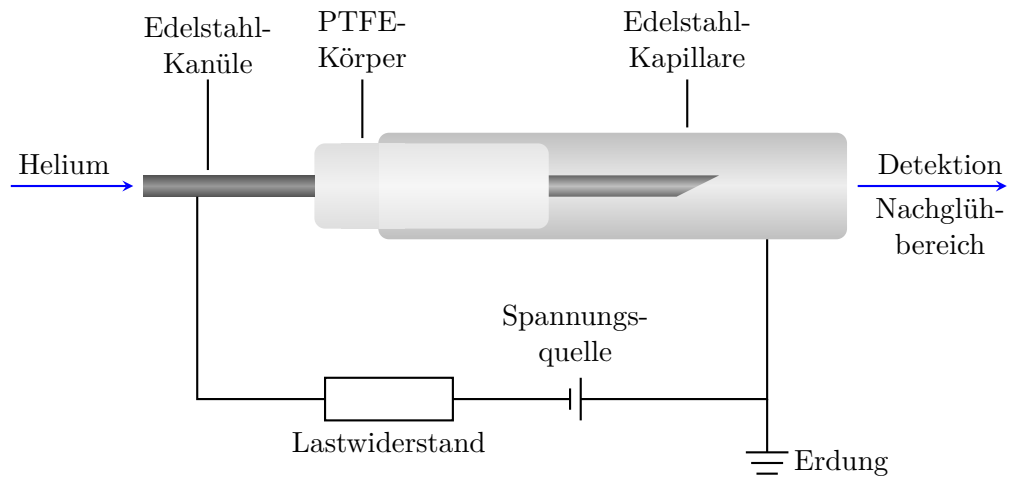


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der *needle*-FAPA. Abb. nach FANDINO *et al.*^[277]

Ebenfalls einen konzentrischen, jedoch weiter miniaturisierten Aufbau hat die μ -FAPA, welche von ZEIRI *et al.* vorgestellt wurde.^[278] Sie arbeitet bei vergleichbaren Betriebsparametern wie die *halo*-FAPA und die *needle*-FAPA, und während die Abmessungen der Kapillaren etwas kleiner sind, ist jedoch der Abstand der Elektroden von etwa 0,45 mm vergleichbar mit dem von *halo*-FAPA und *needle*-FAPA. Ein weiterer Unterschied zu diesen ist, dass die äußere Kapillare als Kathode, die innere Kapillare als Anode geschaltet wird.

3 Grundlagen der Massenspektrometrie

Die ersten Massenspektrometer beruhten darauf, dass Analyten mit beschleunigten Elektronen beschossen wurden, die gebildeten Ionen in statischen Magnetfeldern gemäß ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses separiert und analog mittels photographischer Techniken detektiert wurden. Während diese Prinzipien, von der analogen Detektion abgesehen, auch in der modernen Massenspektrometrie noch bedeutsam sind,¹⁸ sind in den Jahrzehnten seit Erfindung der Massenspektrometrie zahlreiche weitere Ionisationsquellen und Massenanalytoren entwickelt worden. Da die theoretische Beschreibung selbst lediglich der wichtigsten dieser Techniken den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen würde, wird im Folgenden eine knappe Auswahl getroffen. Allgemein ist der erste Schritt einer massenspektrometrischen Analyse nach Probenahme und Probenvorbereitung die Probenzuführung in das Analysesystem. Dort muss die Probe in der Ionisationsquelle zunächst ionisiert werden. Im *Interface* wird ein Ionenstrahl extrahiert und fokussiert und ins Hochvakuum des Massenanalysators überführt. Dieser separiert die gebildeten Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z). Schließlich treffen die Ionen auf den Detektor, welcher ein Spannungssignal proportional zur Zahl der Ionen ausgibt.^[3,69,193] Verschiedene Detektoren, auch für die MS, sind in 1.2.4 beschrieben.

¹⁸Bei gegebenen, standardisierten Bedingungen erlaubt die Elektronenstoßionisierung (EI, *electron ionization (impact)*) die reproduzierbare Aufzeichnung von für den jeweiligen Analyten charakteristischen Massenspektren, was ihre Bedeutung für die qualitative organische Analytik erklärt. Die Ablenkung von Ionen in statischen Magnetfeldern spielt, oft in Verbindung mit einer weiteren Ablenkung in elektrischen Feldern, in der hochauflösenden Massenspektrometrie eine große Rolle (in so genannten doppelfokussierenden Sektorfeldgeräten).^[193]

3.1 Probenzuführung

Die Techniken der Probenzuführung sind in der Massenspektrometrie denen der optischen Emissionsspektrometrie sehr ähnlich oder gleichen sich. Sie sind in 1.2.1 beschrieben.

3.2 Ionisationsquellen

Da in der Massenspektrometrie Ionen anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses bestimmt werden, müssen elektrisch neutrale Analyten zunächst ionisiert werden. Das induktiv gekoppelte Plasma ist nicht nur die wichtigste Ionisationsquelle für die Element-MS und in 1.2.2.1 beschrieben. Die Elektrosprayionisation ist bereits vor einigen Jahrzehnten von DOLE entwickelt worden und erlaubt unter anderem die Ionisation biologischer Makromoleküle bei Atmosphärendruck.^[279] Für den Durchbruch entscheidend war die Arbeit von FENN, dessen Entwicklung des Elektrospray-Interface die Kopplung der Elektrosprayionisationsquelle mit konventionellen Massenspektrometern ermöglichte.^[8,280,281] Die Elektrospray-Ionisation hat in den letzten Jahrzehnten stetig an Bedeutung gewonnen und zeichnet sich durch hervorragende Kopplungsmöglichkeiten an chromatographische und elektrophoretische Trenntechniken sowie ihren weiten Massebereich aus.^[194] Es handelt sich um eine sehr sanfte Ionisationstechnik, was bedeutet, dass es zu keiner oder nur geringfügiger Fragmentierung der Analyten kommt.^[282] Dies erleichtert die Identifikation des Moleküls erheblich, was die Interpretation der Massenspektren stark vereinfacht. Die flüssige Probe wird aus einer Kapillare heraus in ein starkes elektrisches Feld (ca. 3 kV – 4 kV) versprüht, welches zwischen Kapillare und Elektrospray-Interface angelegt wird. Die Miniaturisierung der ESI erlaubt, aufgrund des geringen Probenverbrauchs sehr kleine Probepolumina einzusetzen. Bei den als *mikro*-ESI oder *nano*-ESI bezeichneten Ionisationsquellen ersetzt eine sehr dünne Kapillare aus Borosilikatglas die Sprühkapillare der konventionellen ESI. Das Volumen der Tröpfchen, die sowohl bei konventioneller ESI wie auch bei ihren miniaturisierten Varianten durch eine Größenverteilung bestimmt ist, ist bei miniaturisierten Elektrospray-Quellen wesentlich geringer.^[283–285] Dies bietet diverse Vorteile; so können auch sehr polare Lösungsmittel und ionische Verbindungen in großer Konzentration (bspw.

Puffer im Falle der Kopplung mit der CE) ins MS-System überführt werden.^[286] Weitere Ionisationsquellen sind in 2 beschrieben, darunter auch die Desorptions-ESI.

3.3 Massenanalysatoren

Der Massenanalysator trennt Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z auf, wodurch die Zuordnung des Detektorsignals zu einem bestimmten m/z möglich wird. Bevor die Ionen dem Massenanalysator zugeführt werden, muss aus den in der Ionisationsquelle gebildeten Ionen zunächst ein Ionenstrahl generiert werden. Um eine möglichst große mittlere freie Weglänge der Ionen zu gewährleisten, müssen Massenanalysatoren im Hochvakuum betrieben werden. Dies ist essenziell für einen effizienten, möglichst stoßverlustfreien Transport der Ionen. Über die gesamte Flugstrecke kann es dennoch zu Verlusten von Ionen kommen, da diese sich bei Ladung gleicher Polarität gegenseitig abstoßen. Dieser Effekt ist für Ionen mit hoher Ladungsdichte besonders groß, weshalb kleine m/z stärker betroffen sind. Die Konstruktion des so genannten *interface* zwischen Ionisationsquelle und Massenanalysator stellt eine große Herausforderung bei der Entwicklung eines Massenspektrometers dar, denn über eine sehr kurze Distanz von einigen Zentimetern muss unter den Bedingungen einer Druckänderung über viele Größenordnungen und im Falle vieler Ionenquellen auch einer großen Temperaturdifferenz ein stabiler Ionenstrahl erzeugt werden. Daher werden differenziell arbeitende Vakuumsysteme eingesetzt, sodass der Übergang von Atmosphärendruck zum Hochvakuum schrittweise erfolgt. Die zugeführte Probe expandiert mit Überschallgeschwindigkeit in den vorevakuierten Raum, was zu ihrer Abkühlung führt.^[287]

Massenanalysatoren können anhand ihrer Arbeitsweise unterschieden werden. Es gibt simultan sowie sequentiell arbeitende Massenanalysatoren, deren Unterschied darin liegt, dass im Falle der ersten Gruppe alle zugeführten m/z zeitgleich aufgezeichnet werden, während der gesamte Arbeitsbereich der zweitgenannten Gruppe in einzelne Abschnitte gegliedert wird, die nacheinander „gescannt“ werden müssen. Das heißt, dass simultan arbeitende Analysatoren nur einen Teil der gesamten Zeit nutzen, in dieser Zeit aber sämtliche Ionen verarbeiten. Sequentiell arbeitende Analysatoren nutzen die volle Zeit, können dabei aber nur einen Teil der

Ionen verarbeiten. Für die Elementmassenspektrometrie werden meistens die sequentiell arbeitenden Quadrupol- und Sektorfeldanalysatoren sowie das simultan arbeitende Flugzeitmassenspektrometer verwendet.^[71,193]

3.3.1 Sektorfeldanalysator

Bei einem Sektorfeldanalysator wird der Ionenstrahl im magnetischen Feld abgelenkt, wodurch er massenabhängig aufgefächert wird. Sektorfeldanalysatoren können durch Verwendung mehrerer Detektoren simultan oder durch Variation des Magnetfelds sequentiell arbeiten. Ein zweiter Analysator kann den Ionenstrahl zusätzlich einem elektrischen Feld aussetzen, wodurch die Ionen gemäß ihrer kinetischen Energie abgelenkt werden. Sektorfeldanalysatoren können sehr große Auflösungen und Empfindlichkeiten erreichen, die sich jedoch invers proportional zueinander verhalten, sodass bei der Methodenentwicklung ein Optimum für die vorliegende Fragestellung gefunden werden muss. Sie sind zwar teuer, aber auch aufgrund des geringen Untergrundsignals sehr nachweisstark.^[71] Simultane Multi-collector-Geräte sind für exakte Bestimmungen von Isotopenverhältnissen besonders gut geeignet.^[151]

3.3.2 Quadrupolanalysator

Ein Quadrupolanalysator besteht aus vier hyperbolischen oder zylindrischen Stabelektroden, die in Flugrichtung der Ionen angeordnet sind. An zwei gegenüberliegende Elektroden wird eine positive Gleichspannung, an die beiden verbleibenden, ebenso gegenüberliegenden Elektroden eine negative Gleichspannung angelegt. Diesem statischen elektrischen Quadrupolfeld ist ein elektrisches Hochfrequenzwechselfeld überlagert. Ionen verschiedener m/z können nun selektiv den Analysator passieren, indem ihre Stabilitätsbereiche sequentiell durchlaufen werden. Dies geschieht durch Variation der beteiligten Spannungen; zu schwere Ionen hingegen können dem elektrischen Wechselfeld nicht folgen, während zu leichte Ionen zu stark angeregt werden.^[288,289] In der kommerziellen ICP-MS werden Quadrupolanalysatoren am weitest häufigsten eingesetzt, da er geringe Kosten verursacht und empfindlich ist; die Empfindlichkeit wird aufgrund der sequentiellen Arbeitsweise aber relativiert, falls viele Elemente bestimmt

werden sollen. Zudem ist das Auflösungsvermögen gering und massenabhängig.^[71]

3.3.3 Flugzeitmassenspektrometer

Bei einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF, *time-of-flight*) wird ein Ionenpuls aus einer gepulsten Ionisationsquelle benötigt, der das Startsignal für die folgende Bestimmung der Flugzeit der einzelnen Ionenmassen ist. Wird ein ToF mit einer kontinuierlich arbeitenden Ionisationsquelle betrieben, muss ein solcher Ionenpuls erzeugt werden, indem ein Teil des dauerhaft generierten Ionenstrahls extrahiert wird, die verbleibenden Ionen jedoch verworfen werden. Dieser Ionenpuls wird dann in einem elektrischen Feld beschleunigt und ihre m/z -abhängige Flugzeit gemessen. Jede einzelne Ionenextraktionssequenz liefert ein komplettes Massenspektrum, bei sequentiell arbeitenden Analysatoren werden größere Scanbereiche dagegen mit schlechterer Präzision erkauft. Dies ist besonders für die Multielementanalyse und zeitlich veränderlichen Signale vorteilhaft. Die Aufzeichnungsfrequenz der Massenspektren ist allerdings begrenzt durch die Flugzeit der langsamsten Ionen, liegt aber dennoch im Bereich vieler tausend vollständiger Massenspektren pro Sekunde. Nachteil ist weiterhin, dass während der Flugzeitaufzeichnung sämtliche Ionen kontinuierlich arbeitender Ionisationsquellen verworfen werden. Werden kontinuierlich arbeitende Ionisationsquellen also mit dem ToF gekoppelt, resultiert dies in einer deutlich geringeren Empfindlichkeit im Vergleich zur Kopplung mit sequentiell arbeitenden Analysatoren. Dies wird jedoch mit steigender Anzahl zu bestimmender m/z zunehmend kompensiert.^[71,290]

4 Plasmadiagnostik

Unter Plasmadiagnostik versteht man unter anderem die Messung der physikalischen Eigenschaften eines Plasmas. Bei Laborplasmen, zu denen auch analytische Plasmen wie die *halo*-FAPA zählen, werden einige dieser Eigenschaften wie z. B. der Druck oder die physischen Dimensionen vorgegeben, während andere Eigenschaften wie die Temperatur, die Anzahldichte der ungebundenen Elektronen N_e oder die Population der Zustände aller Plasmaspezies unbekannt sind.^[54,291] Interessant sind diese Parameter, um die Leistungsfähigkeit des analytischen Plasmas in Bezug auf die analytischen Güteziffern und die Robustheit gegenüber Matrixeffekten abschätzen zu können sowie Hinweise auf Weiterentwicklungsmöglichkeiten, auch in Bezug auf verwendete Materialien oder Betriebsparameter zu erhalten.^[292]

Plasmen sind komplexe Systeme, in denen verschiedene Spezies zeitgleich existieren und dynamischen Prozessen unterliegen. Bei diesen Spezies handelt es sich einerseits um primär in der Entladung gebildete Spezies wie Heliumatome, Heliumionen, Helium-Dimer-Ionen (He_2^+) oder Elektronen. Bei Atmosphärendruckentladungen und analytischen Plasmen wie der *halo*-FAPA kommen zudem die Bestandteile der Umgebung und der Probe und deren Matrix hinzu sowie deren Reaktionsprodukte mit den Primärspezies.^[157,166,179] Die Gesamtenergie des Plasmas ist zudem verteilt auf die zahlreichen elektronischen Zustände sowie Freiheitsgrade der Rotation, Vibration und Translation aller Spezies. Weil die *halo*-FAPA zudem als Durchflusssystem konstruiert ist, findet ein kontinuierlicher Transport der Plasmaspezies statt, ebenso durch Konvektion und Diffusion, da das Plasma räumlich inhomogen ist.^[12,13] Wichtige Prozesse im Plasma sind Kollisionen, die elastisch unter Erhaltung der gesamten kinetischen Energie oder inelastisch sein können sowie radiative Prozesse unter Emission von kontinuierlicher oder charakteristischer Strahlung. Es folgt, dass Plasmen sich nicht im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht befinden können.^[291,293]

4.1 Charakterisierung von Plasmen anhand von Verteilungsfunktionen

Im Fall des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts sind verschiedene statistische Verteilungsfunktionen erfüllt. Dazu zählen die MAXWELL-Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ der Partikelgeschwindigkeiten

$$f(v) = 4 \pi v^2 \left(\frac{m}{2 \pi k T_{\text{kin}}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-m v^2}{2 k T_{\text{kin}}} \right), \quad (4.1)$$

wobei v die Geschwindigkeit und T_{kin} die kinetische Gastemperatur einer Teilchenspezies sind. Die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen ist dabei

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}}. \quad (4.2)$$

Die MAXWELL-Geschwindigkeitsverteilung ist dann erfüllt, wenn die Stoßfrequenz zwischen den einzelnen Teilchen im Plasma hoch genug ist, um einen schnellen Austausch der kinetischen Energie zu ermöglichen. Dies ist insbesondere in Entladungen bei reduziertem Druck nicht der Fall.^[54,291,293]

Im thermodynamischen Gleichgewicht gehorcht die Verteilung der Teilchen einer Spezies auf zwei verschiedene energetische Zustände der BOLTZMANN-Verteilung (Gl. 4.3).

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp \left(-\frac{\Delta E}{k T_{\text{exc}}} \right). \quad (4.3)$$

Dabei sind N_1, N_2 die Teilchenzahlen in den beiden betrachteten Zuständen, g_1, g_2 die zugehörigen statistischen Gewichte und T_{exc} die Anregungstemperatur. Da normalerweise mehr als zwei Zustände besetzt sind, kann die BOLTZMANN-Verteilung auch herangezogen werden, um die Besetzung eines Zustandes in Relation zur Gesamtzahl aller Zustände zu berechnen (Gl. 4.4).

$$\frac{N_i}{N_t} = \frac{g_i}{Q} \exp \left(-\frac{E_i}{k T_{\text{exc}}} \right), \quad (4.4)$$

wobei N_i, N_t die Teilchenzahlen im betrachteten Zustand i bzw. in allen Zuständen sind, g_i das statistische Gewicht des betrachteten Zustands und Q die Zustandssumme ist, während E_i die Energie des betrachteten

Zustands ist. Die BOLTZMANN-Verteilung ist dann nicht erfüllt, wenn nicht-thermische Anregungsmechanismen vorherrschen. Sie kann auch teilweise erfüllt sein, z. B. nur für angeregte Zustände vergleichsweise niedriger Energie.^[54,291,293]

Das Gleichgewicht zwischen ionisierten und nicht ionisierten Spezies wird durch die SAHA-EGGERT-Gleichung beschrieben. Gl. 4.5 gibt eine für den Fall geringer Temperaturen vereinfachte SAHA-EGGERT-Gleichung an. Diese Bedingung, der eine Beschränkung auf einfache Ionisierung zugrunde liegt, ist selbst für deutlich heißere Plasmen als die *halo*-FAPA, wie das ICP, näherungsweise erfüllt.

$$\frac{N_{\text{ion}} N_e}{N_{\text{neutral}}} = \left(\frac{2 \pi m_e k T_{\text{ion}}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2 Q_{\text{ion}}}{Q_{\text{neutral}}} \exp \left(-\frac{E_{\text{ion}}}{k T_{\text{ion}}} \right). \quad (4.5)$$

Hierbei sind N_{ion} , N_e und N_{neutral} die Anzahldichten der Ionen, Elektronen und Neutralteilchen, Q_{ion} und Q_{neutral} die Zustandssummen der Ionen und Neutralteilchen, m_e die Elektronenmasse sowie E_{ion} die Ionisierungsenergie und T_{ion} die Ionisationstemperatur.^[54,291,293]

Außerdem gilt im thermodynamischen Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz. Für ein Dissoziationsgleichgewicht hat dieses zur Folge, dass die GULDBERG-WAAGE-Verteilung

$$\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{Q_A Q_B}{Q_{AB}} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2 \pi k T_{\text{dis}}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_{\text{dis}}}{k T_{\text{dis}}} \right) \quad (4.6)$$

gültig ist. Dabei sind N_A , N_B , N_{AB} die Anzahldichten der Dissoziationsprodukte A und B bzw. des Dimers AB, Q_A , Q_B , Q_{AB} deren Zustandssummen und m_A , m_B , m_{AB} deren Massen; E_{dis} ist die Dissoziationsenergie der betrachteten Gleichgewichtsreaktion und T_{dis} die Dissoziationstemperatur.

Schließlich kann der emittierten Strahlung noch eine Temperatur T_{rad} über das PLANCK-Gesetz zugewiesen werden. Weil dieses aber eine vollständige Reabsorption der emittierten Strahlung voraussetzt, ist es in analytischen Plasmen nie erfüllt; ihr Strahlungsverlust ist offensichtlich, da diese Plasmen sichtbar leuchten.^[54,291,293]

Abgesehen von der kinetischen Gastemperatur sind die hier beschriebenen Temperaturen der Anregung, Ionisation und Dissoziation kein Maß für die Bewegung von Teilchen, sondern beschreiben deren Verteilung in

ihre elektronischen bzw. chemischen Zustände.^[294] Analog zur Anregungstemperatur können für Moleküle auch eine Rotationstemperatur T_{rot} sowie eine Vibrationstemperatur T_{vib} definiert werden, falls die Rotations- bzw. Vibrationszustände ebenfalls BOLTZMANN-verteilt sind.^[295] Außerdem ist es zudem sinnvoll, den Elektronen eine eigene Elektronentemperatur T_e zuzuweisen. Die Masse der Elektronen unterscheidet sich um Größenordnungen von der Masse schwererer Teilchen im Plasma wie Atomen, Ionen und Molekülen. Analytische Plasmen werden mittels elektrischer Entladungen erzeugt, es herrschen also vergleichsweise starke elektrische Felder; diese beschleunigen geladene Teilchen wie Ionen und Elektronen. Diese Beschleunigung fällt unterschiedlich stark aus,^[296] wenn die elektrischen Felder sehr inhomogen sind (bspw. in Coronaentladungen wie bei der AP-CI) oder die Frequenzen in Wechselladungen sehr hoch sind. In letzterem Fall können die Elektronen dem Wechselfeld schnell folgen, während die schwereren Teilchen träge reagieren und kaum beschleunigt werden. Die Elektronentemperatur ist in solchen Entladungen deutlich höher als die Temperatur der schweren Teilchen.^[297,298]

Bereits beschrieben ist die Aufhebung des thermodynamischen Gleichgewichts durch Strahlungsverluste und unterschiedliche Beschleunigung im elektrischen Feld für Teilchen stark unterschiedlicher Masse. In Niederdruckplasmen ist zudem die Stoßrate zwischen den Teilchen im Plasma stark reduziert, sodass eine Angleichung ihrer Temperatur nur langsam geschieht. Weiterhin werden die BOLTZMANN-Gleichgewichte der Anregung, Vibration und Rotation sowie die SAHA-EGGERT- und GULDBERG-WAAGE-Gleichgewichte nicht erfüllt, sofern nicht-thermische Mechanismen der Anregung, Ionisation oder Dissoziation existieren. In so einem Fall sind die beschriebenen Temperaturen nicht identisch und Gl. 4.7 ist nicht erfüllt, ein thermodynamisches Gleichgewicht ist nicht vorhanden.^[291]

$$T_{\text{kin}} = T_e = T_{\text{exc}} = T_{\text{rot}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{ion}} = T_{\text{dis}} = T_{\text{rad}} . \quad (4.7)$$

Zudem sind stets Temperatur-, Druck- und Konzentrationsgradienten vorhanden und wie bereits beschrieben, ist das PLANCK-Gesetz nicht erfüllt. In analytischen Plasmen bzw. Laborplasmen im Allgemeinen kann statt dem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht jedoch ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTE, *local thermodynamic equilibrium*) an einzelnen räumlichen Punkten des Plasmas vorliegen, wenn die zuvor beschriebenen Verteilungsfunktionen, abgesehen vom PLANCK-Gesetz, erfüllt

sind. Durch Messung und Vergleich verschiedener Temperaturen aus Gl. 4.7 können Plasmen auf die Existenz eines LTE untersucht werden.^[299–301]

4.2 Spektroskopische Temperaturbestimmungen in analyt. Plasmen

Folgend werden einige Verfahren, mit denen Plasmaparameter wie die Temperatur und die Elektronenanzahldichte bestimmt werden können, vorgestellt. Die Auswahl beschränkt sich auf in dieser Arbeit verwendete Verfahren.

4.2.1 Bestimmung der Anregungstemperatur

Die Anregungstemperatur kann mittels der BOLTZMANN-Verteilung ermittelt werden. Wird die Intensität einer Spektrallinie

$$Int = \frac{h c}{4 \pi \lambda} A N_i \quad (4.8)$$

mit der Übergangswahrscheinlichkeit A der spontanen Emission und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c in Gl. 4.4 eingesetzt, erhält man nach Umstellung Gl. 4.9.

$$\frac{Int \cdot \lambda}{g_i A} = \frac{h c}{4 \pi} \frac{N_t}{Q} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_{\text{exc}}}\right). \quad (4.9)$$

Diese Gleichung kann zu einer Geradengleichung 4.11 mit dem Ordinatenabschnitt

$$b = \log\left(\frac{h c}{4 \pi} \frac{N_t}{Q}\right) \frac{1}{\ln(10)} \quad (4.10)$$

logarithmiert werden

$$\log\left(\frac{Int \cdot \lambda}{g_i A}\right) = -\frac{E_i}{k T_{\text{exc}}} + b. \quad (4.11)$$

Sowohl A als auch die E_i sind in der Literatur tabelliert für viele Spektrallinien zu finden. Die Energie E_i wird meist als Wellenzahl in inversen

Zentimetern angegeben,¹⁹ mit der entsprechenden Umrechnung $E_i = h c \tilde{\nu}$ folgt Gl. 4.12.

$$\log \left(\frac{Int \cdot \lambda}{g_i A} \right) = - \frac{h c \tilde{\nu}}{\ln(10) k T_{\text{exc}}} + \frac{b}{\ln(10)}. \quad (4.12)$$

Nun kann für verschiedene Spektrallinien der gleichen Spezies

$$\log \left(\frac{Int \cdot \lambda}{g_i A} \right)$$

gegen $\tilde{\nu}$ aufgetragen werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden

$$m = - \frac{h c}{\ln(10) k T_{\text{exc}}} = - \frac{0,625}{T_{\text{exc}}} \quad (4.13)$$

kann schließlich die Anregungstemperatur ermittelt werden.^[294]

Alternativ kann Gl. 4.4 für zwei Spektrallinien i und j derselben Spezies aufgestellt und ihr Quotient gebildet werden. Die Anregungstemperatur kann dann mittels Gleichung 4.14 bestimmt werden^[302]

$$T_{\text{exc}} = \frac{0,625 (E_i - E_j)}{\log \left(\frac{g_i A_i \lambda_j}{g_j A_j \lambda_i} \right) - \log \left(\frac{Int_i}{Int_j} \right)}. \quad (4.14)$$

Dieses Verfahren ist meist ungenauer als das BOLTZMANN-Diagramm-Verfahren.^[294]

4.2.2 Bestimmung der Rotationstemperatur

Auch für den Fall, dass kein LTE vorliegt, ist die Rotationstemperatur oft ein gutes Maß für die kinetische Gastemperatur, weil der Energieaustausch zwischen Freiheitsgraden der Rotation und Translation schnell stattfindet.^[303,304] Sie ist zudem mit relativ geringem Aufwand messbar und wird daher besonders häufig zur Charakterisierung analytischer Plasmen herangezogen.^[305,306] Die Bestimmung der Rotationstemperatur kann ebenfalls mittels des BOLTZMANN-Diagramm-Verfahrens bestimmt werden. Dabei ist

¹⁹In dieser Arbeit wird die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aus Gründen der Konsistenz verwendet. In der (zumeist älteren) Literatur ist aber das Formelzeichen E durchaus üblich.

jedoch zu beachten, dass der Ausdruck für die Intensität, der in die BOLTZMANN-Funktion Gl. 4.4 eingesetzt wird, abhängig ist von der betrachteten Molekülspezies sowie der betrachteten spektralen Bande, d. h. den am Übergang beteiligten elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Zuständen des Moleküls. Beobachtet werden dabei im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums keine Übergänge zwischen verschiedenen Rotationszuständen desselben elektronischen und vibratorischen Zustands. Vielmehr entspringen die betrachteten Spektralbanden dem Übergang von einem elektronischen, vibratorischen Zustand in einen anderen elektronischen, vibratorischen Zustand, deren rotatorische Feinstruktur betrachtet wird. Für eine korrekte Interpretation der Spektralbanden und deren für die Berechnung der Rotationstemperatur maßgebliche Intensitätsverteilung ist es daher unerlässlich, ihre Entstehung zu verstehen.^[307,308]

4.2.2.1 Interpretation der Rotationsfeinstruktur in Spektralbanden

Grundlage der rotatorischen Feinstruktur der Spektren zweiatomiger Moleküle ist die Spin-Bahn-Kopplung der Drehimpulse der Elektronen und der Atomkerne. Im Falle der Kopplung von Spin und Bahndrehimpulsen in Atomen existieren zwei Grenzfälle. Im ersten Fall, der als RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung oder LS -Kopplung bezeichnet wird, koppeln die einzelnen Spins s zunächst zu einem Gesamtspin aller Elektronen S bzw. koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse l zu einem Gesamtbahndrehimpuls aller Elektronen L . Diese koppeln wiederum zu einem Gesamtdrehimpuls J aller Elektronen eines Atoms, welcher die Werte

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (4.15)$$

annimmt. Die RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung ist eine gute Näherung für die Spin-Bahn-Kopplung von leichten Atomen, wie sie in den üblicherweise zur Bestimmung der Rotationstemperatur verwendeten Spezies vorkommen. Der Grenzfall für schwere Atome ist hingegen die jj -Kopplung. Hierbei koppeln zunächst die Spins und Bahndrehimpulse eines einzelnen Elektrons s_i und l_i zum Gesamtdrehimpuls des einzelnen Elektrons j_i , bevor diese zu einem Gesamtdrehimpuls J aller Elektronen eines Atoms koppeln.^[308,309]

Betrachtet man zweiatomige Moleküle, so ist die Spin-Bahn-Kopplung komplizierter. Ebenso wie bei Atomen kann man jedoch einige Grenzfälle betrachten, die mitunter ineinander übergehen. Nach Friedrich HUND sind

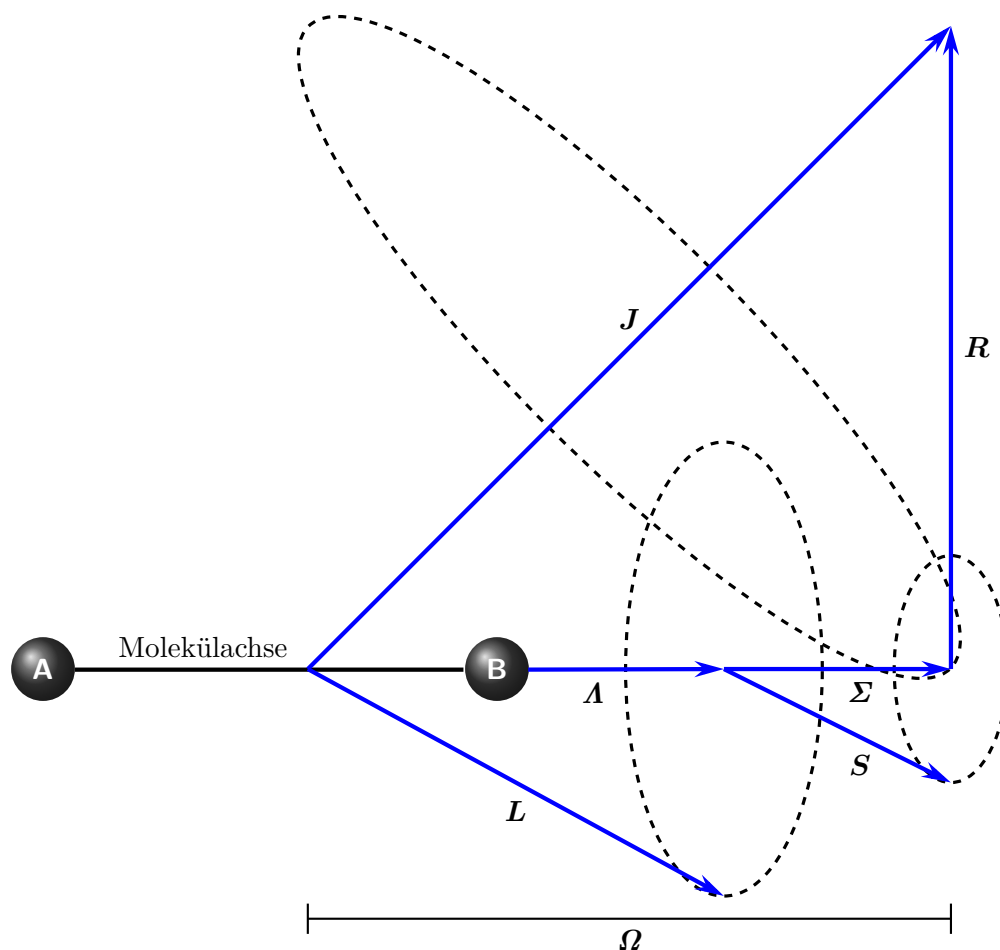


Abbildung 4.1: Diagramm der Vektorkopplung für den HUNDFall (a).

diese fünf Grenzfälle als HUNDFälle benannt. Sie werden üblicherweise mit kleinen lateinischen Buchstaben (a) bis (e) bezeichnet.^[310–312] Welcher HUNDFall die bestmögliche Interpretation der Spektren ermöglicht, ist unter Anderem vom betrachteten Molekül, dem Ausmaß der Molekülrotation sowie dem Auflösungsvermögen des Spektrometers abhängig. Für die Bestimmung der Rotationstemperatur über die Spektren des Stickstoffkations N_2^+ sowie des Hydroxylradikals OH sind nur die HUNDFälle (a) und (b) von Bedeutung.^[306,307]

Die Kopplung der Drehimpulsvektoren kann mittels Diagrammen wiedergegeben werden. Abb. 4.1 zeigt HUNDFall (a). In diesem Fall sind \mathbf{L} und \mathbf{S} stark an die Molekülachse gekoppelt, wodurch die axialen Komponenten Λ und Σ definiert sind; ihre Summe ist Ω . Der Gesamtdrehimpuls des Moleküls \mathbf{J} ergibt sich aus dem Vektor $\mathbf{\Omega}$, der in der Molekülachse liegt und dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen entspricht, sowie dem Vektor \mathbf{R} , der orthogonal zu ihr steht und dessen Hauptkomponente der Kerndrehimpuls ist.²⁰ Der HUNDFall (a) ist dann eine gute Näherung, wenn die Spin-Bahn-Kopplung vergleichsweise stark und die Kopplung von \mathbf{J} an die Molekülachse vergleichsweise schwach ist.^[308-312]

Im HUNDFall (b) ist die Spin-Bahn-Kopplung sehr schwach, d. h. ist $\Lambda = 0$ oder zumindest zu klein, um \mathbf{S} an die Molekülachse zu koppeln (Abb. 4.2). Σ und Ω existieren daher nicht. Wie in HUNDFall (a) präzidiert \mathbf{L} jedoch um die Molekülachse, seine axiale Komponente ist eben Λ . Der Kerndrehimpulsvektor \mathbf{R} koppelt mit dem in der Molekülachse stehenden Vektor \mathbf{A} zu \mathbf{N} , der wiederum mit dem Spinvektor \mathbf{S} zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} koppelt.²¹ Für Singulettzustände gilt dann der Spezialfall $\mathbf{N} = \mathbf{J}$.^[308-312]

4.2.2.2 Termsymbole atomarer und bimolekularer Zustände

Die Zustände von Atomen und Molekülen können durch sogenannte Termsymbole beschrieben werden. Für Atome wird der Gesamtdrehimpuls L , dessen Werte 0,1,2,3,4... durch die Buchstaben S, P, D, F, G,... dargestellt werden, um die voran hochgestellte Multiplizität $2S + 1$ sowie den tief nachgestellten Gesamtdrehimpuls J ergänzt

$$^{2S+1}L_J.$$

In ihren Termsymbolen werden die Zustände zweiatomiger Moleküle vor allem durch Λ charakterisiert, dessen Werte 0,1,2,3,4,... durch die griechischen Buchstaben Σ , Π , Δ , Φ , Γ ,... dargestellt werden. Die Multiplizität $2S + 1$ wird voran hochgestellt. Für Zustände des HUNDFalls (a) wird Ω , welches für den HUNDFall (b) nicht existiert, tief nachgestellt. Das Verhalten gegenüber Symmetrieoperationen der elektronischen Wellenfunktion

²⁰In älterer Literatur wird für den HUNDFall (a) meist \mathbf{N} anstatt \mathbf{R} verwendet.^[308,309]

²¹In älterer Literatur wird für den HUNDFall (b) meist \mathbf{N} anstatt \mathbf{R} und \mathbf{K} anstatt \mathbf{N} verwendet.^[308,309]

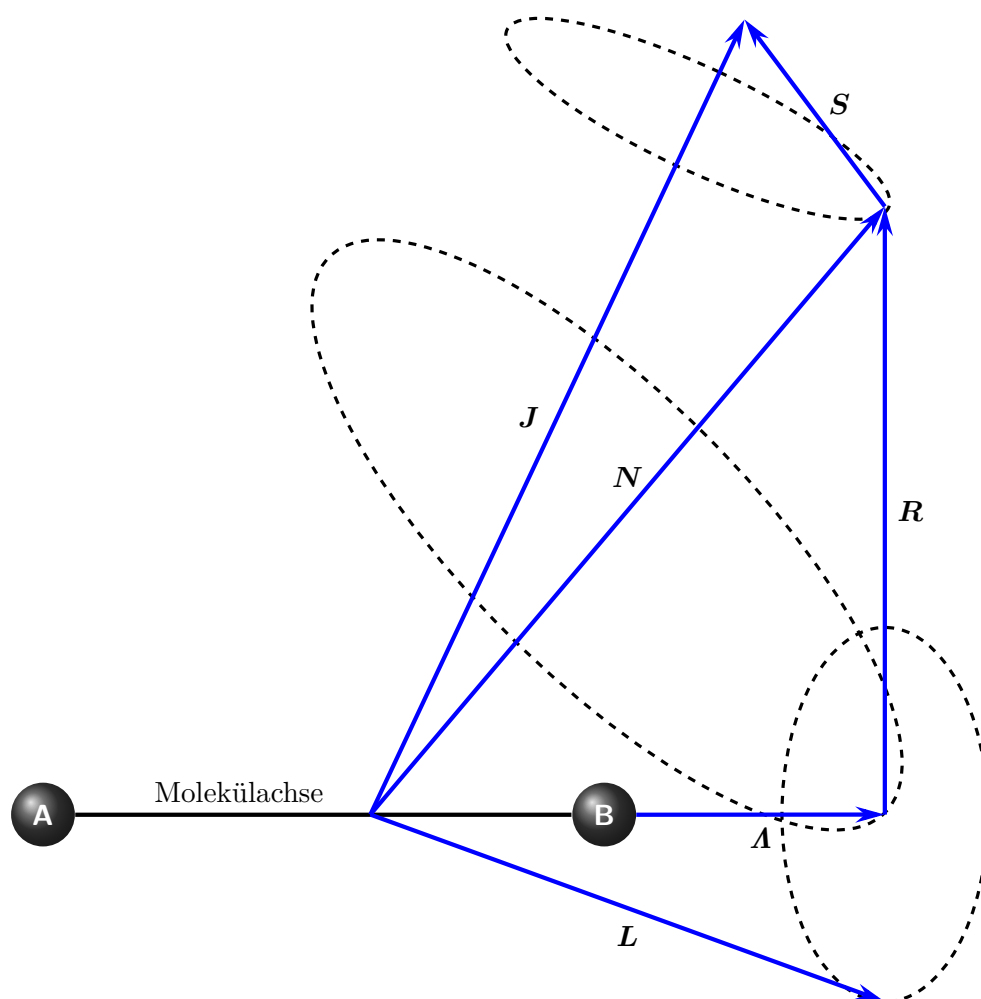


Abbildung 4.2: Diagramm der Vektorkopplung für den HUNDFall (b).

wird für die Spiegelung an einer Ebene entlang der Molekülachse durch hoch nachgestellte Plus- bzw. Minuszeichen dargestellt. Für homonukleare Moleküle kann außerdem das Verhalten gegenüber Inversion mittels eines tief nachgestellten g oder u für „gerade“ bzw. „ungerade“ angezeigt werden.^[309]

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega g/u}^{\pm}$$

Terme gleicher Multiplizität können außerdem weiter unterschieden werden, indem dem Grundzustand der Buchstabe X sowie angeregten Zuständen die Buchstaben A, B, C, \dots in der Reihenfolge ihrer aufsteigenden Energien zugewiesen werden.^[309]

4.2.2.3 Nomenklatur und Struktur von Rotationsbanden

Rotationsbanden werden traditionell in negative und positive Systeme eingeteilt. Erstgenannte sind die Banden von Molekulkationen, die im negativen Glimmen elektrischer Entladungen beobachtet werden, während die zweitgenannten die Banden neutraler Moleküle sind, die in der positiven Säule beobachtet werden. Nach ansteigender Energie (Frequenz, Wellenzahl) bzw. absteigender Wellenlänge werden sie zusätzlich als erste, zweite usw. Systeme bezeichnet.^[307] Die am Übergang beteiligten Zustände werden mittels ihrer Termsymbole A und B bezeichnet, wobei der höherenergetische Zustand zuerst genannt wird ($E_A > E_B$). Mittels Pfeilen zwischen den Zuständen wird ausgezeichnet, ob Absorptions- ($A \leftarrow B$) oder Emissionsbanden ($A \rightarrow B$) betrachtet werden, sofern dies nicht aus dem Kontext hervorgeht oder der Übergang allgemein betrachtet wird. In den letzteren beiden Fällen wird dann ein Bindestrich oder ein Komma verwendet: $A-B$ oder A, B . Schließlich werden in Klammern noch die Quantenzahlen der Vibration der beteiligten Zustände angegeben ($v' - v''$).^[309] Die in dieser Arbeit verwendeten Banden sind die $(0-0)$ -Bande des ersten negativen Systems $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ des Stickstoffkations N_2^+ sowie die $(0-0)$ -Bande des Systems $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ des Hydroxylradikals OH .

Eine weitere Unterteilung erfolgt in so genannte Zweige. Die Energie des Übergangs E entspricht der Differenz der Energien T zweier Zustände höherer und niedrigerer Energie, welche dabei durch $'$ bzw. $''$ markiert werden. Geeignete quantenmechanische Modelle²² erlauben die Separierung der elektronischen (T_e), vibratorischen (G) und rotatorischen (F) Beiträge der Energien (Gl. 4.16).^[307]

$$E = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') = E_0 + (F' - F''). \quad (4.16)$$

²²Zugrunde liegt das FRANCK-CONDON-Prinzip. Aufgrund der wesentlich niedrigeren Masse von Elektronen gegenüber Atomkernen geschehen elektronische Übergänge wesentlich schneller als die Perioden der Schwingung und Rotation, die Kernbewegung implizieren, andauern.^[313]

Benannt werden die Zweige schließlich nach der Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J (Gl. 4.17). Dies gilt für die HUNDFälle (a) und (b), bei letzterem jedoch nur, sofern $S = 0$ gilt oder die Kopplung von N und S zu J zu schwach ist, um spektroskopisch aufgelöst zu werden. Ist die Auflösung des Spektrometers besonders hoch, kann eine Aufspaltung jeder Linie eines Zweiges in ein Dublett beobachtet werden. Die Zweige werden dann wie in Gl. 4.17 gezeigt benannt, jedoch um tiefgestellte Werte von $J - N$ ergänzt. Sind diese für die beiden beteiligten Zustände gleich, wird $J - N$ nur einmal ausgezeichnet, z. B. $R_{11} \equiv R_1$. Schließlich kann ΔN noch hoch vorangestellt und der angewandte HUNDFall der Zustände tiefgestellt angegeben werden (z. B. ${}^R Q_{2a1a}$).^[309,314–316]

$$\begin{aligned}
 O(J) &= \tilde{\nu}_0 + F'(J - 2) - F''(J) \\
 P(J) &= \tilde{\nu}_0 + F'(J - 1) - F''(J) \\
 Q(J) &= \tilde{\nu}_0 + F'(J) - F''(J) \\
 R(J) &= \tilde{\nu}_0 + F'(J + 1) - F''(J) \\
 S(J) &= \tilde{\nu}_0 + F'(J + 2) - F''(J).
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Für die beobachteten vibronischen Übergänge gelten die Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1, 0$; letzterer Fall kann aber nur auftreten, wenn $\Lambda = 0$ nicht für beide beteiligten Zustände gilt. Es treten daher normalerweise nur P -, Q - und R -Zweige auf, O - und S -Zweige kommen z. B. in RAMAN-Spektren vor. Für die Rotationsenergien kann mittels des Modells des quantenmechanischen nicht-starren Rotators eine Reihenentwicklung^[307,308]

$$F(J) = B J (J + 1) - D J^2 (J + 1)^2 + \dots, \tag{4.18}$$

mit den Rotations- bzw. Dehnungskonstanten B und D . Werden der quadratische Dehnungsterm vernachlässigt sowie die Reihe abgebrochen, erhält man für die drei in der Rotationsfeinstruktur vibronischer Übergänge relevanten Zweige Gl. 4.19.^[307,314]

$$\begin{aligned}
 P(J) &= \tilde{\nu}_0 - (B' + B'') J + (B' - B'') J^2 \\
 Q(J) &= \tilde{\nu}_0 + (B' - B'') J + (B' - B'') J^2 \\
 R(J) &= \tilde{\nu}_0 + 2 B' + (3 B' - B'') J + (B' - B'') J^2.
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Dies kann zu einer quadratischen Gleichung (4.20) verallgemeinert werden.

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'') m + (B' - B'') m^2, \tag{4.20}$$

woraus folgt, dass der Abstand der Wellenzahlen bzw. Energien aufeinanderfolgender Linien nicht zwangsläufig stetig ansteigt. Es kann vorkommen, dass in einem der Zweige die Energieabstände zwischen den Linien zunächst ansteigen, dann aber wieder abnehmen. Das resultierende Merkmal im Spektrum wird dann als Bandenkopf bezeichnet.^[307,314]

4.2.2.4 Ermittlung der Rotationstemperatur aus den Rotationsspektren des Stickstoffkations

Gl. 4.8 kann auch in Abhängigkeit von der Linienstärke S anstelle der Übergangswahrscheinlichkeit angegeben werden. Nach Einsetzen in die BOLTZMANN-Funktion wird

$$Int = C \tilde{\nu}^4 S \exp\left(-\frac{E_{J'}}{k T_{\text{rot}}}\right) \quad (4.21)$$

mit der Konstanten C erhalten. Bei der (0-0)-Bande des ersten negativen Systems $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ (11.2.1, Abb. 11.18 und 11.19) ist eigentlich der HUNDFall (b) anzuwenden. Ist das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrometers hoch genug, können die Unterzweige R_1 , R_2 , ${}^R Q_{21}$ im R -Zweig sowie P_1 , P_2 und ${}^P Q_{12}$ im P -Zweig beobachtet werden, weil jedes Niveau N in jeweils zwei Niveaus mit $J = N \pm 1/2$ aufgespalten wird.^[317,318] Bei geringerem Auflösungsvermögen beträgt jedoch $N \approx J$, sodass nur zwei Zweige R und P beobachtet werden. Deren Linienstärken entsprechen dann den Summen der Linienstärken ihrer Unterzweige. Sie sind in Gl. 4.22 angegeben.^[294,306,307]

$$\begin{aligned} S(R) &= N' + N'' + 1 \text{ mit } N' = N'' + 1 \implies S(R) = 2(N'' + 1) \\ S(P) &= N' + N'' + 1 \text{ mit } N' = N'' - 1 \implies S(P) = 2N'' . \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die Energie $E_{J'}$ des oberen Zustands in Gl. 4.21 kann Gl. 4.18 entnommen werden, wenn die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen und der erhaltene Ausdruck mit hc multipliziert wird

$$E_{J'} = F h c = B' h c J' (J' + 1) = B' h c N' (N' + 1) . \quad (4.23)$$

Nun können die Ausdrücke für die Linienstärke (Gl. 4.22) und die Rotationsenergie (Gl. 4.23) in Gl. 4.21 eingesetzt werden. Nach Umstellen und

Logarithmieren wird Gl. 4.24 erhalten.

$$\log \left(\frac{Int}{a \tilde{\nu}^4 (N' + N'' + 1)} \right) = - \frac{B' h c N' (N' + 1)}{\ln(10) k T_{\text{rot}}} + \frac{C}{\ln(10)} \quad (4.24)$$

Da $N = J$ gilt, kann Gl. 4.17 herangezogen werden, um $N' (N' + 1)$ für beide Zweige zu erhalten (Gl. 4.25).^[294,306,307]

$$\begin{aligned} R : N' (N' + 1) &= (N'' + 1) (N'' + 2) \quad \text{mit } N' = N'' + 1 \\ P : N' (N' + 1) &= N'' (N'' + 1) \quad \text{mit } N' = N'' - 1. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Schließlich beträgt das statistische Gewicht bedingt durch den Kernspin $a = 2$ für die gerade nummerierten bzw. $a = 1$ für die ungerade nummerierten Zustände der Rotation. Das Verhältnis der statistischen Gewichte kann mittels der Quantenzahl des Kernspins I ermittelt werden; dieses beträgt $I(^{14}\text{N}) = 1$

$$\frac{a_i}{a_j} = \frac{I + 1}{I}. \quad (4.26)$$

Diese sich abwechselnden Intensitätsverhältnisse existieren nur in Spektren homonuklearer Moleküle, da symmetrisches bzw. antisymmetrisches Verhalten der elektronischen Wellenfunktion gegenüber Austausch der Kerne möglich sein muss.^[307,308]

Nun kann für verschiedene Spektrallinien eines Zweiges

$$\log \left(\frac{Int}{a \tilde{\nu}^4 (N' + N'' + 1)} \right)$$

gegen $N' (N' + 1)$ aufgetragen werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden

$$m = \frac{B' h c}{\ln(10) k T_{\text{rot}}} = - \frac{1,296}{T_{\text{rot}}} \quad (4.27)$$

mit $B' = 2,073 \text{ cm}^{-1}$ ^[319] kann schließlich die Rotationstemperatur ermittelt werden.^[294,306]

4.2.2.5 Ermittlung der Rotationstemperatur aus den Rotationspektren des Hydroxylradikals

Für die (0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ im Emissionsspektrum des Hydroxylradikals (11.2.1, Abb. 11.15 und 11.16) ist der HUNDFall (b) eine

gute Näherung für den oberen Zustand. Der Grundzustand verhält sich dagegen näherungsweise wie HUNDFall (a) bei langsamer Rotation und HUNDFall (b) bei schneller Rotation, sodass meist ein Mischfall vorliegt. Es existieren insgesamt zwölf Zweige, die konventionellerweise wie HUNDFall (b) benannt werden. Von diesen sind die Zweige R_2 und insbesondere Q_1 von Bedeutung, da diese sehr häufig zur Ermittlung der Rotationstemperatur in analytischen Plasmen herangezogen werden. Analog zur Vorgehensweise bei der Anregungstemperatur können die Gleichungen 4.8 bis 4.13 angewendet werden, weil die Übergangswahrscheinlichkeiten, Energien und Wellenlängen der einzelnen Linien experimentell mit guter Genauigkeit ermittelt wurden.^[320] Für das Boltzmann-Diagramm kann auf diese Weise Gl. 4.28 erhalten werden.

$$\log\left(\frac{Int \cdot \lambda}{A}\right) = -\frac{h c \tilde{\nu}}{\ln(10) k T_{\text{rot}}} + \frac{b}{\ln(10)}. \quad (4.28)$$

Nun kann für verschiedene Linien des gleichen Zweigs

$$\log\left(\frac{Int \cdot \lambda}{A}\right)$$

gegen $\tilde{\nu}$ aufgetragen werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden

$$m = -\frac{h c}{\ln(10) k T_{\text{rot}}} = -\frac{0,625}{T_{\text{rot}}} \quad (4.29)$$

kann schließlich die Rotationstemperatur ermittelt werden.^[294,306,307]

4.2.3 Bestimmung der Elektronenanzahldichte

Die Elektronenanzahldichte kann über verschiedene Verfahren ermittelt werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung der SAHA-EGGERT-Gleichung (Gl. 4.5). Wird in diese Gleichung Gl. 4.8 eingesetzt, kann aus dem Intensitätsverhältnis jeweils einer Atom- und Ionenlinie des gleichen Elements die Elektronenanzahldichte bestimmt werden. Falls die Ionisierungstemperatur nicht bekannt ist, muss jedoch ein Gleichgewicht zwischen der Ionisierungstemperatur und einer komplementär ermittelten Temperatur angenommen werden. Mit Gl. 4.30 wird eine Form der SAHA-EGGERT-Gleichung als

Ausdruck für die Elektronenanzahldichte erhalten.

$$N_e = \left(\frac{2 \pi m_e k T_{\text{ion}}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2 g_i A_i I_n \lambda_n}{g_n A_n I_i \lambda_i} \exp \left(- \frac{E}{k T_{\text{ion}}} \right). \quad (4.30)$$

Die Indizes n und i zeigen an, dass der betreffende Linienparameter zur Atom- bzw. Ionenlinie gehört. Die Energie E setzt sich dabei aus der ersten Ionisierungsenergie des betrachteten Elements sowie den Energieniveaus der Atom- und Ionenlinie zusammen: $-E_i + E_n + E_{\text{ion}} - \Delta E_{\text{ion}}$. ΔE_{ion} ist dabei ein Korrekturterm der Ionisierungsenergie, die der Wechselwirkung der Zustände mit den elektrischen Feldern der Ladungsträger im Plasma Rechnung trägt. Es existieren verschiedene Möglichkeiten, sie zu berechnen.^[293,321–325] Eine Möglichkeit nach GRIEM und DEBYE ist

$$\Delta E_{\text{ion}} = \frac{2 z e^2}{8 \pi \varepsilon_0 \rho_D}, \quad (4.31)$$

mit der Ladungszahl z , der Elementarladung e , der elektrischen Feldkonstante ε_0 und dem DEBYE-Radius ρ_D .^[293] Dieser ist in Gl. 4.32 gegeben^[326]

$$\rho_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T}{N_e e^2}}. \quad (4.32)$$

Eine andere Möglichkeit, die Elektronenanzahldichte zu bestimmen, ist die Verbreiterung spektraler Linien aufgrund des STARK-Effekts. Dabei handelt es sich um eine Komponente der Druckverbreiterung (1.1.3), bei welcher die elektrischen Felder von Elektronen und Ionen im Plasma die Energieniveaus benachbarter strahlender Spezies ändern. Der Einfluss der Ionen wird anhand der quasi-statischen Theorie beschrieben. Aufgrund ihrer hohen Masse werden die Ionen als unbeweglich für den Zeitraum der Emission betrachtet, wodurch ihr störender Einfluss unveränderlich ist.^[327] Im Gegensatz dazu steht die *Impact*-Theorie,^[328–331] welche der schnellen Bewegung der Elektronen Rechnung trägt und zur Grundlage hat, dass der Zeitraum des störenden Einflusses als kurz im Vergleich zur Stoßfrequenz betrachtet wird.^[17,332] Zur Vereinigung dieser Grenzfälle zu einer allgemeinen Beschreibung der STARK-Verbreiterung sind sehr viele Theorien auf klassischer, semiklassischer und quantenmechanischer Grundlage entwickelt worden. In der Diagnostik analytischer Plasmen kamen dabei vor allem

die so genannten GKS^[333,334]- und VCS^[335,336]-Theorien²³ zum Einsatz.^[294] In dieser Arbeit wird dagegen die modernere, auf Computersimulationen basierende GIGCARD-Theorie²⁴ verwendet,^[339] da auf deren Basis Elektronenanzahldichten für die *pin-to-plate*-FAPA^[238] sowie das LTP^[214] berechnet wurden, was einen sinnvollen Vergleich der erhaltenen Werte ermöglicht. Der weitere theoretische Hintergrund dieser Theorien, welche die Berechnung der Elektronenanzahldichte aus der STARK-Komponente der Linienbreite $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ ermöglichen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Für die BALMER- β -Linie ergibt sich aus der GIGCARD-Theorie

$$N_e = 10^{23} \text{ m}^{-3} \left(\frac{\Delta\lambda_{\text{Stark}}}{4,800 \text{ nm}} \right)^{1/0,68116} \quad (4.33)$$

für die Elektronenanzahldichte. Diese Linie wird häufig verwendet, da die Linienbreite sehr durch den STARK-Effekt beeinflusst wird und das Wasserstoffatom ein vergleichsweise einfaches System ist, was die theoretische Modellierung ermöglicht.^[332] Generell vorteilhaft gegenüber anderen Verfahren ist die Bestimmung der Elektronenanzahldichte mittels der STARK-Verbreiterung, weil keine Annahmen über ein mögliches LTE gemacht werden müssen, keine absoluten Intensitäten benötigt werden und keine tabellierten Werte wie z. B. Übergangswahrscheinlichkeiten benötigt werden, die mitunter nicht verfügbar oder mit großen Unsicherheiten behaftet sind.^[296]

²³Benannt nach GRIEM, KOLB und SHEN bzw. VIDAL, COOPER und SMITH.^[294]

²⁴Benannt nach GIGOSOS und CARDEÑOSO.^[337,338]

5 Statistik, Quantifizierung und analytische Güteziffern

In diesem Kapitel wird die GAUSS-Verteilung beschrieben, welche u. a. die zufälligen Abweichungen von Messwerten untereinander beschreibt (5.1) und die Gestalt und Breite von Spektrallinien bestimmt (1.1). Daneben soll erläutert werden, wie in der analytischen Chemie quantifiziert wird und welche Kalibrierstrategien dem zugrunde liegen (5.2). Es können zudem, wie in 5.3 beschrieben, bestimmte sogenannte analytische Güteziffern definiert werden, welche den Vergleich verschiedener analytischer Verfahren, Methoden und Techniken untereinander erlauben. Detaillierte und übersichtliche Angaben zu diesen Themen sind in gebräuchlichen Lehrbüchern der analytischen Chemie^[1,2,4,340–342] und der Statistik^[343–345] zu finden. Diese liegen, soweit nicht anders ausgezeichnet, den folgenden Ausführungen zugrunde.

5.1 Gauß-Verteilung

Die in dieser Arbeit verwendeten Definitionen der wichtigsten analytischen Güteziffern (5.3) beruhen auf der Annahme, dass jedes ermittelte Signal zufälligen Abweichungen unterliege, die durch die GAUSS-Verteilung beschrieben werden. Das arithmetische Mittel (Gl. 5.1) der GAUSS-Verteilung, im Folgenden als Erwartungswert μ bezeichnet, entspricht dem Verteilungsmaximum, da es sich bei der GAUSS-Verteilung um eine symmetrische Verteilung handelt. Im Falle der wiederholten Durchführung von Messungen wird meistens angenommen, dass die Verteilung der Messergebnisse einer GAUSS-Verteilung gehorchen. Bei hypothetischer unendlichfacher Wiederholung des Experiments entspricht der Erwartungswert dann dem arithmetischen Mittel der Messergebnisse \bar{x} . Die Zahl der Wiederholungen ist in der Praxis jedoch auf einige (oft wenige, z. B. drei) Wiederholungen

beschränkt. Der Erwartungswert ist gegeben durch Gl. 5.1

$$\mu = \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \cdot \sum_{i=0}^N x_i, \quad (5.1)$$

das arithmetische Mittel der Messergebnisse bei begrenzter Zahl an Messdurchführungen entsprechend durch Gl. 5.2

$$\bar{x} = N^{-1} \cdot \sum_{i=0}^N x_i, \quad (5.2)$$

wobei x_i der Wert des i -ten Signals und N die Zahl der Wiederholungen sind. Es handelt sich also um die Summe aller Signale geteilt durch die Anzahl der Bestimmungen. Die Dichtefunktion der GAUSS-Verteilung ist gegeben durch

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (5.3)$$

Diese Funktion liefert Werte in „Glockenform“ symmetrisch um den Mittelwert und ist in Abb. 5.1 für die Standardnormalverteilung ($\mu = 0$, $\sigma = 1$) graphisch dargestellt. Die Standardabweichung σ ist ein Maß für die Form der GAUSS-Verteilung. Eine große Standardabweichung zeigt an, dass die ermittelten Signale wiederholter Bestimmungen stark voneinander abweichen (siehe 5.3.6). Auch ist sie ein Maß dafür, in welchem Abstand zum Mittelwert sich die meisten Signalwerte befinden. Im Bereich $\mu - \sigma < \mu < \mu + \sigma$ befinden sich ca. 68,3% aller Werte. In vielen Fällen gilt dies als nicht ausreichend, sodass Vielfache der Standardabweichung zur Berechnung weiterer Größen (siehe 5.3.1) herangezogen werden. Die Standardabweichung wird nach Gl. 5.4 definiert.

$$\sigma = \lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (x_i - \mu)^2}{N}}. \quad (5.4)$$

Es zeigt sich also, dass die Standardabweichung vom Mittelwert abhängig ist. Oft wird anstelle der Standardabweichung ihr Quadrat σ^2 verwendet. Diese Größe wird als Varianz der Verteilung bezeichnet.

Die bisher behandelten Größen der Varianz und Standardabweichung beziehen sich auf die Grundgesamtheit der Verteilung, die normalerweise nicht bekannt ist. Stattdessen liegt lediglich eine begrenzte Stichprobe

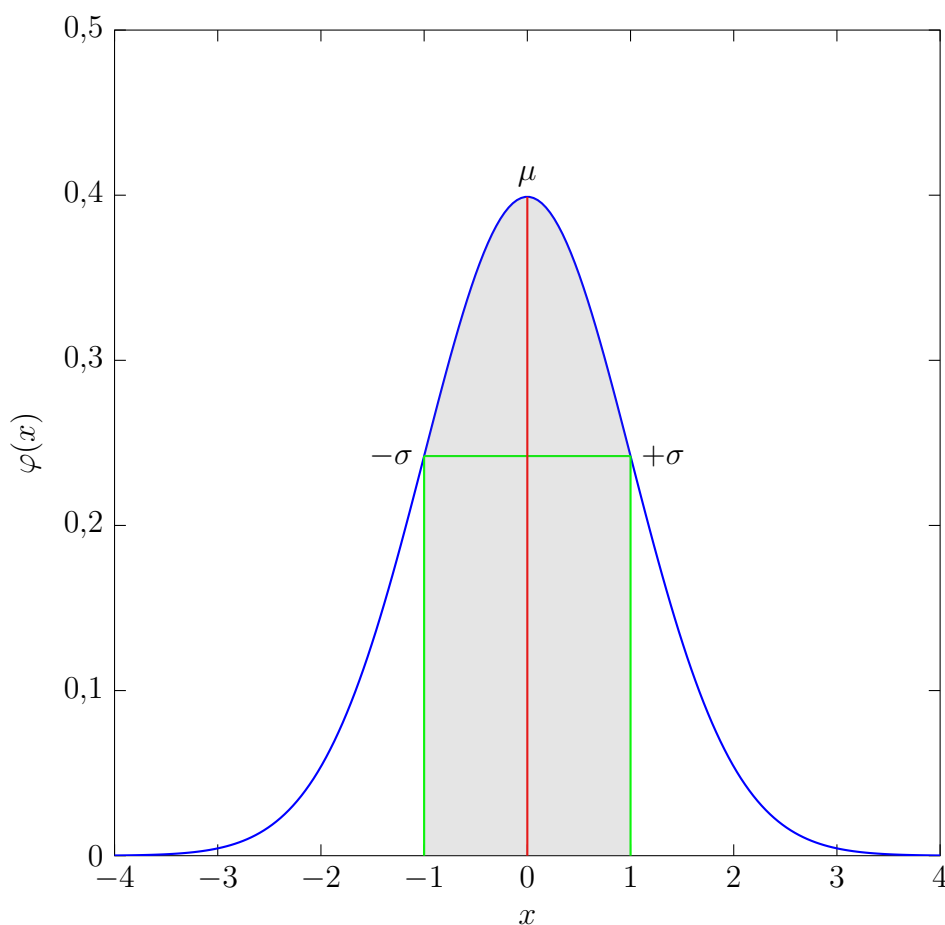


Abbildung 5.1: Dichtefunktion der GAUSS-Verteilung für $\mu = 0$ und $\sigma = 1$ (Standardnormalverteilung). Im grau gefärbten Intervall $\mu - \sigma < \mu < \mu + \sigma$ befinden sich ca. 68,3% aller Werte.

vor, deren Standardabweichung s mit der modifizierten Formel Gl. 5.5 berechnet wird.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}. \quad (5.5)$$

Da die Standardabweichung von zentraler Bedeutung ist, um die Datenqualität abzuschätzen, muss sie für jeden Datenpunkt mit den Standardabweichungen anderer Datenpunkte vergleichbar sein. Deshalb wird oft die

relative Standardabweichung²⁵ σ_{rel} bzw. s_{rel} angegeben, die sich aus dem Verhältnis von Standardabweichung und Mittelwert ergibt:

$$\sigma_{\text{rel}} = \frac{\sigma}{\mu} \quad \text{bzw.} \quad s_{\text{rel}} = \frac{s}{\bar{x}}. \quad (5.6)$$

5.2 Quantifizierung

Nur wenige moderne analytische Verfahren sind Absolutmethoden, bei denen das ermittelte Signal direkt der Analytmenge entspricht. Auch im Falle der Massenspektrometrie handelt es sich um Relativmethoden, bei denen zunächst ein abstraktes Signal ausgegeben wird. Mittels einer Kalibrierung kann diesem Signal eine Analytmenge, oft eine Konzentration, zugewiesen werden. Da sich Versuchsbedingungen zeitlich ändern können, muss die Kalibrierung regelmäßig wiederholt werden. Die Wiederholungsfrequenz ist der analytischen Fragestellung, den verwendeten Techniken und Methoden sowie weiteren Faktoren anzupassen; oft muss vor jeder Probensequenz oder vor gar jeder Probe kalibriert werden. Dabei existieren verschiedene Kalibrierstrategien. Einige wichtige Verfahren werden folgend vorgestellt. Unterschieden werden müssen die hier beschriebenen Kalibrierstrategien von der Massenkalisierung des Massenspektrometers, bei der bestimmten Betriebsparametern des Analysators bekannte m/z zugewiesen werden bzw. der Wellenlängenkalibrierung des optischen Spektrometers, bei dem Monochromatorparametern bekannte Wellenlängen zugewiesen werden.

5.2.1 Externe Kalibrierung

Weit verbreitet ist die externe Kalibrierung. Hier werden nacheinander ein Blindwert sowie die Signale von Standardlösungen, die den Analyten in bekannter und ansteigender Konzentration enthalten, bestimmt. Die ermittelten Signale werden gegen die Konzentration der verwendeten Standardlösungen aufgetragen, im Falle einer idealen Konzentration liegen alle Blindwert- und Standardsignale auf einer Geraden der Form

$$y = m x + b. \quad (5.7)$$

²⁵Oft auch als RSD gekennzeichnet, *relative standard deviation*.

Dabei ist m die Steigung und b der Ordinatenabschnitt der Geraden. Wird nun eine Probe, die den Analyten in unbekannter Konzentration enthält, bestimmt, kann das ausgegebene Signal y in Gl. 5.7 eingesetzt werden. Nach x aufgelöst kann dem Signal dann eine Analytkonzentration zugeordnet werden.^[346]

Dieser Grenzfall einer perfekten Geraden kann jedoch nicht erreicht werden, sodass eine Funktion gefunden werden muss, welche den linearen Zusammenhang der im Kalibrierverfahren ermittelten Datenpunkte möglichst gut beschreibt. Am häufigsten wird dafür die so genannte „Methode der kleinsten Quadrate“ verwendet. Dabei werden die Differenzen zwischen der Geraden und den y -Werten²⁶ der Datenpunkte minimiert. Um negative wie positive Abweichungen gleich zu gewichten, werden die Differenzen zuvor quadriert, was der Methode ihren Namen verleiht. Ihre weitere Herleitung soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein, nur die Formeln für Steigung m und Ordinatenabschnitt b werden in Gl. 5.8 und 5.9 angegeben.^[342] Inzwischen erfolgt die Berechnung in der Regel elektronisch. Es sind

$$m = \frac{N \sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (5.8)$$

und

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum(x_i y_i) \sum x_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (5.9)$$

mit den Koordinaten des Datenpunktes (x_i, y_i) und der Zahl der Datenpunkte N .

Abschließend soll erwähnt werden, dass das Instrumentsignal und die Analytmenge nicht unbedingt in linearem Zusammenhang stehen müssen, auch andere mathematische Funktionen (z. B. polynomiell, exponentiell, logarithmisch) sind möglich.^[349] Aufgrund der einfachen Datenauswertung sind lineare Zusammenhänge aber meist wünschenswert. Somit ist der Bereich derjenigen Analytmenge, in dem die Kalibrierfunktion linear verläuft, auch eine wichtige Kenngröße analytischer Techniken und Instrumente

²⁶Die Differenzen zwischen der Geraden und den x -Werten werden vernachlässigt, da sie in der Regel weit kleiner sind als die der y -Werte: Die Konzentrationen der Standardlösungen, die auf der Abszisse aufgetragen werden, unterliegen meistens geringeren Unsicherheiten bzw. Schwankungen als die auf der Ordinate aufgetragenen Instrumentensignale.^[347] Es existieren aber auch Methoden, die dies berücksichtigen.^[348]

und wird als „linearer dynamischer Bereich“ bezeichnet. Großer Vorteil der externen Kalibrierung ist die einfache Umsetzung und die Tatsache, dass sie auch für eine große Zahl von Proben nur einmal durchgeführt werden muss. Dadurch eignet sie sich besonders gut für standardisierte und automatisierte Analyseverfahren. In ihrem Nutzen beschränkt wird sie vor allem durch die fehlende Möglichkeit, Matrixeffekten entgegen zu wirken.^[350]

5.2.2 Matrixeffekte

Hat die Probenmatrix einen Einfluss auf das Analyseergebnis, so wird dies als Matrixeffekt bezeichnet. Für gewöhnlich wird das Analyt-Signal durch solche Effekte teilweise unterdrückt, sodass eine Minderbestimmung gegenüber dem tatsächlichen Analytgehalt erfolgt.^[351] Es sind aber auch Beispiele bekannt, wo das Gegenteil der Fall ist und die Matrix zu einer Mehrbestimmung des Analyten führt.^[352] Das Ausmaß der Matrixeffekte ist in der Regel sowohl von der Gesamtkonzentration der störenden Matrixkomponenten als auch von deren Verhältnis zum Analyten, besonders bei geringer Matrixkonzentration, abhängig.^[353]

Es existieren zahlreiche Möglichkeiten, wie sich Matrices auf die Analyse auswirken können. Um trotzdem sinnvolle Analysen durchführen zu können, gibt es verschiedene Strategien, mit Matrixeffekten umzugehen; die Methode der Wahl ist hier von der konkreten analytischen Fragestellung abhängig. Zu diesen Strategien gehören interne Standardisierung (5.2.3), die Verwendung von Referenzmaterialien und die Anpassung der Kalibrierstandards (siehe 5.2.4 und 5.2.3.1). Weiterhin kann manchmal die Matrix vor der Analyse abgetrennt werden, z. B. durch klassische nasschemische Techniken wie Fällung, Filtration, Aufschluss und Extraktion oder durch Trenntechniken wie Chromatographie oder Elektrophorese) oder es werden Techniken und Methoden verwendet, die selektiv in Bezug auf den Analyten sind.^[351] Für das induktiv gekoppelte Plasma existiert ein Verfahren nach MERMET, um das Ausmaß der Anfälligkeit des Plasmas gegenüber Matrixeffekten abzuschätzen, das auf den Intensitätsverhältnissen der Emission jeweils einer Atom- und Ionenlinie des Magnesiums basiert.²⁷ Demnach gilt das Plasma als robust, wenn das Verhältnis größer als 10 ist, und als

²⁷Mg (I) 285,213 nm und Mg (II) 280,270 nm

besonders anfällig für Matrixeffekte, wenn es kleiner als 4 ist.^[354,355]

Matrixeffekte sind stark von der Matrixkonzentration abhängig und ihnen können verschiedene Ursachen und Mechanismen unterliegen. In der Plasmaspektrometrie kann man grundsätzlich zwischen Matrixeffekten unterscheiden, welche die Probenzuführung (Aerosolgenerierung, -verarbeitung, -transport) als auch das Plasma selbst betreffen können.^[356] Ein häufiges Beispiel für einen Matrixeffekt in der Elementmassenspektrometrie ist die isobare Interferenz. Für diesen Fall können in der ICP-MS neben besonders hoch auflösenden Massenspektrometern Kollisions- und Reaktionszellen verwendet werden.^[357–359] Ein weiterer bedeutender Matrixeffekt, der den plasmabasierten Ionisationsquellen bei Umgebungsbedingungen gemein ist und damit auch die *halo*-FAPA betrifft, ist die so genannte kompetitive Ionisierung. Da der Ionisationsmechanismus vermutlich für organische Substanzen auf Protonenübertragungsreaktionen basiert, können Matrixbestandteile die Ionisierungseffizienz in Bezug auf den Analyten herabsenken, wenn sie über eine höhere Protonenaffinität als der Analyt verfügen. Protonierende Spezies wie Wassercluster können dann verbraucht werden, sodass sie nicht mehr zur Protonierung des Analyten zur Verfügung stehen.^[158,360]

5.2.3 Interne Standardisierung

Ein interner Standard wird der Probe in bekannter Konzentration zugesetzt und häufig in Verbindung mit einer externen Kalibrierung verwendet. Es können Mehr- oder Minderbestimmungen korrigiert werden, die auftreten, wenn bestimmte Analyseparameter nicht konstant bleiben, wie beispielsweise veränderliche Probenflussraten. Auch das Ausmaß möglicher Probenverluste während des Analyseprozesses kann abgeschätzt werden.^[350] Ein gut gewählter interner Standard kann auch Art und Ausmaß möglicher Matrixeffekte anzeigen, da er im Idealfall im gleichen Ausmaß von Matrixeffekten betroffen ist. Es ist daher entscheidend, dass der interne Standard dem Analyten in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften stark ähnelt.^[361] Unterscheidet sich die detektierte Konzentration des Standards von der zugesetzten Konzentration, weist dies auf einen der zuvor genannten Effekte hin. Unter der Prämisse, dass sich die beschriebenen Effekte auf Analyt und Standard gleichermaßen auswirken, kann dann die Wiederfindungsrate des internen Standards zur Korrektur der Analytbestimmung

herangezogen werden.^[362]

5.2.3.1 Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie

Die Isotopenverdünnung ist eine leistungsfähige Kalibrierstrategie, auch stark mit Matrixeffekten behaftete Proben massenspektrometrisch zu quantifizieren. Sie ist seit den 1950er-Jahren erfolgreich für die Elementmassenspektrometrie^[363,364] und seit den 1970er-Jahren für die organische MS^[365] eingesetzt worden.^[366] Die Isotopenverdünnung kann als Sonderfall der internen Standardisierung betrachtet werden, da hier der Analyt in isotoopenmarkierter Form zugesetzt wird. Da sowohl die Konzentration des zugesetzten Standards, dessen angereichertes Isotopenverhältnis sowie das natürliche Isotopenverhältnis des Analyten bekannt sind, kann die Konzentration aus dem Verhältnis der Signale des Analyten und des markierten Analyten berechnet werden. Nachteil dieser Methode ist, dass isotopisch angereicherte Standards benötigt werden. Diese sind oft vergleichsweise teuer oder gar nicht kommerziell erhältlich. Daher werden in der organischen Massenspektrometrie häufig ²H- und ¹³C-markierte Standards eingesetzt, die zumindest für einige Verbindungen kommerziell verfügbar sind.^[366]

5.2.4 Standardaddition

Bei der Standardaddition wird die Probe in mehreren Gefäßen vorgelegt und mit aufsteigenden Volumina einer Standardlösung versetzt. Bei diesem Standard muss es sich um die Analytspezies handeln. Alle Lösungen werden dann auf das gleiche Volumen aufgefüllt, wodurch sie die selbe Menge Analyt, jedoch unterschiedliche Konzentrationen des Standards enthalten. Die Probe ohne Standardzusatz sowie die mit Standardlösung versetzten Proben werden nacheinander dem Instrument zugeführt und für jede Lösung ein Signal bestimmt. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate (siehe 5.2.1) wird wiederum eine lineare Funktion errechnet, die Gl. 5.7 entspricht. Deren Abszissenabschnitt $x(y = 0)$ ist dann die ermittelte Analytkonzentration.^[367]

Besonders geeignet ist die Standardaddition, falls starke Matrixeffekte erwartet werden, da sich die Matrix auf den ursprünglich in der Probe vorhandenen Analyten sowie den zugesetzten Standard gleichermaßen auswirkt. Ein bedeutender Nachteil ist allerdings der stark erhöhte Arbeits-

aufwand gegenüber einer externen Kalibrierung, da eine Standardaddition für jede Probe und jeden Analyten wiederholt werden muss, während im Falle der externen Kalibrierung oft eine einzige Kalibrierung für eine Vielzahl von Proben genügt. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei starker Signalsuppression der lineare Verlauf des Signals im Konzentrationsbereich kleiner dem geringsten Standardzusatz nicht nachgewiesen werden kann, sondern angenommen werden muss. Außerdem sollten die Standardzusätze eine ähnliche Analytmenge wie die Probe selbst enthalten, sodass der Analytgehalt der Probe bereits vor der Analyse relativ gut geschätzt werden muss.^[346]

5.2.5 Dosierfrequenzbasierte Kalibrierung

Geschieht die Probenzuführung durch die Erzeugung individueller Tropfen, wie bspw. mittels des in 1.2.1.1 vorgestellten *drop-on-demand*-Aerosolgenerators, so erlaubt dies eine besondere Kalibrierstrategie: Die dosierfrequenzbasierte Kalibrierung (DFC, *dosing frequency-based calibration*), die 2012 von ORLANDINI VON NIESEN *et al.* vorgestellt wurde.^[45] Sie basiert auf der sogenannten Nullpunkt-Technik, bei der die Probe mit einer festen, bekannten Dosierfrequenz eingebracht wird. Die Dosierfrequenz einer Standardlösung wird dann angepasst, bis die Signale von Probe und Standard übereinstimmen, sodass die Konzentration des Analyten in der Probe aus dem Verhältnis der Dosierfrequenzen von Probe und Standard berechnet werden kann.^[368] Der DOD erlaubt es, die Frequenz, mit der individuelle Tropfen erzeugt werden, über einen weiten Bereich fein einzustellen.^[42] Während bei der bereits beschriebenen konventionellen externen Kalibrierung eine Blindlösung und mehrere Standardlösungen benötigt werden, genügt bei der DFC neben der Blindlösung eine einzige Standardlösung. Die ansteigende Zuführung der Probenmenge in das Detektionssystem ergibt sich dann nicht aus der Erhöhung der Analytkonzentration, sondern aus der Erhöhung der Zahl der Tropfen, die eingetragen werden. Vorteile der DFC gegenüber konventionellen Kalibrierstrategien sind der geringere Aufwand bei der Herstellung der Standardlösungen sowie geringere Fehler bei der Anfertigung dieser, z. B. durch Verdünnung; nachteilig ist hingegen der geringe lineare Bereich aufgrund der Änderung der Probenflussrate bei steigender Dosierfrequenz und damit veränderlicher Plasmabedingungen.

Dies kann durch die Verwendung eines sogenannten *dual-DOD*²⁸ auf ein mit der konventionellen Kalibrierung vergleichbares Maß verbessert werden. Es konnte auch belegt werden, dass gegenüber einer konventionellen externen Kalibrierung mit einem pneumatischen Niedrigflusszerstäuber die DFC mittels *dual-DOD* vergleichbare oder sogar bessere analytische Güteziffern liefert; insbesondere wurde eine größere Matrixunabhängigkeit gezeigt.^[42,45]

5.2.6 Messunsicherheit

Die Messunsicherheit wird oft auch als Fehler bezeichnet und ist ein Maß für die Qualität einer Bestimmung. Der Einfluss auf die Gesamtunsicherheit einer Rechnung kann unter anderen mittels der partiellen Ableitungen der Modellfunktion $f(x_1, \dots, x_N)$ nach ihren Variablen ermittelt werden (Gl. 5.10), wenn die Unsicherheiten der Variablen Δx_i untereinander unkorreliert sind.^[369,370]

$$\Delta f(x_1, \dots, x_N) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (5.10)$$

Dieses Verfahren ist auch als GAUSSsche Fehlerfortpflanzung bekannt und wird im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Gesamtunsicherheit für jene Berechnungen verwendet, deren Unsicherheit sich nicht unmittelbar aus der Standardabweichung der Messergebnisse ergibt, weil mehrere Größen nicht vernachlässigbare²⁹ Unsicherheiten aufweisen. Darüber hinaus wird noch der Faktor $k = 2$ (erweiterte Unsicherheit) verwendet; der Unsicherheit wird dann die Angabe ($U; k = 2$) hinzugefügt (insb. bei Konzentrationsangaben). Fehlt diese, ist unter jeder Unsicherheitsangabe in dieser Arbeit die einfache Standardabweichung (5.1) zu verstehen (v. a. in Bezug auf „Fehlerbalken“ in Graphen).

²⁸Dabei handelt es sich um einen DOD, bei dem zwei Düsen angesteuert werden können.^[45]

²⁹Die Unsicherheiten grundlegender Naturkonstanten sind oft um viele Größenordnungen geringer als statistische Abweichungen mehrerer Einzelmessungen, Wäge- oder Volumenmessfehlern.

5.3 Analytische Güteziffern

Wie bereits erwähnt, ist es nötig, so genannte Güteziffern zu definieren, um analytische Verfahren, Techniken und Methoden bewerten und miteinander vergleichen zu können. Sie geben Auskunft über die Qualität eines Nachweises oder einer Bestimmung; es gibt jedoch unterschiedliche Definitionen mancher Güteziffern, sodass zusätzlich zu ihren konkreten Werten auch ihre Berechnungsmethoden immer dargestellt werden müssen. Folgend sollen in 5.3.1 die wichtigsten analytischen Güteziffern und ihre in der vorliegenden Arbeit verwendeten Definitionen vorgestellt werden.

5.3.1 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

Bevor das Signal, welches von einem analytischen Instrument ausgegeben wird, der Konzentration eines Analyten zugewiesen werden kann, muss festgestellt werden, ob sich das Signal signifikant von zufälligen Schwankungen, dem Rauschen, sowie nicht vom Analyten verursachten Signalen, dem Untergrund, unterscheidet. Zu diesem Zweck existieren verschiedene Definitionen und Normen,^[346,371–375] deren Unterschiede unter anderem in der statistischen Sicherheit sowie den zugrunde liegenden statistischen Modellen liegen. Diese Unterschiede sind in Teilen historisch bedingt, da verschiedenartige Analyseverfahren (insbesondere das Aufkommen der Spektroskopie im Gegensatz zur klassischen nasschemischen Analyse) sowie die Arbeit in unterschiedlichen Sprachräumen unterschiedliche Definitionen und Kriterien hervorgebracht haben.^[341,376] Ob ein Signal nahe an einem bestimmten Wert liegt, kann durch die Standardabweichung σ bzw. s ausgedrückt werden (siehe 5.1). Die Standardabweichung gibt vom Erwartungswert μ bzw. dem arithmetischen Mittel \bar{x} ausgehend an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Wert in einem bestimmten Intervall über oder unter dem Mittelwert liegt.³⁰ So zeigt die einfache Standardabweichung an, dass ein Messergebnis mit einer Wahrscheinlichkeit von 68,3% zwischen $\bar{x} - s$ und $\bar{x} + s$ liegt. Für die Definition der Nachweisgrenze (LOD, *limit of*

³⁰Das arithmetische Mittel \bar{x} und die modifizierte Standardabweichung s der Stichprobe werden im Folgenden den analogen Größen der Grundgesamtheit μ bzw. σ vorgezogen.

detection) wird häufig, so auch in der vorliegenden Arbeit, $3s$ verwendet.³¹ Dies entspricht einer statistischen Sicherheit von 99,7%. Die Nachweisgrenze nach KAISER ist die unterste Analytkonzentration, die noch qualitativ nachgewiesen werden kann; bis zu diesem ist also die binäre Entscheidung möglich, ob der Analyt in der Probe in einer Menge größer der Nachweisgrenze vorhanden ist oder nicht.^[377,380] Spätere Arbeiten legen jedoch nahe, dass diese Definition den Fehler zweiter Art³² vernachlässigt,^[381] höchstens bei der Analyse homogener Proben angewendet werden kann^[379] und eben nicht als Maximalkonzentration des Analyten in einer Probe interpretiert werden darf. Es muss also deutlich zwischen der zulässigen Verwendung der Nachweisgrenze *a priori* zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens und der nur eingeschränkt zulässigen Verwendung *a posteriori* zur Entscheidung, ob der Analyt als nachgewiesen gelte, unterschieden werden.^[341] Anstelle von der Nachweisgrenze kann zum Vergleich auch der Begriff der Nachweisstärke oder des Nachweisvermögens verwendet werden, wobei diesen Begriffen kein Wert, sondern allenfalls eine Größenordnung zugewiesen wird.^[382]

An der Nachweisgrenze oder knapp oberhalb von ihr ist jedoch noch keine Quantifizierung mit hinreichender statistischer Sicherheit möglich.^[383] Die Grenze, ab der eine Quantifizierung des Analyten in einer Probe möglich ist, wird häufig zu $10s$ festgelegt^[384,385] und wird als Bestimmungsgrenze (LOQ, *limit of quantification*) bezeichnet. Zur praktischen Berechnung^[377-379,384] von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wird mehrmals ein Blindwert (*blank*) ermittelt, welcher dem Signal entspricht, welches vom Instrument ohne jede Zuführung von Analyt ausgegeben wird. Nach genügender Zahl von Wiederholungen können der Mittelwert des Bruttosignals \bar{x}_S nach Gl. 5.2 und die Standardabweichung des Bruttosignals x_S nach Gl. 5.5 errechnet werden. Für die weiteren Schritte muss beachtet werden, dass sich ein beobachtetes Bruttosignal der i -ten Messung $x_{S,i}$ aus dem Untergrundsignal $x_{B,i}$ und dem durch den Analyten verursachten Nettosignal

³¹Eigentlich müsste der entsprechende t -Faktor nach der Student t -Verteilung verwendet werden, dies vereinfachte KAISER jedoch zu $k = 3$ für hinreichend häufige Ermittlung des Blindwertes ($N \geq 10$).^[377-379]

³²Der Fehler erster Art bezeichnet die fälschliche Annahme einer Hypothese gegenüber der Nullhypothese („falsch positiv“), der Fehler zweiter Art das Gegenteil („falsch negativ“).^[343]

$x_{A,i}$ zusammensetzt.³³

$$x_{S,i} = x_{B,i} + x_{A,i} \quad \Leftrightarrow \quad x_{A,i} = x_{S,i} - x_{B,i}. \quad (5.11)$$

Die Standardabweichung des Nettosignals s_A ergibt sich nach dem GAUSS-Fehlerfortpflanzungsgesetz (Gl. 5.10)

$$s_A = \sqrt{\frac{\partial x_{A,i}}{\partial x_{S,i}} s_S^2 + \frac{\partial x_{A,i}}{\partial x_{B,i}} s_B^2} = \sqrt{s_B^2 + s_S^2}. \quad (5.12)$$

Dabei ist die Standardabweichung des Untergrundsignals s_B nicht zugänglich, darf aber an der Nachweisgrenze der Standardabweichung des Bruttosignals gleichgesetzt werden:

$$s_S = s_B. \quad (5.13)$$

Daraus ergibt sich für die Standardabweichung des Nettosignals

$$s_A = \sqrt{2 s_S^2} = \sqrt{2} s_S. \quad (5.14)$$

Das Instrumentensignal an der Nachweis-/Bestimmungsgrenze y setzt sich dann additiv aus dem Mittelwert des Blindwerts sowie dessen Standardabweichung zusammen

$$y = \bar{x}_S + k \sqrt{2} s_S, \quad (5.15)$$

wobei der Faktor k das Ausmaß der statistischen Sicherheit angibt. In dieser Arbeit soll für die Nachweisgrenze $k = 3$ und die Bestimmungsgrenze $k = 10$ gelten. Die Nachweis- oder Bestimmungsgrenze kann aus dem nach Gl. 5.15 ermittelten Wert ermittelt werden. Er muss dafür in die Kalibrierfunktion (Gl. 5.7, siehe 5.2.1) eingesetzt werden und es ergibt sich für Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

$$x = \frac{y - b}{m} = \frac{\bar{x}_S + k \sqrt{2} s_S - b}{m} \quad (5.16)$$

³³Es existieren weitere, mitunter besser ausgearbeitete Möglichkeiten, den Schwankungen von Blindwert und Messwert an der Nachweisgrenze Rechnung zu tragen, die dann auch zu anderen Faktoren als $\sqrt{2}$ führen. Beispielsweise leiten EHRlich und DANZER mit Bezug auf u. a. SACHS den Faktor 2 her.^[341,386] Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten^[15,43,272-274,387] aus dem Arbeitskreis BINGS zum Thema der FAPA bzw. der *halo*-FAPA wird aber die hier ausgeführte Berechnung nach KAISER verwendet.^[377-379]

mit

$$k = \begin{cases} 3, & x = \text{LOD} \\ 10, & x = \text{LOQ} \end{cases}. \quad (5.17)$$

Gl. 5.16 kann weiter zu Gl. 5.18 vereinfacht werden, wenn der Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion b und der Blindwert \bar{x}_S näherungsweise gleich sind.

$$b \approx \bar{x}_S \rightarrow \frac{k \sqrt{2} s_S}{m} \quad (5.18)$$

Soweit nicht anders ausgeführt, werden in dieser Arbeit allerdings Nachweisgrenzen gemäß Gl. 5.16 berechnet.

5.3.2 Untergrund und Rauschen

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis S/R ist ein Maß für die Qualität eines Signals bezüglich seiner Unterscheidung vom Rauschen.^[378] Diese Unterscheidung ist wichtig, da, wie bereits in 5.3.1 ausgeführt, sichergestellt werden muss, dass ein Signal mit hinreichender Wahrscheinlichkeit auf den Analyten zurückzuführen ist und keinen zufälligen Schwankungen geschuldet ist. Da Rauschen die Standardabweichung des Blindwerts maßgeblich verursacht, ist eine Reduktion des Rauschens wünschenswert, um das Nachweisvermögen zu verbessern. Dies ist beispielsweise durch die Erhöhung der Integrationszeit bei Aufnahme eines Massenspektrums möglich, der Zusammenhang gehorcht einem Quadratwurzelgesetz.^[388] Begrifflich muss das Signal-zu-Rausch-Verhältnis S/N *signal-to-noise ratio* vom Signal-zu-Untergrund-Verhältnis S/B (*signal-to-background ratio*) unterschieden werden. Zweiteres wird nämlich nicht durch zufällige Schwankungen wie z. B. der elektronischen Bauteile, Plasmafluktuationen oder unterschiedlichen Trajektorien von Probenpartikeln beeinflusst, sondern durch Signale, welche anderen Quellen als der Probe entstammen. Während das Rauschen in der Massenspektrometrie häufig über den gesamten m/z -Bereich konstant ist, ist der Untergrund manchmal stark strukturiert. Dies ist insbesondere für bei Umgebungsbedingungen arbeitenden Ionisationsquellen wie der *halo*-FAPA der Fall. Hier steht die Ionisationsquelle in ständigem Kontakt mit der Umgebungsluft, weshalb auch deren Bestandteile ionisiert und dem Massenspektrometer zugeführt werden können. Es können aber auch Probenmatrix und Verunreinigungen zu einem erhöhten Untergrund füh-

ren; ist das m/z -Verhältnis des Analyten betroffen, führt dies zu erhöhten Blindwerten und in der Folge zu einem schlechteren Nachweisvermögen. Dies geht auch direkt aus Gl. 5.16 in 5.3.1 hervor: Das Rauschen wird durch die Standardabweichung der Blindwertmessung s_S , der Untergrund durch den Blindwert \bar{x}_S selbst repräsentiert.

5.3.3 Memory-Effekt

Bei Memory-Effekten handelt es sich um Instrumentensignale, die nicht dem Analytvorkommen der aktuellen Probe, sondern vorherigen Proben zuzuordnen sind. Meist handelt es sich um Kontaminationen im Probenzuführungssystem oder in der Ionisationsquelle, aber auch während der Probenvorbereitung oder in vorgeschalteten Trenntechniken wie Chromatographie oder Elektrophorese können Proben Rückstände hinterlassen. Memory-Effekte führen zu einer Überbestimmung des Analyten und sind daher möglichst zu vermeiden. Optionen dafür sind die Benutzung von Einweggefäßen bei der Probenvorbereitung, das Ausheizen hitzeresistenter Instrumententeile wie beheizbarer Ionisationsquellen und insbesondere die sorgfältige Reinigung aller Oberflächen, mit denen die Probe in Kontakt kommen kann.^[193,342]

5.3.4 Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit ist die Änderung des Instrumentensignals bei Änderung der Analytmenge in der Probe. Eine gute Empfindlichkeit bedeutet, dass auch kleine Änderungen der Analytmenge in der Probe signifikante Änderungen des Signals bewirken, sodass auch kleine Konzentrationsunterschiede quantifiziert werden können.^[378] Die Empfindlichkeit entspricht der Steigung der Kalibrierfunktion m (siehe 5.8) und beeinflusst als solche auch das Nachweisvermögen (Gl. 5.16 in 5.3.1). In der älteren Literatur wird die Empfindlichkeit gelegentlich synonym zur Nachweisgrenze verwendet;^[380] dies gilt heute als veraltet oder falsch.

5.3.5 Richtigkeit

Die Richtigkeit einer Analyse entspricht der Nähe des Analysenergebnisses zum normalerweise nicht zugänglichen „wahren Wert“. Stattdessen wird

ein anerkannter Bezugswert verwendet. Dabei können idealerweise zertifizierte Referenzmaterialien verwendet werden.^[389] Dabei handelt es sich um Proben, deren Analytkonzentration durch vielfache Bestimmung mittels bewährter, oft komplementärer Verfahren bekannt ist; für bedeutende Analyten sind zahlreiche verschiedene Matrizes verfügbar. Diese Referenzproben werden von Behörden zertifiziert und sind kommerziell erhältlich. Wichtige Zertifizierungsstellen sind die amerikanische NIST (*National Institute of Standards and Technology*) und die europäische IRMM (*Institute for Reference Materials and Measurements*), deren zertifizierte Referenzmaterialien als CRM (*certified reference material*) oder SRM (*standard reference material*) bezeichnet werden. Ist ein solches Referenzmaterial nicht verfügbar, kann man entweder auf Referenzmaterialien mit möglichst ähnlichem Analyten oder Matrix zurückgreifen oder der Probenmatrix eine bekannte Analytmenge zugeben.^[385,390]

5.3.6 Präzision

Statistische Fehler, denen zufällige Schwankungen zugrunde liegen, können nicht korrigiert werden. Deren Ausmaß kann durch die Präzision ausgedrückt werden; schwanken die erhaltenen Werte der Einzelbestimmungen stark um ihren Mittelwert, ist die Präzision schlecht. Ein Maß für die Präzision ist die Standardabweichung (5.1). Es wird unterschieden zwischen der Wiederholbarkeit respektive der Wiederholpräzision einer Messung und der Reproduzierbarkeit respektive der Vergleichspräzision. Ersteres bezeichnet dabei die Präzision bei der wiederholten Durchführung eines Experimentes unter möglichst identischen Bedingungen, d. h. die wiederholte Durchführung desselben Verfahrens durch denselben Experimentator an identischen Untersuchungsobjekten unter Verwendung derselben Instrumentation in möglichst kurzen Zeitabständen. Zweiteres hingegen bezeichnet die Präzision bei der wiederholten Durchführung desselben Verfahrens, wobei Labor, Experimentator oder Instrumentation gleich oder vergleichbar, jedoch nicht identisch sind oder längere Zeiträume zwischen den Wiederholungsexperimenten liegen.^[389]

5.3.7 Robustheit

Die Robustheit eines analytischen Verfahrens entspricht der Resistenz gegenüber Veränderungen der äußeren Bedingungen. Darunter fallen die Methodenrobustheit (bei Veränderung von Parametern wie z. B. Temperatur, Druck, pH), die Verfahrensstabilität (über die Dauer des Experiments) und die Übertragbarkeit (bei Änderung des Labors, Experimentators oder der Instrumentation).^[391]

5.3.8 Auflösung

In der Massenspektrometrie beschreibt die Auflösung R , wie gut benachbarte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/z unterschieden werden können. Die Auflösung ist von m/z abhängig und nicht zwangsläufig über den gesamten für den verwendeten Massenanalysator zugänglichen m/z -Bereich konstant. Sie ist definiert durch das Verhältnis aus der betrachteten Bezugsmasse m und Differenz Δm zum nächstgelegenen aufgelösten Signal; analog lässt sich R über m/z definieren:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m/z}{\Delta(m/z)}. \quad (5.19)$$

Ein benachbartes Signalpaar gilt dabei als aufgelöst, wenn sich die Signale bspw. auf 10 % ihrer Signalintensität nicht überschneiden. Alternativ kann Δm in Gl. 5.19 durch die Signalbreite ausgedrückt werden. Da sich die Signalbreite mit der Signalintensität ändert, muss angegeben werden, bei welcher relativen Signalintensität die Breite des Signals ermittelt wurde, wenn sie zur Berechnung der Auflösung herangezogen wurde. Neben der Halbwertsbreite FWHM bei 50 % der maximalen Signalintensität wird auch die Breite bei 5 % der Signalintensität oft verwendet. Diese Definition ist der zuvor beschriebenen Definition von Δm als Abstand zweier sich auf 10 % ihrer Signalintensität nicht überschneidender Signale äquivalent.^[392]

Die massenspektrometrische Auflösung darf nicht mit anderen Größen verwechselt werden, die in der analytischen Chemie als Auflösung bezeichnet werden; oft wird auch das Symbol R für diese Größen verwendet. Sie beziehen sich jedoch auf andere analytische Techniken, ein Beispiel dafür ist die chromatographische Auflösung. Für die optische Spektrometrie kann eine spektrale Auflösung R analog der massenspektrometrischen Auflösung

definiert werden

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (5.20)$$

mit der Wellenlänge λ und dem Abstand zweier spektraler Linien $\Delta\lambda$.^[393]

Teil II

Experimenteller Aufbau

6 Aufbau der *halo*-FAPA

Die ringförmige Entladungsgeometrie wurde in zwei verschiedenen Varianten umgesetzt. Die ursprüngliche Umsetzung ist in 6.1 beschrieben. Diese verfügt über einige allgemeine Probleme sowie über solche, die spezifisch für die Verwendung in der Element-MS und -OES sind. Beides wird in 6.2 beschrieben. Durch eine neugestaltete Umsetzung (6.3) der *halo*-Geometrie konnten einige dieser Probleme gelöst werden. Verbleibende und neu auftretende Probleme und Grenzen der überarbeiteten Umsetzung sind in 6.4 beschrieben.

6.1 Umsetzung der *halo*-Geometrie

Im ersten in dieser Arbeit verwendeten Aufbau der *halo*-FAPA wird die in 2.5 beschriebene Geometrie wie in Abb. 6.1 dargestellt realisiert. Als Halterung dient ein in der feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz gefertigter PTFE-Zylinder (Länge 5 cm, Durchmesser 2 cm). Die Kopplung mit dem Probenzuführungssystem erfolgt über einen Kugelschliff (KF 15, Länge 2 cm), die Gesamtlänge des Körpers inklusive Schliffkugel ist daher 7 cm. Durch den gesamten Körper ist ein Kanal gebohrt, der über 5 cm Länge einen Durchmesser von 1,0 mm und über die verbleibenden 2 cm Länge einen Durchmesser von 1,6 mm hat. Hier wird die innere Kapillare (Länge 5 cm) hineingesteckt. Diese hat einen Außendurchmesser (a. D.) von 1,6 mm und einen Innendurchmesser (i. D.) von 1,0 mm, sodass durch Anschluss an die Bohrung ein durchgehender Probenkanal von 1,0 mm Durchmesser besteht. Am Ende des PTFE-Körpers ist eine runde Vertiefung eingefräst, in die die sechseckige Überwurfmutter einer Klemmringverschraubung (für Rohre eines Außendurchmessers von 4 mm) hineingedrückt wird. Dies ist aufgrund der Materialeigenschaften von PTFE mit mäßigem Kraftaufwand möglich. In diese Überwurfmutter wird das T-Stück einer Klemmringverschraubung,

dessen gerader Kanal auf einen Durchmesser von 4 mm aufgebohrt ist, geschraubt. Auf die beiden offenen Außengewinde des T-Stücks werden ebenfalls Überwurfmutter von Klemmringverschraubungen geschraubt, wobei eine zur Zufuhr des Arbeitsgases mittels eines Schlauchs dient, während die andere die äußere Kapillare (Länge 3 cm, a. D. 3,2 cm, i. D. 2,4 cm) mittels eines eingepassten O-Rings hält. Die innere Kapillare wird mittels ca. 2 mm starren PTFE-Schlauchs von der versenkten Überwurfmutter und ca. 3 cm Schrumpfschlauch sowie ca. 0,5 cm Glaskeramikröhrchen vom T-Stück und dem hinteren Teil der äußeren Kapillare elektrisch isoliert. Über eine Bohrung in den PTFE-Zylinder orthogonal zum Probenkanal erfolgt die elektrische Kontaktierung der inneren Kapillare mittels eines Edelstahlstifts von 1,6 mm Durchmesser, während die äußere Kapillare mit einer Krokodilklemme elektrisch kontaktiert wird.

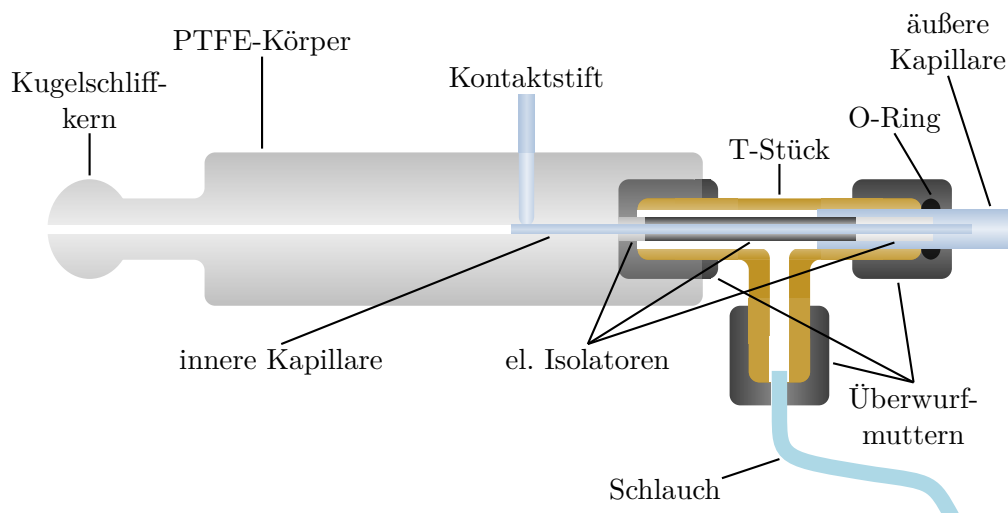


Abbildung 6.1: Alter Aufbau der *halo*-FAPA.

6.2 Probleme und Grenzen der ursprünglichen Umsetzung

Der in 6.1 beschriebene Aufbau bedarf einer Verbesserung in mehreren Aspekten. Diese können in zwei Gruppen eingeteilt werden, nämlich gene-

relle Probleme einerseits und für die Verwendung der *halo*-FAPA in der Element-MS spezifische Probleme andererseits.

Zur ersten Gruppe zählt die Verwendung von Glaskeramik-Isolatoren. Die verwendete Glaskeramik, *Macor* des Herstellers *Corning Inc.*, ist zwar im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen gut bearbeitbar, dies gilt jedoch nicht für den Vergleich mit anderen Werkstoffen wie den meisten Kunststoffen. Weiterhin ist das Material teuer und spröde. Diese Brüchigkeit nimmt mit zunehmender Verwendungsdauer und thermischer Belastung noch zu.

Die Kapillaren sind nicht nur schwierig konzentrisch auszurichten, diese Ausrichtung ist auch nur schlecht reproduzierbar, da mit vertretbarem Aufwand lediglich Augenmaß und Erfahrung des Anwenders als Hilfsmittel zur Verfügung stehen.

Der Probenkanal ist außerdem vergleichsweise lang. Weil er horizontal gelagert ist, können Proben als Aerosole bevorzugt durch Sedimentation abgelagert werden, bevor sie die eigentliche Ionisationsquelle erreichen. Verwandt mit diesem Problem ist die orthogonale Zuführung des Plasmagases in die Entladungszone. Im Falle der Element-MS und -OES dient das Plasmagas gleichzeitig dem Probentransport in den äußeren Kanal der *halo*-FAPA, der somit zwar vergleichsweise kurz ist, allerdings das Aerosol auf stark gekrümmte Trajektorien zwingt, was die Impaktion größerer Partikel befördert.

Weiterhin werden viele metallene Komponenten verwendet, die in der Element-MS und -OES potentielle Kontaminationsquellen darstellen und weitere Maßnahmen zu elektrischer Isolation erforderlich machen.

Für die Element-MS und -OES ist es außerdem interessant, die räumliche Ausdehnung des Plasmas zu kontrollieren, um bei gleicher Plasmaleistung die Energiedichte zu beeinflussen. Dies ist durch eine Änderung der Länge der inneren Kapillare möglich, beim zuvor beschriebenen Aufbau der *halo*-FAPA zieht dies jedoch die genannten Probleme bei der elektrischen Isolierung sowie bei den Materialeigenschaften der verwendeten Isolatoren nach sich.

6.3 Überarbeitete Umsetzung der *halo*-Geometrie

Einige der in 6.2 beschriebenen Probleme konnten mittels eines neuen Aufbaus der *halo*-FAPA behoben oder gemindert werden. Dieser ist in Abb. 6.2 dargestellt. Der Körper besteht hierbei nicht aus PTFE, sondern aus VESPEL, einem Polyimid. Dieses ist wesentlich härter und temperaturbeständiger. VESPEL schmilzt nicht, sondern kann bei Langzeitbelastung über 400 °C verkohlen, ist jedoch über vergleichsweise kurze Zeiträume bis 650 °C beständig,^[394] PTFE schmilzt hingegen bei 327 °C und erweicht schon bei weit niedrigeren Temperaturen.^[395]

Der VESPEL-Körper hat einen Durchmesser von 20 mm und ist 50 mm lang, wobei die Gesamtlänge aufgrund des Kugelschliffkerns 70,45 mm beträgt. Ziel der Entwicklung war es, möglichst viele der im ursprünglichen Aufbau verwendeten Komponenten durch Bohrungen direkt im Körper zu ersetzen. Der Probenkanal besteht aus drei konzentrischen Bohrungen: 8 mm Länge bei einem Durchmesser von 3,20 mm, weitere 24 mm Länge bei einem Durchmesser von 1,60 mm sowie eine Bohrung von 1,0 mm Durchmesser über die verbleibende Länge des VESPEL-Körpers. Dadurch ergibt sich ein durchgehender Probenkanal und die innere und die äußere Kapillare können einfach in den Körper gesteckt werden, weitere Halterungen sind nicht notwendig. Ebenso wenig müssen Isolatoren verwendet werden, aufgrund der Verwendung weniger und nichtleitender Bauteile wird die Ausdehnung des Plasmas nur durch die Überlappung der Kapillaren begrenzt. Sie kann beeinflusst werden, indem die Länge der inneren Kapillare variiert wird.

In einem Winkel von 45° erlaubt eine Bohrung mit einem Durchmesser von 4 mm den Probeneintrag mit einem Glasrohr von 4 mm Außendurchmesser, welches ebenfalls in den Körper gesteckt wird. Über eine Bohrung in den VESPEL-Zylinder orthogonal zum Probenkanal erfolgt die elektrische Kontaktierung der inneren Kapillare mittels eines Edelstahlstifts von 1,6 mm Durchmesser, während die äußere Kapillare weiterhin mit einer Krokodilklemme elektrisch kontaktiert wird.

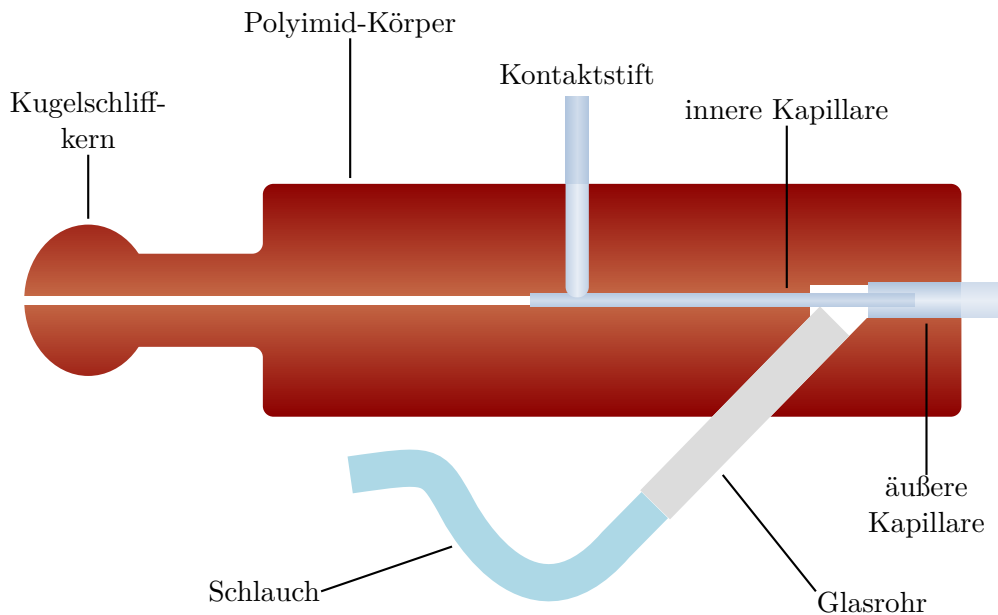


Abbildung 6.2: Überarbeitete Umsetzung der *halo*-Geometrie.

6.4 Probleme und Grenzen der neugestalteten Umsetzung

Der überarbeitete Aufbau der *halo*-FAPA löst einige der in 6.2 angeführten Probleme und verbessert die Eignung der *halo*-FAPA für die Element-MS und -OES. Dazu zählen die verbesserte Zuführung der Probe in die Entladungszone, der verkürzte Probenkanal und die Verwendung weniger und temperaturbeständiger Komponenten. Auf isolierende Elemente zwischen den Kapillaren wird vollständig verzichtet, insbesondere müssen keine teuren und aufwändig herzustellenden Glaskeramik-Isolatoren mehr verwendet werden. Die Kapillaren benötigen keine Halterungen, sondern werden einfach gesteckt und über ihre Länge können die räumlichen Dimensionen des Plasmas leicht kontrolliert werden.

Dennoch bestehen weiterhin einige Probleme. Für beide Umsetzungen der *halo*-Geometrie gilt, dass eine konzentrische Probenzuführung in beide Kanäle nicht möglich ist, sodass die Probenzuführung in die Entladungszone

immer unter einem Winkel größer als 0° zu den Kapillaren erfolgen muss.

Spezifisch für den überarbeiteten Aufbau der *halo*-FAPA ist, dass VESPEL ein sehr teurer Werkstoff ist, sodass für den Körper ein anderer, günstigerer Werkstoff gefunden werden sollte, welcher temperaturbeständig, elektrisch nichtleitend und leicht mit Bohrungen zu versehen ist. Außerdem ist die thermische Belastbarkeit von VESPEL zwar sehr groß, beim Betrieb über viele Monate hinweg kommt es jedoch trotzdem zur Zersetzung, sodass der VESPEL-Körper regelmäßig ersetzt werden muss.

7 Aufbau der verwendeten optischen Emissionsspektrometer

Zur Beobachtung der emittierten Strahlung der *halo*-FAPA wurden zwei optische Spektrometer eingesetzt. Dabei handelt es sich einerseits um das Miniaturspektrometer USB 2000+ des Herstellers Ocean Optics, Inc.³⁴ und andererseits um das ICP-OES Activa-M des Herstellers Horiba Jobin Yvon.

Das Ocean Optics USB 2000+ war in verschiedenen Konfigurationen erhältlich. Im vorliegenden Spektrometer dient ein holographisches Gitter (1200 Furchen je Millimeter) als dispergierendes Element und ein linearer CCD-Array-Detektor mit 2048 Pixeln als Empfänger. Mit einem Eintrittsspalt von 25 μm ergibt sich ein zugänglicher Wellenlängenbereich von 200 nm bis 523 nm bei einer nominellen spektralen Auflösung von ca. 1 nm (Halbwertsbreite). Letztere wurde in der Praxis allerdings deutlich nicht erreicht. Mit diesem Spektrometer wurden nur Messungen durchgeführt, für die die Auflösung nicht von Bedeutung war, zumal für solche Messungen ohnehin eine weit bessere Auflösung nötig war.

Das Activa-M hat einen zugänglichen Wellenlängenbereich von 120 nm bis 800 nm, wobei unterhalb von etwa 180 nm eine Spülung des Spektrometers mit z. B. Argon notwendig wäre. Das Spektrometer hat einen CZERNY-TURNER-Aufbau mit einer Brennweite von 0,64 m. Es stehen zwei Gitter (4343 bzw. 2400 Furchen je Millimeter) zur Verfügung, was in einer nominellen Auflösung von 10 pm bzw. 18 pm resultiert. Der CCD-Array-Detektor hat 2048 horizontale Pixel, welche einen Bereich von einigen wenigen Nanometern simultan abbilden. Die 512 vertikalen Pixel können flexibel verwendet werden, z. B. durch vertikale Integration zur Verbesserung des

³⁴Nach Umfirmierung inzwischen Ocean Insight.

Signal-zu-Rausch-Verhältnisses oder zur zweidimensionalen Abbildung des beobachteten Objekts.

Die Beobachtung der *halo*-FAPA erfolgte über einen Lichtleiter, welcher in einen dreiachsigen Positioniertisch eingeschraubt wurde. Um die emittierte Strahlung der *halo*-FAPA in das Activa-M einzukoppeln, wurde die ICP-Fackel durch eine Halterung für den Lichtleiter ersetzt, während für die Einkopplung in das USB 2000+ keine weiteren Modifikationen der Instrumentation notwendig war. Das USB 2000+ wurde aufgrund seiner einfachen Kopplung mit der *halo*-FAPA für einfache Messungen verwendet, die keine hohen Ansprüche an die Auflösung stellten. Für hochauflösende Messungen, insbesondere zur Auswertung von Feinstrukturen und Linienbreiten, wurde dagegen das Activa-M verwendet.

8 Verwendete Probenzuführungssysteme

Gasförmiges Quecksilber und Iod wurden mit der in 8.3 beschriebenen Vorrichtung in die *halo*-FAPA eingetragen. Wässrige Lösungen wurden einerseits mit einem konventionellen Niedrigflusszerstäubersystem (8.1), andererseits mit einem DOD-Aerosolgenerator (8.2) eingetragen.

8.1 Konventionelles pneumatisches Zerstäubersystem

Als konventionelles Zerstäubersystem wurde ein Niedrigflusszerstäuber, der nach dem Prinzip der Parallelpfadzerstäubung (1.2.1.1, Abb. 1.3) arbeitet, mit einer Aerosoltransportkammer (1.2.1.1, Abb. 1.6) verwendet. Diese Transportkammer erlaubt die zusätzliche Nutzung eines tangentialen Gasstroms und wurde in der glastechnischen Werkstatt der Johannes Gutenberg-Universität angefertigt. Der verwendete Zerstäuber (EnyaMist, Burgener Research, Inc.) hat eine Probenkapillare mit 60 μm Durchmesser und wird mit Zerstäubergasflussraten um 1 L min^{-1} betrieben. Die Probe muss gepumpt werden, möglich sind Flussraten von 200 nL min^{-1} bis $50 \mu\text{L min}^{-1}$, wobei, abhängig von den Eigenschaften der Probenflüssigkeit wie Viskosität, Oberflächenspannung und Dampfdruck bis etwa $10 \mu\text{L min}^{-1}$ bis $20 \mu\text{L min}^{-1}$ keine Sprühkammer mit Abfluss benötigt wird. Der Zerstäuber besteht aus PTFE und ist chemisch inert gegenüber vielen Säuren, Basen und organischen Lösungsmitteln, toleriert jedoch aufgrund der engen Probenkapillare keine Partikelfracht, sodass die Probe filtriert werden muss.^[396]

8.2 DOD-Aerosolgenerator

Das verwendete DOD-Aerosolgenerator-System kann in drei Komponenten unterteilt werden: Erstens die modifizierte Patrone (HP45, HP Inc.), bei der alle Teile außer dem Siliziumchip, der Polyimidfolie und einem kleinen Teil des gründlich gereinigten Flüssigkeitsreservoirs entfernt werden. Zweitens der Mikrocontroller, welcher in **A** unter Wiedergabe der Schaltpläne gegeben ist. Der Mikrocontroller erlaubt, die Tropfengenerierung ein- und auszuschalten. Die Dosierfrequenz kann ebenso wie die Pulslänge der Tropfenerzeugung im laufenden Betrieb geregelt werden. Die Spannungsamplitude wird dagegen am Labornetzgerät geregelt. Die Programmierung des Mikrocontrollers ist in **B** gegeben und erklärt. Das Funktionsprinzip des DOD-Aerosolgenerators ist in **1.2.1.1** beschrieben. Drittens wurde eine Aerosoltransportkammer verwendet. Auf ein wenige Zentimeter langes vertikales Glasfallrohr mit einem Durchmesser von 1,5 cm wurde mit Heißklebstoff der DOD-Aerosolgenerator befestigt. Am unteren Ende des Fallrohrs befindet sich ein horizontales Transportrohr mit einem Durchmesser von 4 mm, welches zudem über eine Kugelschliffhülse verfügt.

8.3 System für den Eintrag von Quecksilberdampf

Um gasförmiges Quecksilber in die *halo*-FAPA einzutragen, wurde in der glastechnischen Werkstatt der Johannes Gutenberg-Universität Mainz eine geeignete Apparatur angefertigt. Sie besteht aus einem Glasrohr (i. D. = 1,34 cm), welches über ein kleineres Glasrohr (a. D. = 4 mm) als Gasauslass verfügt. Verschlussen wird es über einen Stopfen (Normschliff 13), welcher mit einem Tauchrohr als Gaseinlass ausgestattet ist. Die Apparatur ähnelt also einer konventionellen Gaswaschflasche. Sie wird mit Quecksilber minimal soweit befüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche sich oberhalb der Rundung des Rohrbodens befindet, damit auch bei Verdampfung des Quecksilbers dessen Oberfläche und damit die Verdampfungsrate konstant bleibt. Die maximale Füllhöhe ergibt sich durch das Tauchrohr, welches nicht in das Quecksilber eintauchen darf. Eine Füllmenge von einigen zehn Gramm flüssigen Quecksilbers ist somit möglich. Durch das

Tauchrohr tritt Helium ein, welches dann in einen der Kanäle der *halo*-FA-PA eingeleitet werden kann. Mittels zweier Dreiwegehähne kann bestimmt werden, ob das Helium durch die Apparatur geleitet wird oder direkt der *halo*-FAPA zugeführt wird.

Zur Bestimmung der Verdampfungsrate von Quecksilber existieren einige Veröffentlichungen,^[397–399] die jedoch Annahmen vornehmen, die für diese Arbeit unpraktikabel sind. So werden sphärische Tropfen statt näherungsweise flache Oberflächen, Gleichgewichtsbedingungen statt Durchflusssysteme sowie Luft statt Helium als umgebendes Medium angenommen. Dennoch kann die Größenordnung der Verdampfungsrate von Quecksilber in der vorliegenden Apparatur leicht abgeschätzt werden. Sie beträgt in Abhängigkeit von der Quecksilberoberfläche etwa $\frac{dm}{dt} = 0,056 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ mit der Masse m , die in der Zeit t verdampft.^[400] Aus dem Innendurchmesser des Glasrohrs ergibt sich eine Fläche von $1,41 \text{ cm}^2$, woraus sich eine Verdampfungsrate von etwa 22 ng s^{-1} ergibt. In dieser im Vergleich zur Gesamtmasse des Systems von einigen hundert Gramm sehr geringen Massenänderung liegt neben dem aufwändigen Auf- und Abbau der Apparatur ein weiterer Grund dafür, dass eine wesentlich bessere Bestimmung der Verdampfungsrate mittels Differenzwägung nicht mit vertretbarem Aufwand möglich ist.

9 Übersicht der verwendeten Instrumentation

Tab. 9.1 zeigt die verwendeten Komponenten der *halo*-FAPA, welche für die beiden in 6 beschriebenen Umsetzungen der *halo*-Geometrie verwendet werden.

Tabelle 9.1: Hersteller der verwendeten Komponenten der *halo*-FAPA.

Komponente	Hersteller
Klemmringverschraubung: T-Stück	Swagelok Company, Solon, Ohio, USA
Klemmringverschraubung: Überwurfmutter	Hy-Lok Corporation, Busan, Republik Korea
Edelstahlkapillaren	Sawade Edelstahlrohre, Gottmadingen
PTFE-Zylinder	Feinmechanische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Glaskeramik-Isolatoren	Feinmechanische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
VESPEL-Zylinder	Feinmechanische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Tab. 9.2 zeigt die Geräte und die periphere Instrumentation, welche für den Betrieb der *halo*-FAPA (6) und der Probenzuführungssysteme (8) verwendet wurden.

Tabelle 9.2: Hersteller der verwendeten weiteren Geräte.

Gerät	Modell	Hersteller
Optisches Spektrometer	USB 2000+	Ocean Optics, Inc., Largo, FL, USA
Lichtleiter	2 m: 400 μm , 600 μm	Ocean Optics, Inc., Largo, FL, USA
Optisches Spektrometer	Activa-M	Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, Frankreich
Optische Bank	Laboranfertigung	Feinmechanische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Hochspannungslabornetzgerät mit Hochspannungswiderstand	Laboranfertigung	Elektrotechnische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Hochspannungslabornetzgerät	PTV3N200/230	Spellman Corporation, Hauppauge, NY, USA
Hochspannungswiderstand	Baureihe 969, 5 k Ω	Metallux AG, Leutenbach-Nellmersbach
Niederspannungslabornetzgeräte	Baureihe 3234.1	Statron Gerätetechnik GmbH, Fürstenwalde
Massedurchflussregler	EL-FLow <i>Select</i>	Bronkhorst High-Tech B. V., Ruurlo, Niederlande
Spritze	Gastight 1001	Hamilton Bonaduz AG, Bonaduz, Schweiz
Spritzenpumpe	Intertek 9801781	Fisher Scientific GmbH, Schwerte
Zerstäuber	EnyaMist	Burgener Research, Inc., Mississauga, ON, Kanada
Tintenpatronen für den DOD-Aerosolgenerator	HP45	HP Inc.
Aerosoltransportkammern	diverse	Glastechnische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Mikrocontroller	Uno	Arduino AG, Ivrea, Italien

Tab. 9.3 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Tabelle 9.3: Hersteller der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller
Helium 4.6	Westfalen AG, Münster
Demineralisiertes Wasser	Herstellung mittels laboreigener Anlage, Millipore Corporation, Billerica, MA, USA
Quecksilber	Metrohm AG, Herisau, Schweiz
Iod	Merck KGaA, Darmstadt
Einzelelementstandards	Merck KGaA, Darmstadt

Tab. 9.4 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Software.

Tabelle 9.4: Hersteller der verwendeten Software.

Verwendung	Software	Hersteller/Urheber
Spektrometersteuerung	SpectraSuite	Ocean Optics, Inc., Largo, FL, USA
Spektrometersteuerung	JY Analyst	Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, Frankreich
Datenauswertung	OriginPro 2018	OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA
Mikrocontroller-Programmierung	Arduino IDE	Arduino AG, Ivrea, Italien

Teil III

Ergebnisse und Diskussion

10 Elektrische Charakterisierung der *halo*-FAPA

Für die elektrische Charakterisierung der *halo*-FAPA wurden Strom-Spannungs-Kurven aufgezeichnet, indem die elektrische Stromstärke I vorgegeben und die korrespondierende Spannung U abgelesen wurde. In Abb. 10.1 ist die Strom-Spannungs-Kurve der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Länge der inneren Kapillare gezeigt. Die verwendeten Längen von 24 – 27 mm korrespondieren mit einer Überlappung der inneren Kapillare mit der äußeren Kapillare und damit der longitudinalen Ausdehnung der Entladung von 1 – 4 mm. Es ist daher möglich, die maximal von der Entladung bedeckten Flächen beider Kapillaren abzuschätzen. Sofern die Elektrodenflächen noch nicht vollständig von der Entladung bedeckt sind, führt eine Erhöhung der Spannung oder der Stromstärke zu einer weiteren Bedeckung der Elektrodenfläche, der Querschnitt der Entladung steigt. Dies wird als normales Verhalten der Glimmentladung bezeichnet. Sind die Elektroden vollständig von der Entladung bedeckt, führt eine Erhöhung der Spannung zu einer Erhöhung der Stromdichte, was als anomales Verhalten der Glimmentladung bezeichnet wird. Tab. 10.1 zeigt die verwendeten Längen der inneren Kapillare l mit den korrespondierenden longitudinalen Ausdehnungen der Entladung sowie den maximalen Entladungsflächen A .

Für kleine Entladungsflächen bei 24 mm und 25 mm steigt die Spannung bei ansteigender Stromstärke. Dies zeigt ein anomales Verhalten der Glimmentladung, zudem ist die Spannung bei 24 mm Kapillarlänge stets größer als bei 25 mm. Stabile Glimmentladungen für kürzere innere Kapillaren konnten nicht erzeugt werden, da spätestens nach einigen Minuten unter diesen Bedingungen selbst bei geringen Stromstärken der Übergang in eine Bogenentladung stattfindet. Es zeigt sich hingegen, dass für hohe Entladungsflächen bei Kapillarlängen von 26 mm und 27 mm die Glimmentladung normales Verhalten aufweist, lediglich bei sehr hohen Stromstärken über 50 mA ist ein Übergang in anomales Verhalten zu beobachten.

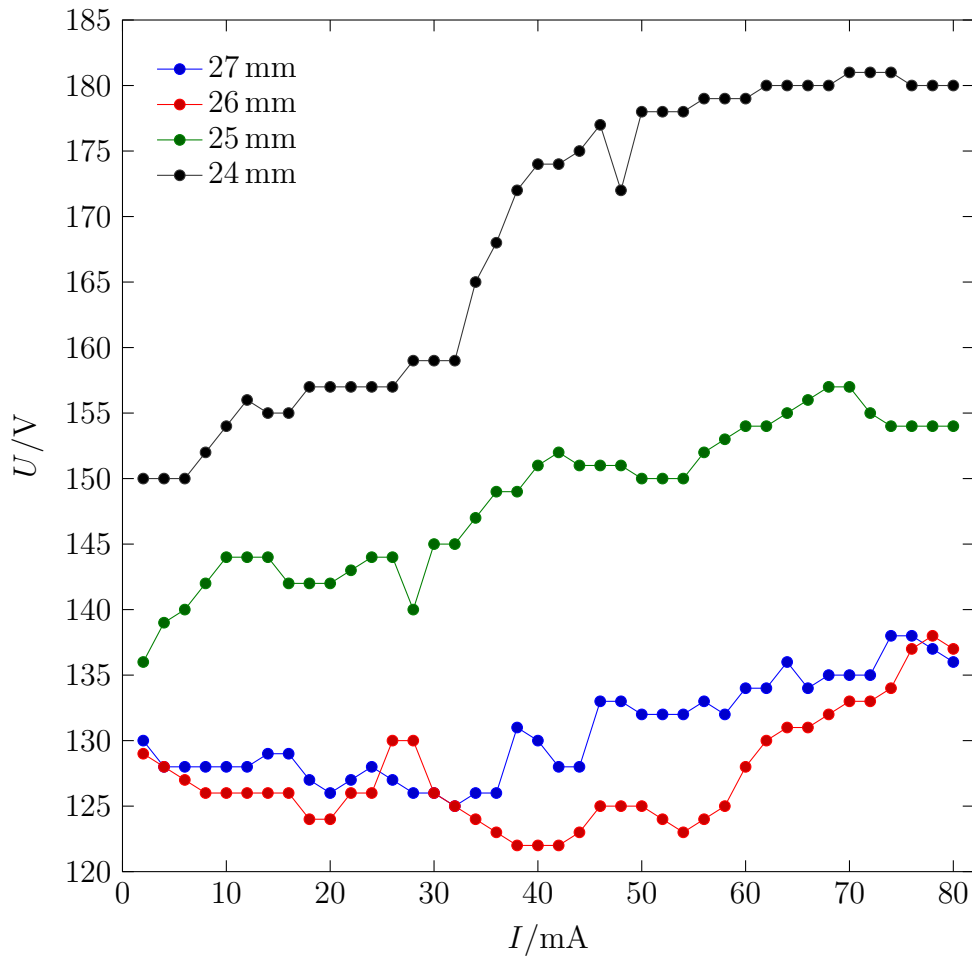


Abbildung 10.1: Strom-Spannungs-Kurve der *halo*-FAPA bei unterschiedlichen Längen der inneren Kapillare. Gasflussraten in der Entladungzone/im Nachglühbereich $750/1000 \text{ mL min}^{-1}$.

Tabelle 10.1: Entladungsflächen beider Kapillaren.

$l_{\text{innen}}/\text{mm}$	$l_{\text{long.}}/\text{mm}$	$A_{\text{innen}}/\text{mm}^2$	$A_{\text{außen}}/\text{mm}^2$
24	1	4,7	7,5
25	2	9,4	15,1
26	3	14,1	22,6
27	4	18,8	30,2

Abb. 10.2 zeigt Strom-Spannungs-Kurven bei verschiedenen Gasflussraten im Nachglühbereich und in der Entladungszone. Die Länge der inneren Kapillare betrug jeweils 24 mm; es ist ein normales bzw. anomales Verhalten der Glimmentladung zu beobachten. Die Spannung steigt mit sinkender Gasflussrate, besonders in der Entladungszone: Zwischen $750/1000 \text{ mL min}^{-1}$ (blau) und $400/1000 \text{ mL min}^{-1}$ (rot) ist der Unterschied groß, während $400/1000 \text{ mL min}^{-1}$ und $400/500 \text{ mL min}^{-1}$ (grün) annähernd gleiches Verhalten zeigen. $200/500 \text{ mL min}^{-1}$ (schwarz) und $200/100 \text{ mL min}^{-1}$ (cyan) verhalten sich dagegen deutlich unterschiedlich; möglicherweise ist dies auf die generelle zunehmende Instabilität der Entladung bei so geringen Gasflussraten zurückzuführen. Während bei $200/100 \text{ mL min}^{-1}$ (cyan) der erwartete Übergang von der normalen zur anomalen Glimmentladung zu beobachten ist, sinkt der Graph bei $200/500 \text{ mL min}^{-1}$. Dieses Verhalten ist typisch für Bogenentladungen, die Größenordnung des beobachteten Abfalls (unter 10 %) sowie die Beobachtung der Leuchterscheinung schließen dies aber aus.^[5] Häufig wird dieses Verhalten bei APGD mit größeren Elektrodenabstand beobachtet,^[178,401,402] zu denen auch die *pin-to-plate*-FAPA gehört.^[12,190] Dies wird auf die größere positive Säule der Glimmentladung zurückgeführt, die zu stärkerer JOULEscher Erwärmung und damit geringer Dichte bei höherem elektrischen Widerstand^[401] oder Verhalten ähnlich einer Corona-Entladung aufgrund spitzer Elektroden^[190] zurückgeführt. Atmosphärendruck-Glimmentladungen mit einem der *halo*-FAPA vergleichbaren Elektrodenabstand (siehe Abb. 2.2) wie die *needle*-FAPA zeigen das gleiche Verhalten wie die *halo*-FAPA, also eine normale Glimmentladung, die bei hohen Stromstärken in eine anomale Glimmentladung übergeht.^[13,277]

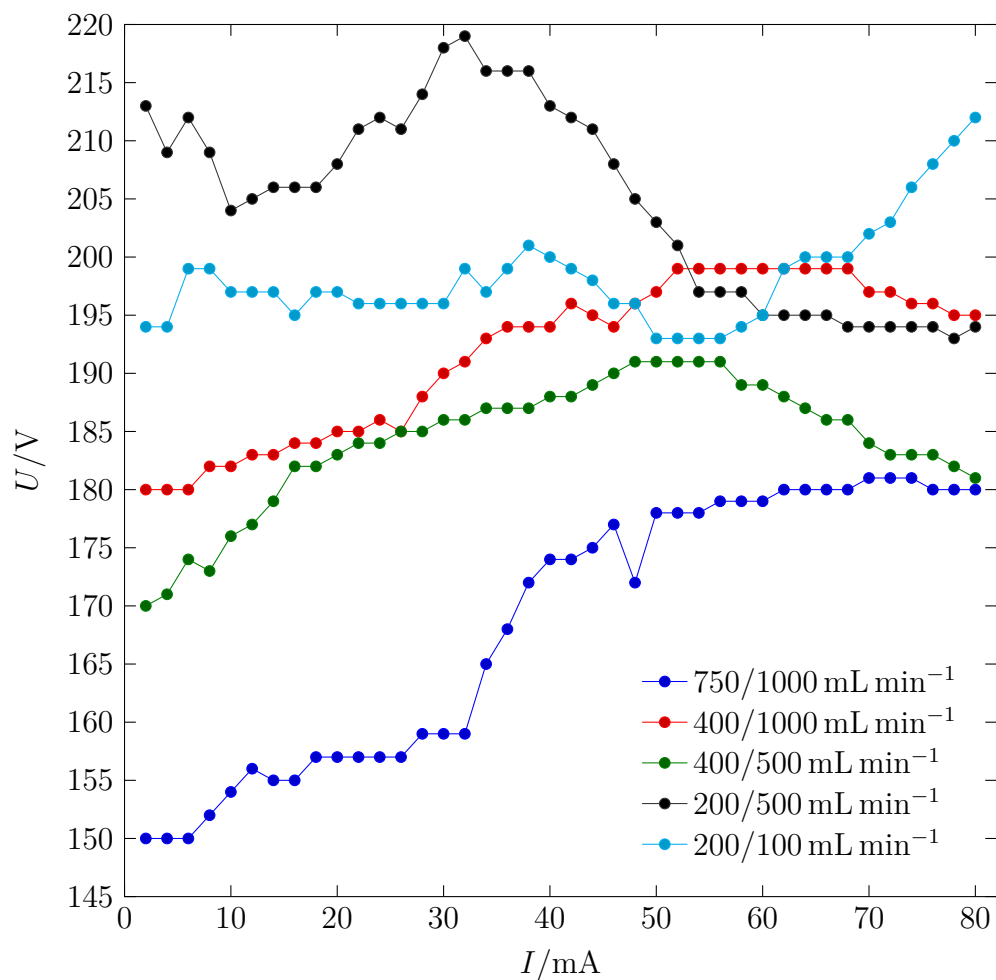


Abbildung 10.2: Strom-Spannungs-Kurve der *halo*-FAPA bei unterschiedlichen Gasflussraten in der Entladungszone/im Nachglühbereich. Länge der inneren Kapillare 24 mm.

11 Emissionsspektrometrische Charakterisierung der *halo*-FAPA

Mittels optischer Emissionsspektrometrie wurde die *halo*-FAPA in Bezug auf verschiedene Eigenschaften charakterisiert. Dazu wurde zunächst mit dem Miniaturspektrometer USB 2000+ (OceanOptics, Inc.) gearbeitet, da dies sehr einfach mit der *halo*-FAPA zu koppeln war und für qualitative Aspekte sowie die Untersuchung relativer Emissionsintensitäten ausreichend war. Für Messungen, die höhere Ansprüche an die Empfindlichkeit sowie insbesondere die Auflösung und den zugänglichen Wellenlängenbereich hatten, wurde das Activa-M (Horiba Jobin Yvon) verwendet. Die Eigenschaften der Spektrometer sind in 7 beschrieben, während das jeweils verwendete Spektrometer bei der Beschreibung der jeweiligen Messung angegeben ist. Die Einkopplung der emittierten Strahlung der *halo*-FAPA erfolgte jeweils über Lichtleiter.

Insbesondere wurde die Eignung der *halo*-FAPA für die Elementspektrometrie untersucht (11.1). Die *halo*-FAPA ist ursprünglich für die Ionisierung von Molekülen für die MS vorgestellt worden,^[13] wurde aber bereits in ersten Untersuchungen in der Element-MS verwendet.^[15] Die dabei auftretenden Probleme stehen vor allem im Zusammenhang mit der vergleichsweise geringen Leistungsaufnahme der *halo*-FAPA. Daher wurde untersucht, wie sich die Einbringung sehr geringer Probenmengen oder trockener Aerosole in den Nachglühbereich oder die Entladungszone der *halo*-FAPA auswirkt. Weiterhin wurde die Umsetzung des konzentrischen Aufbaus der *halo*-FAPA für die Elementspektrometrie angepasst und für die alte und neue Umsetzung wurden jeweils verschiedene Betriebsparameter der Entladung wie die Gasflussraten, die Entladungsstromstärke, die Probenflussrate sowie die Ausmaße des Entladungsbereichs untersucht. Mittels plasmadiagnostischer

Verfahren (11.2) wurden weiterhin Betriebsparameter der Entladung wie Temperaturen und die Elektronenanzahldichte untersucht.

11.1 Quecksilberdampf als Modellanalyt für trockene Aerosole

Als Modellanalyt wurde Quecksilber gewählt, welches bei Raumtemperatur leicht verdampft. Das verdampfende Quecksilber kann dann kontinuierlich mittels eines Heliumstroms abgeführt werden; dieses wird dann entweder anstelle des Aerosols aus einer Sprüh- oder Aerosoltransportkammer dem Nachglühbereich der *halo*-FAPA oder als Arbeitsgas der Entladungszone der *halo*-FAPA zugeführt.

Die beobachtete Emissionslinie ist Hg (I) 253,652 nm und entspricht dem Übergang $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$.^[403] Abb. 11.1 zeigt, dass Quecksilber unter milden Bedingungen (moderate Stromstärke von 22 mA, hohe Gasflüsse, alter Aufbau der *halo*-FAPA) nachweisbar war, allerdings nur, wenn die Zuführung in den äußeren Kanal, also direkt in das Plasma, erfolgte. Bei Zuführung in den inneren Kanal und damit in den Nachglühbereich, wie bei der Molekülonenmassenspektrometrie üblich, führte zu keinem detektierten Quecksilber-Signal. Der Vergleich der Bandenspektren des Untergrunds der Entladung in den unmittelbar aufeinander folgend aufgenommenen Spektren von Quecksilber in beide Kanäle zeigt außerdem, dass die Einleitung von Quecksilber in das Plasmagas Auswirkungen auf die Eigenschaften der Entladung hat.

11.1.1 Verringerung der Plasmagasflussrate

Eine Möglichkeit, die zur Anregung des Quecksilbers zur Verfügung stehende Energie zu erhöhen, ist es, die Flussrate der Plasma- und Transportgase zu verringern. Insbesondere die Verringerung der Plasmagasflussrate führt dabei zu einer deutlich verringerten Kühlung des Plasmas. Abb. 11.2 zeigt das Emissionsspektrum der *halo*-FAPA bei Zuführung von Quecksilberdampf in die Entladungszone bei verschiedenen Plasmagasflussraten.

Niedrige Gasflussraten ab einer Grenze von etwa 300 mL min^{-1} und darunter führen zu einer starken Untergrundemission, insbesondere im Bereich der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm. Diese werden durch die Systeme

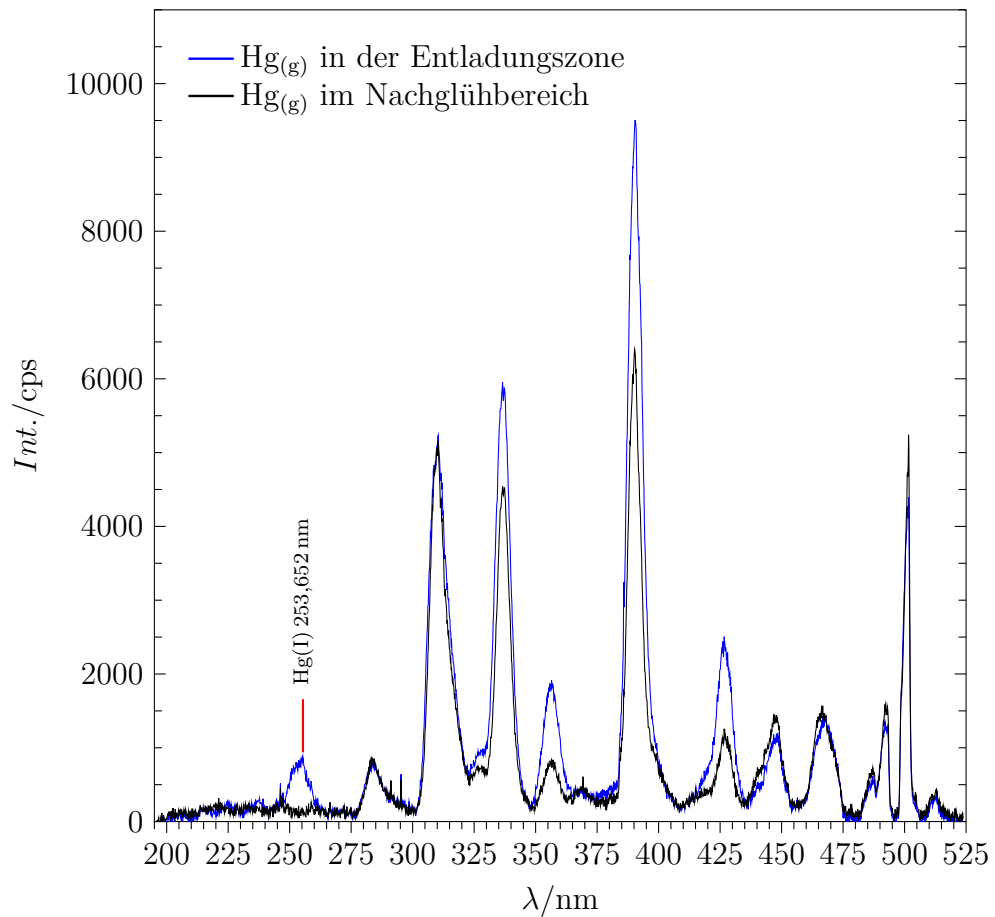


Abbildung 11.1: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm. Zuführung von gasförmigem Quecksilber in den Nachglühbereich bzw. in die Entladungszone. Alter Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 22 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (500 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren).

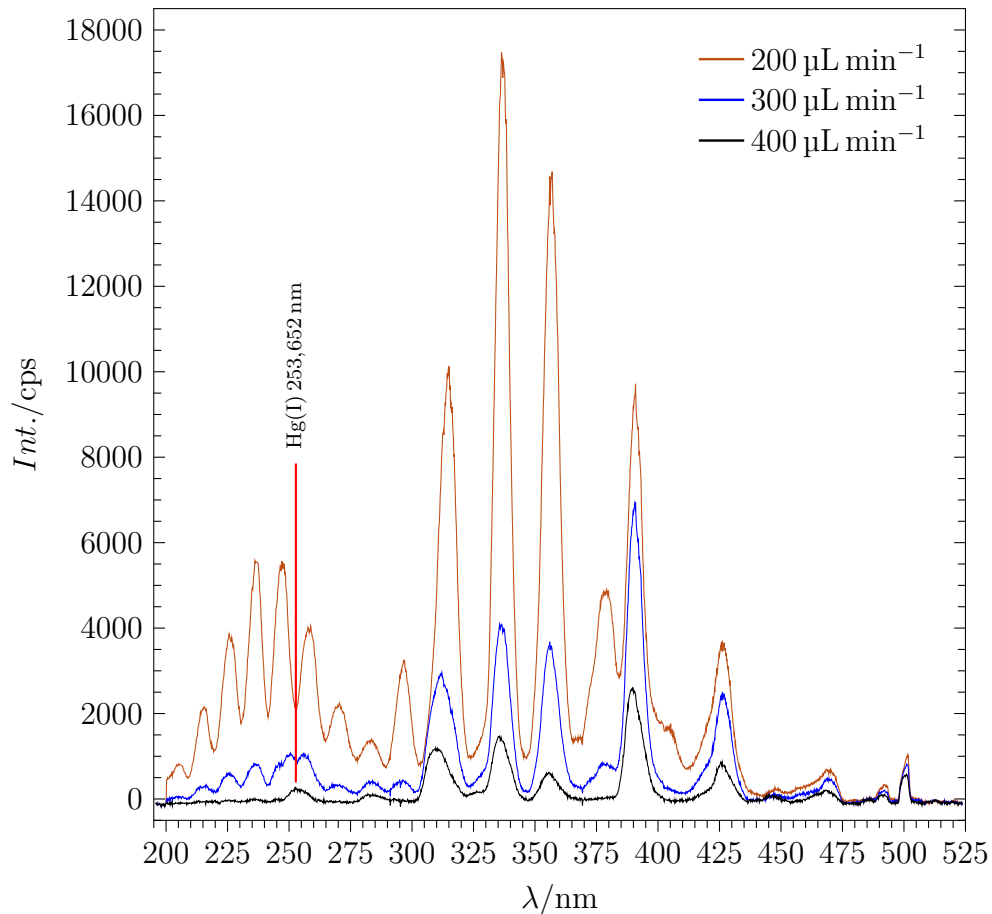


Abbildung 11.2: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm bei unterschiedlichen Plasmagasflussraten. Sowohl in Bezug auf den Untergrund als auch die Hg(I)-Linie bei 253,652 nm kommt es bei Plasmagasflussraten von 500, 600, 700 und 750 mL min⁻¹ zu annähernd gleichen Ergebnissen wie bei einer Plasmagasflussrate von 400 mL min⁻¹. Der Übersichtlichkeit wegen werden diese Graphen hier nicht dargestellt. Alter Aufbau der *halo*-FAPA (750 mL min⁻¹/1000 mL min⁻¹ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 22 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (250 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren).

$A^2\Sigma^+—X^2\Pi$ von Stickstoffmonoxid und $B^2\Sigma^+—X^2\Sigma$ von CO^+ verursacht.^[404] In der Luft vorkommende Gase wie Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid können bei sinkender Plasmagasflussrate in die Entladung diffundieren, wo u. a. NO und CO^+ gebildet und angeregt werden. Da diese Molekülbandensysteme die Quecksilberlinie verdecken, ist keine Aussage darüber möglich, ob die Emission des Quecksilbers unter diesen Bedingungen verstärkt wird. Es wird also ein Spektrometer mit höherem Auflösungsvermögen benötigt.

11.1.2 Modifiziertes Probenzuführungssystem

Das modifizierte Probenzuführungssystem (siehe 8.3) erlaubt, kontrolliert eine konstante Menge an Quecksilberdampf zu erzeugen, welche nur noch von der verwendeten Gasflussrate abhängig ist. Außerdem ist es möglich, die Zuführung von Quecksilberdampf schnell ein- und auszuschalten. Abb. 11.3 zeigt ein Emissionsspektrum, wobei Quecksilber mit dem modifizierten Probenzuführungssystem zugeführt wurde.

Werden die Emissionsspektren mit und ohne Zuführung von Quecksilberdampf in Abb. 11.3 verglichen, kann erstens die Hg(I) -Linie bei 253,652 nm deutlich intensiver als bei Verwendung des einfachen Probenzuführungssystems beobachtet werden (vgl. Abb. 11.1). Zweitens sind weitere Linien des Quecksilbers zu beobachten: $\text{Hg (I) 265,204 nm } (^3D_2 \rightarrow ^3P_1)$, zwei weitere Linien nicht aufgelöst³⁵), $\text{Hg (I) 296,728 nm } (^3D_1 \rightarrow ^3P_0)$, $\text{Hg (I) 365,484 nm } (^3D_2 \rightarrow ^3P_2)$, zwei weitere Linien nicht aufgelöst³⁶), $\text{Hg (I) 404,657 nm } (^3S_1 \rightarrow ^3P_0)$ und $\text{Hg (I) 435,834 nm } (^3S_1 \rightarrow ^3P_1)$.^[403]

Mit dem gleichen Probenzuführungssystem wurde Iod eingetragen. Iod ist zwar ein Feststoff, hat aber bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck und sublimiert, es kann daher ebenfalls als Dampf in die *halo*-FAPA eingetragen werden. Abb. 11.4 zeigt das Spektrum.

Es konnte bei Zuführung von Iod in die Entladungszone sowohl eine Atomlinie ($\text{I (I) 206,163 nm, } ^2[2]_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ³⁷) als auch eine intensive Molekülbande ($E^3\Pi_g^+ \rightarrow B^3\Pi_u^+$ ^[406]) detektiert werden. Im mit dem verwendeten

³⁵ $\text{Hg (I) 265,369 nm } (^3D_1 \rightarrow ^3P_1)$, $\text{Hg (I) 265,513 nm } (^1D_2 \rightarrow ^3P_1)$.

³⁶ $\text{Hg (I) 365,016 nm } (^3D_3 \rightarrow ^3P_2)$, $\text{Hg (I) 366,289 nm } (^3D_1 \rightarrow ^3P_2)$.

³⁷Das Termsymbol des oberen Zustands geht aus einem Kopplungsschema hervor, dass von den Grenzfällen *LS*- und *jj*-Kopplung (siehe 4.2.2.3) abweicht; dieses wird hier nicht weiter besprochen.^[405]

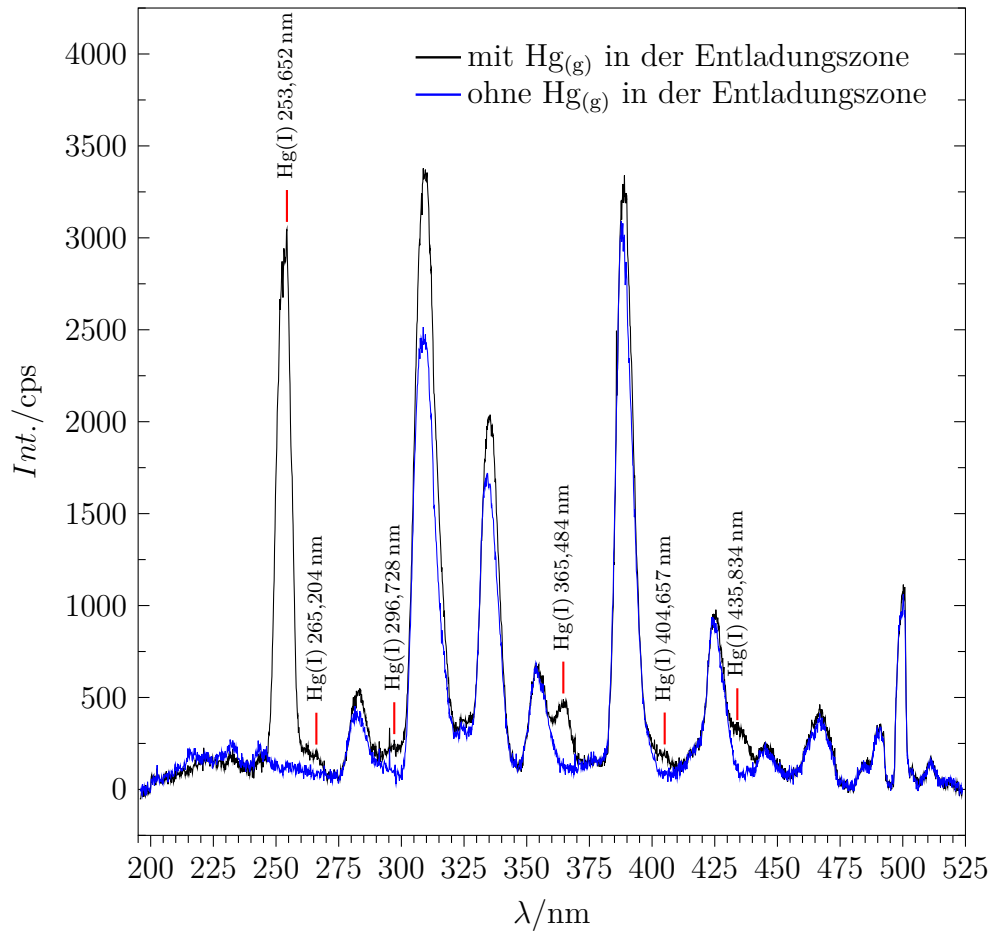


Abbildung 11.3: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm. Alter Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 35 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (150 ms Integrationszeit, Mittelwert über 3 Spektren). Quecksilberdampf wurde mit dem modifizierten Probenzuführungssystem in die Entladungszone zugeführt.

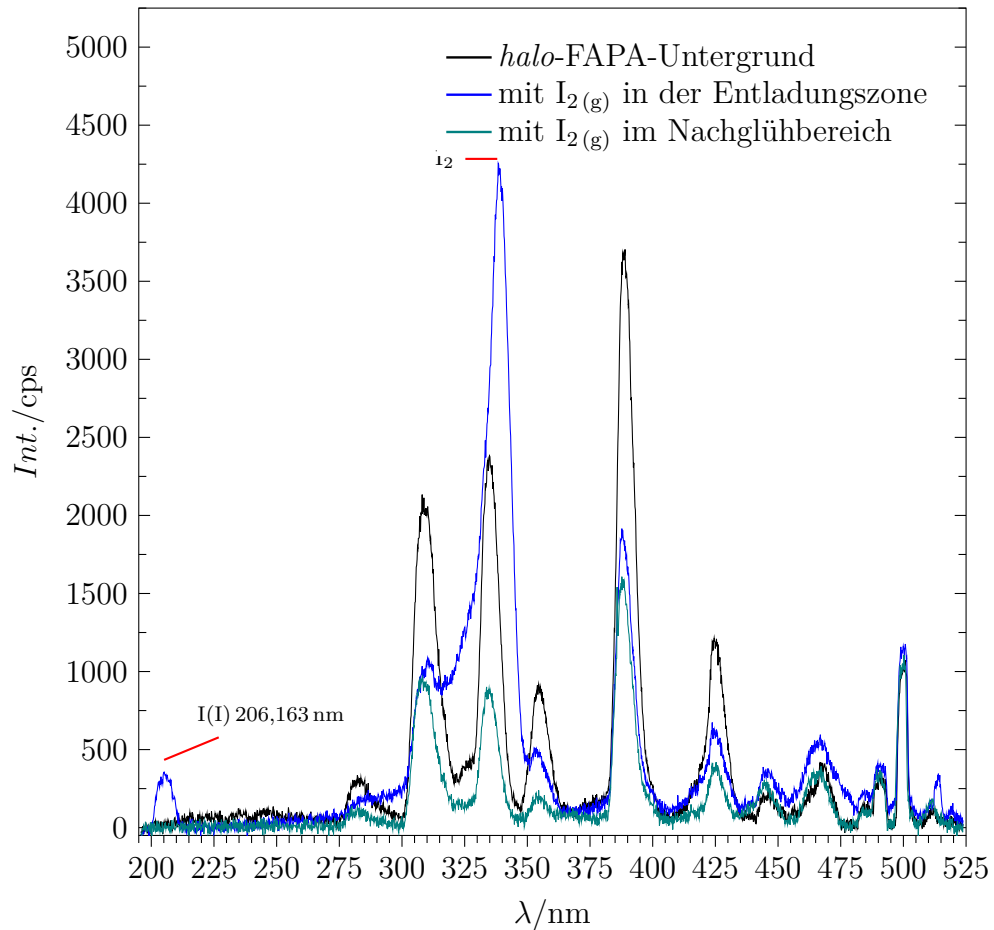


Abbildung 11.4: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm. Zuführung von Iod in den Nachglühbereich bzw. in die Entladungszone. Alter Aufbau der *halo*-FAPA (750 mL min⁻¹/1000 mL min⁻¹ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 42 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (150 ms Integrationszeit, Mittelwert über 15 Spektren).

Spektrometer nicht zugänglichen Vakuum-UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums existieren noch zahlreiche weitere Atomlinien, die emissionspektroskopisch detektiert werden können.^[405] Bei Zuführung von Iod in den Nachglühbereich konnten hingegen weder Atom- noch Molekülemissionslinien festgestellt werden.

11.1.3 Zeitlicher Verlauf der Quecksilberzuführung

Abb. 11.5 zeigt Zeitspuren zweier unterschiedlicher Signale. Es handelt sich dabei um das intensivste Signal des Hintergrunds der *halo*-FAPA, der (0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ des Hydroxylradikals und die Hg(I)-Linie bei 253,652 nm. Das Hintergrundsignal ist von der Zündung der Entladung ab etwa 50 s zu sehen, nach etwa 1 min ist ein stabiles Signal erreicht. Bei ca. 480 s wurde die Quecksilberzuführung eingeschaltet. Die damit verbundene Unterbrechung der Plasmagaszufuhr führte dabei zu einer sehr kurzen und scharfen Erhöhung beider Signale, nach wenigen Sekunden stellten sich jedoch wieder stabile Signale ein. Insbesondere ist auffällig, dass das Hintergrundsignal sich auf demselben Niveau einstellt, welches auch vor Einschalten der Quecksilberzufuhr vorlag. Das Ausschalten der Quecksilberzufuhr führt zu einem unmittelbaren Signaleinbruch, starke Memory-Effekte sind nicht zu verzeichnen.

11.1.4 Einfluss der Betriebsparameter der *halo*-FAPA auf die Detektion von Quecksilber

Untersucht wurde der Einfluss der wichtigsten Betriebsparameter der *halo*-FAPA auf das Quecksilbersignal. Bei diesen Parametern handelt es sich um die Gasflussraten in beiden Kanälen, die Länge der inneren Kapillare sowie um die Stromstärke der Entladung. Weil festgestellt wurde, dass sich die Entladungseigenschaften und damit auch der Hintergrund bei Quecksilberzufuhr ändern, sind die im folgenden aufgetragenen Signale Nettosignale, erhalten aus Differenzbildung zwischen Signalen, die mit ein- bzw. ausgeschalteter Quecksilberzufuhr erhalten wurden.

Abb. 11.6 zeigt das Quecksilbersignal in Abhängigkeit von der Stromstärke der Entladung. Es steigt mit zunehmender Stromstärke an, da die Energiedichte des Plasmas mit steigender Stromstärke zunimmt. Dieser Verlauf ist also zu erwarten. An den Standardabweichungen zu beobachten

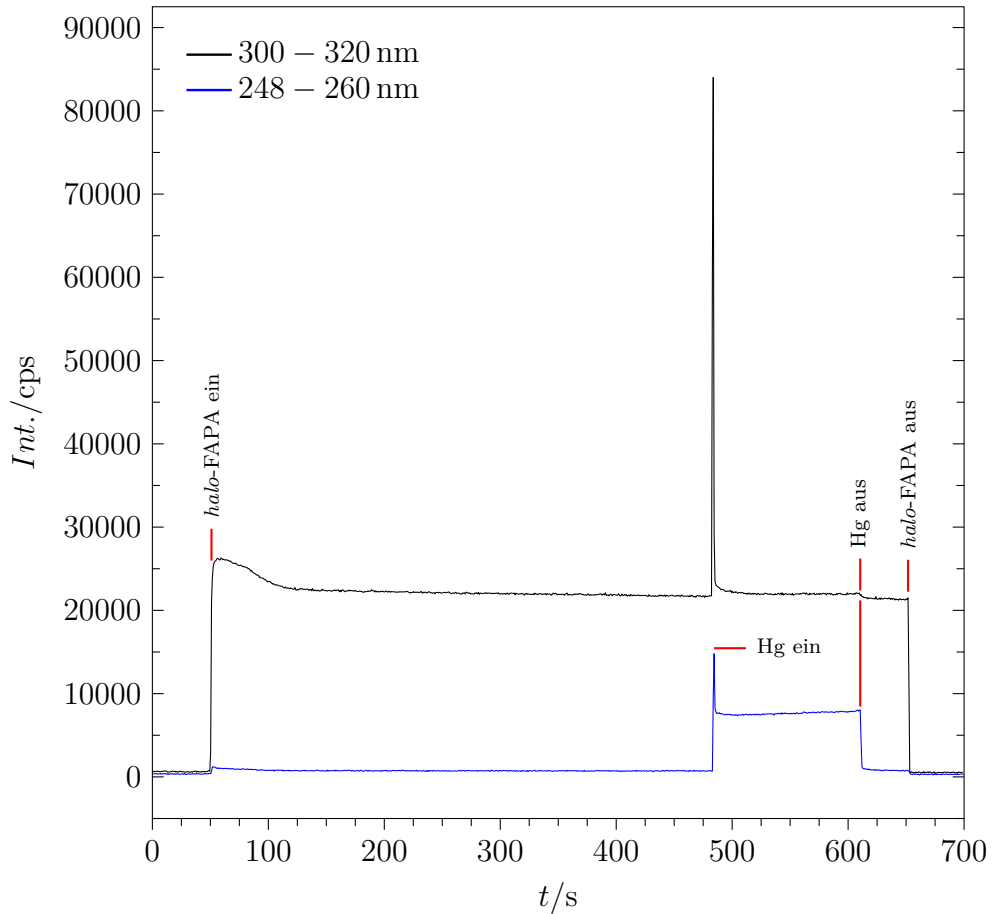


Abbildung 11.5: *halo*-FAPA-OES-Zeitspuren. Schwarz: 300 – 320 nm entspricht dem intensivsten Signal des Hintergrunds der *halo*-FAPA ((0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ des Hydroxylradikals), blau 248 – 260 nm entspricht dem Signal der Linie Hg (I) 253,652 nm. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 37 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (250 ms Integrationszeit, Mittelwert über 3 Spektren).

ist außerdem, dass bei geringer Stromstärke die Entladung instabiler ist. Es kann dann vorkommen, dass der Ring (*halo*) nicht vollständig geschlossen ist; Bereiche, in denen die Entladung nicht ausgebildet wird, sind auch zeitlich nicht stabil. Bei weniger als 6 mA konnte gar keine Entladung aufrecht erhalten werden. Auch bei sehr hohen Stromstärken sind höhere Standardabweichungen der Signale zu beobachten, da ein Übergang der Glimmentladung von normalem zu anomalem Verhalten stattfindet.

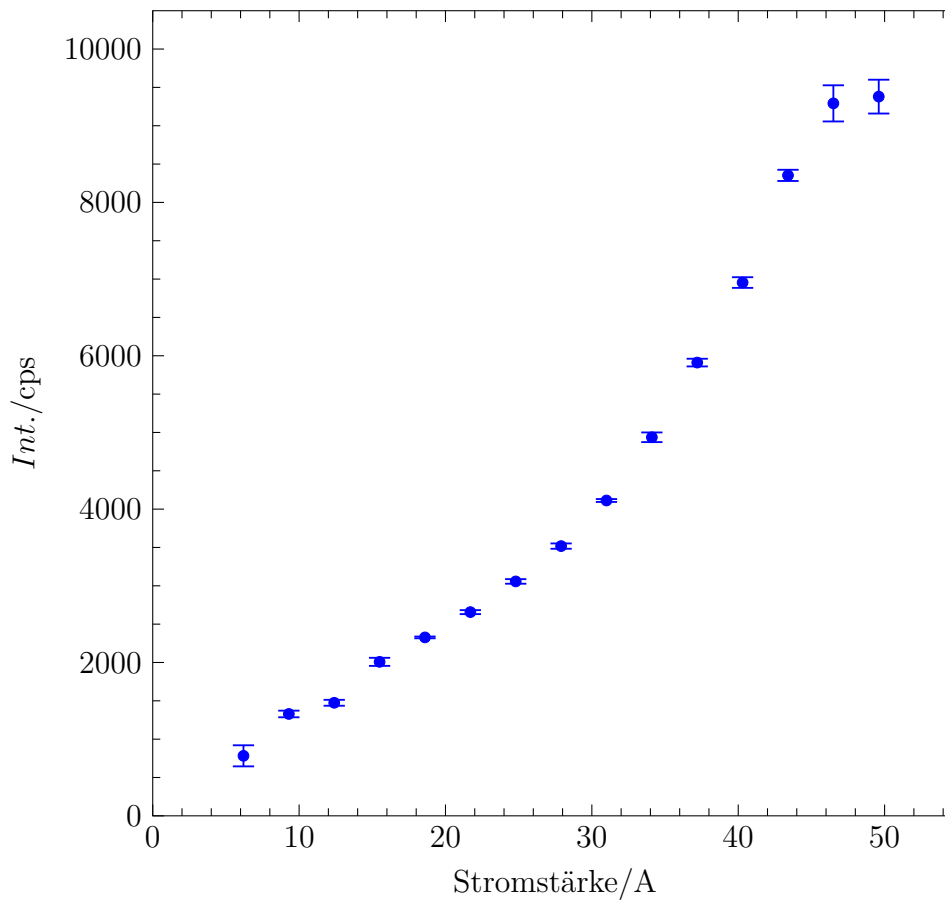


Abbildung 11.6: Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Stromstärke. Quecksilber wurde gasförmig der Entladungszone zugeführt. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich); Spektrometer: *USB 2000+* (250 ms Integrationszeit, Mittelwert über 6 Spektren).

Wird die Heliumflussrate in der Entladungszone variiert, so kann ein Maximum des Quecksilbersignals beobachtet werden (Abb. 11.7). Dies ist zwei gegenläufigen Effekten geschuldet: Einerseits wird mit steigender Heliumflussrate der Quecksilbertransport in das Plasma erhöht, andererseits jedoch die Temperatur verringert. Daraus folgt, dass es ein Maximum der Signalintensität gibt, welches unter den gegebenen Bedingungen bei etwa 200 mL min^{-1} liegt. Die großen Standardabweichungen unterhalb von 400 mL min^{-1} sprechen außerdem für eine vergleichsweise große Instabilität der Entladung unter diesen Bedingungen.

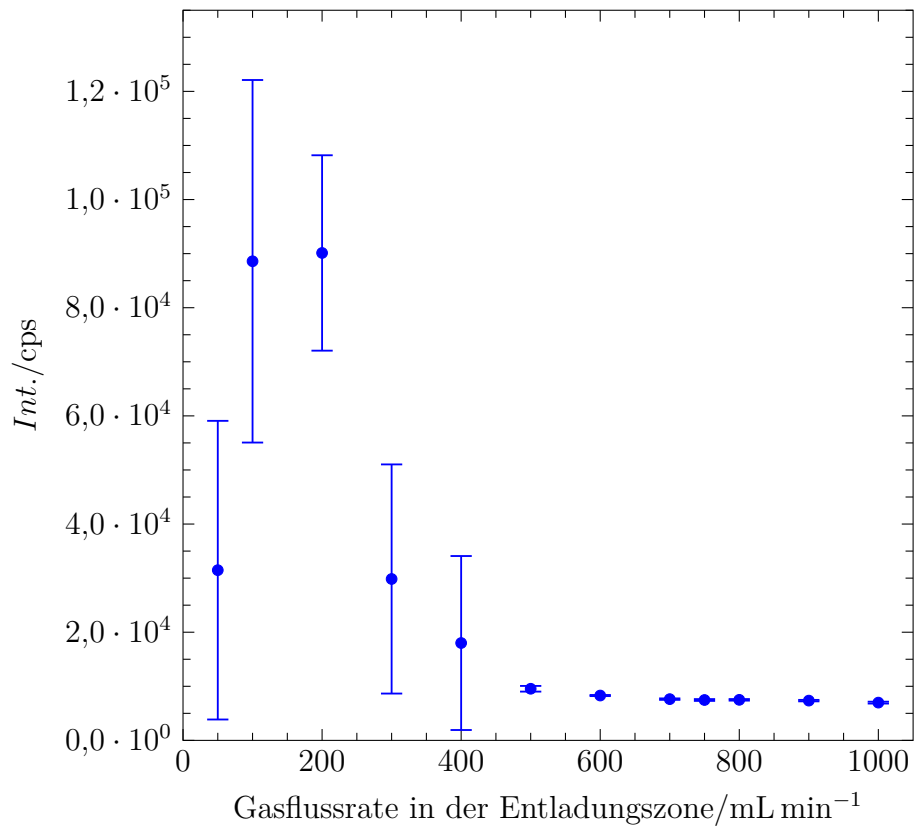


Abbildung 11.7: Emission der Hg(I)-Linie bei $253,652 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone. Quecksilber wurde gasförmig der Entladungszone zugeführt. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA (1000 mL min^{-1} He im Nachglühbereich, 32 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (300 ms Integrationszeit, Mittelwert über 6 Spektren).

In Abb. 11.8 ist der Bereich ab 500 mL min^{-1} aus Abb. 11.7 gezeigt. Zu sehen ist, dass tatsächlich ein weiterer Abfall des Quecksilbersignals stattfindet und im Bereich hoher Heliumflussraten diese und das Quecksilbersignal nicht voneinander unabhängig werden.

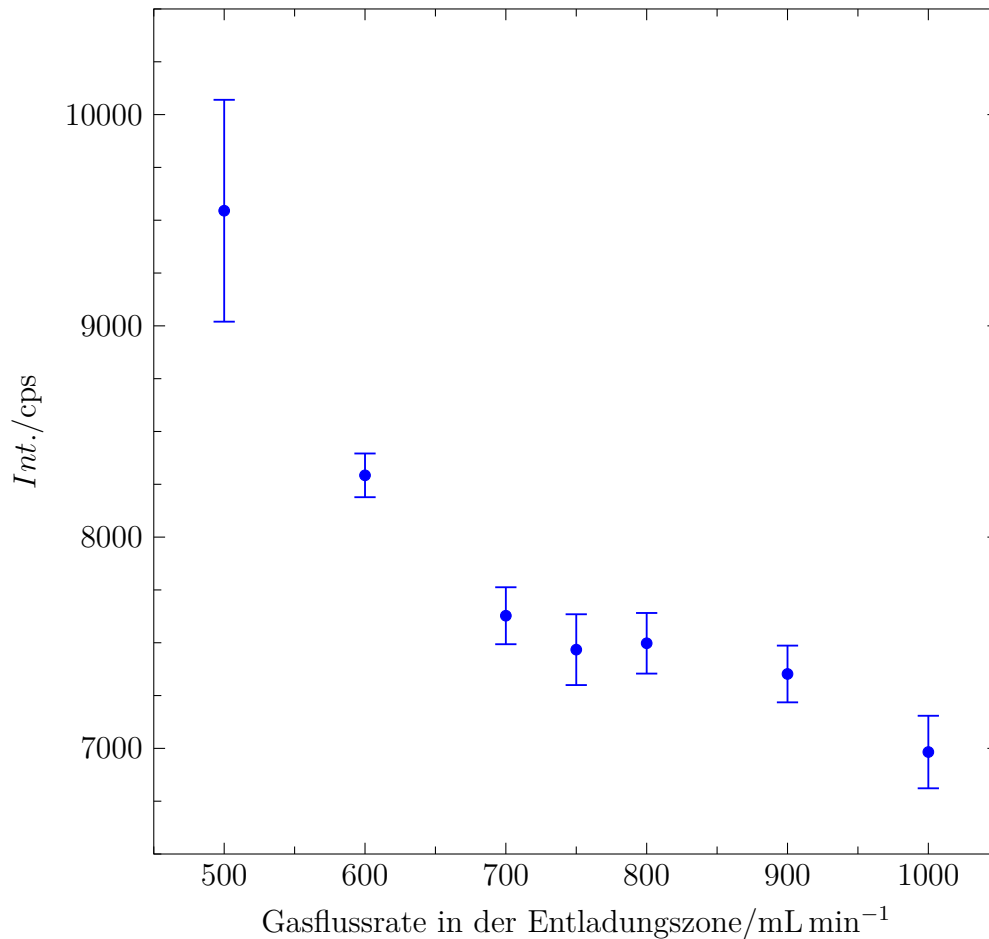


Abbildung 11.8: Emission der Hg(I)-Linie bei $253,652 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone. Quecksilber wurde gasförmig der Entladungszone zugeführt. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA (1000 mL min^{-1} He im Nachglühbereich, 32 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (300 ms Integrationszeit, Mittelwert über 7 Spektren).

Abb. 11.9 zeigt das Quecksilbersignal in Abhängigkeit von der Heliumflussrate im Nachglühbereich. Es ist ein leichter Anstieg des Signals mit steigender Gasflussrate zu beobachten, dieser ist jedoch wesentlich geringer als die Abhängigkeit vom Gasfluss in der Entladungszone. Dies ist überraschend, da mit der Erhöhung der Gasflussrate kein erhöhter Eintrag von Quecksilber ins Plasma einhergeht. Der Kühleffekt, der bei der Erhöhung der Gasflussrate in der Entladungszone zu beobachten ist, ist außerdem nicht vorhanden oder so gering, dass er von anderen Effekten vollständig überlagert wird. Eine mögliche Erklärung für den unerwarteten Anstieg des Quecksilbersignals ist eine verminderte Diffusion von Atmosphärgasen in die Entladung, sodass weniger Energie und weniger reaktive Spezies für die Ionisation und Anregung jener aufgewendet wird. So ist für die *pin-to-plate*-FAPA und die *pin-to-capillary*-FAPA gezeigt worden, dass höhere Heliumgasflussraten die Diffusion von atmosphärischem Sauerstoff in die Entladung vermindern.^[14,238,253]

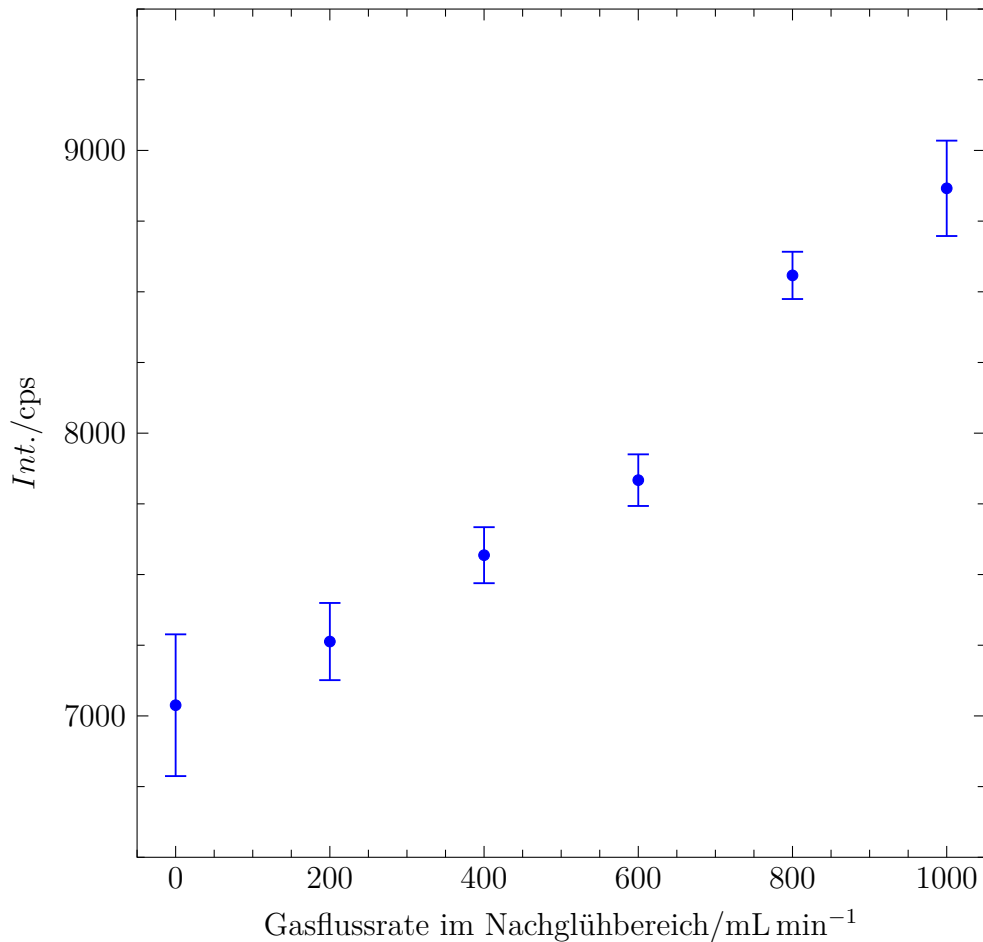


Abbildung 11.9: Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Gasflussrate im Nachglühbereich. Quecksilber wurde gasförmig der Entladungszone zugeführt. Neuer Aufbau der *halo-FAPA* (750 mL min⁻¹ He in der Entladungszone, 32 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (300 ms Integrationszeit, Mittelwert über 7 Spektren).

Die Länge der inneren Kapillare bestimmt die physische Ausdehnung der Entladung, sofern sie nicht aus der äußeren Kapillare herausragt. Die Energiedichte der Entladung kann bei ansonsten identischen Betriebsparametern also auch durch eine Verkürzung der inneren Kapillare erhöht werden. Abb. 11.10 zeigt das Quecksilbersignal bei unterschiedlichen Längen der inneren Kapillare.

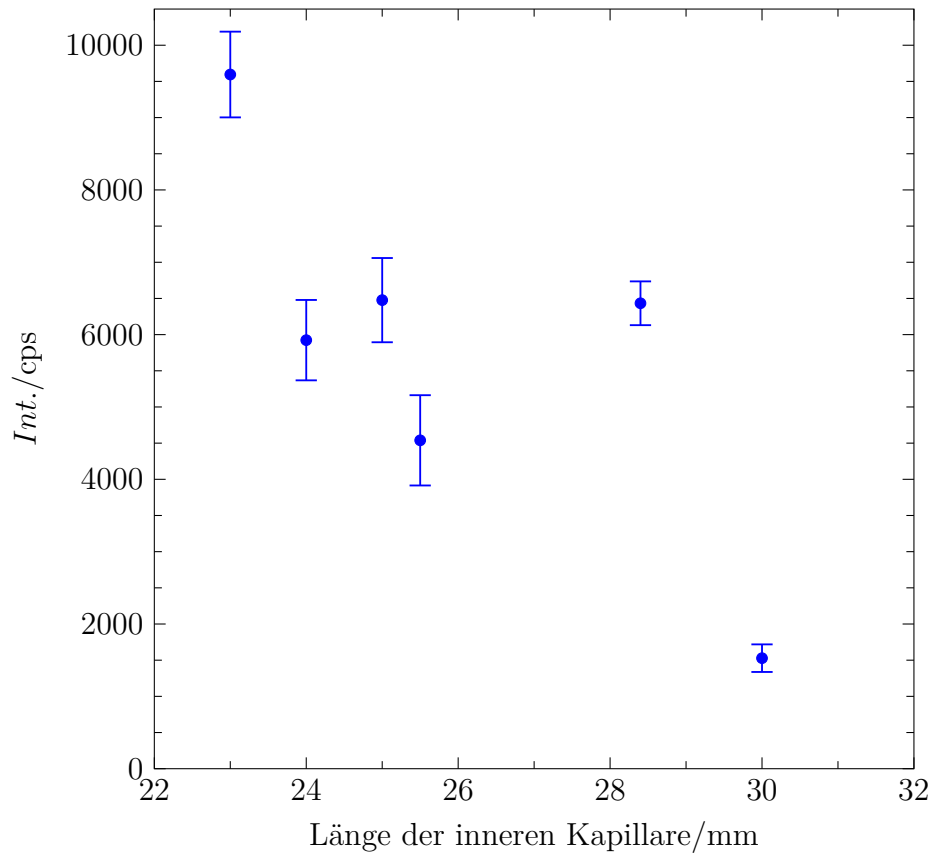


Abbildung 11.10: Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Länge der inneren Kapillare. Quecksilber wurde gasförmig der Entladungszone zugeführt. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 42 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (50 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren).

Es zeigt sich, dass das Quecksilbersignal im Falle einer sehr kurzen inneren Kapillare am höchsten ist und für sehr lange innere Kapillaren stark abfällt. Dazwischen ist ein Plateau zu beobachten, in welchem anzunehmen ist, dass die Fläche der Kapillare nicht vollständig von der Entladung bedeckt ist. Wird in diesem Bereich die Elektrodenfläche durch Änderung der Länge der inneren Kapillare verändert, so ändert sich nicht die Energiedichte des Plasmas, sondern ihre räumliche Ausdehnung, was nur geringe Auswirkungen auf die Anregungseffizienz des Quecksilbers hat.

11.1.5 Einfluss der Matrixbeladung der *halo-FAPA* auf die Detektion von Quecksilber

Ein besonders wichtiger Matrixbestandteil einer flüssigen Probe ist ihr Lösungsmittel, dessen Eintrag in das Analysensystem den Eintrag des Analyten meistens um viele Größenordnungen übersteigt. Weil es sich bei dem Lösungsmittel häufig um Wasser handelt, wurden die Auswirkungen dessen Eintrags auf das Quecksilbersignal untersucht.

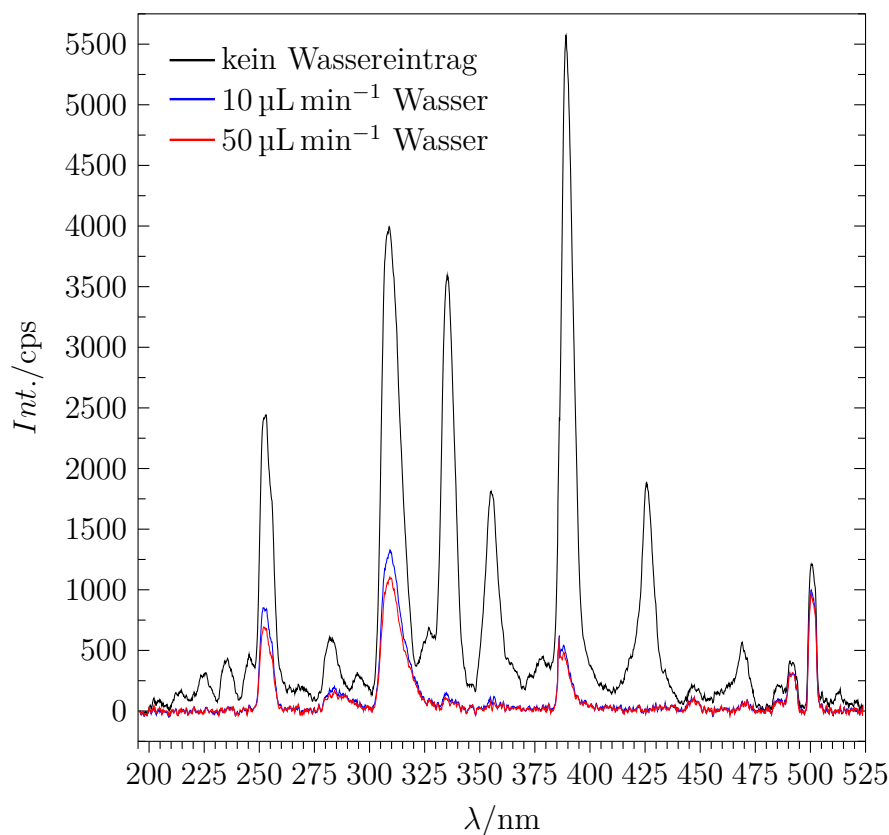


Abbildung 11.11: *halo-FAPA*-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm bei Zuführung von Wasser in die Entladungszone. Neuer Aufbau der *halo-FAPA* (750 mL min⁻¹/1000 mL min⁻¹ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 40 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (300 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren). Quecksilberdampf wurde mit dem modifizierten Probenzuführungssystem der Entladungszone zugeführt.

Mittels eines Niedrigflusszerstäubersystems wurde das Helium, welches der Entladungszone (Abb. 11.11) und in einem weiteren Experiment dem Nachglühbereich (Abb. 11.12) zugeführt wurde, mit wässrigem Aerosol beladen.

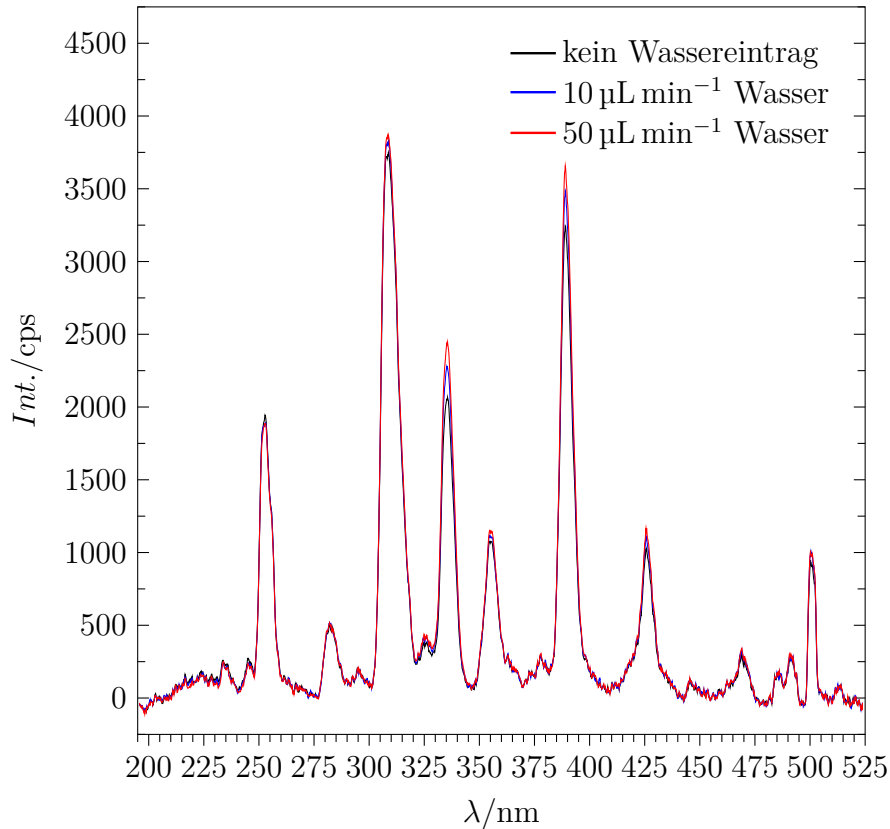


Abbildung 11.12: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm bei Zuführung von Wasser in den Nachglühbereich. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 40 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (300 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren). Quecksilberdampf wurde mit dem modifizierten Probenzuführungssystem der Entladungszone zugeführt.

Die Zuführung von Wasser in die Entladungszone reduziert nicht nur deutlich das Quecksilbersignal, sondern hat auch starken Einfluss auf den Untergrund. So werden die Signale von CO^+ , NO , N_2^+ oder He_2 , deren An-

regung eine vorherige chemische Reaktion oder Ionisation vorausgeht, stark unterdrückt. Einerseits führt das Wasser zu einer Kühlung des Plasmas (siehe 11.2.1), andererseits werden einige dieser Spezies in Reaktionen mit Wasser verbraucht.^[192] Bei Zuführung von Wasser in den Nachglühbereich sind diese Effekte nicht zu beobachten.

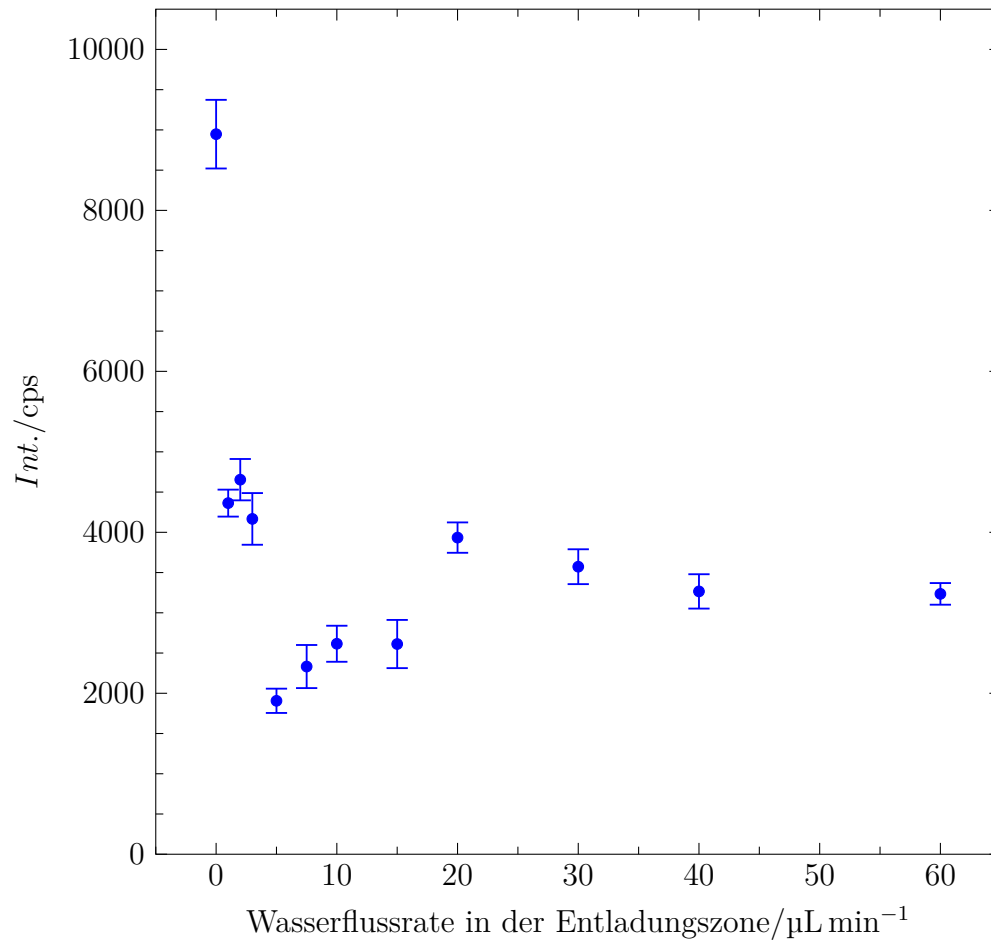


Abbildung 11.13: Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in die Entladungszone. Neuer Aufbau der *halo-FAPA* (800 mL min⁻¹/1000 mL min⁻¹ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 42 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (50 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren). Quecksilberdampf wurde mit dem modifizierten Probenzuführungssystem der Entladungszone zugeführt.

Abb. 11.13 zeigt das Quecksilbersignal in Abhängigkeit von der Flussrate, mit der Wasser in die Entladungszone eingetragen wurde. Ähnlich wie in der Massenspektrometrie^[15] ist ein starker Abfall des Signals zu beobachten, sobald Wasser zugeführt wird. Jedoch ist ein Minimum des Quecksilbersignals zu beobachten, nachdem sich bei steigender Wasserflussrate ein Plateau einstellt.

11.1.6 Querschnitt der Emission der *halo*-FAPA

Es wurde die Untergrundemission der *halo*-FAPA aufgezeichnet. Dabei wurde die Position des Lichtleiters, mit dem die Strahlung in das Spektrometer eingekoppelt wurde, mittels eines mechanischen Verschiebetisches in vertikaler Position verändert, sodass ein Querschnitt der Emission erhalten wurde (Abb. 11.14). Emission oberhalb des Dunkelsignals ist über 35 Schritte zu beobachten. Mit der Auflösung des Verschiebetisches von etwa 0,07 mm je Schritt ergibt sich eine Ausdehnung der Emission von 2,45 mm, was in guter Übereinstimmung mit dem Innendurchmesser der äußeren Kapillare von 2,4 mm ist. Ebenso kann man den Abstand der Emissionsmaxima zu 1,19 mm bestimmen, was den Außendurchmesser der inneren Kapillare von 1,5 mm unterschreitet. Dies weist darauf hin, dass die Auflösung der mechanischen Verschiebung zu gering oder der Öffnungswinkel des Lichtleiters zu groß war, um die Lokalisierung der Entladung vollständig abzubilden. Dass das lokale Minimum der Emission im Nachglühbereich nicht dem Dunkelsignal entspricht, könnte ebenfalls Resultat dieses Umstandes sein. Andererseits ist es auch möglich, dass in diesem Bereich Strahlung emittiert wurde. Das betrachtete Signal der (0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ des Hydroxylradikals liegt unterhalb des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums; PFEUFFER *et al.* konnten ebenfalls keinen starken Einbruch feststellen.^[13] Die unterschiedliche Intensität der beiden Maxima ist dagegen zu erwarten: Schon mit bloßem Auge ist zu erkennen, dass die Entladung auf einer Seite des geschlossenen Rings stets heller leuchtet. Dies könnte an einer nicht vollständig koaxialen Ausrichtung der beiden Kapillaren liegen. Die Lokalisierung der Maxima nahe der inneren Kapillare (Kathode) legen zudem nahe, dass ein Großteil der Anregungsaktivität im negativen Glimmen des Plasmas stattfindet.

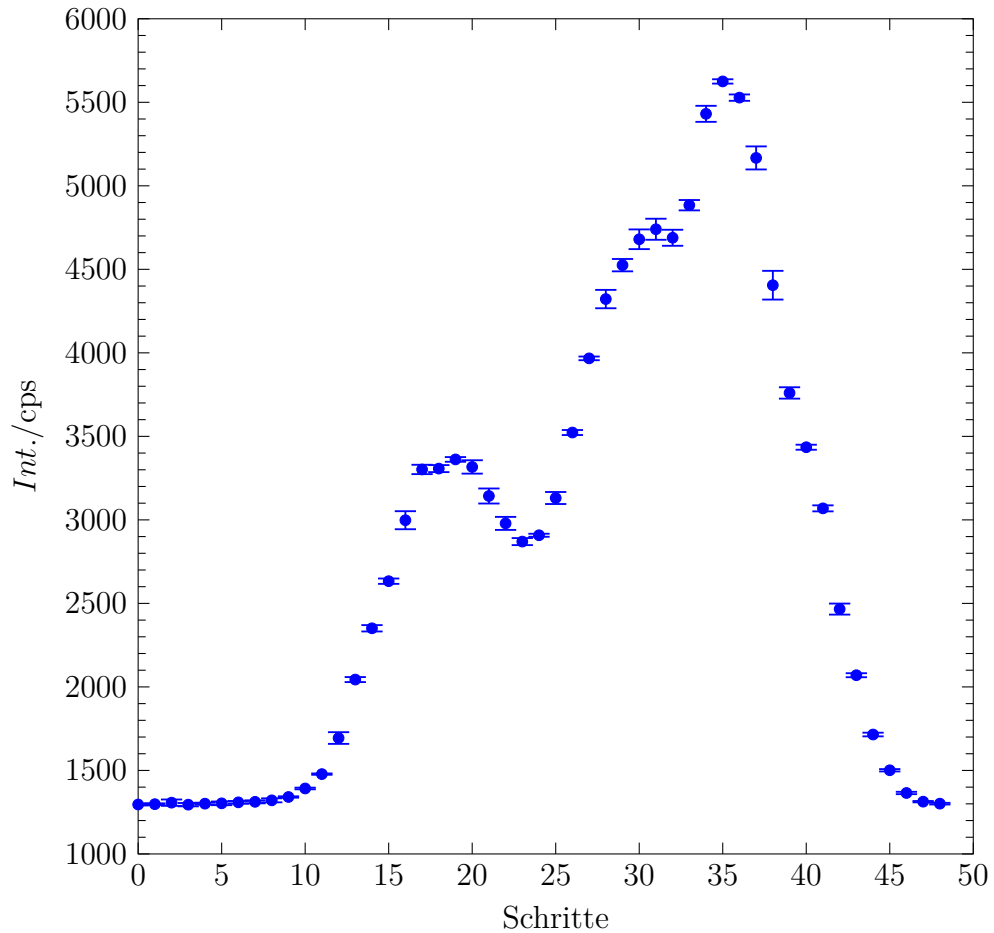


Abbildung 11.14: Vertikaler Querschnitt durch das *halo*-FAPA-Emissionsprofil bei 311,61 nm. Ein Schritt entspricht ungefähr einer vertikalen Positionsänderung von 0,07 mm. Alter Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 24 mA); Spektrometer: *USB 2000+* (150 ms Integrationszeit, Mittelwert über 9 Spektren).

11.2 Plasmadiagnostik

Mittels plasmadiagnostischer Verfahren, welche in 4 beschrieben sind, wurden die Elektronenanzahldichte (11.2.3) sowie verschiedene Temperaturen des Plasmas ermittelt. Dabei handelt es sich um die Rotationstemperatur (11.2.1), die Anregungstemperatur (11.2.2) und die Ionisationstemperatur (11.2.4). Der Einfluss verschiedener Betriebsparameter der Entladung auf die Rotationstemperatur für die alte sowie die neue Umsetzung der *halo*-FAPA ist zudem ebenfalls in 11.2.1 gezeigt.

11.2.1 Bestimmung der Rotationstemperatur

Die Rotationstemperatur wurde mit dem BOLTZMANN-Diagramm-Verfahren bestimmt. Dazu wurden die (0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ im Emissionsspektrum des Hydroxylradikals sowie die (0–0)-Bande des ersten negativen Systems $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ des Stickstoffs herangezogen. Beide Verfahren sind in 4.2.2.5 bzw. 4.2.2.4 beschrieben.

Für die Bestimmung der Rotationstemperatur aus den Spektren des Hydroxylradikals ist in Abb. 11.15 ein Beispielspektrum 307,7 nm – 313,8 nm gezeigt. Abb. 11.16 zeigt einen Ausschnitt daraus, wobei die für die Berechnung der Rotationstemperatur verwendeten Linien gekennzeichnet sind. Tab. 11.1 zeigt zudem die für die Bestimmungen der Rotationstemperatur verwendeten Parameter der Linien des Hydroxylradikals.^[320]

Tabelle 11.1: Parameter der zur Bestimmung der Rotationstemperatur verwendeten Linien des Hydroxylradikals.^[320]

N''	λ/nm	$A/(10^8 \text{ s}^{-1})$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
2	307,995	17,0	32543
4	308,328	33,7	32779
5	308,520	42,2	32948
6	308,734	50,6	33150
8	309,239	67,5	33652
9	309,534	75,8	33952
10	309,859	84,1	34283

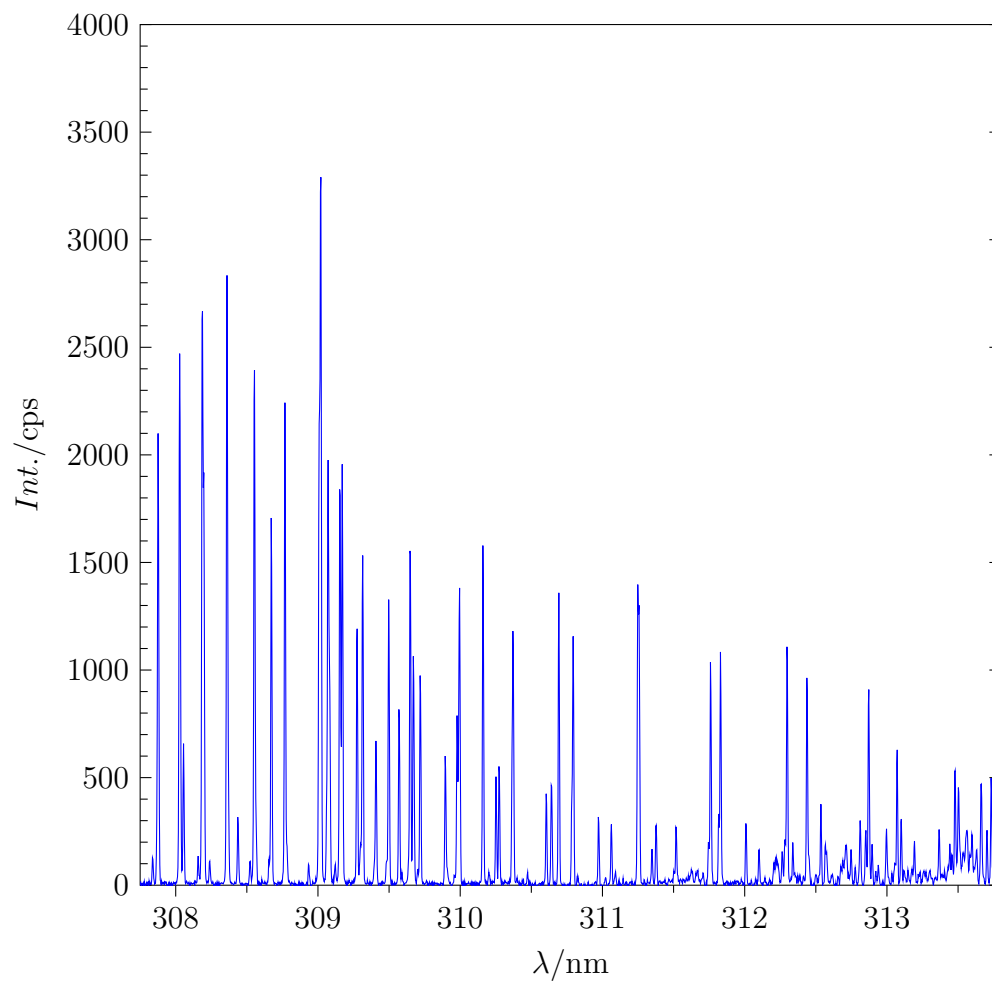


Abbildung 11.15: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 307,7 nm – 313,8 nm. Zu sehen sind die Zweige Q_1 und R_2 der (0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ im Emissionsspektrum des Hydroxylradikals.

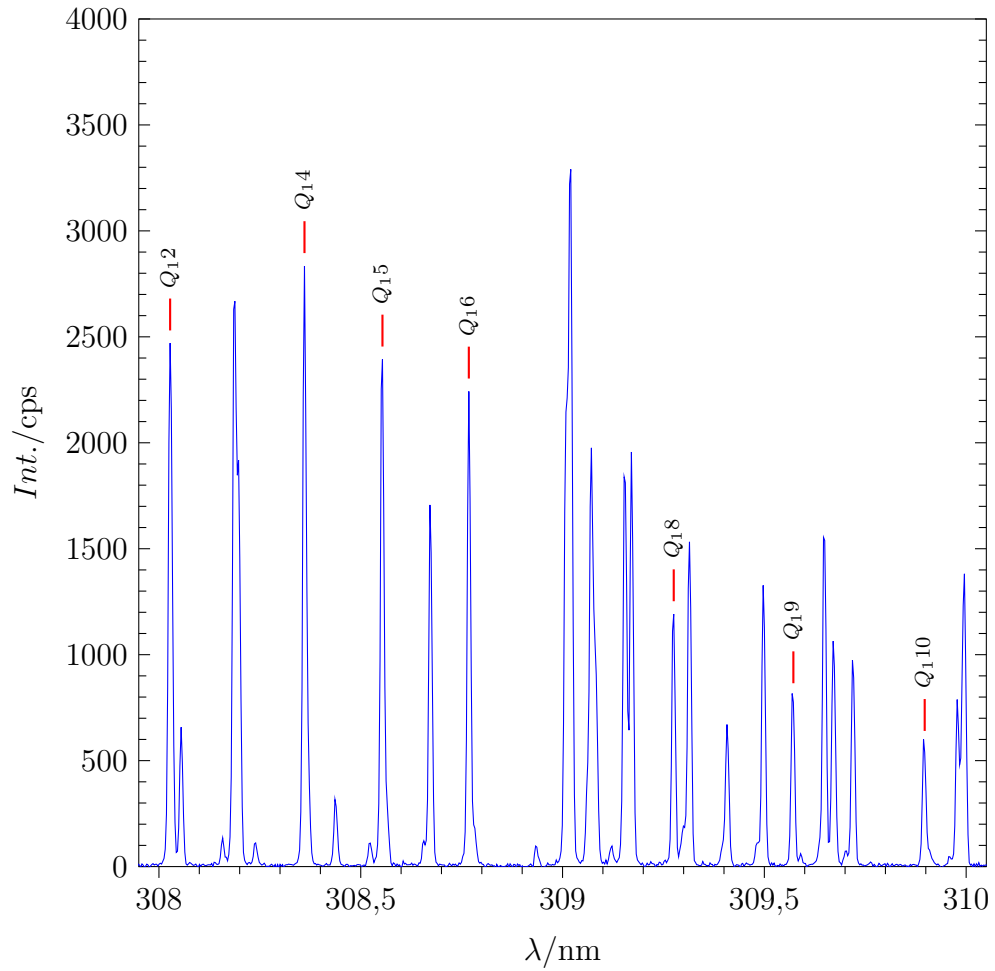


Abbildung 11.16: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 307,7 nm – 313,8 nm. Gekennzeichnet sind die für die Berechnung der Rotationstemperatur verwendeten Linien.

Abb. 11.17 zeigt ein Beispiel für ein BOLTZMANN-Diagramm für die Bestimmung der Rotationstemperatur aus der (0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ im Emissionsspektrum des Hydroxylradikals. Es wurden jeweils zehn Spektren aufgezeichnet, die gemäß 4.2.2.5 ausgewertet wurden. Die Fehlerbalken zeigen dann die sich daraus ergebende Unsicherheiten an. Diese wurden in den linearen Fit des Diagramms durch Gewichtung eingebunden, die Fehlerbalken für die Rotationstemperaturen in diesem Abschnitt resultieren dann aus den Standardabweichungen über zehn Bestimmungen.

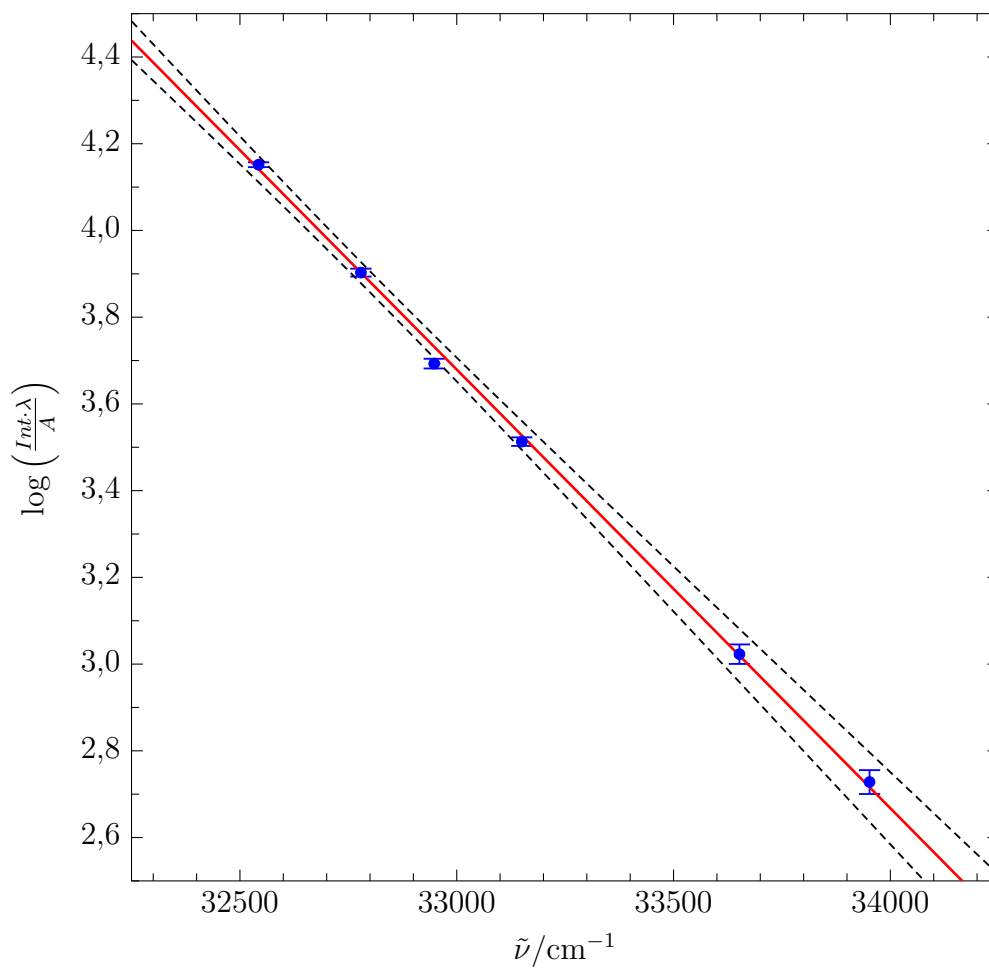


Abbildung 11.17: Beispiel für ein BOLTZMANN-Diagramm, welches gemäß 4.2.2.5 erstellt wurde.

Die Bestimmung der Rotationstemperatur sowohl aus den Spektren des Hydroxylradikals als auch aus denen des Stickstoffkations ist notwendig, um Anregungsmechanismen in der *halo*-FAPA sowie um den Einfluss von Wasser auf das Anregungsverhalten zu untersuchen. Hydroxylradikale werden aus Luftfeuchtigkeit in der Umgebung der *halo*-FAPA, Feuchtigkeit in den Betriebsgasen sowie aus eingetragenen Analytlösungen erzeugt.

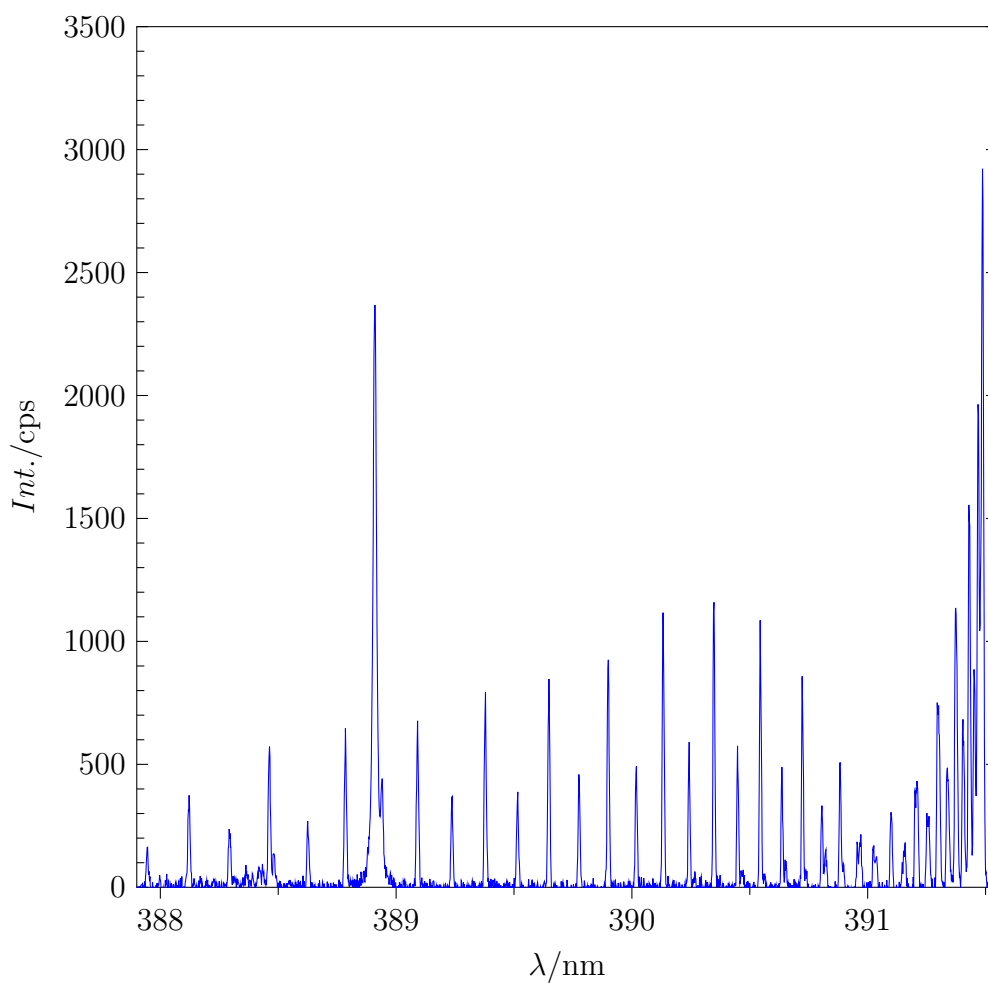


Abbildung 11.18: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 387,9 nm – 391,5 nm. Zu sehen sind die Zweige P_1 und R_2 der (0–0)-Bande des ersten negativen Systems $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ des Stickstoffs.

Stickstoffkationen sind von besonderem Interesse, da sie einerseits unter Verbrauch von angeregten metastabilen Heliumatomen erzeugt werden; diese sind jedoch für die Erzeugung von Elementionen sowie die Anregung von Atomen und Ionen wichtig.^[407,408] Andererseits sind Stickstoffkationen selbst ein wichtiger Bestandteil der Reaktionskaskaden, die zur Bildung der für die Ionisation polarer und mittelpolarer Moleküle über Protonentransferreaktionen wichtigen Wasserclusterionen verantwortlich sind.^[12,191,195]

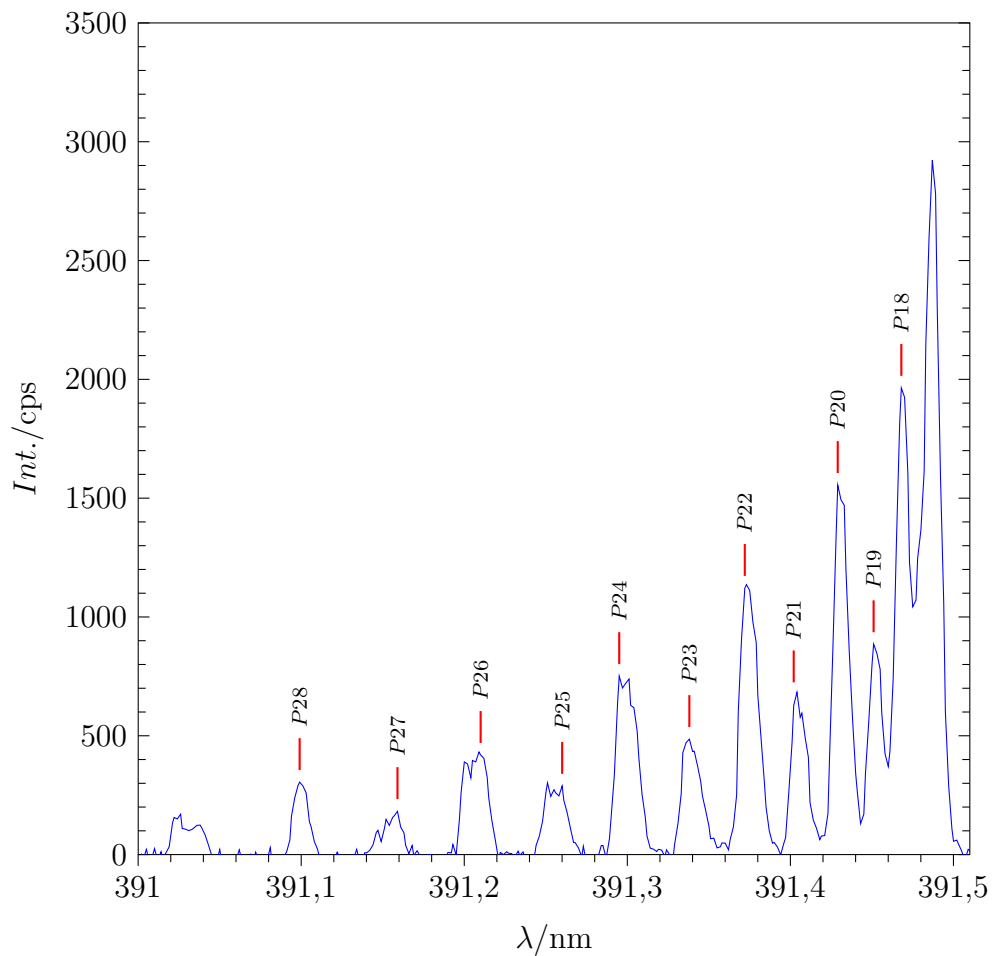


Abbildung 11.19: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 387,9 nm – 391,5 nm. Gekennzeichnet sind die für die Berechnung der Rotationstemperatur verwendeten Linien.

Für die Bestimmung der Rotationstemperatur aus den Spektren des Stickstoffkations ist in Abb. 11.18 ein Beispielspektrum 387,9 nm – 391,5 nm gezeigt. Bei ca. 391,5 nm liegt ein Bandenkopf, der nicht bis zur Basislinie aufgelöst werden konnte. Es zeigte sich aber, dass die Auflösung zur Bestimmung der Rotationstemperatur ausreichend war; eine Auswertung der Linienintensitäten über die Signalhöhe lieferte lineare BOLTZMANN-Diagramme (Abb. 11.20). Abb. 11.19 zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 11.18, wobei die für die Berechnung der Rotationstemperatur verwendeten Linien gekennzeichnet sind.

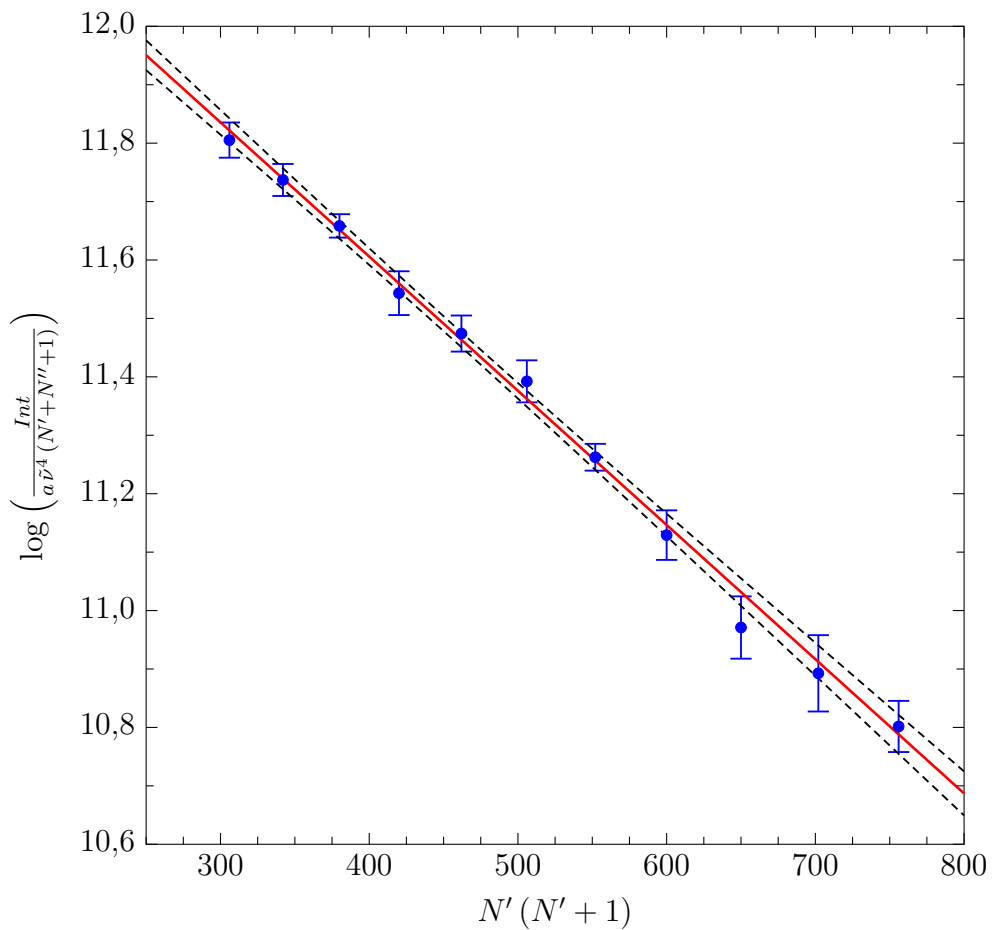


Abbildung 11.20: Beispiel für ein BOLTZMANN-Diagramm, welches gemäß 4.2.2.4 erstellt wurde.

Abb. 11.20 zeigt ein Beispiel für ein BOLTZMANN-Diagramm für die Bestimmung der Rotationstemperatur aus der (0–0)-Bande des ersten negativen Systems $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ des Stickstoffs. Es wurden jeweils zehn Spektren aufgezeichnet, die gemäß 4.2.2.4 ausgewertet wurden. Die Fehlerbalken zeigen dann die sich daraus ergebende Unsicherheiten an. Diese wurden in den linearen Fit des Diagramms durch Gewichtung eingebunden, die Fehlerbalken für die Rotationstemperaturen in diesem Abschnitt resultieren dann aus den Standardabweichungen über zehn Bestimmungen.

11.2.1.1 Charakterisierung des alten *halo*-FAPA-Aufbaus anhand der Rotationstemperatur

Zunächst wurde der Einfluss dreier Betriebsparameter auf die Rotationstemperatur der *halo*-FAPA bei deren altem Aufbau untersucht. Für die jeweils konstant gehaltenen Parameter wurden dabei mittlere Werte gewählt. Abb. 11.21 zeigt den Einfluss der Gasflussrate in der Entladungszone auf die Rotationstemperatur. Es zeigt sich, dass Helium die Entladung stark kühlt; die höchsten Rotationstemperaturen von über 1500 K werden bei Flussraten unter $100 \mu\text{L min}^{-1}$ erreicht. Zwischen $125 \mu\text{L min}^{-1}$ und $300 \mu\text{L min}^{-1}$ fällt die Rotationstemperatur auf etwa 750 K ab, danach wird annähernd ein Plateau der Rotationstemperatur bei weiter steigenden Gasflussraten in der Entladungszone erreicht. Der starke Abfall der Rotationstemperatur führt auch zu deutlich geringen zeitlichen Schwankungen der Rotationstemperatur, welche durch die Unsicherheiten repräsentiert sind. Hier nimmt die Stabilität der Entladung also zu.

Der Einfluss der Gasflussrate im Nachglühbereich auf die Rotationstemperatur der *halo*-FAPA ist in Abb. 11.22 dargestellt. Der kühlende Einfluss auf die Entladung ist ebenso wie im Falle der Gasflussrate in der Entladungszone zu beobachten, fällt allerdings deutlich geringer aus. Ebenfalls ist auffällig, dass über den gesamten untersuchten Bereich die Gasflussrate im Nachglühbereich keinen Einfluss auf die Unsicherheiten der Rotationstemperatur hat; sie hat also auch keinen Einfluss auf die Stabilität der Entladung. Daher ist es möglich, bei Probenzuführung in den Nachglühbereich die Gasflussrate so zu wählen, dass sie optimal für das Probenzuführungssystem ist. Bei Zuführung der Probe in die Entladungszone ist es hingegen vorteilhaft, ein Probenzuführungssystem zu verwenden, dessen Effizienz im Gegensatz zur pneumatischen Zerstäubung

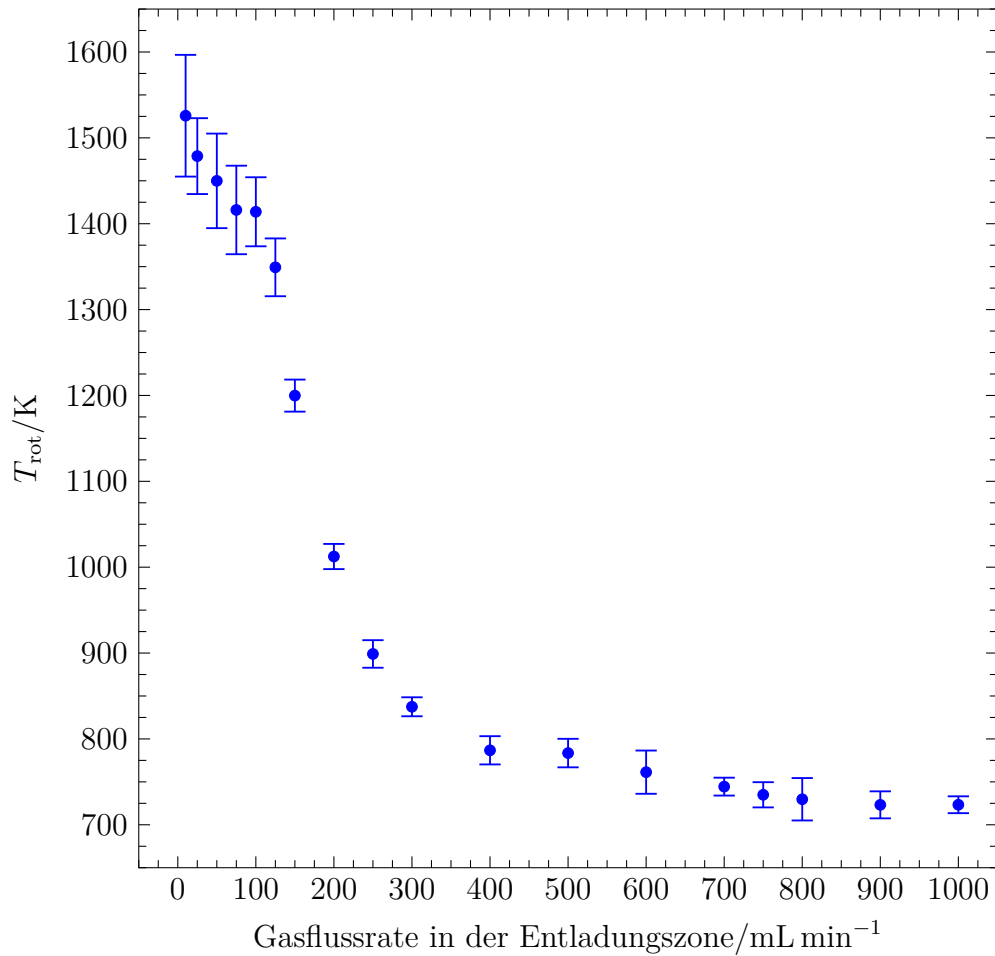


Abbildung 11.21: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone. Alter Aufbau der *halo*-FAPA (1000 mL min^{-1} He im Nachglühbereich, 50 mA).

nicht oder nur schwach von der Gasflussrate abhängig ist. Das trifft zum Beispiel auf den DOD-Aerosolgenerator oder die ETV zu.

Der Einfluss der Stromstärke der Entladung auf die Rotationstemperatur der *halo*-FAPA ist in Abb. 11.23 gezeigt. Bei sehr geringen Stromstärken von weniger als 15 mA ist die Entladung sehr instabil, was sich in den hohen Unsicherheiten der Bestimmungen der Rotationstemperatur ausdrückt. Im Bereich von 20 mA bis 30 mA stabilisiert sich die Entladung; dort liegt

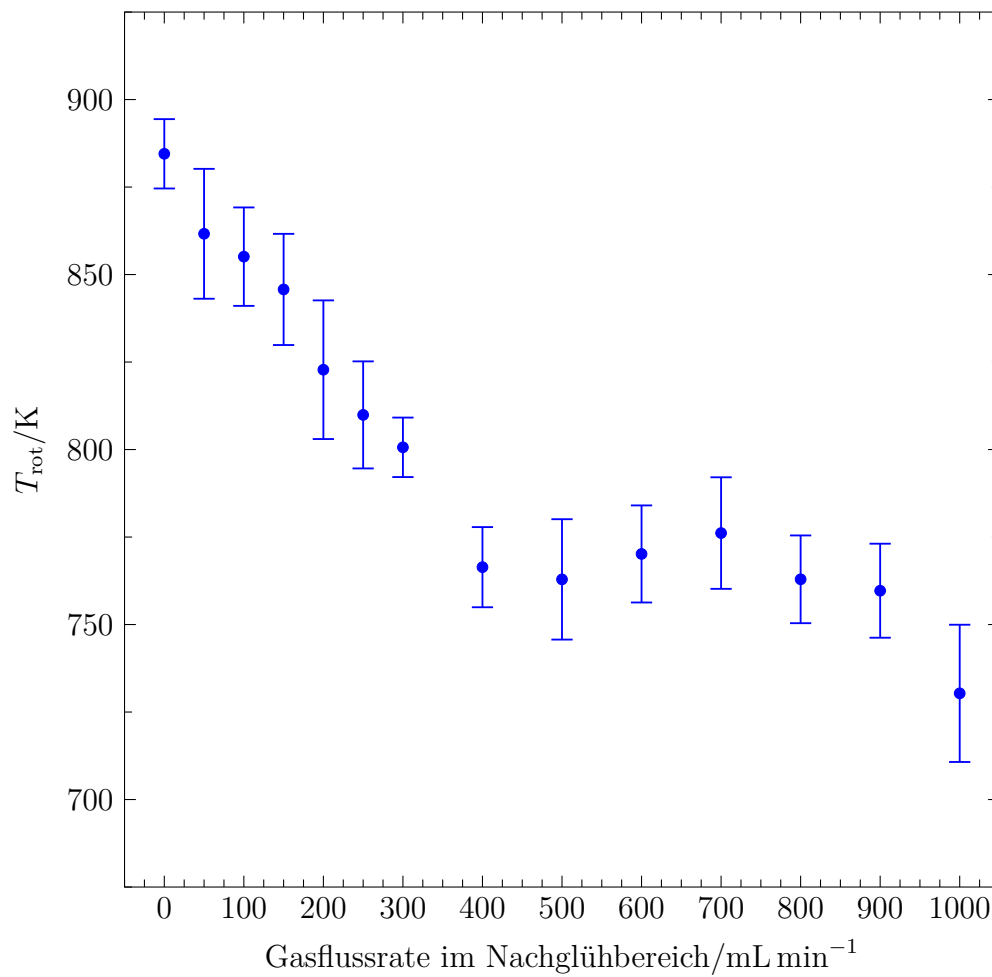


Abbildung 11.22: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Gasflussrate im Nachglühbereich. Alter Aufbau der *halo*-FAPA (750 mL min^{-1} He in der Entladungszone, 50 mA).

auch das Minimum der Rotationstemperatur von ca. 600 K. Danach steigt die Rotationstemperatur monoton an, bis bei 80 mA trotz der hohen Gasflussraten ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich) über 950 K erreicht werden.

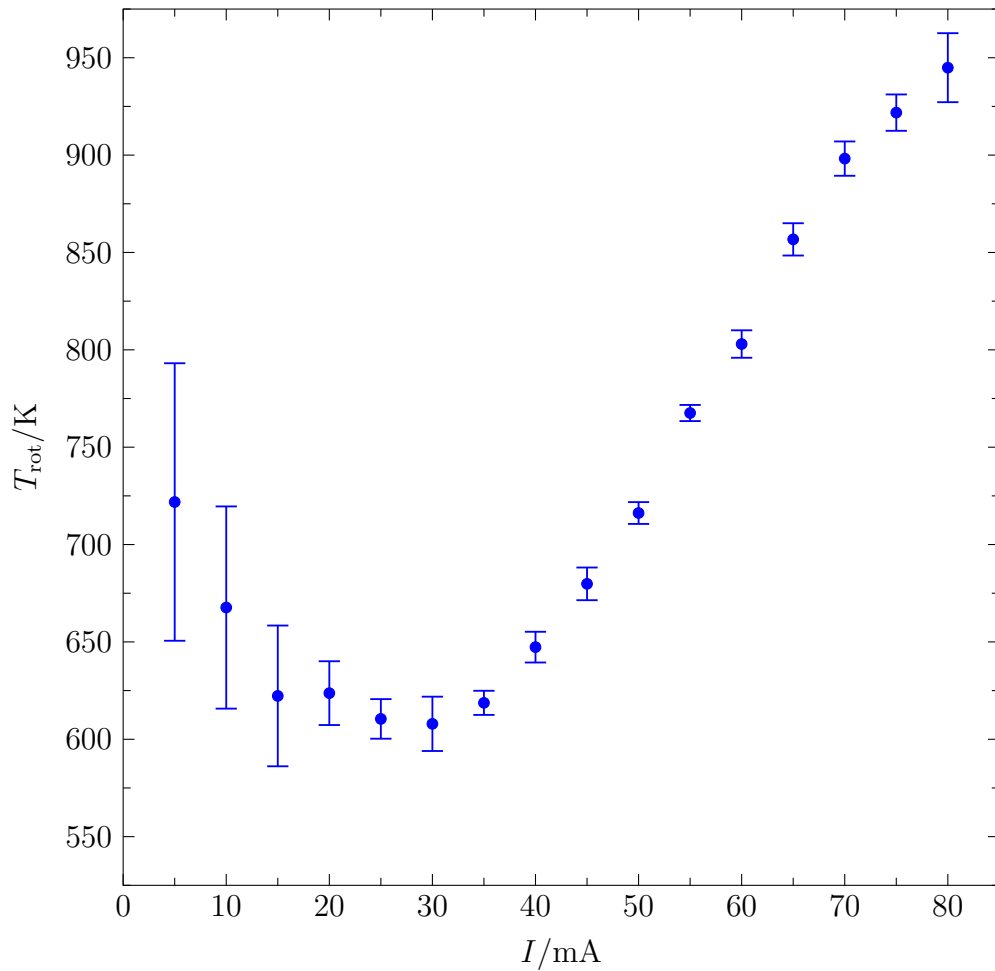


Abbildung 11.23: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Stromstärke. Alter Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 50 mA).

11.2.1.2 Charakterisierung des neuen *halo*-FAPA-Aufbaus anhand der Rotationstemperatur

Die in 11.2.1.1 beschriebenen Messungen der Rotationstemperatur wurden auch für den neuen Aufbau der *halo*-FAPA durchgeführt. Die Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone ist in Abb. 11.24 gezeigt. Analog zum alten Aufbau der

halo-FAPA sinkt die Rotationstemperatur sehr stark bei ansteigender Gasflussrate und verbleibt bei hohen Flussraten auf einem Plateau. Die Rotationstemperatur ist sowohl beim Maximum bei sehr niedrigen Flussraten als auch beim sich einstellenden Plateau beim alten Aufbau (Abb. 11.21) höher als beim neuen Aufbau der *halo*-FAPA. Bei ersterem wird aber ein starkes Flackern der Entladung und damit ein instabiles Plasma beobachtet. Dies ist hier nicht der Fall, die Standardabweichungen der Rotationstemperatur sind über den gesamten untersuchten Bereich von Gasflussraten vergleichbar. Außerdem sind die verwendeten Materialien beim alten Aufbau der *halo*-FAPA wesentlich empfindlicher gegenüber hohen Temperaturen als beim neuen Aufbau der *halo*-FAPA.

Abb. 11.25 zeigt die Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Gasflussrate im Nachglühbereich. Während beim alten Aufbau der *halo*-FAPA noch ein leichter Abfall der Rotationstemperaturen mit steigender Gasflussrate beobachtet wurde (Abb. 11.22), ist eine solche Abhängigkeit hier nicht zu erkennen. Auffällig ist außerdem, dass die Schwankungen der Rotationstemperatur beim neuen Aufbau wesentlich geringer als beim alten Aufbau ausfallen. In beiden Fällen ist das Ausmaß der Schwankungen aber nicht von der Gasflussrate im Nachglühbereich abhängig.

Die Rotationstemperatur weist beim neuen Aufbau der *halo*-FAPA eine nahezu monoton steigende Abhängigkeit von der Stromstärke der Entladung auf (Abb. 11.26). Auffällig ist, dass nicht nur die relativen, sondern auch die absoluten Schwankungen mit der Rotationstemperatur mit steigender Stromstärke immer kleiner werden. Die Entladung wird also stabiler. Beim alten Aufbau der *halo*-FAPA ist hingegen sowohl für die Rotationstemperatur ein Minimum als auch für deren Schwankungen ein Optimum vorhanden (Abb. 11.23).

Die Energiedichte des Plasmas der *halo*-FAPA kann nicht nur über die Stromstärke sowie die Kühlung der Entladung durch die Flussraten von Helium oder Wasser beeinflusst werden, sondern auch durch die Ausmaße der Entladung. Werden alle anderen Parameter konstant gehalten, so führt eine Verkleinerung der Ausdehnung des Plasmas zu einer Erhöhung dessen Energiedichte. Die Ausdehnung der Entladung kann beim neuen Aufbau der *halo*-FAPA einfach über die Länge der inneren Kapillare geändert werden. Die Abb. 11.27 und 11.28 zeigen die Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Länge der inneren Kapillare bei hohen bzw. niedrigen Gasflussraten. Die Länge des Plasmas kann dann abgeschätzt

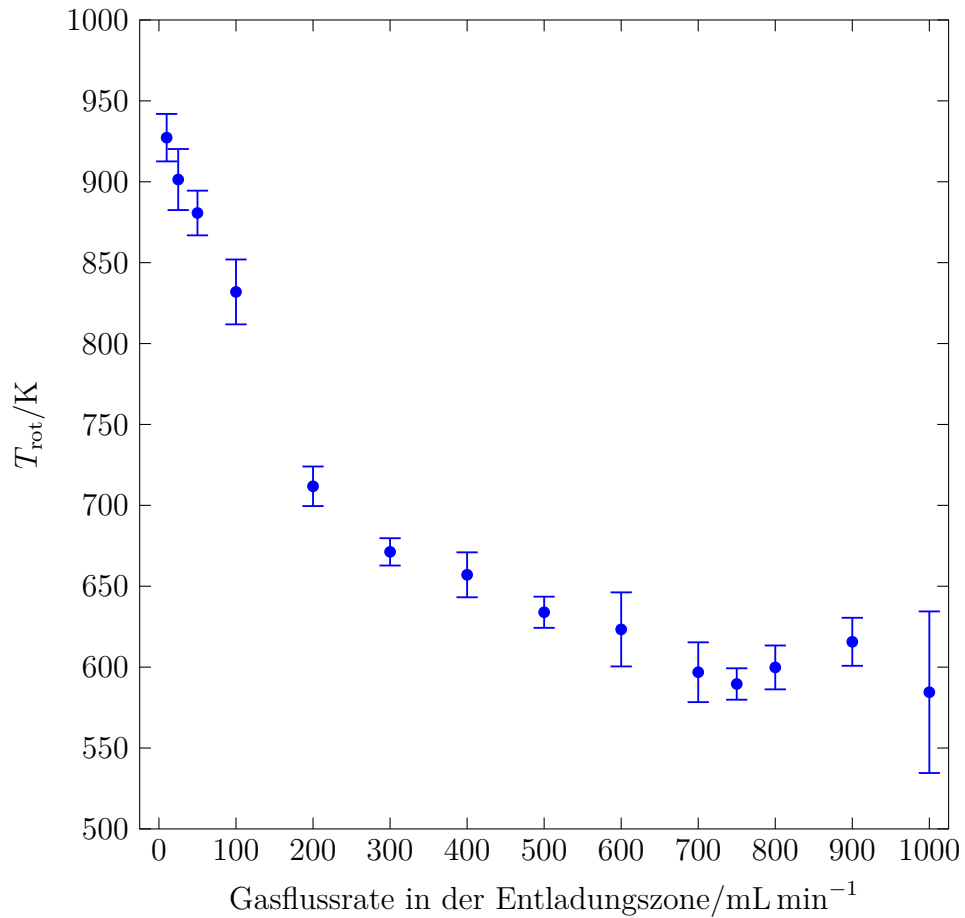


Abbildung 11.24: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA (1000 mL min⁻¹ He im Nachglühbereich, 50 mA).

werden, indem von der Länge der inneren Kapillare 23 mm subtrahiert werden. Jeder Millimeter Länge der inneren Kapillare entspricht dann einer Plasmalänge von ebenfalls einem Millimeter, zur Verfügung stehenden Elektrodenflächen von 4,7 mm² und 7,5 mm² für die innere bzw. äußere Kapillare sowie einem Plasmavolumen von 2,8 mm³.

In beiden Fällen – hohe und niedrige Gasflussraten – ist die Rotationstemperatur stark von der Länge der inneren Kapillare abhängig. Der Abfall der Rotationstemperatur mit zunehmender Kapillarlänge ist allerdings bei

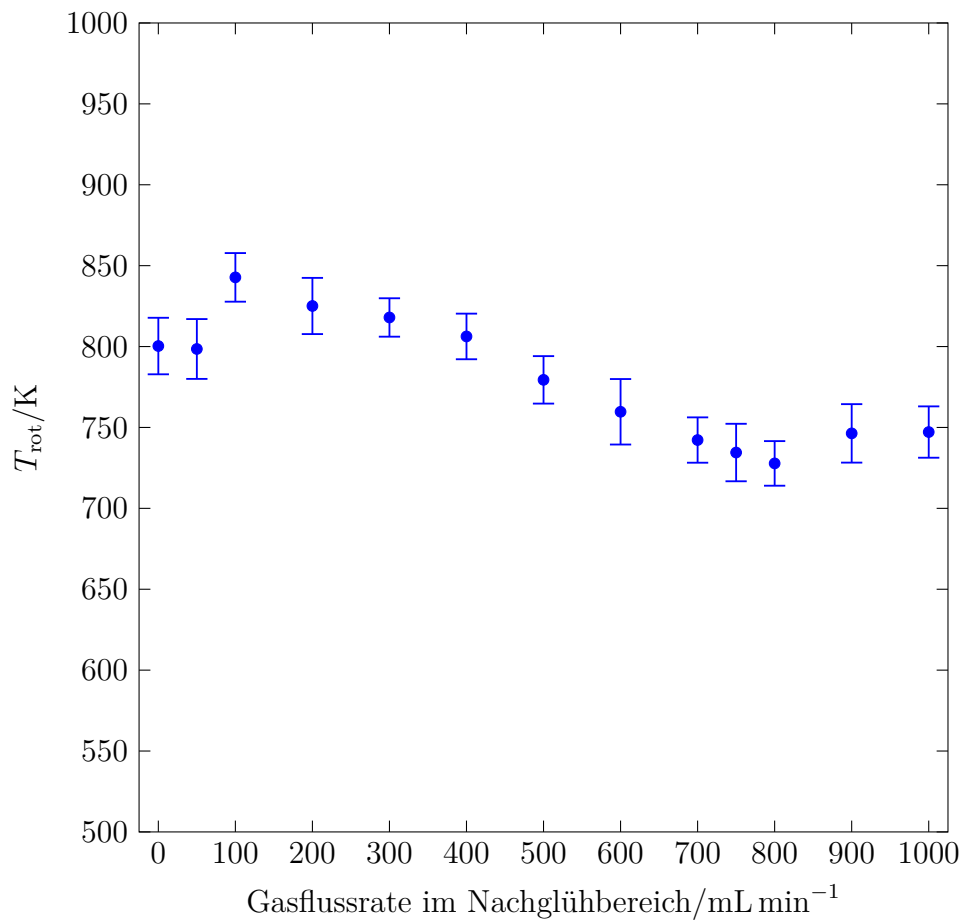


Abbildung 11.25: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Gasflussrate im Nachglühbereich. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA (750 mL min^{-1} He in der Entladungszone, 50 mA).

niedrigen Gasflussraten wesentlich stärker, da das Plasma weniger stark gekühlt wird.

Es hat sich gezeigt, dass die Ionisierungseffizienz der *halo*-FAPA für Elemente wie Quecksilber stark von der Menge eingetragenen Wassers abhängig ist. Um die Abhängigkeit der Rotationstemperatur von eingebrachtem Wasser zu untersuchen, wurde ein konventionelles Zerstäubersystem verwendet. Die Rotationstemperatur wurde sowohl anhand der Rotationsspektren des Hydroxylradikals gemäß [4.2.2.5](#) als auch anhand

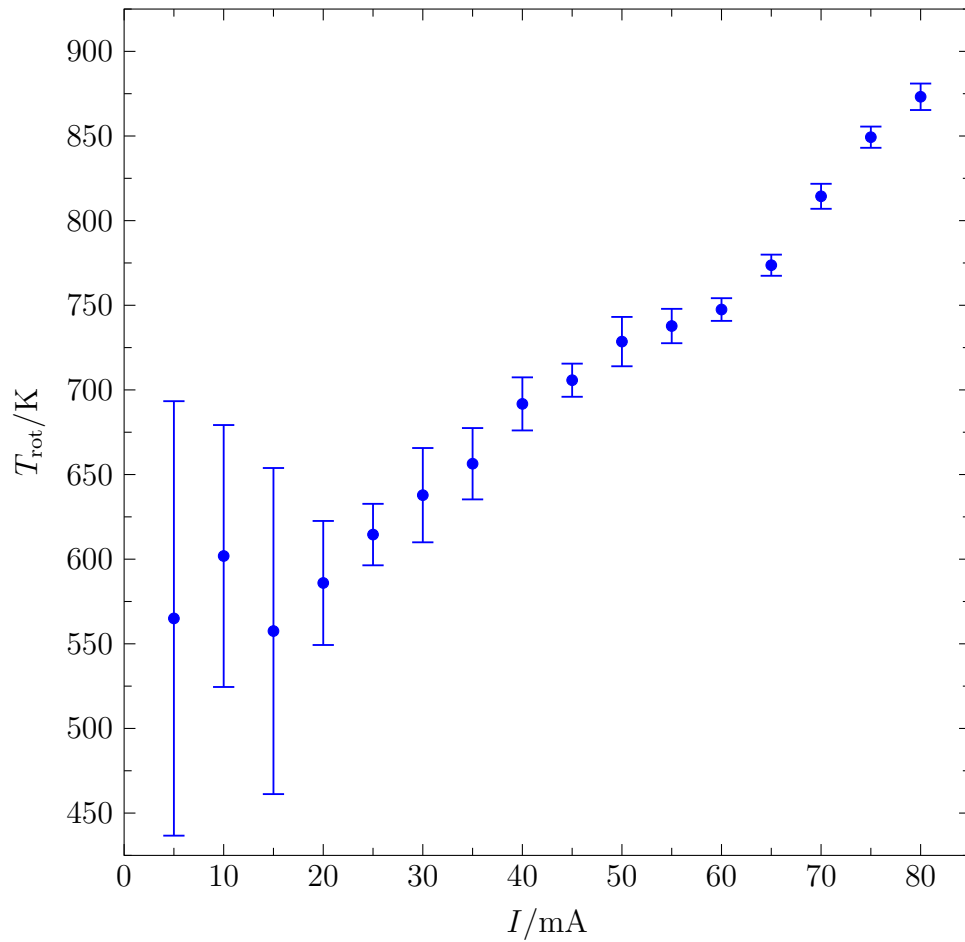


Abbildung 11.26: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Stromstärke. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich).

der Rotationsspektren des Stickstoffkations gemäß 4.2.2.4 bestimmt.

Es zeigt sich, dass die Rotationstemperatur im Rahmen der Messunsicherheit unabhängig von der Menge eingetragenen Wassers in den Nachglühbereich ist. Sie liegt bei den gewählten Bedingungen konstant bei ungefähr 550 K. Ein Unterschied zwischen den Rotationstemperaturen, die aus den Rotationsspektren des Hydroxylradikals (Abb. 11.29) oder aus denen des Stickstoffkations (Abb. 11.30) ermittelt wurden, war nicht

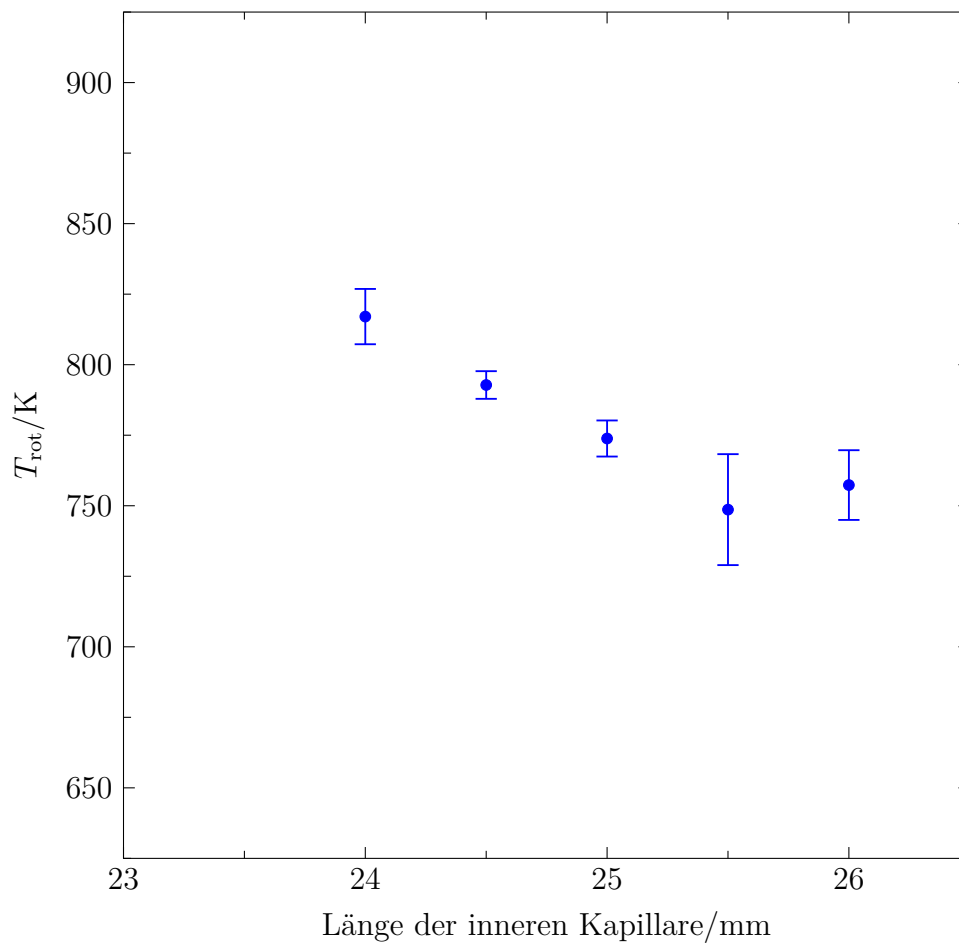


Abbildung 11.27: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Länge der inneren Kapillare. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 70 mA).

festzustellen.

Dagegen weist die Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Wasserflussrate in der Entladungszone einige Besonderheiten auf. Im Falle der Rotationstemperaturen, die aus den Rotationsspektren des Hydroxylradikals ermittelt wurden (Abb. 11.31) ist keine Abhängigkeit für sehr niedrige Flussraten von $20 \mu\text{L min}^{-1}$ und weniger vorhanden. Darüber steigt die

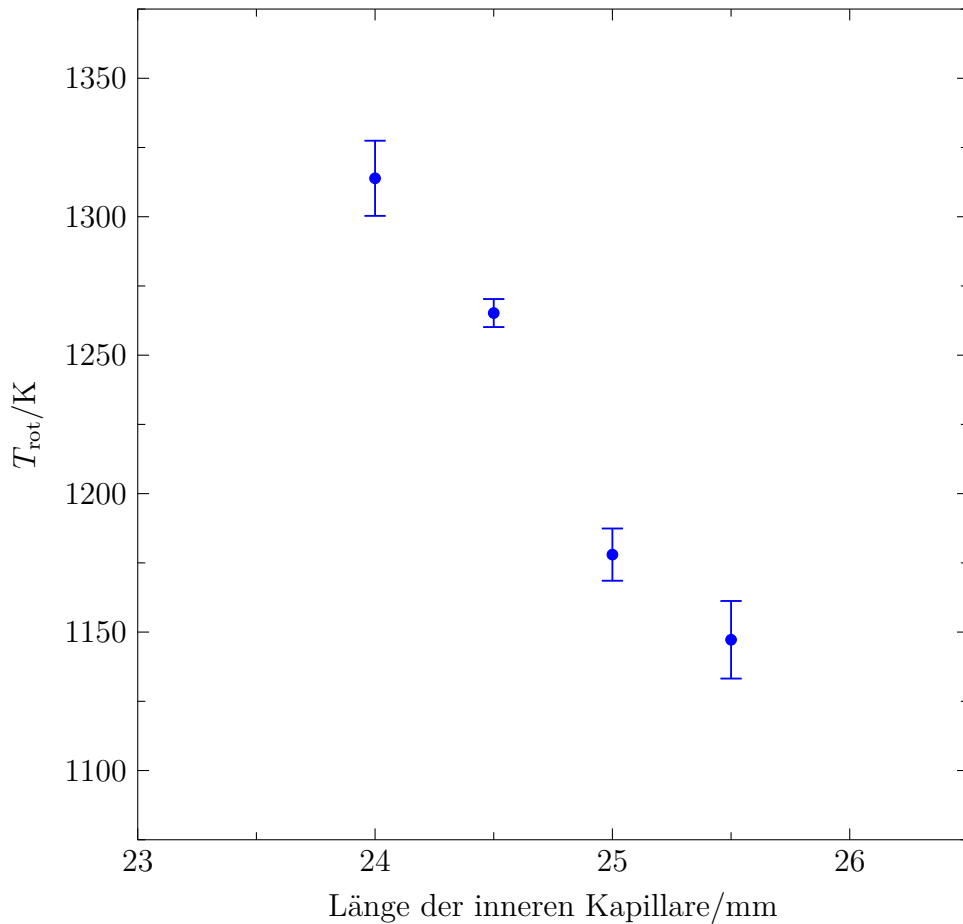


Abbildung 11.28: Rotationstemperatur der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Länge der inneren Kapillare. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($200 \text{ mL min}^{-1}/100 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 70 mA).

Rotationstemperatur jedoch stark an. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das Plasmagas bei Flussraten über $20 \mu\text{L min}^{-1}$ stark mit Wasser, aus dem die Hydroxylradikale gebildet werden, übersättigt ist. Der verwendete Zerstäuber kann nominell nur bis $10 \mu\text{L min}^{-1}$ im *Total-Consumption*-Modus arbeiten, bei dem die Probe vollständig verarbeitet wird. Die verwendete Aerosoltransportkammer verfügte jedoch über keinen Abfluss, um überschüssiges Wasser abzutransportieren.

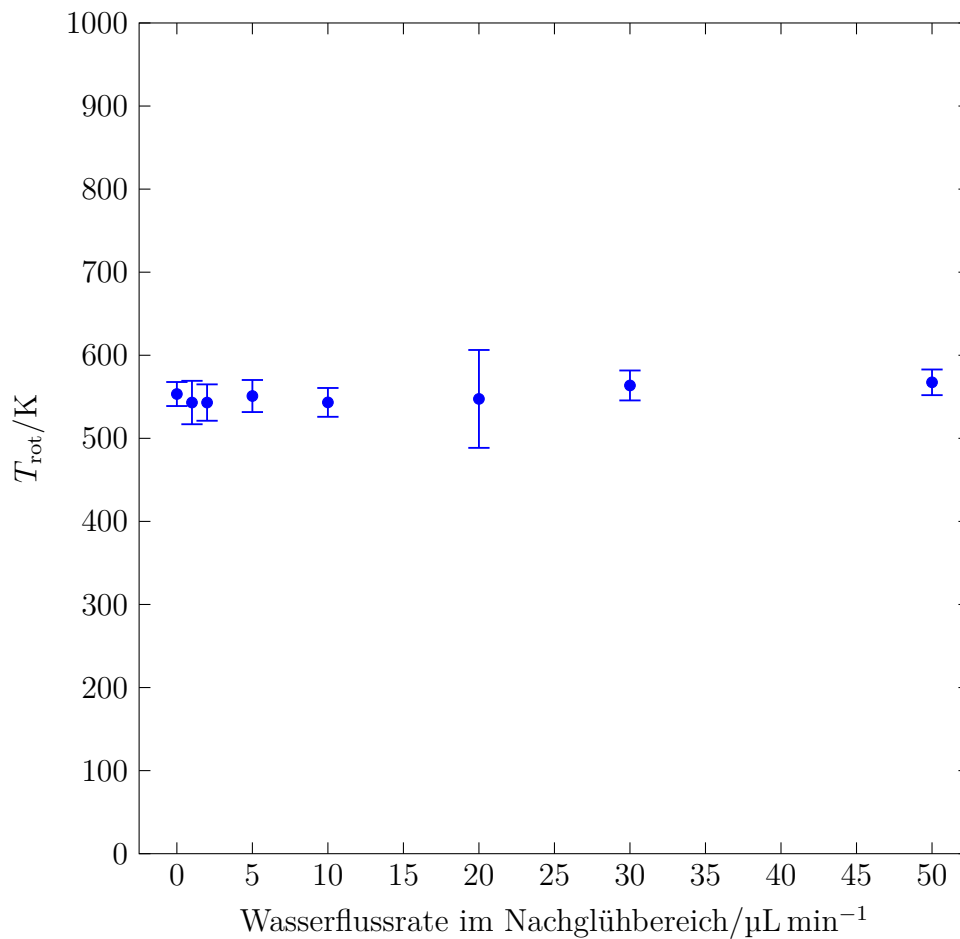


Abbildung 11.29: Rotationstemperatur (OH) der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in den Nachglühbereich. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 50 mA).

Für den Fall der Rotationstemperaturen, die aus den Rotationsspektren des Stickstoffkations ermittelt wurden (Abb. 11.32) kann zwar auch eine Zunahme mit steigender Wasserflussrate beobachtet werden, diese fällt jedoch deutlich geringer aus als bei den Rotationstemperaturen, die aus den Rotationsspektren des Hydroxylradikals ermittelt wurden. Sie tritt zudem schon bei sehr geringen Wasserflussraten von mehr als $1 \mu\text{L min}^{-1}$ auf.

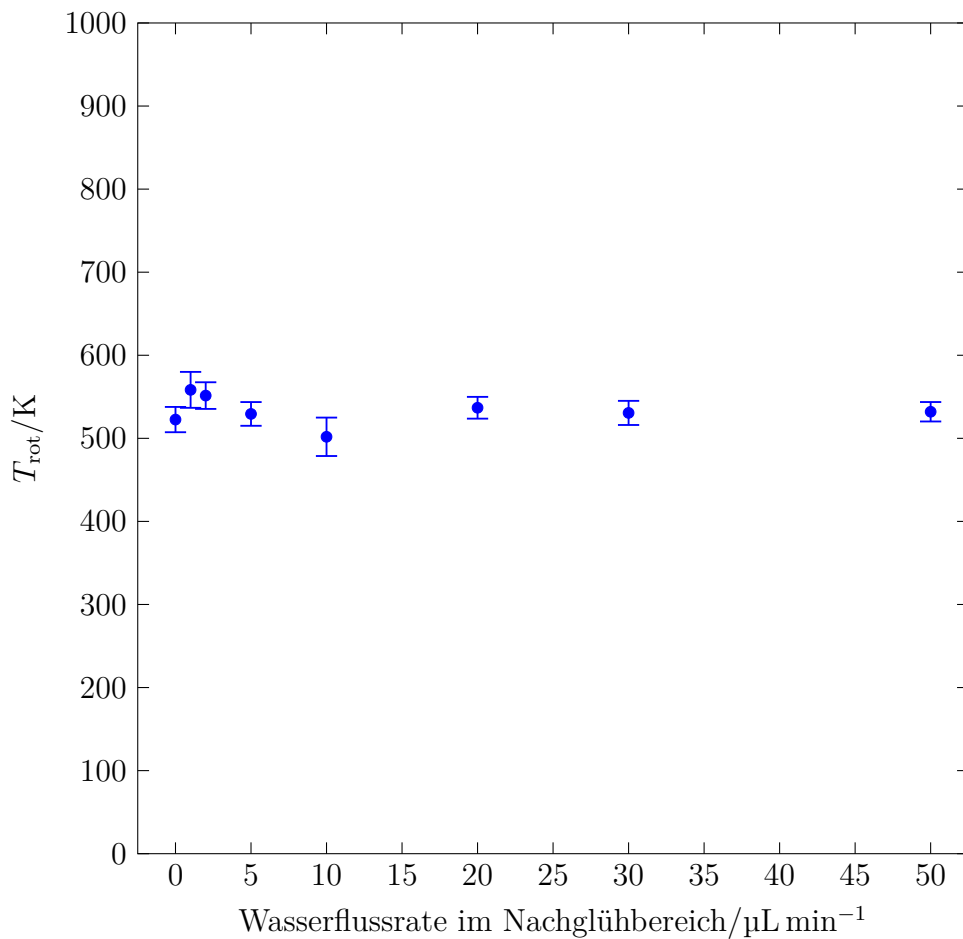


Abbildung 11.30: Rotationstemperatur (N_2) der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in den Nachglühbereich. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 50 mA).

Ebenso nehmen die Unsicherheiten der Rotationstemperaturen stark zu. Stickstoffkationen werden in Reaktionen mit Wasser verbraucht,^[12,191,195] es ist also möglich, dass eine vergleichsweise geringe Menge an Wasser die Konzentration der Stickstoffkationen auf einem so niedrigen Niveau hält, dass die Messung der Rotationstemperatur nur noch auf der Emission von vergleichsweise wenigen Stickstoffkationen beruht. Dafür spricht auch,

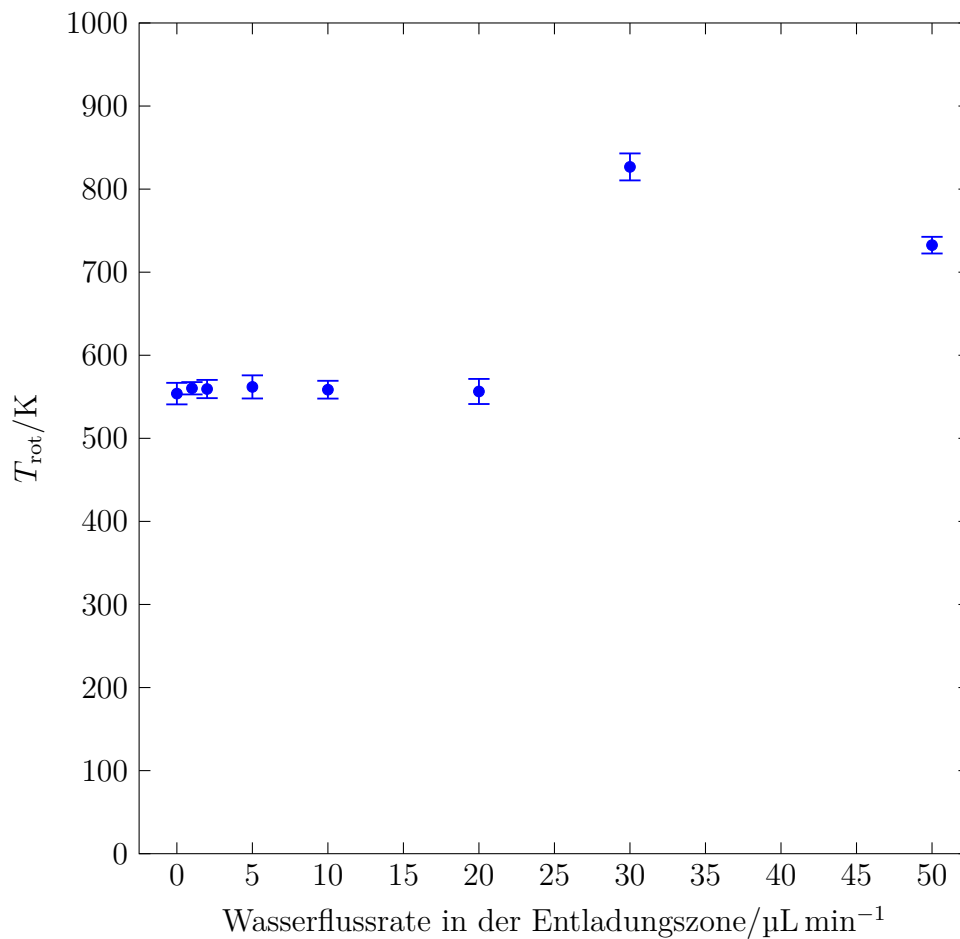


Abbildung 11.31: Rotationstemperatur (OH) der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in die Entladungszone. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 50 mA).

dass bei $10 \mu\text{L min}^{-1}$ die Summe der Intensitäten der verwendeten Linien nur 14 % derer bei $1 \mu\text{L min}^{-1}$ beträgt. Dadurch führen schon kleinere Schwankungen des Plasmas zu großen relativen Änderungen der Konzentration der Stickstoffkationen. Die Unsicherheiten der Rotationstemperaturen bleiben jedoch auf konstant hohem Niveau, anstatt mit noch höheren Wasserflussraten weiter anzusteigen. Das ist durchaus plausibel, da die

Stickstoffkationen ja konstant nachgebildet werden. Es ist zudem bekannt, dass die Anregung der Stickstoffkationen auch nichtthermisch durch metastabile Heliumspezies erfolgt, sodass nur die aus den Rotationsspektren des Hydroxylradikals ermittelte Rotationstemperatur als sich im Gleichgewicht mit der kinetischen Gastemperatur befindlich angenommen werden kann.^[214,238]

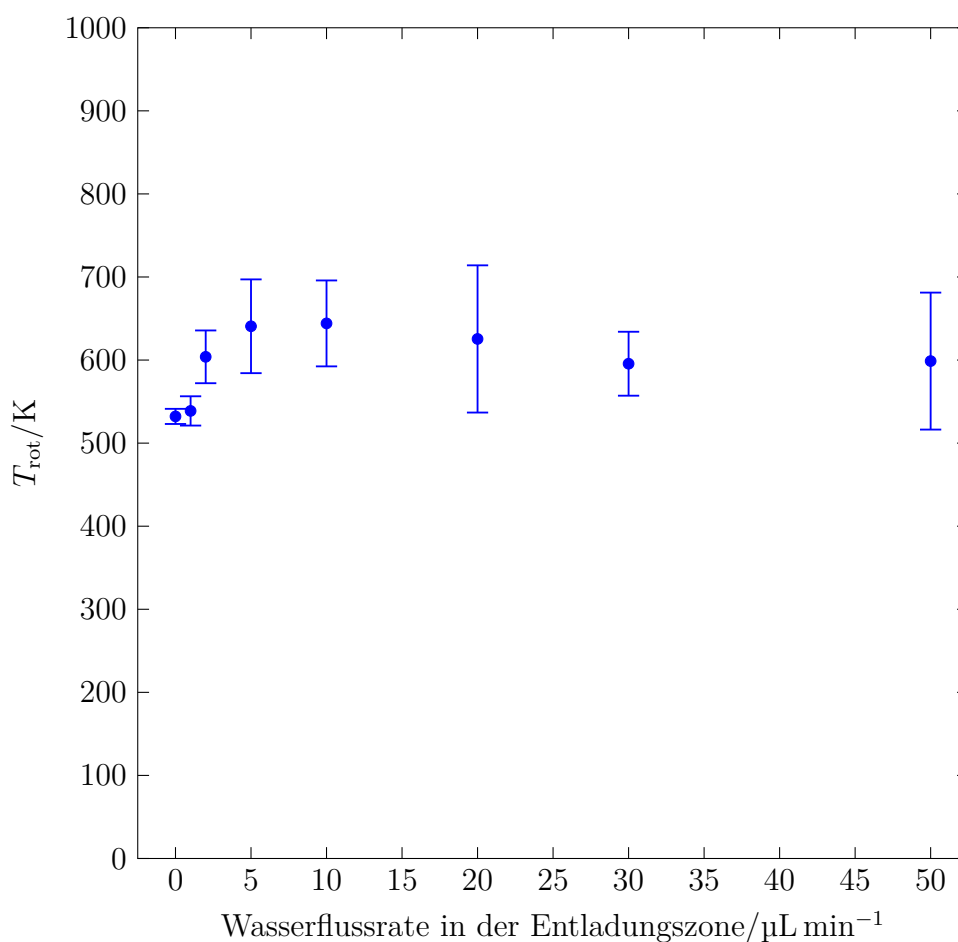


Abbildung 11.32: Rotationstemperatur (N_2) der *halo*-FAPA in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in die Entladungszone. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 50 mA).

Für die Rotationstemperatur der *halo*-FAPA wurden je nach den gewählten Bedingungen Werte von etwa 600 K bis 1600 K gemessen. Der erstgenannte Wert wird dabei unter anderem typischerweise für Bedingungen, die sich als geeignet für die Molekulationenmassenspektrometrie gezeigt haben ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 30 mA), erreicht. Unter Bedingungen, die eine gute Anregung von Elementen wie Quecksilber erlauben und dabei die Stabilität der Entladung sowie die Langlebigkeit der Materialien berücksichtigen ($200 \text{ mL min}^{-1}/100 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 70 mA), werden dagegen 1400 K – 1500 K gemessen. Typische Werte für die *pin-to-plate*-FAPA sind 1170 K im negativen Glimmen an der Spitze der Nadelelektrode sowie etwa 770 K im diffusen Teil der Entladung.^[238] Für die *halo*-FAPA haben PFEUFFER *et al.* 450 K unter typischen Betriebsbedingungen für die Elementmassenspektrometrie ($400 \text{ mL min}^{-1}/200 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 25 mA) ermittelt.^[13] Für die *needle*-FAPA wurden bei hohen Gasflussraten ($1250 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$) $976 \text{ K} \pm 64 \text{ K}$ und bei niedrigen Gasflussraten ($750 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$) $752 \text{ K} \pm 31 \text{ K}$ aus der (0–2)-Bande des zweiten positiven Systems des Stickstoffs ermittelt.

11.2.2 Bestimmung der Anregungstemperatur

Sehr häufig wird die Anregungstemperatur mittels des BOLTZMANN-Diagramm-Verfahrens (4.2.1) bestimmt. Dabei kommen häufig Eisenlinien zum Einsatz, da Eisen über sehr viele Linien im leicht zugänglichen Wellenlängenbereich hat, die Linien spektral nah beieinander liegen und Linienparameter wie Übergangswahrscheinlichkeiten gut bekannt sind. Besonders häufig werden Eisenlinien im Wellenlängenbereich zwischen 367 nm und 382 nm verwendet.^[294]

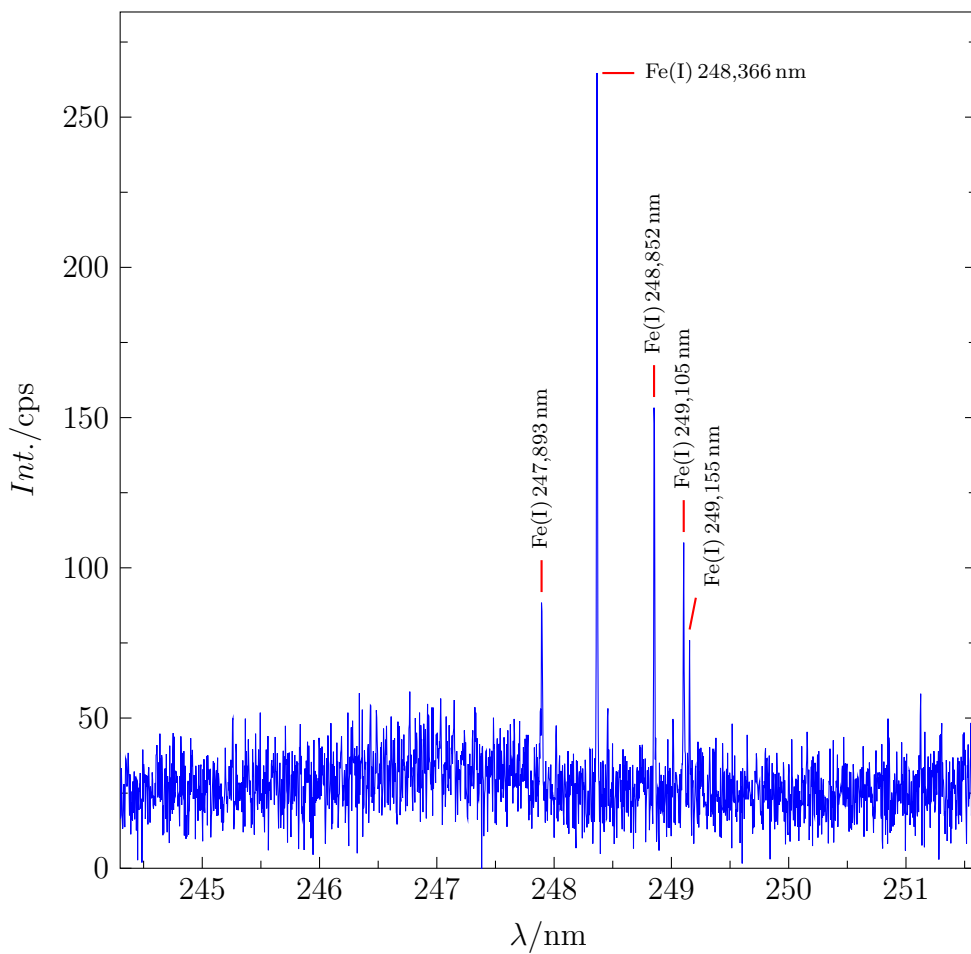


Abbildung 11.33: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 244,3 nm – 251,6 nm. Dosierfrequenz 2000 Hz.

Tabelle 11.2: Parameter der Messung der Anregungstemperatur.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
$l_{\text{innen}}/\text{mm}$	24	I/mA	70
$l_{\text{au\ss en}}/\text{mm}$	14	T_{rot}/K	1217 ± 6
Gasflussrate innen/ (mL min^{-1})	200	Integrationszeit/ms	250
Gasflussrate au\ss en/ (mL min^{-1})	100	Zahl der Spektren	10

Der *halo*-FAPA wurde mit dem DOD-Aerosolgenerator als Probenzuführungssystem eine Eisenlösung (100 mg L^{-1} , 2000 Hz) in die Entladungszone zugeführt, Tab. 11.2 zeigt die verwendeten Parameter der *halo*-FAPA sowie die des Spektrometers. Zuverlässig konnten im Wellenlängenbereich zwischen 367 nm und 382 nm allerdings keine Eisenlinien detektiert werden; in der *halo*-FAPA herrscht in diesem Wellenlängenbereich ein sehr starker Molekülbandenuntergrund, v. a. durch Stickstoff verursacht, vor. Jedoch konnten im Bereich 244 nm – 252 nm Eisenlinien beobachtet werden (Abb. 11.33), die dort auftretenden Molekülbandensysteme,³⁸ werden bei Wassereintrag nahezu vollständig ausgelöscht. Die Anwendung des BOLTZMANN-Diagramm-Verfahrens liefert jedoch keine Gerade; diese Linien korrespondieren mit sehr hoch liegenden oberen Energieniveaus, und es hat sich gezeigt, dass diese nicht zur Bestimmung der Anregungstemperatur verwendbar sind.^[294]

Die Anregungstemperatur wurde mittels des BOLTZMANN-Diagramm-Verfahrens unter Verwendung prominenter Heliumlinien ermittelt. Für dieses Verfahren gibt es einige Beispiele;^[409–414] so wurde es u. a. für die *needle*-FAPA angewendet.^[277] Tab. 11.2 zeigt die verwendeten Parameter der *halo*-FAPA sowie die des Spektrometers, während Tab. 11.3 die verwendeten Linienparameter^[415] zeigt.

Abb. 11.34 zeigt ein BOLTZMANN-Diagramm einer solchen Messung der Anregungstemperatur. Auffällig ist die im Vergleich zu den BOLTZMANN-Diagrammen zu Bestimmung der Rotationstemperatur (vgl. Abb. 11.17 und 11.20) auf den ersten Blick geringe Linearität der Ausgleichsgeraden. Dies ist jedoch eine normale und akzeptierte Eigenschaft dieses Verfahrens; die Anregungstemperatur wird letztlich durch die Steigung zwischen zwei

³⁸Verursacht durch NO ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) und CO^+ ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$).^[238]

Tabelle 11.3: Parameter der zur Bestimmung der Anregungstemperatur verwendeten Heliumlinien.^[415]

λ/nm	g_i	$A/(10^8 \text{ s}^{-1})$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Übergang
447,150	15	0,245780	191444	$4^3D \rightarrow 1^3P$
471,317	3	0,095209	190298	$4^3S \rightarrow 2^3P$
492,193	5	0,198630	191446	$4^1D \rightarrow 2^1P$
501,568	3	0,133720	186209	$3^1P \rightarrow 2^1S$
504,774	1	0,067712	190940	$4^1S \rightarrow 2^1P$
587,729	15	0,707030	186102	$3^3D \rightarrow 2^3P$
667,815	5	0,637050	186105	$3^1D \rightarrow 2^1P$
706,525	3	0,278530	183237	$3^3S \rightarrow 2^3P$
728,135	1	0,182990	184865	$3^1S \rightarrow 2^1P$

Gruppen³⁹ von Übergängen aus vergleichsweise hochenergetischen oberen Niveaus (grüne Gruppe in Abb. 11.34) bzw. niederenergetischen oberen Niveaus (blaue Gruppe) bestimmt.^[410,411] Alternativ können, wie in Abb. 11.35 gezeigt, nur die Übergänge in ein bestimmtes unteres Niveau ausgewählt werden, z. B. 2^3P . Dadurch wird eine nominell kleinere Unsicherheit der Steigung des Ausgleichsgerade und damit der Anregungstemperatur erhalten.^[411]

Tabelle 11.4: Einige Anregungstemperaturen, mit Wasserzufuhr (DOD, 2000 Hz; ca. $2 \mu\text{L min}^{-1}$) und ohne Wasserzufuhr in die Entladungszone.

Messung	Wasserzufuhr	T_{exc}/K
vollst. Liniensatz	ja	2948 ± 403
	nein	2949 ± 404
nur Übergänge in 2^3P	ja	2605 ± 287
	nein	2604 ± 89

Tab. 11.4 zeigt einige ermittelte Anregungstemperaturen. Besonders auffällig ist, dass die Anregungstemperatur unabhängig von der Menge

³⁹Oder drei Gruppen, falls der Bereich der untersuchten Spektrallinien entsprechend stark erweitert wird.^[410]

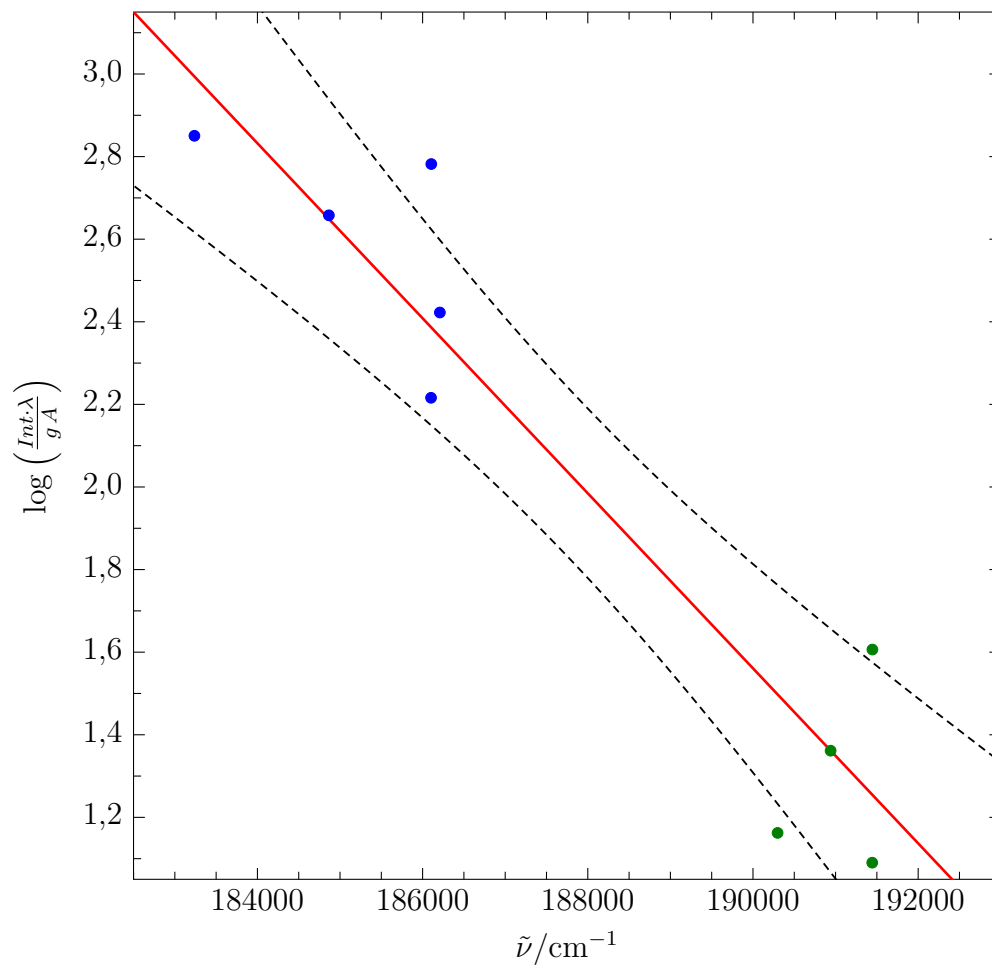


Abbildung 11.34: Beispiel für ein BOLTZMANN-Diagramm für die Bestimmung der Anregungstemperatur, welches gemäß 4.2.1 erstellt wurde. Die Anregungstemperatur wird wesentlich durch die Steigung zwischen zwei Gruppen von Übergängen aus vergleichsweise hochenergetischen oberen Niveaus (grüne Gruppe) bzw. niederenergetischen oberen Niveaus (blaue Gruppe) bestimmt.

eingetragenen Wassers ist, zumindest im Falle geringer Flussraten. Die ermittelten Anregungstemperaturen sind etwas geringer, wenn nur die Übergänge in das untere Niveau 2^3P verwendet werden. Im Vergleich von *halo*-FAPA und *needle*-FAPA zeigt sich, dass die Anregungstemperaturen vergleichbar sind. Für die *needle*-FAPA wurde jedoch ein starker

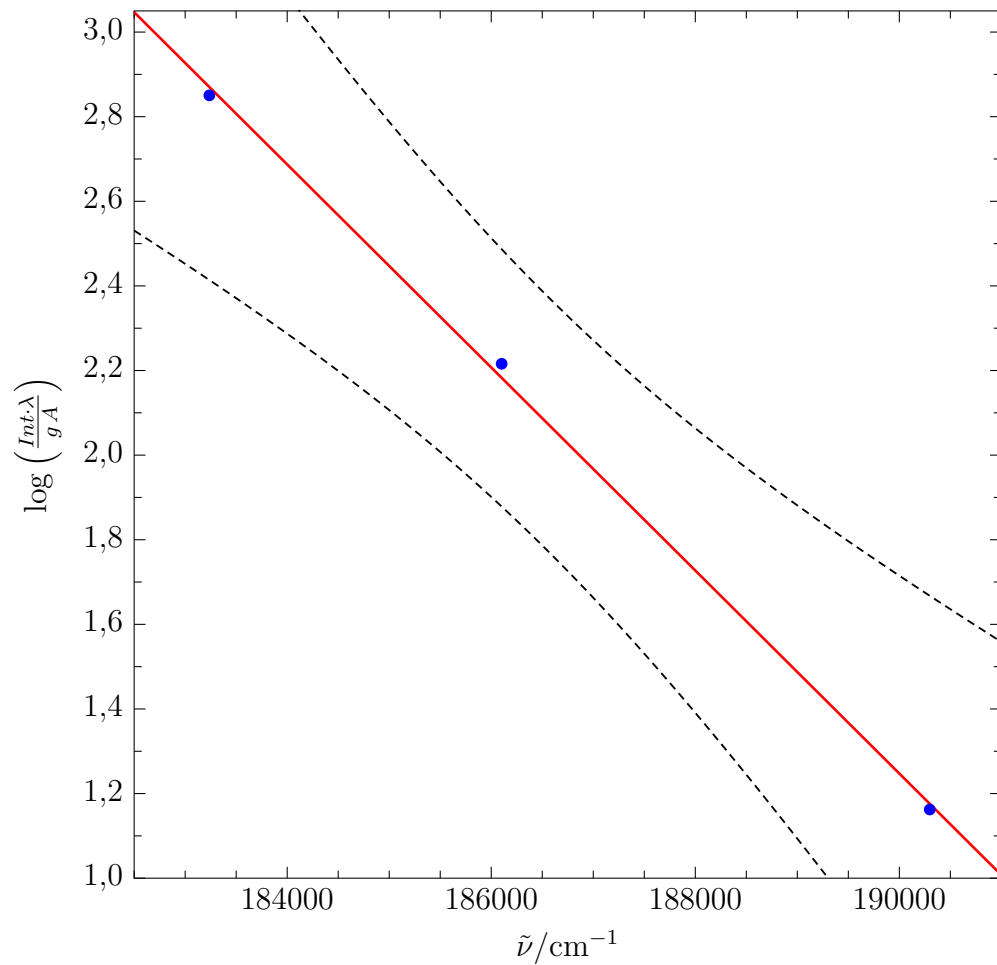


Abbildung 11.35: BOLTZMANN-Diagramm für die Bestimmung der Anregungstemperatur, welches gemäß 4.2.1 erstellt wurde. Es wurden ausschließlich die Übergänge in den unteren Zustand 2^3P verwendet.

räumlicher Gradient von 2200 K bis 4400 K gezeigt; dies ist angesichts der bei der *needle*-FAPA verwendeten Nadelelektrode zu erklären, jedoch würden orts aufgelöste Bestimmungen der Anregungstemperatur für die *halo*-FAPA wohl auch räumliche Gradienten zeigen.^[277] Im Vergleich zum ICP sind die Anregungstemperaturen gering; dort werden, abhängig von den Betriebsparametern, um 6000 K erreicht.^[416]

11.2.3 Bestimmung der Elektronenanzahldichte

Die Bestimmung der Elektronenanzahldichte erfolgte nach dem von CHAN *et al.* sowie SHELLEY *et al.* beschriebenen Verfahren.^[214,238] Die Parameter der Messungen sind in Tab. 11.5 gegeben. Die H_β -Linie der BALMER-Serie bei 486,132 nm wurde dazu aufgezeichnet. Die Zufuhr von Wasserstoff war nicht notwendig, da die Linie intensiv genug war; in der Entladung der *halo-FAPA* werden also Wasserstoffatome aus Verunreinigungen des zugeführten Heliums oder aus der Luftfeuchtigkeit generiert. Das Linienprofil wurde in *OriginPro 2018* mit einem VOIGT-Fit angepasst (siehe 1.1). Die GAUSS-Komponente des Linienprofils setzt sich aus der instrumentellen Linienbreite sowie aus der DOPPLER-Linienbreite zusammen. Die instrumentelle Linienbreite für ein Spektrometer der identischen Baureihe (*Horiba Jobin-Yvon Activa M*) wurde von CHAN *et al.* zu 13,7 pm bestimmt.^[214] Eine mögliche Abweichung dieser Spaltfunktion von wenigen Pikometern zwischen individuellen Exemplaren nominell gleicher Instrumente ist vernachlässigbar, da alle beteiligten Linienbreiten diese Abweichung um mindestens eine Größenordnung übersteigen. Die DOPPLER-Linienbreite wurde mittels Gl. 1.7 ermittelt (12,1 pm). Hierfür war die Kenntnis der kinetischen Gastemperatur notwendig, wofür zunächst die Rotationstemperatur mittels des Q_1 -Zweigs der (0–0)-Bande des Systems $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ des Hydroxylradikals, wie in 4.2.2.5 und 11.2.1 beschrieben, ermittelt wurde ($1217\text{ K} \pm 6\text{ K}$).

Tabelle 11.5: Parameter der Messung der Elektronenanzahldichte und Ionisationstemperatur.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
$l_{\text{innen}}/\text{mm}$	24	I/mA	70
$l_{\text{außen}}/\text{mm}$	14	T_{rot}/K	1217 ± 6
Gasflussrate innen/ (mL min^{-1})	200	Integrationszeit/ms	250
Gasflussrate außen/ (mL min^{-1})	100	Zahl der Spektren	10

Die Summe dieser beiden GAUSS-Komponenten von $\Delta\lambda_G = 25,8\text{ pm}$ wurde der Fitfunktion als fester Parameter übergeben, die weitere Dekonvolution erfolgt durch Subtraktion. Die ermittelte LORENTZ-Linienbreite von 56,2 pm muss noch um den Teil der Stoßverbreiterung korrigiert werden, der durch Kollisionen mit ungeladenen Teilchen, wobei es sich näherungs-

weise ausschließlich um Heliumatome handelt, verursacht wird. Analog zum STARK-Effekt gibt es auch hier zwei theoretische Grenzfälle, die *Impact*- sowie die quasi-statische Theorie (vgl. 4.2.3). Im ersten Fall wird die Kollisionsdauer als gering im Vergleich zur Zeit zwischen den Kollisionen angenommen, im zweiten Fall wird die Bewegung des Störers vernachlässigt und das von ihm ausgehende elektrische Feld als konstant für die Dauer der Emission angenommen.^[417] Eine einfache Näherung des erstgenannten Falls ist die LINDHOLM-FOLEY-Theorie,^[418,419] welche auch von CHAN *et al.* und SHELLEY *et al.* verwendet wird.^[214,238] Darauf aufbauend gibt GRIEM Gl. 11.1,^[293] wobei der einfachste Fall eines VAN-DER-WAALS-Potentials angenommen wird.^[420]

$$\Delta\lambda_{\text{vdw}} = \frac{\lambda^2}{c} \left(\frac{9\pi\hbar^5 \overline{R^2}}{16m_e E_{\text{He}}^2} \right)^{2/5} \bar{v}^{3/5} N_{\text{He}}. \quad (11.1)$$

E_{He} ist hier die Energie des ersten angeregten Zustands des Störers Helium, der zu einem erlaubten Übergang gehört, N_{He} ist die Anzahldichte des Heliums, welche aus dem idealen Gasgesetz berechnet wurde. \bar{v} ist die mittlere Teilchengeschwindigkeit, die sich aus der MAXWELL-Geschwindigkeitsverteilung (Gl. 4.2) ergibt, wobei die reduzierte Masse von Helium und Wasserstoff

$$m_{\text{HeH}} = \frac{m_{\text{He}} m_{\text{H}}}{m_{\text{He}} + m_{\text{H}}} \quad (11.2)$$

verwendet werden muss. Das Matrixelement $\overline{R^2}$ ist

$$\overline{R^2} \approx \frac{1}{2} \frac{E_{\infty}}{E_{\infty} - E_{\text{H}\beta}} \left(5 \frac{E_{\infty}}{E_{\infty} - E_{\text{H}\beta}} + 1 - 3l_{\text{H}\beta}(l_{\text{H}\beta} + 1) \right) \quad (11.3)$$

mit der Ionisierungsenergie des Wasserstoffs E_{∞} (RYDBERG-Energie), der Energie des oberen Niveaus des BALMER- β -Übergangs $E_{\text{H}\beta}$ sowie der Bahndrehimpulsquantenzahl $l_{\text{H}\beta}$ dieses Niveaus. Letztere kann die Werte 0, 1, 2 annehmen, sodass drei Werte für $\overline{R^2}$ erhalten werden. Unter Berücksichtigung derer Anteile am BALMER- β -Übergang von 1,9%, 21,6% und 76,5% wurde ein gewichteter Wert $\overline{R^2} = 518,26$ erhalten.^[421,422] Daraus ergibt sich eine VAN-DER-WAALS-Linienbreite von $\Delta\lambda_{\text{vdw}} = 6,8$ pm, woraus eine STARK-Linienbreite von 49,4 pm folgt. Mittels Gl. 4.33 konnte dann die Elektronenanzahldichte zu $N_e = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ berechnet werden.^[339]

In der Literatur können zahlreiche Bestimmungen der Elektronenanzahldichte, die auf unterschiedlichen Verfahren beruhen, für verschiedene analytische Plasmen gefunden werden. SHELLEY *et al.* haben mit einem in dieser Arbeit verwendeten analogen Verfahren für die *pin-to-plate*-FAPA eine Elektronenanzahldichte ermittelt, die mit $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ im negativen Glimmen an der Nadel bzw. ca. $1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ in der positiven Säule um etwa eine Größenordnung geringer liegt.^[238] Die *pin-to-plate*-FAPA wurde dort aber auch unter milderen Bedingungen (25 mA, 1500 mL min^{-1}) betrieben, zudem ist der Elektrodenabstand mit 8 mm deutlich größer (*halo*-FAPA: 0,4 mm). Für die *halo*-FAPA ist also eine deutlich höhere Stromdichte als für die *pin-to-plate*-FAPA zu erwarten, was durch die hier vorgestellte Messung bestätigt wurde. Ebenfalls mit dem gleichen Verfahren haben CHAN *et al.* für das im Vergleich zur *halo*-FAPA deutlich kältere LTP eine Elektronenanzahldichte von $9,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ermittelt.^[214] Für eine mit teilweise vergleichbaren Parametern (25 mA – 35 mA, 100 mL min^{-1}) betriebene Helium-APGD haben GIELNIAK *et al.* Elektronenanzahldichten mit Hilfe mehrerer Verfahren aus der STARK-Linienbreite der BALMER- β -Linie berechnet. Die ermittelten Werte ($1,04 - 1,31 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$) befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem hier bestimmten Wert. Auch für andere APGD werden Elektronenanzahldichten im Bereich von $10^{19} - 10^{21} \text{ m}^{-3}$ gemessen.^[423]

Für die Fragestellung dieser Arbeiten ebenfalls wichtig ist ein Vergleich mit den Elektronenanzahldichten von Anregungs- und Ionisationsquellen, die häufig für die emissions- oder massenspektrometrische Elementanalytik verwendet werden. Sehr häufig werden für das ICP Werte um $5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ gemessen,^[297,424–427] die mit unterschiedlichen Verfahren (STARK-Linienbreite der BALMER- β -Linie^[424–427] oder diversen Argonlinien,^[424–426] Kontinuumstrahlung,^[297,426] SAHA-EGGERT-Gleichung^[426]) erhalten wurden. Abhängig von den verwendeten Parametern und der Position in der Entladung haben WALTERS *et al.* mit drei verschiedenen Verfahren Werte von $4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bis $7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ermittelt.^[426] Verallgemeinernd kann also die Elektronenanzahldichte der *halo*-FAPA um einen Faktor von etwa 4 bis 5 unter der des ICP eingeschätzt werden. Auch für zahlreiche andere in der Elementanalytik eingesetzte Plasmen existieren Untersuchungen zur Elektronenanzahldichte, z. B. für eine Glimmentladung vom GRIMM-Typ^[428] ($1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3} - 3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$), das kapazitativ gekoppelte Mikrowellenplasma^[429] (abhängig von den Betriebsparametern und der Position

im Plasma bis 10^{20} m^{-3}) und das DC-Bogenplasma^[430] (10^{21} m^{-3} bis über 10^{22} m^{-3}).

Außerdem wurde die Elektronenanzahldichte über die SAHA-EGGERT-Gleichung (Gl. 4.30) aus dem Verhältnis jeweils einer Ionen- und Atomlinie des Magnesiums berechnet. Zwei prominente Ionen- (Mg(II) 279,572 nm, Mg(II) 280,290 nm) und eine Atomlinie (Mg(I) 285,243 nm) konnten vom verwendeten Spektrometer simultan in hoher Auflösung aufgezeichnet werden (Abb. 11.36), die verwendeten Parameter der Linien sind in Tab. 11.6 zu finden.^[431] Weiterhin muss für dieses Verfahren die Ionisationstemperatur bekannt sein, für deren Bestimmung die SAHA-EGGERT-Gleichung jedoch selbst bevorzugt angewendet wird. Falls kein komplementäres Verfahren zur Bestimmung der Ionisationstemperatur zur Verfügung steht, muss also ein Gleichgewicht zwischen der Ionisationstemperatur und z. B. der Anregungstemperatur angenommen werden.^[429] Zur Berechnung wurden daher die aus dem Spektrum in Abb. 11.36 entnommenen Intensitäten der Magnesiumlinien sowie die in 11.2.2 ermittelte Anregungstemperatur sowie die Parameter der Linien aus KALNICKY *et al.*^[425] herangezogen. Auf diese Weise wurden für die beiden Linienpaare Mg(II) 279,572 nm/Mg(I) 285,243 nm und Mg(II) 280,290 nm/Mg(I) 285,243 nm Elektronenanzahldichten von $N_e = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ bzw. $N_e = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ berechnet. Diese sind nicht nur um viele Größenordnung geringer als die zuvor mittels der STARK-Linienverbreiterung der BALMER- β -Linie ermittelte Elektronenanzahldichte von $N_e = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, sondern sind auch angesichts der für Glimmentladungen in Helium bei Atmosphärendruck dieser Art üblicherweise gemessenen Elektronenanzahldichten im Bereich $10^{19} - 10^{21} \text{ m}^{-3}$ sehr gering.^[423] Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Ionisierung in der *halo*-FAPA nicht thermischer Natur ist, sondern zumindest teilweise durch Mechanismen wie die PENNING-Ionisation verursacht wird.^[432] Bei dieser wird die Ionisierung durch metastabile Heliumspezies vermittelt.^[81]

11.2.4 Bestimmung der Ionisationstemperatur

Die SAHA-EGGERT-Gleichung (4.5, 4.30) kann auch verwendet werden, um die Ionisationstemperatur der *halo*-FAPA zu berechnen. Dazu werden die Intensitäten einer Ionen- und Atomlinie desselben Elementes sowie die Elektronenanzahldichte benötigt. Diese sind, ebenso wie die verwendeten Parameter der Messung, in 11.2.2 bzw. 11.2.3 zu finden. Die Lösung der

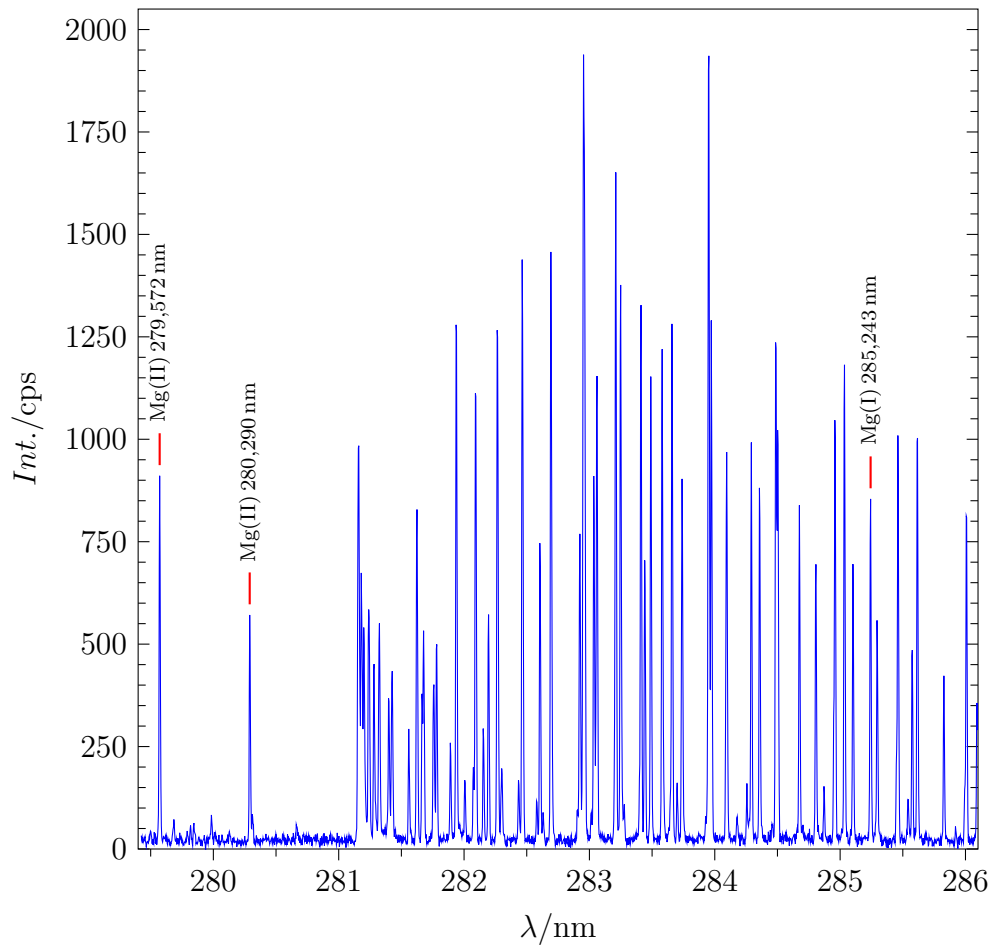


Abbildung 11.36: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 279,4 nm – 286,1 nm.

SAHA-EGGERT-Gleichung nach der Ionisationstemperatur kann analytisch näherungsweise^[433] oder iterativ erfolgen, z. B. mittels des NEWTON-RAPHSON-Verfahrens oder durch Auflösen nach der Ionisationstemperatur im Argument der Exponentialfunktion,^[425,434–436] wobei für die Ionisationstemperatur der Potenzfunktion das Ergebnis des vorherigen Iterationsschritts verwendet wird (Gl. 11.4). Als Startwert $T_{\text{ion},0}$ kann z. B. die in 11.2.2

Tabelle 11.6: Parameter der zur Bestimmung der Ionisationstemperatur verwendeten Magnesiumlinien.^[431]

I/II	λ/nm	g_i	$A/(10^8 \text{ s}^{-1})$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Übergang
II	279,553	4	2,60	35761	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$
II	280,270	2	2,57	35669	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$
I	285,213	3	8,91	35051	$^1P_1 \rightarrow ^1S_0$

bestimmte Anregungstemperatur verwendet werden.

$$T_{\text{ion},n+1} = \frac{E}{k} \left(\ln(C) + \frac{3}{2} \ln(T_{\text{ion},n}) \right)^{-1} \quad (11.4)$$

mit

$$C = \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2 g_i A_i I_n \lambda_n}{N_e g_n A_n I_i \lambda_i}. \quad (11.5)$$

Die verwendeten Parameter der Linien sind in Tab. 11.6 zu finden.^[431] Gl. 11.4 konvergiert schon nach wenigen Iterationen.⁴⁰ Für die beiden Linienpaare Mg(II) 279,572 nm/Mg(I) 285,243 nm und Mg(II) 280,290 nm/Mg(I) 285,243 nm wurden Ionisationstemperaturen von 5410,9 K bzw. 5493,1 K. Diese übersteigen die Anregungstemperatur deutlich, was darauf hinweist, dass nichtthermische Ionisierungsmechanismen wie PENNING-Ionisierung beteiligt sind.^[416,436] Außerdem ist zu beachten, dass nur sehr geringe Mengen an Wasser zugeführt wurden ($2 \mu\text{L min}^{-1}$) und die Ionisationstemperatur in Plasmen stark von der Zufuhr von Wasser abhängig ist, wenn diese als Aerosol und nicht als Dampf geschieht.^[434]

⁴⁰4–5 für Konvergenz in der ersten Nachkommastelle, falls $T_{\text{ion},0}$ in einer ähnlichen Größenordnung wie das Ergebnis gewählt wurde.

12 Die *halo*-FAPA in der optischen Emissionsspektrometrie in Wasser gelöster Elementanalyten

Anhand des Modellanalyten Quecksilber wurden einige Aspekte der Eignung der *halo*-FAPA als Anregungsquelle in der optischen Emissionsspektrometrie untersucht. Im Gegensatz zu Abschnitt 11 wurde das Quecksilber nicht als Dampf, sondern als wässriges Aerosol zugeführt. Dazu wurde einerseits ein konventionelles pneumatisches Zerstäubersystem (8.1), andererseits der DOD-Aerosolgenerator (8.2) verwendet.

Abb. 12.1 zeigt ein *halo*-FAPA-Emissionsspektrum, für welches eine wässrige Quecksilber-Standardlösung (100 mg L^{-1}) mittels eines konventionellen pneumatischen Zerstäubungssystems der Entladungszone zugeführt wurde. Der Vergleich mit dem Untergrund der *halo*-FAPA zeigt, dass Quecksilber auch in wässriger Lösung mit dem alten Aufbau der *halo*-FAPA nachweisbar ist. Abb. 12.2 zeigt ein *halo*-FAPA-Emissionsspektrum, dass dies auch beim neuen Aufbau der *halo*-FAPA unter vergleichbaren, milden Plasmabedingungen möglich ist. Der Untergrund ist hier allerdings wesentlich geringer.

Die Empfindlichkeit ist jedoch sehr gering, ebenso die Auflösung des verwendeten Spektrometers. Daher wurde anstelle des *OceanOptics USB 2000+* das *Horiba JobinYvon Activa M* verwendet. Für die Probenzuführung wurde der DOD-Aerosolgenerator anstelle des konventionellen Zerstäubungssystems verwendet, um die Kühlung des Plasmas durch das Lösungsmittel zu begrenzen und die Optimierung der Gasflussraten mög-

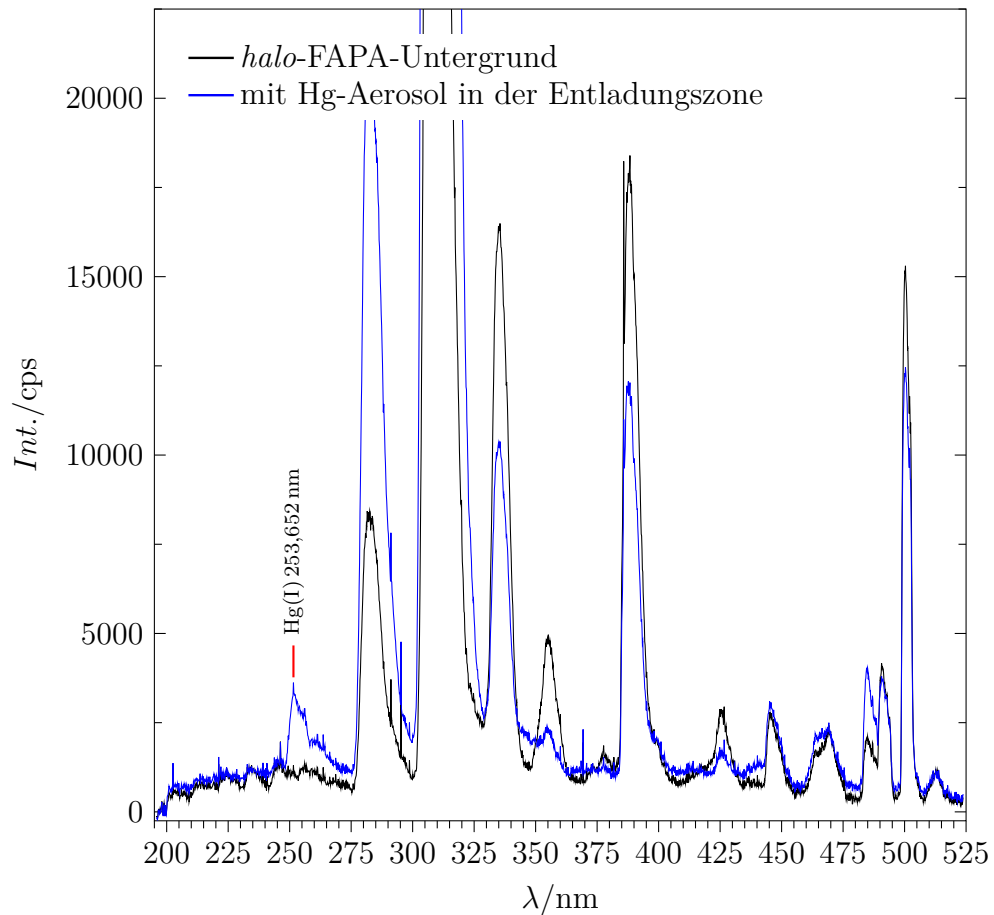


Abbildung 12.1: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm. Alter Aufbau der *halo*-FAPA (750 mL min⁻¹/1000 mL min⁻¹ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 40 mA, Probenflussrate 15 μL min⁻¹); Spektrometer: *USB 2000+* (2000 ms Integrationszeit, Mittelwert über 5 Spektren).

lichst unabhängig von den Bedürfnissen des Probenzuführungssystems zu machen. Abb. 12.3 zeigt ein Spektrum für eine Dosierfrequenz von 2000 Hz, was ungefähr einer Probenflussrate von 2 μL min⁻¹ entspricht. Trotz dieser im Vergleich zu Abb. 12.1 und 12.2 geringen Probenflussrate und niedrigen Integrationszeit wurde ein intensives Signal erhalten. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist zudem aufgrund des geringen Unter-

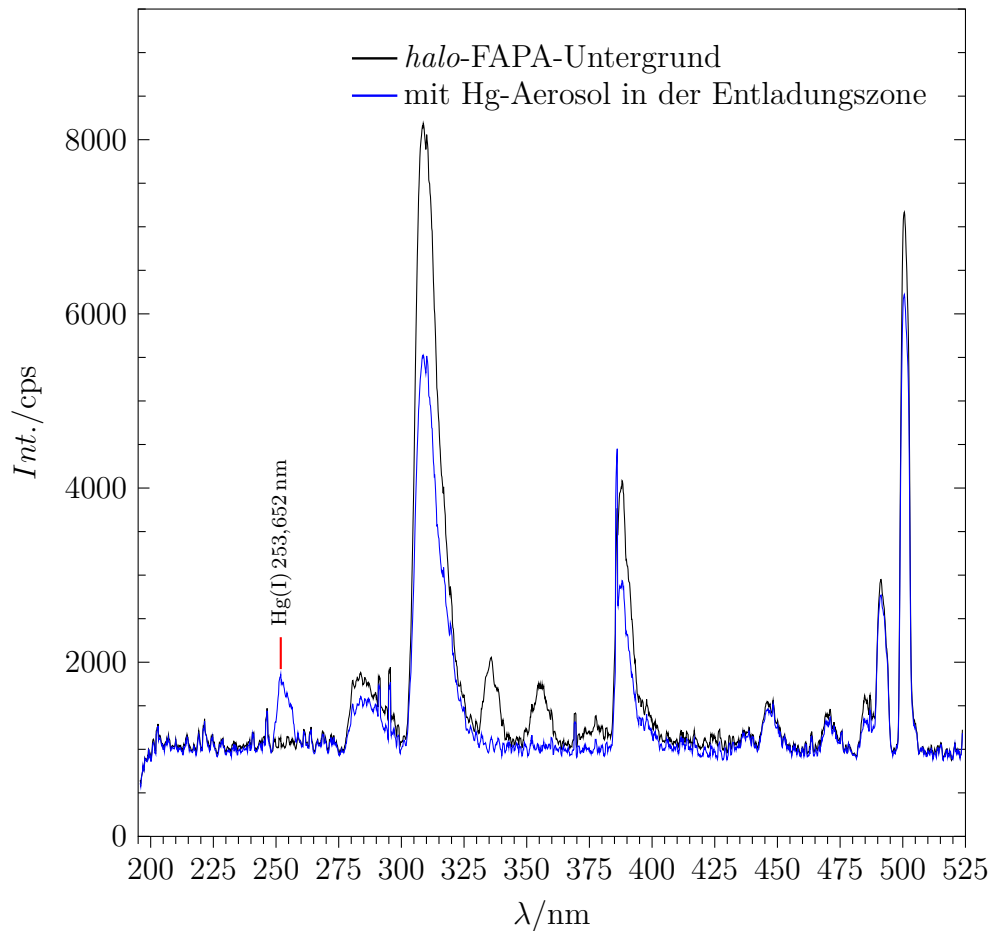


Abbildung 12.2: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 195,7 nm – 523,8 nm. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($750 \text{ mL min}^{-1}/1000 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 40 mA, Probenflussrate $30 \mu\text{L min}^{-1}$); Spektrometer: *USB 2000+* (2000 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren).

grundes sehr hoch. Die Verwendung des neuen Aufbaus der *halo*-FAPA sowie des DOD-Aerosolgenerators erlaubt es zudem, für die Anregung von Elementen geeignete Betriebsparameter der Entladung (hohe Stromstärken bzw. niedrige Gasflussraten) zu wählen.

Da bereits gezeigt wurde, dass niedrige Gasflussraten, insbesondere in der Entladungszone, zu einer starken Erhöhung der Plasmatemperatur

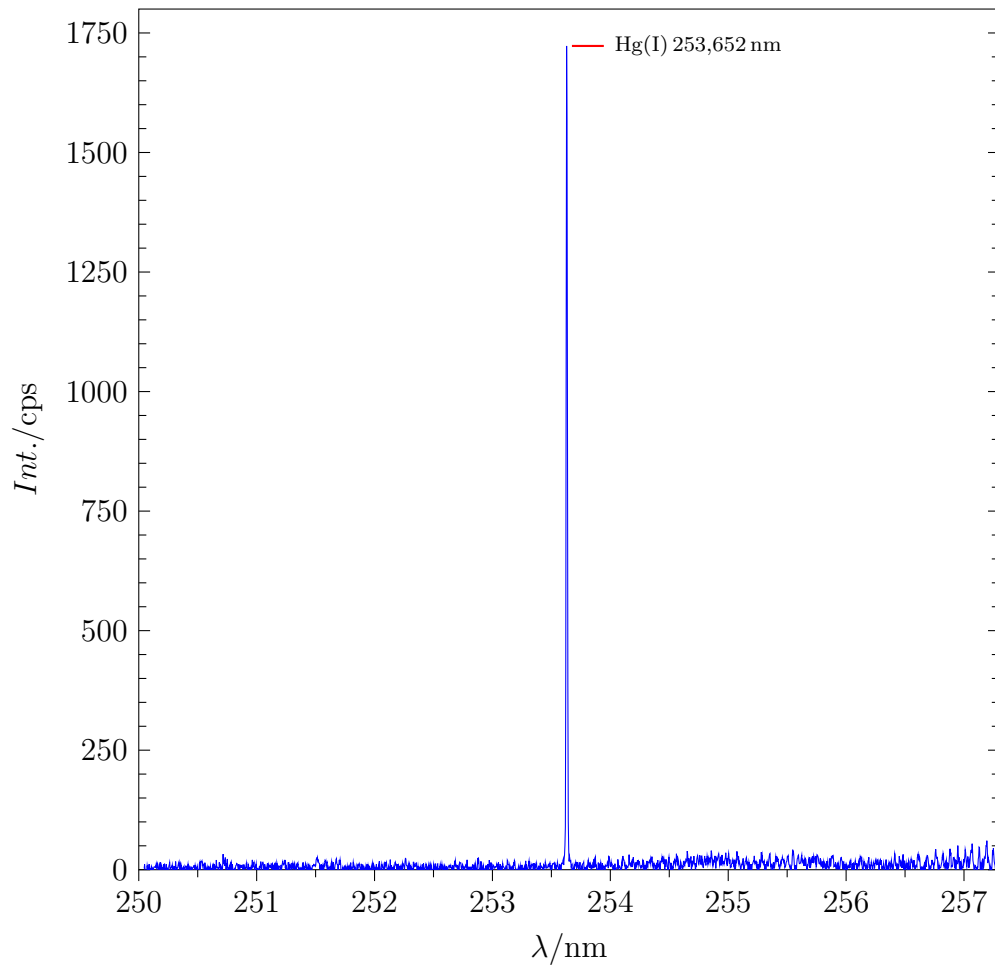


Abbildung 12.3: *halo*-FAPA-Emissionsspektrum im Bereich 250,0 nm – 257,3 nm, ca. $2 \mu\text{L min}^{-1}$ (Dosierfrequenz 2000 Hz) bei 50 mg L^{-1} Hg. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($200 \text{ mL min}^{-1}/500 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 70 mA); Spektrometer: *Activa M* (250 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren).

(11.2.1.2) sowie des Quecksilbersignals (11.1.5) führen, wurde untersucht, bei welchen Gasflussraten die optimalen Betriebsbedingungen der *halo*-FAPA unter Verwendung der beiden unterschiedlichen Probenzuführungssysteme liegen. Dazu wurde bei konstanter Gasflussrate im Nachglühbereich eine Quecksilberlösung von 50 mg L^{-1} der Entladungszone zugeführt. Die

Gasflussrate in der Entladungszone wurde daraufhin optimiert. Abb. 12.4 zeigt die Optimierung der Gasflussrate in der Entladungszone für den konventionellen Zerstäuber. Es wurde dabei ein deutliches Optimum gefunden, welches bei $800 \mu\text{L min}^{-1}$ liegt. Dies liegt nach Angaben des Herstellers im optimalen Betriebsbereich ($800 \mu\text{L min}^{-1} - 1000 \mu\text{L min}^{-1}$) des Zerstäubers.^[396] Da bereits gezeigt wurde, dass dieser Gasflussratenbereich nicht optimal für die Quecksilberanregung in der *halo*-FAPA ist (11.2.1.2, 11.1.5), liegt nahe, dass die *halo*-FAPA in ihren Betriebsbedingungen stark durch das Probenzuführungssystem limitiert ist.

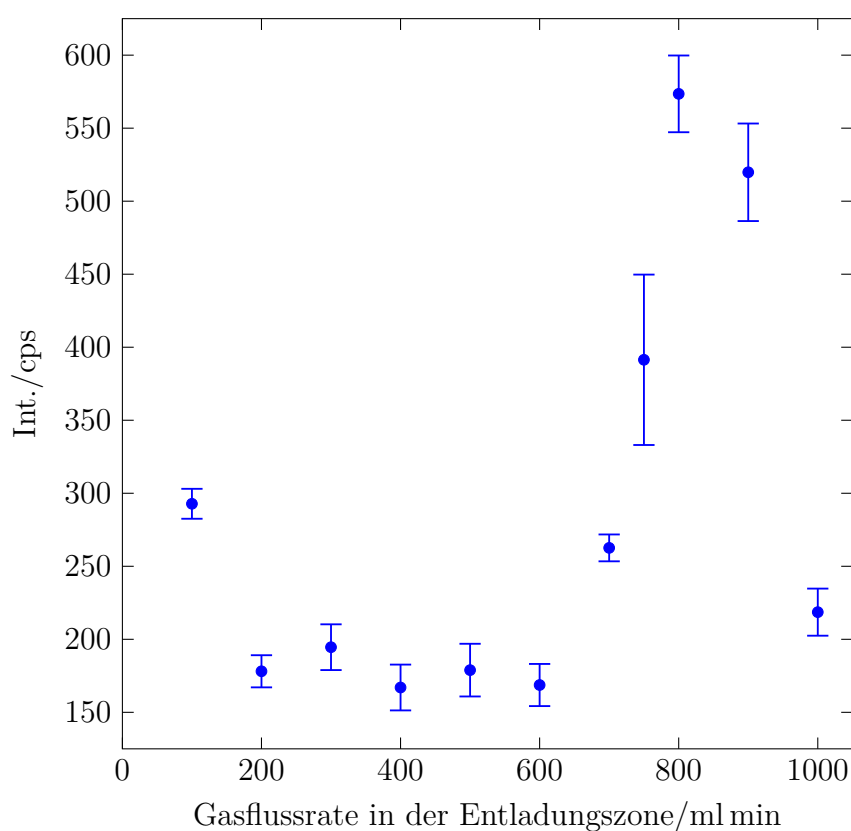


Abbildung 12.4: Optimierung der Gasflussrate für den konventionellen Zerstäuber in der *halo*-FAPA-OES. Signal der Linie Hg (I) 253,652 nm unter Variation der Gasflussrate in der Entladungszone. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA (200 mL min^{-1} He im Nachglühbereich, 70 mA, Probenflussrate $10 \mu\text{L min}^{-1}$); Spektrometer: *Activa M* (250 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren).

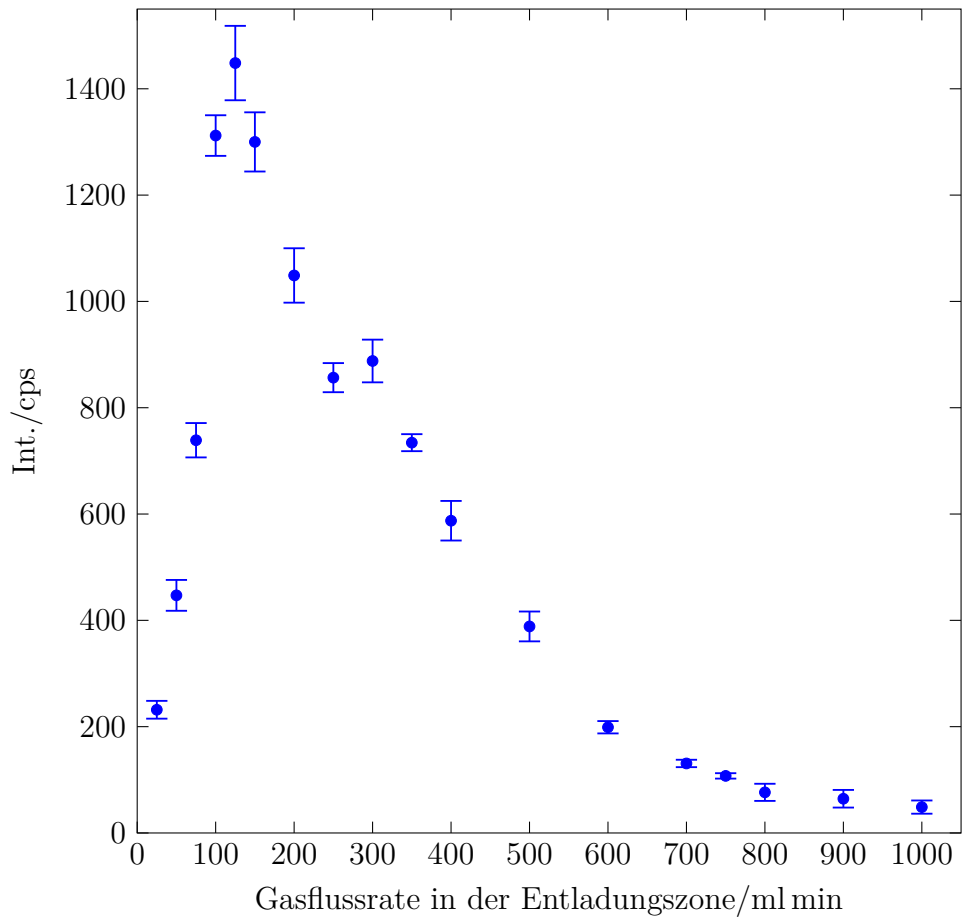


Abbildung 12.5: Optimierung der Gasflussrate für den *drop-on-demand*-Aerosolgenerator in der *halo*-FAPA-OES. Signal der Linie Hg (I) 253,652 nm unter Variation der Gasflussrate in der Entladungszone. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA (200 mL min^{-1} He im Nachglühbereich); 70 mA, ca. $1 \mu\text{L min}^{-1}$ (Dosierfrequenz 1000 Hz) bei 50 mg L^{-1} Hg. Spektrometer: *Activa M* (250 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren).

Abb. 12.5 zeigt die Optimierung der Gasflussrate in der Entladungszone für den DOD-Aerosolgenerator. Hier liegt das Optimum bei $150 \mu\text{L min}^{-1}$. Bei noch niedrigeren Flussraten sinkt das Quecksilbersignal jedoch stark ab. Es ist also ein gewisser Gasfluss nötig, um den Transport des vom DOD-Aerosolgenerator produzierten Aerosols zur *halo*-FAPA zu transportieren.

Da die eigentliche Aerosolproduktion im Gegensatz zur pneumatischen Zerstäubung jedoch unabhängig von der Gasflussrate ist, sinkt bei höheren Gasflussraten das Signal ebenfalls ab, da die Kühlung des Plasmas überwiegt. Es zeigt sich also, dass die Verwendung des DOD-Aerosolgenerators große Vorteile im Vergleich zur pneumatischen Zerstäubung für die Zuführung flüssiger Proben in die *halo*-FAPA bietet.

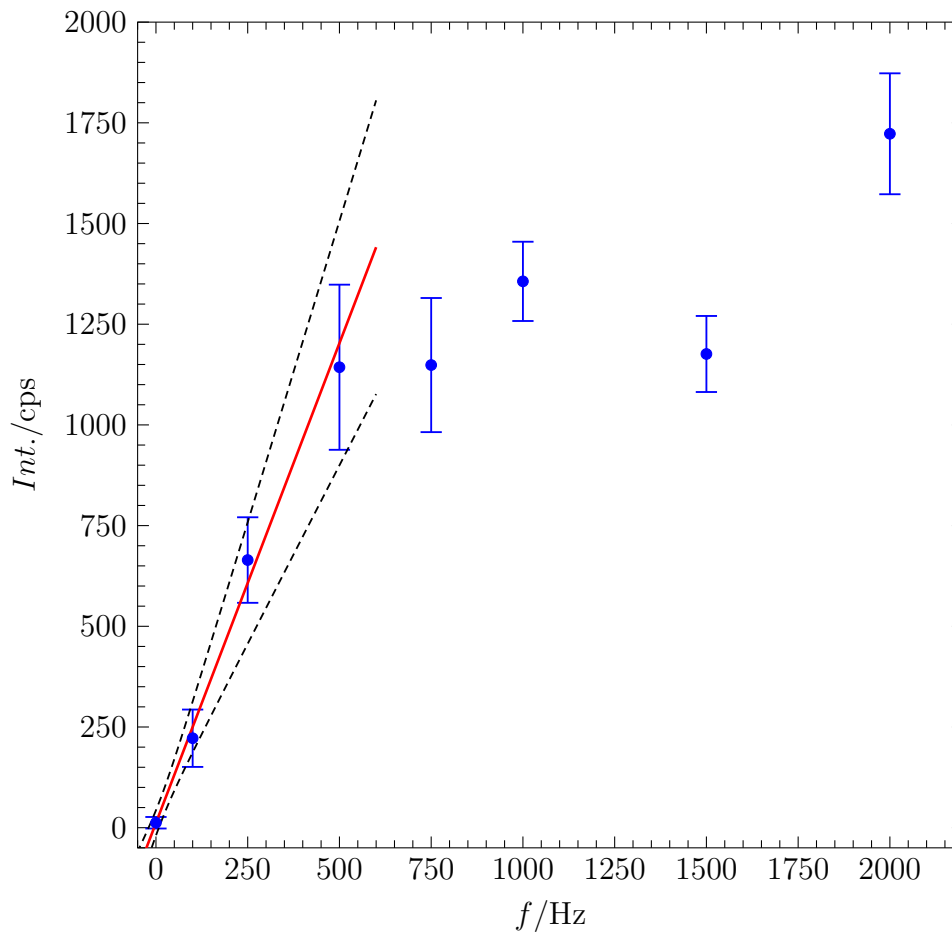


Abbildung 12.6: Dosierfrequenzbasierte Kalibrierung für die DOD-*halo*-FAPA-OES. Neuer Aufbau der *halo*-FAPA ($200 \text{ mL min}^{-1}/500 \text{ mL min}^{-1}$ He in der Entladungszone/im Nachglühbereich, 70 mA); Spektrometer: *Activa M* (250 ms Integrationszeit, Mittelwert über 10 Spektren); ca. $125 \text{ nL min}^{-1} - 2 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ (Dosierfrequenzen 125 Hz – 2000 Hz) bei 50 mg L^{-1} Hg.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde eine dosierfrequenzbasierte Kalibrierung (siehe 5.2.5) durchgeführt. Diese ist für Dosierfrequenzen zwischen 125 Hz und 2000 Hz in Abb. 12.6 dargestellt. Es zeigt sich, dass bis 500 Hz ein linearer Zusammenhang zwischen der Dosierfrequenz und dem Quecksilbersignal besteht, die Kalibrierkurve danach jedoch flacher wird. Ein Grund dafür ist die zunehmende Kühlung des Plasmas durch eine stärkere Beladung mit Lösungsmittel. Eine Lösung dafür ist, mittels einer zweiten Düse die zugeführte Gesamtlösungsmittelmenge konstant zu halten,^[45] was in einer zukünftigen Studie untersucht werden sollte. Für den linearen Teil der Kalibrierfunktion wurde eine lineare Regression durchgeführt ($R_{\text{adj.}}^2 = 0,989$) und nach den Gl. 5.16 und 5.10 die absolute Nachweisgrenze für Quecksilber zu $(21 \pm 14) \text{ pg s}^{-1}$ ($U; k = 2$) berechnet.

13 Mikroskopische Untersuchung der Bauteile der *halo*-FAPA

Um den Verschleiß der unter thermischer Belastung stehenden Bauteile einschätzen zu können, wurden die Glaskeramik-Isolatoren, die beim alten Aufbau der *halo*-FAPA verwendet werden, mittels eines Mikroskops (*Keyence VHX-950F*) untersucht (13.1). Ebenso wurden die Kapillaren, die die Elektroden der *halo*-FAPA sowohl beim alten als auch beim neuen Aufbau der *halo*-FAPA darstellen, näher betrachtet (13.2).

13.1 Untersuchung der thermischen Belastung der Glaskeramik-Isolatoren

Beim alten Aufbau der *halo*-FAPA haben sich die Isolatoren zwischen äußerer und innerer Kapillare immer wieder als Schwachstelle in der Konstruktion gezeigt. Diese bestehen aus der gut zerspanbaren Glaskeramik *Macor* des Herstellers *Corning Inc.* Diese Glaskeramik besteht aus Siliciumdioxid, in welchem sich Kristalle aus Fluorphlogopit ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$), einem Mineral aus der Glimmergruppe befinden. Dieses bildet schichtartige Strukturen, die gegeneinander verschoben werden können. Dies führt zu den guten Bearbeitungseigenschaften von *Macor*.^[437–439] Dauerhafte Belastung durch hohe Temperaturen kann jedoch zu einer Kristallisation des Glases führen, welches dann spröde ist. Die Lebensdauer der Isolatoren ist daher begrenzt.

Abb. 13.1 zeigt mikroskopische Aufnahmen von *Macor*-Isolatoren vor ihrer ersten Verwendung. Abb. 13.2 und 13.3 zeigen mikroskopische Aufnahmen von *Macor*-Isolatoren, welche einige Stunden bzw. einige Tage bei harschen Bedingungen (Stromstärke von über 50 mA, 200 mL min⁻¹ Helium in der Entladungszone) verwendet wurden. Vergleich man die gealterten

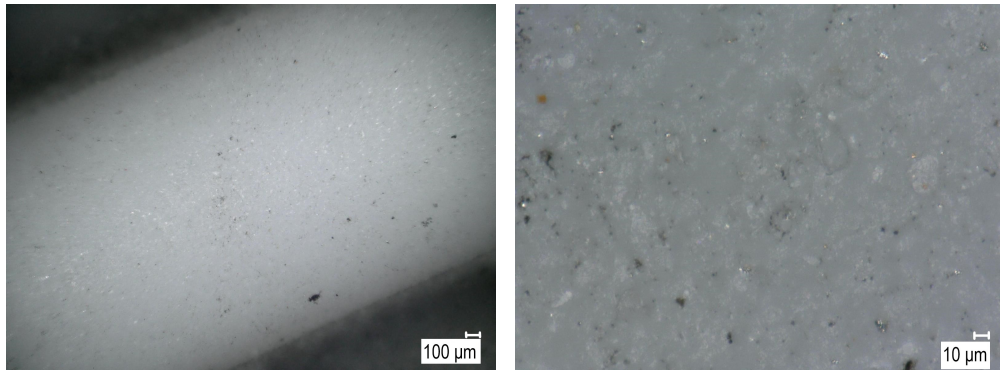


Abbildung 13.1: *Macor*-Isolator, neu.

Isolatoren aus Abb. 13.2 und 13.3 mit den ungenutzten Isolatoren aus Abb. 13.1, sind zwei unterschiedliche Alterungserscheinungen zu erkennen. Erstens ist eine generelle Schwärzung der Isolatoren zu erkennen. Dabei handelt es sich möglicherweise um Ablagerungen von Kohlenstoff, welche durch die thermische Zersetzung von Spuren organischer Verbindungen in den Verbrauchsgasen sowie der Umgebungsluft entstehen. Dass die Schwärzung durch Ablagerungen und nicht durch Veränderungen in der Struktur des Isolators verursacht wird, ist sehr wahrscheinlich, da sie auch an den Kapillaren, nicht jedoch an den Bruch- und Schnittkanten der Isolatoren auftreten. Es ist allerdings auffällig, dass das Ausmaß der Schwärzung kaum mit einer längeren Verwendungsdauer der Isolatoren zunimmt.

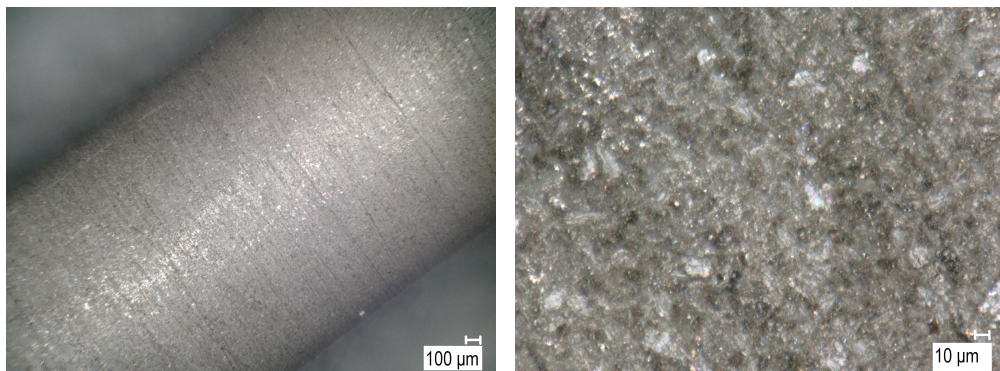


Abbildung 13.2: *Macor*-Isolator, nach einigen Stunden des Einsatzes bei ca. 1000 K.

Die zweite Alterungserscheinung ist die Bildung größerer kristalliner Bereiche, die in Abb. 13.2, aber besonders in Abb. 13.3 zu sehen sind. Diese sind weniger opak als das vorwiegend amorphe Siliciumdioxid in Abb. 13.1 und reflektieren dispergiertes Licht. Sie deuten auf eine zunehmende Kristallisation des Siliciumdioxids hin.

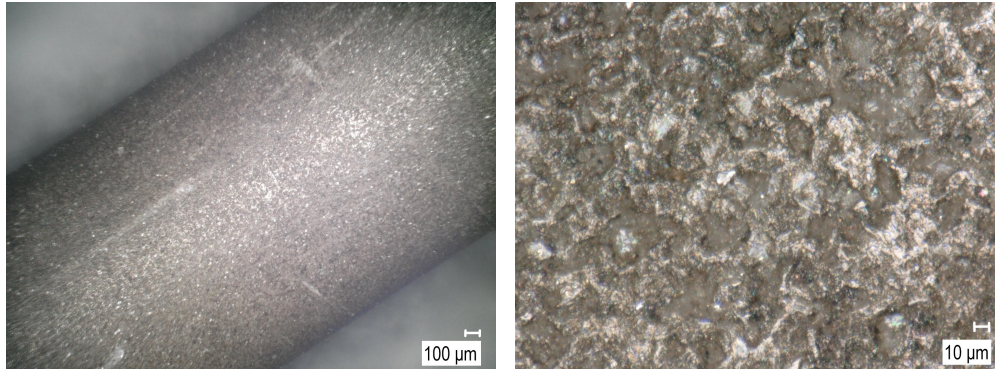


Abbildung 13.3: *Macor*-Isolator, nach einigen Tagen des Einsatzes bei ca. 1000 K.

13.2 Mikroskopische Untersuchung der *halo*-FAPA-Kapillaren

Weiterhin wurden die Kapillaren mikroskopisch untersucht. Diese unterliegen, wie die Glaskeramik-Isolatoren, einem Alterungsprozess. Im Gegensatz zu den Isolatoren finden die Edelstahlkapillaren aber auch im neuen Aufbau der *halo*-FAPA Verwendung. In 13.2.1 wird die innere Kapillare, auf deren Außenoberfläche die Entladung stattfindet, untersucht, während die Untersuchung der äußeren Kapillare in 13.2.2 zu finden ist.

13.2.1 Mikroskopische Untersuchung der inneren Kapillare

Abb. 13.4 zeigt mikroskopische Aufnahmen einer noch nicht verwendeten inneren Kapillare. Neben einem starken metallischen Glanz weist sie lediglich einige Spuren mechanischer Bearbeitung auf.

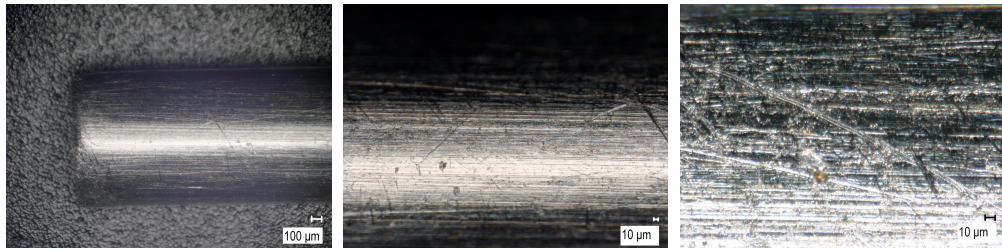


Abbildung 13.4: Innere Kapillare, neu.

Die in Abb. 13.5 gezeigten mikroskopischen Aufnahmen zeigen eine innere Kapillare, die einige Tage bei harschen Bedingungen (Stromstärke von über 50 mA, 200 mL min^{-1} Helium in der Entladungszone) verwendet wurde. Im Betrieb zeigte diese Kapillare noch keine Auffälligkeiten wie einseitige statt ringförmige oder flackernde Entladungen. Jedoch ist schon eine leichte Schwärzung zu erkennen, vermutlich verursacht durch Oxidation oder Ablagerung von Spurenstoffen des Arbeitsgases oder der Umgebungsluft. Außerdem ist der metallische Glanz weniger ausgeprägt als bei einer unbenutzten Kapillare. Stattdessen gibt es Verfärbungen, die besonders am Kapillarende sowie am Übergang zum Glaskeramik-Isolator auftreten.

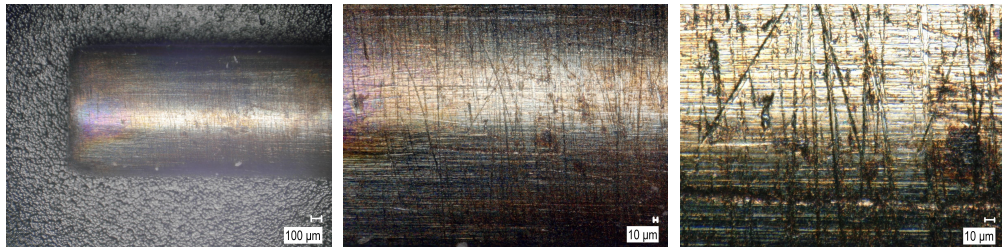


Abbildung 13.5: Innere Kapillare, nach einigen Tagen des Einsatzes bei ca. 700 K – 800 K.

Die in Abb. 13.6 gezeigten mikroskopischen Aufnahmen zeigen eine innere Kapillare, die einige Wochen bei harschen Bedingungen (Stromstärke von über 50 mA, 200 mL min^{-1} Helium in der Entladungszone) verwendet wurde. Bei diesem Exemplar ist sogar, wie links in Abb. 13.6 zu erkennen, der Glaskeramik-Isolator nicht mehr von der inneren Kapillare zu lösen, dies ist jedoch nicht typisch. Reproduzierbar sind dagegen die Veränderungen

der Oberfläche der inneren Kapillare. Neben starken Verfärbungen ist der metallische Glanz nahezu vollständig verschwunden, es haben sich große Bereiche abblätternder Oxide gebildet. Bei diesen Kapillaren kommt es auch zu starken Auswirkungen auf den Betrieb der *halo*-FAPA wie flackernde Entladungen, anomale, lokale Glimmentladungen anstelle von normalen, diffusen, ringförmigen Entladungen. Beides geht mit starken Signalschwankungen einher. Die innere Kapillare wird bei der *halo*-FAPA üblicherweise als Kathode geschaltet, sodass Ionen im Plasma auf sie beschleunigt werden und Sputterprozesse auslösen.

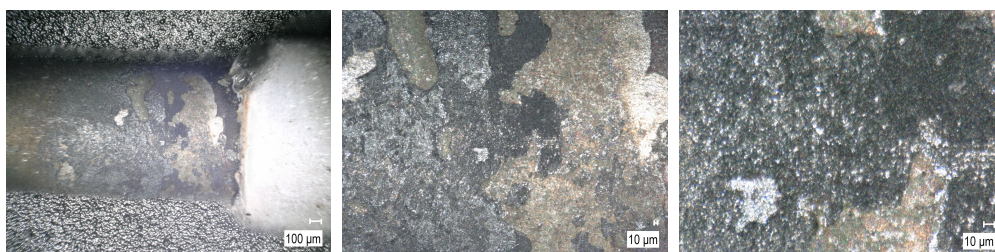


Abbildung 13.6: Innere Kapillare, nach einigen Wochen des Einsatzes bei ca. 700 K – 800 K.

Ebenso kann gelegentlich ein starker Elektrodenabbrand beobachtet werden (Abb. 13.7), der Auswirkungen auf die Form der Kapillare hat. Eine solche veränderte Kapillare führt zu einem viel inhomogeneren elektrischen Feld, was die Wahrscheinlichkeit von kurzzeitigen Bogenentladungen noch erhöht. Diese führen ihrerseits zum Abbrand der Elektrode, sodass der Effekt selbstverstärkend ist. Dies bestätigt die Beobachtung, dass die Alterung der Kapillaren lange Zeit keine Auswirkungen auf das analytische Signal hat, sondern das Plasma nach sehr variablen Zeiträumen sehr schnell an Leistungs- oder gar Zündfähigkeit verliert.

13.2.2 Mikroskopische Untersuchung der äußeren Kapillare

In Abb. 13.8 sind mikroskopische Aufnahmen der äußeren Kapillare gezeigt. Zu erkennen ist ein starker metallischer Glanz, der nach einigen Wochen Verwendung bei harschen Bedingungen (Stromstärke von über 50 mA, 200 mL min⁻¹ Helium in der Entladungszone) nachlässt (Abb. 13.9).

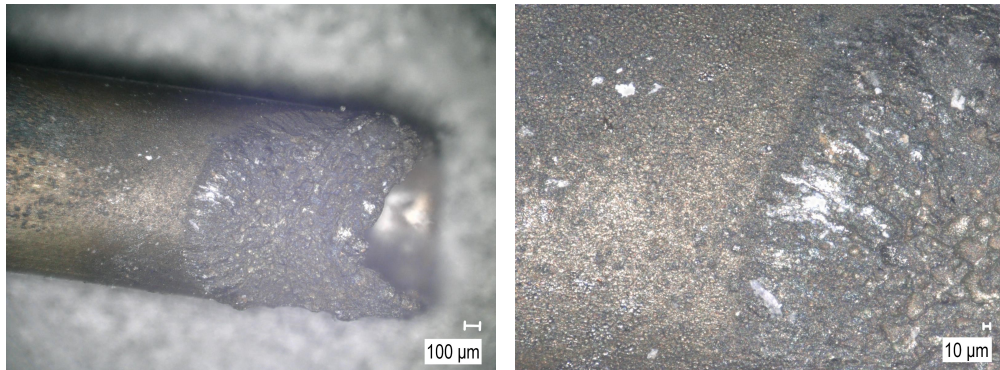


Abbildung 13.7: Links: Innere Kapillare nach starkem Abbrand. Rechts: Vergrößerte Aufnahme des Übergangs zwischen abgebranntem und intaktem Bereich der Kapillare.

Typisch sind goldene bis braune Veränderungen der Kapillaroberfläche, obwohl diese nicht direkt mit der Entladung in Kontakt steht; die Schnittflächen sind von der Verfärbung nicht betroffen.



Abbildung 13.8: Äußere Kapillare, neu.

Wird der Entladungsbereich der äußeren Kapillare, also die Innenoberfläche, betrachtet, kommt es selbst nach langer Zeit nur zu goldenen bis braunen (Abb. 13.10) oder grauen Verfärbungen (Abb. 13.11). Zwar ist der metallische Glanz weniger stark ausgeprägt als bei unbenutzten Kapillaren, abblätterndes Material oder gar ausgeprägter Elektrodenabbrand wie in Abb. 13.6 bzw. Abb. 13.7 ist jedoch nicht zu beobachten. Dies gilt auch für äußere Kapillaren, bei deren Verwendung es zu anomalen Glimmentladungen, Funken- oder Bogenentladungen gekommen ist. Dies scheint also ausschließlich auf die innere Kapillare zurückzuführen zu sein, die Sputtereffekten ausgesetzt ist. Die äußeren Kapillaren können also

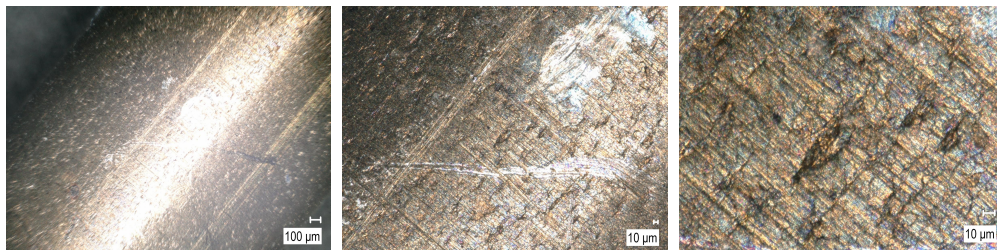


Abbildung 13.9: Äußere Kapillare, nach einigen Wochen des Einsatzes bei ca. 700 K – 800 K.

wesentlich länger ohne beobachtbare Veränderung der Entladung als die inneren Kapillaren verwendet werden.

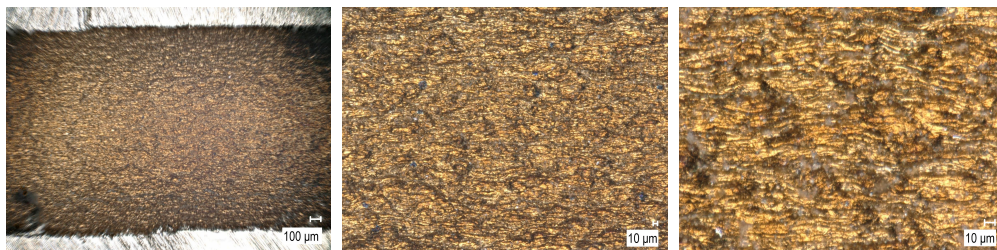


Abbildung 13.10: Entladungsbereich der äußeren Kapillare, Querschnitt, nach einigen Wochen des Einsatzes bei ca. 700 K – 800 K.

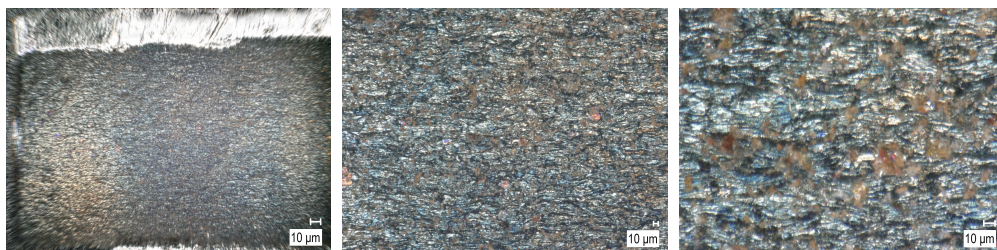


Abbildung 13.11: Ende der äußeren Kapillare, Querschnitt, nach einigen Wochen des Einsatzes bei ca. 700 K – 800 K.

Fazit und Ausblick

Zusammenfassung

Die *halo*-FAPA (*halo-shaped flowing atmospheric pressure afterglow*) hat eine Gleichspannungsglimmentladung (120 V – 250 V, 2 mA – 80 mA) bei Umgebungsbedingungen zur Grundlage. Als Elektroden dienen dabei zwei Edelstahlkapillaren (i. D. 2,4 mm bzw. 1,0 mm), welche konzentrisch angeordnet sind und somit einen äußeren und einen inneren Kanal bilden. Sie werden vom Arbeitsgas Helium (10 mL min^{-1} – 1000 mL min^{-1}) durchflossen, sodass das aus der Entladung resultierende Plasma über den Bereich der Entladung hinaus erweitert wird. Dieser Bereich wird als Nachglühbereich (*afterglow*) bezeichnet. Wird eine Probe dem äußeren Kanal zugeführt, wechselwirkt sie mit direkt in der Entladung gebildeten Spezies (z. B. e^- , He^+ , He^*), was den Elektronentransfer als Ionisierungs- bzw. Anregungsmechanismus begünstigt. Wird die Probe dagegen in den inneren Kanal eingebracht, wechselwirkt sie mit den Reaktionsprodukten der zuvor genannten Spezies mit den Bestandteilen der Luft, zu denen Wasserclustereionen ($\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$) zählen. Diese erlauben eine schonende Ionisierung von Molekülen durch Protonenübertragungsreaktionen.

Die *halo*-FAPA hat sich bei Probenzuführung in den Nachglühbereich als sehr leistungsfähig in der Molekülionenmassenspektrometrie bewiesen. Sie ist einfach und kostengünstig aufgebaut, in Verbindung mit der MS sehr nachweisstark und kommt mit sehr geringen Probenmengen aus. Diese können nach dem ADI-MS-Prinzip oder im kontinuierlichen Fluss zugeführt werden, was der *halo*-FAPA große Vorteile gegenüber vergleichbaren Quellen verleiht, da so die Kopplung mit Trenntechniken und die reproduzierbare Quantifizierung ermöglicht wird.^[13] Bei einer Probenzuführung direkt in die Entladungszone kann die *halo*-FAPA auch zur Anregung und Ionisation von Elementen verwendet werden. Um die Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA und deren Beständigkeit gegenüber Verschleiß unter diesen Bedingungen zu erhöhen, wurde die praktische Umsetzung der *halo*-FAPA überarbeitet, sodass die einfache Anpassung des Entladungsvolumens als zusätzlicher Freiheitsgrad bei der Optimierung der Betriebsbedingungen

etabliert werden konnte. Außerdem wurden Schwächen der ursprünglichen Konstruktion hinsichtlich Aerosoltransport, Kontaminationsgefahr und Temperaturbeständigkeit verbessert. Dieser Aufbau wurde durch die Aufzeichnung von Strom-Spannungs-Kurven für die Parameter der Gasflussraten sowie des Entladungsvolumens charakterisiert. Dies wurde durch mikroskopische Untersuchungen der *halo*-FAPA-Kapillaren ergänzt. Der alte Aufbau verfügte zudem über Glaskeramik-Isolatoren, die sich als besondere Schwachstelle herausgestellt hatten. Diese wurden ebenfalls mikroskopisch untersucht und es war eines der wichtigsten Ziele beim Entwurf des neuen Aufbaus, auf diese Isolatoren verzichten zu können.

Da sich die *halo*-FAPA in ersten Versuchen zur Elementmassenspektrometrie als anfällig für die Beladung mit Lösungsmittel gezeigt hat, wurde als Modellanalyt zunächst Quecksilberdampf gewählt. Dafür wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der die schnelle Zu- und Abschaltung der Beladung des Arbeitsgases mit Quecksilber im laufenden Betrieb erlaubt. Anhand des Quecksilbersignals wurde die *halo*-FAPA emissionsspektrometrisch charakterisiert, indem die Betriebsparameter hinsichtlich maximaler Signalintensität optimiert wurden. Das Signal steigt mit steigendem Strom und kleinerem Entladungsvolumen stark und mit steigender Gasflussrate im Nachglühbereich leicht an, während die Abhängigkeit vom Gasfluss in der Entladungszone besonders stark ist. Weil sie bei niedrigen Flussraten zwar die Temperatur der Entladung erhöhen, die Entladung jedoch auch zunehmend instabiler wird, ergibt sich ein Optimum, das etwa bei 200 mL min^{-1} liegt. Der Eintrag von Wasser in die Entladungszone führt mit steigenden Flussraten schnell zu einem Abfall des Emissionssignals. Darüber hinaus wurde dieses Probenzuführungssystem zum Eintrag elementaren Iods verwendet, wobei dieses sowohl elementar als auch atomar gut nachweisbar war.

Die Eigenschaften des Plasmas wurden mittels der plasmadiagnostischen Bestimmung der Temperatur untersucht. Weil analytische Plasmen thermische Ungleichgewichtssysteme sind, können verschiedene Temperaturen definiert und ermittelt werden. Die Rotationstemperatur lässt sich besonders einfach bestimmen und es wird angenommen, dass sie der kinetischen Gastemperatur des Plasmas annähernd entspricht. Sie wurde zudem von vielen Autoren und für viele verschiedene analytische Plasmen ermittelt, sodass eine gute Vergleichbarkeit mit Literaturwerten gegeben ist. Die Rotationstemperatur ist daher gut geeignet, um den Einfluss eines ver-

änderten Versuchsaufbaus oder veränderlicher Betriebsparameter auf die Temperatur aufzuzeichnen.^[294] Anhand zweier verschiedenener Plasmaspezies wurde die Rotationstemperatur der *halo*-FAPA ermittelt. Sowohl für den alten als auch den neuen Aufbau der *halo*-FAPA wurden dabei die Rotationstemperaturen in Abhängigkeit der Betriebsparameter Gasflussrate im Nachglühbereich und in der Entladungszone sowie der Stromstärke der Entladung aufgezeichnet. Die Rotationstemperaturen nehmen mit steigender Gasflussrate in der Entladungszone schnell ab, um dann ein Plateau zu erreichen. Dabei nimmt jedoch die Stabilität der Entladung, ausgedrückt durch sinkende Schwankungen der Rotationstemperatur, zu. Die Rotationstemperaturen sinken mit steigender Gasflussrate im Nachglühbereich nur wenig (alter Aufbau) bzw. nicht (neuer Aufbau); ebenso werden die Schwankungen der Rotationstemperaturen nicht reduziert. Beim alten Aufbau wird bei steigenden Stromstärken zunächst ein Abfall der Rotationstemperatur, danach ein Anstieg beobachtet, während beim neuen Aufbau die Rotationstemperatur nahezu monoton ansteigt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Schwankungen der Rotationstemperatur in Abhängigkeit von der Stromstärke: Beim alten Aufbau gibt es ein Minimum, das jedoch nicht mit dem Minimum der Rotationstemperatur selbst zusammenfällt, während beim neuen Aufbau die Schwankungen der Rotationstemperatur sowohl relativ als auch absolut mit steigender Stromstärke sinken.

Nur für den neuen Aufbau der *halo*-FAPA wurde die Abhängigkeit der Rotationstemperatur vom Plasmavolumen ermittelt, da dieser Parameter für den alten Aufbau der *halo*-FAPA nicht zugänglich ist. Es zeigte sich, dass die Rotationstemperatur mit sinkendem Plasmavolumen stark ansteigt und dieser Effekt bei niedrigen Gasflussraten besonders ausgeprägt ist. Für den neuen Aufbau der *halo*-FAPA wurde außerdem die Abhängigkeit der Rotationstemperatur von den Flussraten zerstäubten Wassers im Nachglühbereich und in der Entladungszone untersucht. Dafür wurden die Rotationstemperaturen sowohl aus den Rotationsspektren des Hydroxylradikals als auch des Stickstoffkations ermittelt, da Hydroxylradikale u. a. aus Wasser gebildet werden. Die Rotationstemperaturen waren unabhängig von der Menge des in den Nachglühbereich eingetragenen Wassers, allerdings stiegen sie stark an, wenn mehr als $20 \mu\text{L min}^{-1}$ Wasser in die Entladungszone eingebracht wurden.

Zu den weiteren Größen, die plasmadiagnostisch ermittelt wurden, gehört die Anregungstemperatur. Sehr häufig wird diese zur Charakterisierung

analytischer Plasmen anhand von Emissionslinien des Eisens bestimmt.^[294] Für Heliumplasmen gibt es jedoch auch einige Beispiele für die Bestimmung der Anregungstemperatur anhand von Emissionslinien des Heliums, insbesondere auch für mit der *halo*-FAPA gut vergleichbare Plasmen.^[277] Die ermittelten Anregungstemperaturen von ca. 2600 K bis 2950 K liegen im für eine Entladung dieser Art zu erwartenden Bereich, wobei bei der Ermittlung Unsicherheiten von bis zu 400 K zu berücksichtigen waren.^[277] Im Gegensatz zur Rotationstemperatur hat sich die Anregungstemperatur als nahezu unabhängig von der Zufuhr geringer Wassermengen in die Entladungszone mittels des DOD-Aerosolgenerators gezeigt.

Die Elektronenanzahldichte wurde einerseits mit einem auf der STARK-Linienverbreiterung der H_β -Linie der BALMER-Serie bei 486,132 nm basierenden Verfahren ermittelt, welches auch für der *halo*-FAPA vergleichbare Plasmen angewendet wurde.^[214,238] Der hierbei ermittelte Wert von $N_e = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ für einen repräsentativen Satz von Betriebsparametern ist in guter Übereinstimmung mit für vergleichbare Plasmen gemessene Werte. Darüber hinaus wurde die Elektronenanzahldichte mittels der SAHA-EGGERT-Gleichung aus jeweils einer Atom- und Ionenlinie des Magnesiums zu etwa $N_e = 10^{14} \text{ m}^{-3}$ bestimmt. Dies ist ein starker Hinweis auf nichtthermische Ionisierungsmechanismen wie die PENNING-Ionisation.^[432] Dies wurde durch die Bestimmung der Ionisationstemperatur mittels der SAHA-EGGERT-Gleichung zu etwa 5400 K – 5500 K bestätigt.^[416,436]

Quecksilber wurde auch in wässriger Lösung in die *halo*-FAPA eingebracht und emissionsspektrometrisch nachgewiesen, wobei der Eintrag mit einem konventionellen Niedrigflusszerstäubersystem und dem DOD-Aerosolgenerator verglichen wurden. Es hat sich dabei gezeigt, dass der DOD-Aerosolgenerator hier deutlich überlegen ist. Einerseits können geringere Proben- und Lösungsmittelmengen eingetragen werden als mit dem Niedrigflusszerstäubersystem. Darüber hinaus ist letzteres auf vergleichsweise hohe Gasflussraten für eine hohe Zerstäubungseffizienz angewiesen. Der DOD-Aerosolgenerator erlaubt also die Verwendung geringerer Plasmagasflussraten und damit höherer Plasmatemperaturen, was die Anregungseffizienz erhöht. Weiterhin war es möglich, mittels des DOD-Aerosolgenerators eine dosierfrequenzbasierte Kalibrierung durchzuführen. Dabei wurde eine absolute Nachweisgrenze von $(21 \pm 14) \text{ pg s}^{-1}$ (U ; $k = 2$) bestimmt.

Ausblick

Zwar konnte die grundlegende Eignung der *halo*-FAPA für die atomemissionsspektrometrische Bestimmung für Quecksilber als Modellanalyt gezeigt werden, jedoch sollte dies für weitere Elemente untersucht werden. Unerlässlich ist es dabei, systematisch die Grenzen in Bezug auf Elemente mit hohen Anregungs- und Ionisierungsenergien einerseits festzustellen, insbesondere, da die Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA in Bezug auf die sanfte Ionisation von Molekülen nicht verloren gehen soll. Darüber hinaus muss die *halo*-FAPA auch im Hinblick auf ihre tatsächliche Eignung für die Element-MS untersucht werden. Hierfür muss ein geeigneter Versuchsaufbau zur Kopplung der *halo*-FAPA mit einem Massenspektrometer entwickelt werden.

Es hat sich gezeigt, dass im Falle der *halo*-FAPA-OES die Einschränkungen durch die große Anfälligkeit der *halo*-FAPA gegenüber der Beladung des Plasmas mit Lösungsmittel gut überwunden werden können, indem die Probenzuführung mit dem DOD-Aerosolgenerator geschieht. Es ist zu untersuchen, ob dies auch für andere Elemente als Quecksilber gilt und auf die Elementmassenspektrometrie übertragbar ist. Ein sich derzeit in Entwicklung befindender *on-chip*-DOD-Aerosolgenerator^[47] ist hierfür besonders vielversprechend. Weiterhin sollte für die dosierfrequenzbasierte Kalibrierung mittels einer zweiten Düse die Gesamtlösungsmittelmenge, die ins Plasma eingebracht wird, konstant gehalten werden, um eine lineare Kalibrierfunktion zu erhalten.

Die Beladung des Plasmas mit Lösungsmittel kann auch durch die Kopplung mit Probenzuführungstechniken, die trockene Aerosole produzieren oder die Probe und ihre Matrix gasförmig einleiten, geschehen. In dieser Arbeit wurde dies am Beispiel von Quecksilberdampf ausführlich dargelegt. Mögliche Kopplungstechniken sind z. B. die Gaschromatographie, deren Kopplung mit der *halo*-FAPA für die Molekülionen-MS bereits gezeigt wurde,^[273] die Erzeugung von Quecksilberdampf aus wässrigen Lösungen mittels Kaltdampftechnik, die chemische Erzeugung flüchtiger Elementhydride

mittels der Hydridtechnik, die Laserablation und die elektrothermische Verdampfung.

Schließlich sollte der apparative Aufbau der *halo*-FAPA kontinuierlich weiterentwickelt werden, insbesondere hinsichtlich der Temperaturbeständigkeit und der Beständigkeit der Kapillaren gegenüber Verschleiß, aber auch hinsichtlich der Kosten der verwendeten Materialien. Durch ihren einfachen Aufbau bietet die *halo*-FAPA hier großes Potential. Dabei sollten plasmadiagnostische Messungen weiterhin durchgeführt werden, um den Entwicklungsfortschritt zu dokumentieren, wofür sich die Bestimmung der Rotationstemperaturen anbietet. Die anderen in dieser Arbeit bestimmten Eigenschaften des Plasmas wie die Temperaturen und die Elektronenanzahldichte können aber auch hinsichtlich ihres Verhaltens bei einer Änderung des apparativen Aufbaus oder der Betriebsparameter untersucht werden. Zudem sollten mit einem geeigneten Versuchsaufbau diese Parameter räumlich aufgelöst bestimmt werden, um weitere Informationen über die Eigenschaften des Plasmas zu erhalten.

Anhang

A Schaltpläne der DOD- Steuereinheit

Die DOD-Kontrolleinheit besteht aus vier Modulen, die durch Steckverbindungen elektrisch und mechanisch miteinander verbunden werden. Vereinfachte Schaltpläne sind im Folgenden gegeben. Abb. A.1 zeigt das Motherboard-Modul, auf welches nicht nur die drei verbleibenden Module gesteckt werden, sondern auch über die Anschlüsse für die Spannungsversorgung aus einem Labornetzgerät oder aus einer Batterie verfügt. Ebenso befinden sich die Anschlüsse für die Signalausgänge an den DOD-Aerosolgenerator und fakultativ an ein Oszilloskop auf dem Motherboard-Modul. Abb. A.2 zeigt die kommerziell erhältliche E/A-Einheit *Arduino Uno*. Das Display-Modul (Abb. A.3) enthält neben dem Digitaldisplay, welches die aktuelle Dosierfrequenz und die aktuelle Pulsbreite anzeigt, auch die Drehpotentiometer, mit denen eben diese Größen eingestellt werden können. Das Schalter-Modul (Abb. A.4) enthält drei Kippschalter und zugehörige Kontroll-LED. Mit einem der Schalter wird die Kontrolleinheit aus- und eingeschaltet, der zweite Schalter erlaubt den Betrieb der Kontrolleinheit ohne Weiterleitung des Signals an den DOD-Aerosolgenerator zu Testzwecken und der dritte Schalter kontrolliert die Stromversorgung des Arduino Uno (Labornetzgerät oder USB).

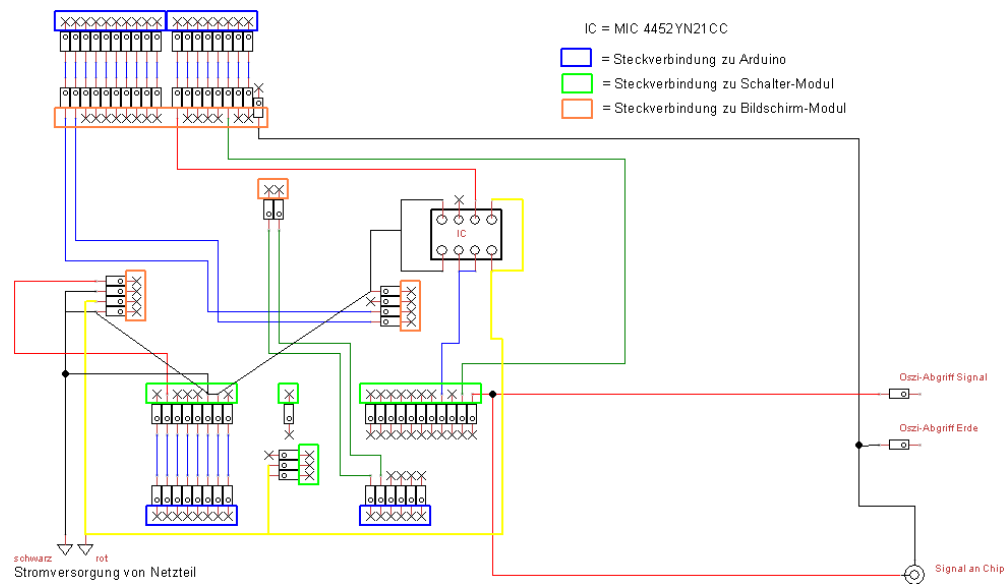


Abbildung A.1: Motherboard-Modul der DOD-Steuereinheit. Plan zur Verfügung gestellt von Jan Deichmann, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, vsl. 2022.^[47]

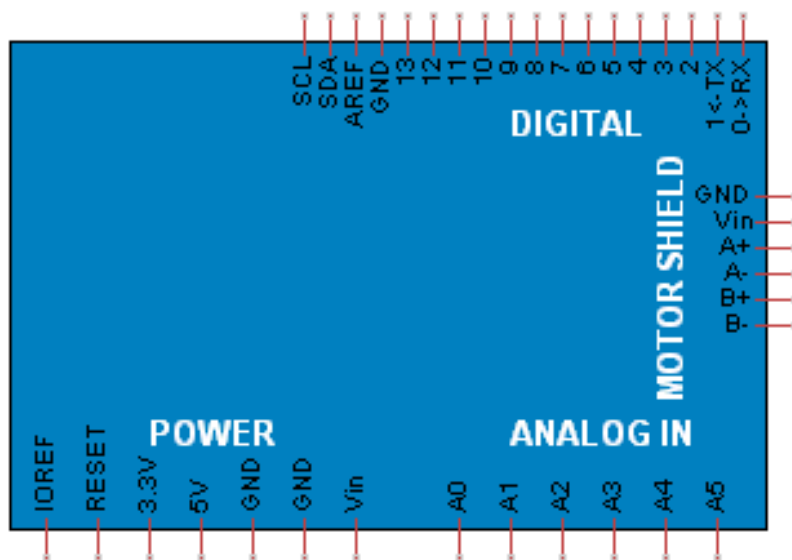


Abbildung A.2: Arduino Uno. Plan zur Verfügung gestellt von Jan Deichmann, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, vsl. 2022.^[47]

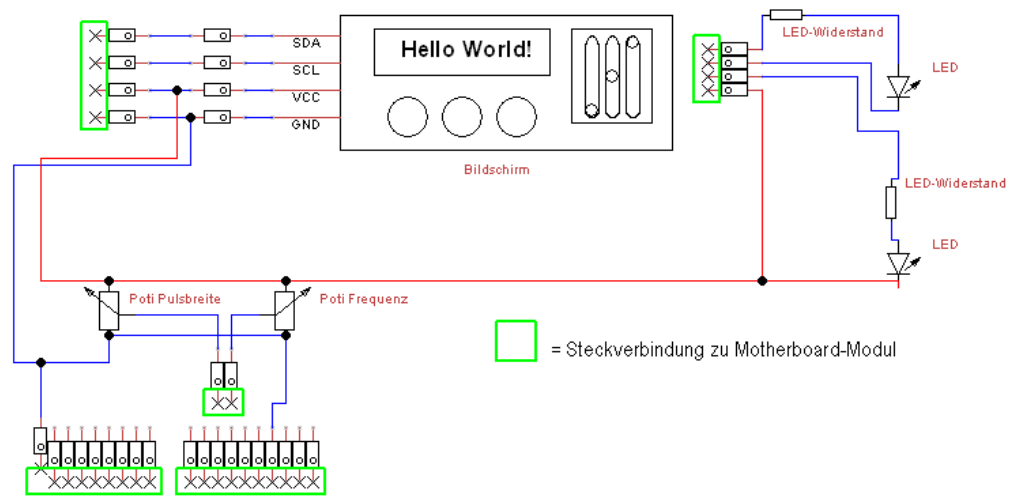


Abbildung A.3: Display-Modul der DOD-Steuereinheit. Plan zur Verfügung gestellt von Jan Deichmann, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, vsl. 2022.^[47]

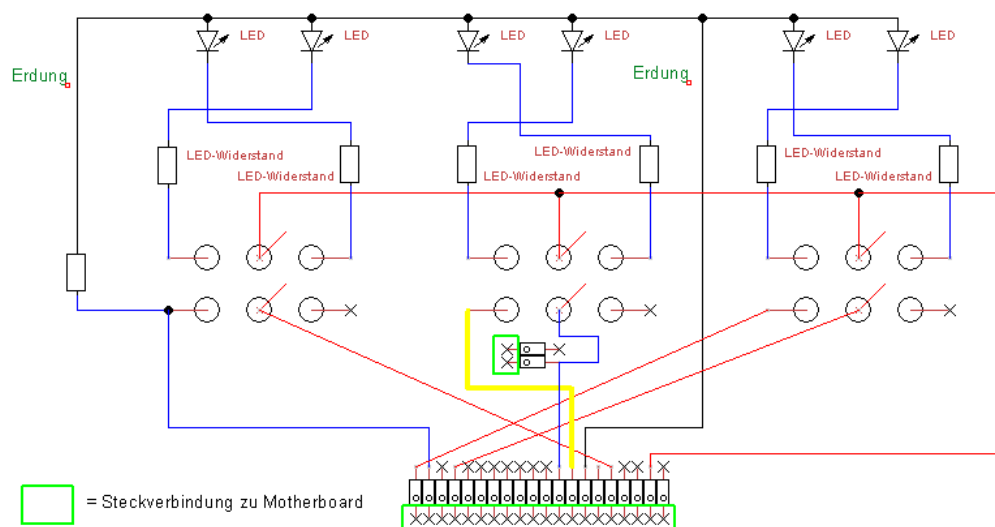


Abbildung A.4: Schalter-Modul der DOD-Steuereinheit. Plan zur Verfügung gestellt von Jan Deichmann, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation, vsl. 2022.^[47]

B Programmcode der Arduino-E/A-Einheit

Der verwendete Programmcode für die Arduino-E/A-Einheit ist im Folgenden gegeben. Während es verschiedene Möglichkeiten der Programmierung gibt, die mitunter modellabhängig sind, wird meistens in einer Sprache programmiert, die einfach als *Arduino Programming Language* bezeichnet wird. Es handelt sich um ein Framework, das auf C++ basiert, sodass in C und C++ programmiert werden kann. Es existieren zahlreiche Programmbibliotheken des Herstellers sowie von Drittanbietern, die die Programmierung erleichtern. Nachdem zunächst Bibliotheken aufgerufen und Variablen und Konstanten definiert werden, ist es für jedes Arduino-Programm erforderlich, dass mindestens die Befehle `setup()` und `loop()` aufgerufen werden. Ersterer wird dabei einmalig zum Programmstart ausgeführt und wird genutzt, um z. B. Startwerte vorzugeben. Letzterer wird wiederholt ausgeführt, während das Programm läuft.^[440]

Weil die Dosierfrequenz in Stufen geregelt wird, muss für jede zugängliche Frequenz ein neuer Fall erstellt werden, indem die Zeilen 119 bis 129 kopiert und angepasst zwischen Zeile 129 und 130 eingefügt werden. `case 10:` gibt die nominelle Frequenz an (also hier im Beispiel 10 Hz), `_delay_ms(99.997);` gibt die Verzögerung zwischen zwei Pulsen in Millisekunden an. Dieser müsste bei infinitesimal kurzen Pulsen 100 ms betragen, weshalb für eine Pulsbreite von 3 μ s diese Pulsbreite von der theoretischen Verzögerung subtrahiert werden muss. Wird eine andere Pulslänge als 3 μ s eingestellt, muss die Verzögerung im Programmcode entsprechend angepasst oder eine Abweichung zwischen eingestellter und ausgegebener Dosierfrequenz in Kauf genommen werden. Bei für den DOD-Aerosolgenerator nutzbaren Pulsbreiten von wenigen Mikrosekunden ist die Abweichung völlig vernachlässigbar, da sie um Größenordnungen geringer ist als die Abweichung, welche durch Nichtberücksichtigung von den Totzeiten des Mikrocontrollers

verursacht wird. Diese wiederum resultiert in einer tatsächlichen Dosierfrequenz, die etwa 1 % unter der angezeigten Dosierfrequenz liegt. Somit ist die Abweichung in den meisten Fällen sicher tolerierbar. Damit die Dosierfrequenz, abgesehen von dieser Abweichung, korrekt auf dem Display angezeigt wird, müssen weiterhin die Zeilen 58 bis 91 angepasst werden. Die verfügbaren Frequenzen werden in Gruppen eingeteilt, die sich in ihrem Stufenabstand gleichen. Eine diese Gruppe ist bspw. in den Zeilen 62 bis 66 gegeben. `if (frequenz > 10 && frequenz <= 46)` ruft dabei die Fälle 11 bis 46 auf. In `f = 100+((f-10)*25)`; müssen dann die 100 durch die erste Frequenz der Gruppe, die 10 durch die Nummer des letzten Falls der vorherigen Gruppe und die 25 durch den gewünschten Abstand zwischen zwei Stufen, in diesem Beispiel also 25 Hz, ersetzt werden.

```

1 #include <SPI.h>
2 #include <Wire.h>
3 #include <Adafruit_GFX.h>
4 #include <Adafruit_SSD1306.h>
5
6 int pulsbreite = A1;
7
8 #define OLED_RESET 4 // not used / nicht genutzt bei diesem
   Display
9 Adafruit_SSD1306 display(OLED_RESET);
10
11 int Signal = 7; // Signal zur
   Tropfenerzeugung
12 int schalter = 2;
13 int f1 = A0;
14 int schalterzustand = 0;
15
16 long int frequenz = 0;
17 int pb1 = 0;
18 int verzoegerung = 0; // Potiwert der Verzoegerung
19 int j = 0;
20 int i = 0; // allgemeine
   Zaehlervariable fuer Schleifen
21 int pb = 0;
22 int f = 0; // Potiwert der Frequenz
23
24 int zaehler = 0;
25
26 void setup() {

```

```
27 Serial.begin(9600);
28 pinMode(Signal, OUTPUT);           // Pin "Signal" wird als
   Ausgang definiert
29 pinMode(schalter, INPUT);          // Pin "Schalter" wird als
   Eingang definiert
30 pinMode(pulsbreite, INPUT);        // Pin "pulsbreite" wird als
   Eingang definiert
31 pinMode(f1, INPUT);                // pin "frequenz" wird als Eingang
   definiert
32
33 // initialize with the I2C addr 0x3C / mit I2C-Adresse 0x3c
   initialisieren
34 display.begin(SSD1306_SWITCHCAPVCC, 0x3C);
35
36 // random start seed / zufaelligen Startwert fuer Random-
   Funktionen initialisieren
37 randomSeed(analogRead(0));
38 }
39
40 void loop() {
41 schalterzustand = digitalRead(schalter);
   // Auslesen des Pins "Schalter" und Schaltzustand in
   Variable "Schaltzustand" speichern
42
43 if (schalterzustand == LOW)
   // Wenn Variable "Schaltzustand" = LOW fuehre ... aus /
   Tropfenerzeugung mit fester Frequenz
44 {
45
46   Serial.println("StartXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX");
47
48   pb = analogRead(pulsbreite);
49   pb = pb/50;
50   pb1 = pb+2;
51   pb1 = pb1*500;
52
53   frequenz = analogRead(f1);
54
55   frequenz = frequenz/10;
56 // frequenz = 77; // Testwert
57   f = frequenz;
58   if (frequenz <= 10)
59   {
60     f = f*10;
```

```
61 | }
62 | if (frequenz > 10 && frequenz <= 46)
63 | {
64 |   f = 100+((f-10)*25);
65 |   Serial.println(f);
66 | }
67 | if (frequenz > 46 && frequenz <= 66)
68 | {
69 |   f = 1000+((f-46)*50);
70 |   Serial.println(f);
71 | }
72 | if (frequenz > 66 && frequenz <= 76)
73 | {
74 |   f = 2000+((f-66)*100);
75 |   Serial.println(f);
76 | }
77 | if (frequenz > 76 && frequenz <= 84)
78 | {
79 |   f = 3000+((f-76)*250);
80 |   Serial.println(f);
81 | }
82 | if (frequenz > 84 && frequenz <= 94)
83 | {
84 |   f = 5000+((f-84)*500);
85 |   Serial.println(f);
86 | }
87 |   if (frequenz > 94)
88 |   {
89 |     f = 10000+((f-94)*1000);
90 |     Serial.println(f);
91 |   }
92 | frequenz = f;
93 |   display.clearDisplay();
94 |   // set text color / Textfarbe setzen
95 |   display.setTextColor(WHITE);
96 |   // set text size / Textgroesse setzen
97 |   display.setTextSize(1);
98 |   // set text cursor position / Textstartposition einstellen
99 |   display.setCursor(1,0);
100 | // show text / Text anzeigen
101 | display.println("Frequenz:");
102 | display.print(frequenz);
103 | display.println(" Hz");
104 | display.setCursor(1,17);
```

```
105 display.println("Pulsbreite:");
106 display.print(pb1);
107 display.print(" Nanosekunden");
108
109 display.display();
110 // delay(8000);
111 display.clearDisplay();
112 switch(frequenz) //Abfrage welcher proschritt
113 {
114
115
116     // Frequenzen 10 bis 100 in Zehnerschritten
117
118
119     case 10:
120         noInterrupts();
121 PORTD |= _BV(Signal);
122 for (i=0; i<pb; i++) // Schleife ,
                        // die durchlaufen wird, bis die Bedingung i<pb nicht mehr
                        // erfuehlt ist. Ein Durchgang = 500 ns und i steigt um 1 (i++
                        // == i+1)
123     {
124         __asm__("nop\n\t"); // 1
                        // Taktzyklus nichts machen
125     }
126 PORTD &=~_BV(Signal);
127     _delay_ms(99.997);
128     interrupts();
129     break;
130 }
131 }
```

C Abkürzungsverzeichnis

∞	Unendlich; positiv unendlicher Wert.
A	Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission; Fläche.
a	Statistisches Gewicht bedingt durch den Kernspin.
a. D.	Außendurchmesser.
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie, <i>atomic absorption spectrometry</i> .
AC	Wechselstrom bzw. -spannung, <i>alternating current</i> .
ADI	Desorption/Ionisation bei Umgebungsbedingungen, <i>ambient desorption/ionization</i> .
ADI-MS	Desorption/Ionisation bei Umgebungsbedingungen mit der Massenspektrometrie gekoppelt, <i>ambient desorption/ionization mass spectrometry</i> .
AES	Atomemissionspektroskopie, <i>atomic emission spectrometry</i> .
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie, <i>atomic fluorescence spectrometry</i> .
α	Einfallswinkel.
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck, <i>atmospheric pressure chemical ionization</i> .
APGD	Glimmentladung bei Atmosphärendruck, <i>atmospheric pressure glow discharge</i> .
APS	Aktiver Pixelsensor, <i>active pixel sensor</i> .
B	Rotationskonstante.
b	Ordinatenabschnitt einer Geraden, im Besonderen der Kalibrierfunktion.
β	Beugungswinkel.
C	Konstante.
c	Massenkonzentration; Vakuumlichtgeschwindigkeit, $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$).

CC	Kapazitiv gekoppelt, <i>capacitively coupled</i> .
CCD	<i>Charge-coupled device</i> .
CE	Kapillarelektrophorese, <i>capillary electrophoresis</i> .
CEM	SEV mit kontinuierlicher Dynode, <i>channel electron multiplier</i> .
CI	Chemische Ionisation, <i>chemical ionization</i> .
CID	<i>Charge injection device</i> .
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i> .
cps	Ereignisse pro Sekunde, <i>counts per second</i> .
CRM	Zertifiziertes Referenzmaterial, <i>certified reference material</i> .
CTD	<i>Charge-transfer device</i> .
CV	Kaltdampftechnik, <i>cold vapour</i> .
D	Dehnungskonstante.
d	Gitterkonstante.
DART	Direkte Analyse in Echtzeit, <i>direct analysis in real time</i> .
DBD	Entladung über eine dielektrische Barriere, <i>dielectric barrier discharge</i> .
DBDI	Ionisation durch eine Entladung über eine dielektrische Barriere, <i>dielectric barrier discharge ionization</i> .
DC	Gleichstrom bzw. -spannung, <i>direct current</i> .
ΔE	Energiedifferenz; Unschärfe der Energie.
$\Delta\lambda$	Wellenlängendifferenz, $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$; Unschärfe der Wellenlänge.
$\Delta\lambda_D$	Linienbreite aufgrund des DOPPLER-Effekts.
$\Delta\lambda_G$	GAUSS-Linienbreite.
$\Delta\lambda_L$	LORENTZ-Linienbreite.
$\Delta\lambda_N$	Natürliche Linienbreite.
$\Delta\lambda_S$	Linienbreite aufgrund der Stoßverbreiterung.
$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$	Linienbreite aufgrund des STARK-Effekts.
$\Delta\lambda_V$	VOIGT-Linienbreite.
$\Delta\lambda_{\text{vdW}}$	Stoßverbreiterung, die durch neutrale Heliumatome verursacht wird.
Δm	Massendifferenz, $\Delta m = m_2 - m_1$.
$\Delta\nu$	Frequenzdifferenz, $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$; Unschärfe der Frequenz.
$\Delta\nu_S$	Stoßverbreiterung der Frequenz.
Δt	Zeitdifferenz; Unschärfe der Zeit.
DESI	Desorptions-Elektrospray-Ionisation, <i>desorption electro-</i>

	<i>spray ionization.</i>
DFC	Dosierfrequenzbasierte Kalibrierung, <i>dosing frequency-based calibration.</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung.
DMA	<i>Differential mobility analyzer.</i>
DMS	<i>Differential mobility spectrometer.</i>
DOD	Thermisches Tintendruckverfahren, <i>drop-on-demand.</i>
E	Energie, z. B. eines quantenmechanischen Zustandes; elektrische Feldstärke.
e	Elementarladung, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C.
E_{dis}	Dissoziationsenergie.
EI	Elektronenstoßionisierung, <i>electron ionization (impact).</i>
E_{ion}	Ionisierungsenergie.
ε_0	Elektrische Feldkonstante, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ A s V ⁻¹ m ⁻¹ .
ESI	Elektrospray-Ionisation, <i>electrospray ionization.</i>
ETV	Elektrothermische Verdampfung, <i>electrothermal vaporization.</i>
F	Rotationsenergie.
f	Dosierfrequenz des <i>drop-on-demand</i> -Aerosolgenerators.
FA-APGD ...	<i>Flowing-afterglow</i> -Glimmentladung bei Atmosphärendruck, <i>flowing afterglow atmospheric pressure glow discharge.</i>
FAPA	<i>Flowing atmospheric pressure afterglow.</i>
$f(v)$	Geschwindigkeitsverteilungsfunktion.
FWHM	Halbwertsbreite, <i>full width at half maximum.</i>
$f(x)$	Funktion in Abhängigkeit von der Variablen x .
G	Vibrationsenergie.
g	Statistisches Gewicht.
GC	Gaschromatographie, <i>gas chromatography.</i>
GD	Glimmentladung, <i>glow discharge.</i>
h	PLANCK-Konstante, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s.
HG	Hydridtechnik, <i>hydride generation.</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie, Hochdruckflüssigchromatographie, <i>high performance liquid chromatography, high pressure liquid chromatography.</i>
\hbar	Verminderte PLANCK-Konstante, $\hbar = h/(2\pi) = 1,055 \cdot 10^{-34}$ J s.
I	Elektrische Stromstärke.

- i Fortlaufender Zähler.
- I Quantenzahl des Kernspins.
- ICP Induktiv gekoppeltes Plasma, *inductively coupled plasma*.
- ICR Ionenzyklotronresonanz, *ion cyclotron resonance*
- i. D. Innendurchmesser.
- $I(\lambda)$ Wellenlängenabhängige Intensität.
- $I(\lambda_0)$ Intensität des Signalmaximums.
- Int. Intensität des Messsignals.
- IRMM *Institute for Reference Materials and Measurements*.
- ISO Internationale Organisation für Normung.
- IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry*.
- J Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses aller Elektronen eines Atoms.
- j Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses eines Elektrons.
- k BOLTZMANN-Konstante, $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.
- l Länge.
- LA Laserablation.
- λ Wellenlänge.
- λ_0 Wellenlänge des Signalmaximums.
- L Quantenzahl des Bahndrehimpulses aller Elektronen eines Atoms.
- l Quantenzahl des Bahndrehimpulses eines einzelnen Elektrons.
- LIBS Laserinduzierte Plasmaspektroskopie, *laser-induced breakdown spectrometry*.
- LOD Nachweisgrenze, *limit of detection*.
- LOQ Bestimmungsgrenze, *limit of quantification* oder *limit of quantitation*.
- LTE Lokales thermodynamisches Gleichgewicht, *local thermodynamic equilibrium*.
- LTP Niedrigtemperaturplasma, *low temperature plasma*.
- m Steigung einer Geraden, auch: Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion; Masse; Beugungsordnung.
- m_A Masse des Strahlungsemittenten.
- MALDI Matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation *matrix-assisted laser desorption/ionization*.
- m_B Masse der störenden Spezies.

MCP	Mikrokanalplatte, <i>micro-channel plate</i> .
m_e	Elektronenmasse, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg.
MIP	Mikrowelleninduziertes Plasma, <i>microwave-induced plasma</i> .
MPD	<i>Microplasma device</i> .
MS	Massenspektrometrie, <i>mass spectrometry</i> .
MSP	<i>Microstrip plasma</i> .
μ	Mittelwert der Grundgesamtheit.
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis.
N	Zahl der Messwiederholungen; Stichprobenumfang; Teilchenzahl; Zahl der Gitterfurchen.
N_e	Anzahldichte der (freien) Elektronen.
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> .
ν	Frequenz.
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl.
OES	Optische Emissionsspektroskopie, <i>optical emission spectrometry</i> .
ω	Kreisfrequenz, $\omega = 2\pi\nu$.
p	Druck.
PDA	Photodioden-Array, <i>photodiode array</i> .
π	Kreiszahl, $\pi \approx 3,14159$.
$\varphi(x)$	Dichtefunktion.
PMT	Photovervielfacher(-Röhre), <i>photomultiplier tube</i> .
PTFE	Polytetrafluorethylen.
Q	Zustandssumme.
R	Massenspektrometrische, chromatographische oder spektrale Auflösung.
rf	Hochfrequenz, <i>radio frequency</i> .
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse, <i>X-ray fluorescence</i> , XRF.
ρ_D	DEBYE-Radius.
ρ_N	Teilchendichte.
RSD	Relative Standardabweichung, <i>relative standard deviation</i> .
S	Linienstärke.
s	Standardabweichung einer Stichprobe.
S/B	Signal-zu-Untergrund-Verhältnis, <i>signal-to-background ratio</i> .
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis, <i>signal-to-noise ratio</i> .

s_A	Standardabweichung des Nettosignals.
s_B	Standardabweichung des Rauschsignals.
S	Spinquantenzahl aller Elektronen eines Atoms.
s	Spinquantenzahl eines einzelnen Elektrons.
SCD	<i>Segmented-array CCD detector</i> .
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher.
σ	Standardabweichung der Grundgesamtheit.
σ^2	Varianz der Grundgesamtheit.
σ_C	Kollisionsquerschnitt.
σ_{rel}	Relative Standardabweichung der Grundgesamtheit.
s_{rel}	Relative Standardabweichung einer Stichprobe.
SRM	Standardreferenzmaterial, <i>standard reference material</i> .
s_S	Standardabweichung des Bruttosignals.
SSD	Halbleiterdetektor, <i>solid-state detector</i> .
T	Absolute Temperatur.
t	Zeit.
τ	Mittlere Lebensdauer eines Zustandes.
T_{dis}	Dissoziationstemperatur.
T_e	Elektronentemperatur.
T_{exc}	Anregungstemperatur.
T_{ion}	Ionisationstemperatur.
T_{kin}	Kinetische Gastemperatur.
TLC	Dünnschichtchromatographie, <i>thin-layer chromatography</i> .
TOF	Flugzeitmassenspektrometer, <i>time-of-flight</i> .
T_{rad}	Strahlungstemperatur.
T_{rot}	Rotationstemperatur.
T_{vib}	Vibrationstemperatur.
U	Elektrische Spannung; Messunsicherheit.
V	Volumen; Potential.
v	Teilchengeschwindigkeit; Vibrationsquantenzahl.
\bar{v}	Mittlere Teilchengeschwindigkeit.
\bar{x}	Mittelwert einer Messgröße x .
x_i	Messgröße der i -ten Messwiederholung; der i -ten Stichprobe.
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), <i>X-ray fluorescence</i> .
y	y -Wert der Nachweis-/Bestimmungsgrenze.
z	Ladungszahl.

D Abbildungsverzeichnis

1.1	Konzentrische Zerstäuber	14
1.2	<i>Cross-Flow</i> -Zerstäuber	15
1.3	Parallelpfandzerstäuber	15
1.4	SCOTT- <i>Double-Pass</i> -Sprühkammer	16
1.5	Zyklonsprühkammer	17
1.6	Aerosoltransportkammer	18
1.7	Funktionsprinzip des DOD-Aerosolgenerators	19
1.8	ICP	22
1.9	Beugung am Reflexionsgitter	27
1.10	Hintergrund der Gittergleichung	29
1.11	Dispersion im Prisma	32
1.12	Monochromator in Czerny-Turner-Aufstellung	34
1.13	Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Photomultipliers	37
1.14	Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Sekundärelektronenvervielfachers mit diskreten Dynoden	38
1.15	Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Sekundärelektronenvervielfachers mit kontinuierlicher Dynode	39
2.1	Schematische Darstellung der grundlegenden Prozesse in einer Helium-Glimmentladung	47
2.2	Schematische Darstellung der räumlichen Regionen in einer Helium-Glimmentladung	48
2.3	Stromspannungskurve (schematisch) einer Gleichspannungsentladung	49
2.4	Aufbau der <i>pin-to-plate</i> -FAPA	57
2.5	Schematischer Aufbau der <i>pin-to-capillary</i> -FAPA	59
2.6	Schematischer Aufbau der <i>halo</i> -FAPA	61
2.7	Schematischer Aufbau der <i>needle</i> -FAPA	62

4.1	Diagramm der Vektorkopplung für den HUNDFall (a)	75
4.2	Diagramm der Vektorkopplung für den HUNDFall (b)	77
5.1	Dichtefunktion der GAUSS-Verteilung	87
6.1	Alter Aufbau der <i>halo</i> -FAPA	105
6.2	Überarbeitete Umsetzung der <i>halo</i> -Geometrie	108
10.1	Strom-Spannungs-Kurve der <i>halo</i> -FAPA bei unterschiedlichen Längen der inneren Kapillare	121
10.2	Strom-Spannungs-Kurve der <i>halo</i> -FAPA bei unterschiedlichen Gasflussraten	123
11.1	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm	126
11.2	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm bei un- terschiedlichen Plasmagasflussraten	127
11.3	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm	129
11.4	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm	130
11.5	<i>halo</i> -FAPA-OES-Zeitspuren	132
11.6	Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Stromstärke	133
11.7	Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone	134
11.8	Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone	135
11.9	Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Gasflussrate im Nachglühbereich	137
11.10	Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Länge der inneren Kapillare	138
11.11	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm bei Zu- führung von Wasser in die Entladungszone	139
11.12	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm bei Zu- führung von Wasser in den Nachglühbereich	140
11.13	Emission der Hg(I)-Linie bei 253,652 nm in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in die Entladungszone	141
11.14	Vertikaler Querschnitt durch das <i>halo</i> -FAPA-Emissionsprofil bei 311,61 nm	143
11.15	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 307,7 nm – 313,8 nm	145

11.16	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 307,9 nm – 310,1 nm	146
11.17	Beispiel für ein BOLTZMANN-Diagramm	147
11.18	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 387,9 nm – 391,5 nm	148
11.19	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 391,0 nm – 391,5 nm	149
11.20	Beispiel für ein BOLTZMANN-Diagramm	150
11.21	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (alter Aufbau) in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone	152
11.22	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (alter Aufbau) in Abhängigkeit von der Gasflussrate im Nachglühbereich	153
11.23	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (alter Aufbau) in Abhängigkeit von der Stromstärke	154
11.24	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Gasflussrate in der Entladungszone	156
11.25	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Gasflussrate im Nachglühbereich	157
11.26	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Stromstärke	158
11.27	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Länge der inneren Kapillare	159
11.28	Rotationstemperatur der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Länge der inneren Kapillare	160
11.29	Rotationstemperatur (OH) der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in den Nachglühbereich	161
11.30	Rotationstemperatur (N ₂) der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in den Nachglühbereich	162
11.31	Rotationstemperatur (OH) der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in die Entladungszone	163
11.32	Rotationstemperatur (N ₂) der <i>halo</i> -FAPA (neuer Aufbau) in Abhängigkeit von der Wasserflussrate in die Entladungszone	164
11.33	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 244,3 nm – 251,6 nm	166
11.34	Beispiel für ein BOLTZMANN-DIAGRAMM für die Bestimmung der Anregungstemperatur	169
11.35	BOLTZMANN-DIAGRAMM für die Bestimmung der Anregungstemperatur (2^3P)	170
11.36	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 279,4 nm – 286,1 nm	175
12.1	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm	178

12.2	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 195,7 nm – 523,8 nm	179
12.3	<i>halo</i> -FAPA-Emissionsspektrum, 250,0 nm – 257,3 nm	180
12.4	Optimierung der Gasflussrate für den konventionellen Zerstäuber in der <i>halo</i> -FAPA-OES	181
12.5	Optimierung der Gasflussrate für den DOD in der <i>halo</i> -FAPA-OES	182
12.6	Dosierfrequenzbasierte Kalibrierung für die DOD- <i>halo</i> -FAPA-OES	183
13.1	<i>Macor</i> -Isolator, neu	186
13.2	<i>Macor</i> -Isolator, nach einigen Stunden Verwendung	186
13.3	<i>Macor</i> -Isolator, nach einigen Tagen Verwendung	187
13.4	Innere Kapillare, neu	188
13.5	Innere Kapillare, nach einigen Tagen Verwendung	188
13.6	Innere Kapillare, nach einigen Wochen Verwendung	189
13.7	Innere Kapillare nach starkem Abbrand	190
13.8	Äußere Kapillare, neu	190
13.9	Äußere Kapillare, nach einigen Wochen Verwendung	191
13.10	Entladungsbereich der äußeren Kapillare, Querschnitt, nach einigen Wochen Verwendung	191
13.11	Ende der äußeren Kapillare, Querschnitt, nach einigen Wochen Verwendung	191
A.1	Motherboard-Modul der DOD-Steuereinheit	203
A.2	Arduino Uno	203
A.3	Display-Modul der DOD-Steuereinheit	204
A.4	Schalter-Modul der DOD-Steuereinheit	204

E Tabellenverzeichnis

9.1	Hersteller der verwendeten Komponenten der <i>halo-FAPA</i>	115
9.2	Hersteller der verwendeten weiteren Geräte	116
9.3	Hersteller der verwendeten Chemikalien	117
9.4	Hersteller der verwendeten Software	117
10.1	Entladungsflächen beider Kapillaren	121
11.1	Parameter der zur Bestimmung der Rotationstemperatur ver- wendeten Linien des Hydroxylradikals	144
11.2	Parameter der Messung der Anregungstemperatur	167
11.3	Parameter der zur Bestimmung der Anregungstemperatur ver- wendeten Heliumlinien	168
11.4	Einige Anregungstemperaturen, mit und ohne Wasserzufuhr in die Entladungszone	168
11.5	Parameter der Messung der Elektronenanzahldichte und Ioni- sationstemperatur	171
11.6	Parameter der zur Bestimmung der Ionisationstemperatur ver- wendeten Magnesiumlinien	176

F Literaturverzeichnis

- [1] D. A. Skoog, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9. Aufl., Brooks-Cole, Belmont, CA, USA, **2014**.
- [2] K. Danzer, *Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals*, Springer, Berlin, **2007**.
- [3] G. Schlemmer, L. Balcaen, M. W. Hinds, J. L. Todolí, *Elemental Analysis: An Introduction to Modern Spectrometric Techniques*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2019**.
- [4] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7. Aufl., Cengage Learning, Boston, MA, USA, **2018**.
- [5] R. K. Marcus, J. A. C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, Wiley, Chichester, **2003**.
- [6] H. Thoma, L. Heer, *Z. techn. Phys.* **1932**, 13, 464–470.
- [7] L. Heer, *Arch. Elektrotech.* **1933**, 27, 196–205.
- [8] J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3871–3894.
- [9] K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3860–3870.
- [10] A. Albert, J. T. Shelley, C. Engelhard, *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 6111–6127.
- [11] C. L. Feider, A. Krieger, R. J. DeHoog, L. S. Eberlin, *Anal. Chem.* **2019**, 91, 4266–4290.
- [12] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzal, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 2646–2653.

- [13] K. P. Pfeuffer, J. N. Schaper, J. T. Shelley, S. J. Ray, G. C.-Y. Chan, N. H. Bings, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 7512–7518.
- [14] J. T. Shelley, J. S. Wiley, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 5741–5748.
- [15] J. Heidke, *Weiterentwicklung einer Niedrigfluss-Ionisationsquelle für die analytische Molekulationen- und Elementmassenspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2015**.
- [16] B. Welz, M. Sperling, M. Resano, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3. Aufl., Wiley, Weinheim, **1999**.
- [17] H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York, **1974**.
- [18] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-Resolution Continuum Source AAS*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [19] H. A. Lorentz, *Proc. Roy. Acad. Sci. (Amsterdam)* **1906**, 8, 591–611.
- [20] B. H. Armstrong, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **1967**, 7, 61–88.
- [21] N. Allard, J. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **1982**, 54, 1103–1182.
- [22] A. Corney, *Atomic and Laser Spectroscopy*, Clarendon Press, Oxford, **2006**.
- [23] P. L. Larkins, *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 265–272.
- [24] J.-C. Chang, T. C. O'Haver, *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, 5, 663–668.
- [25] D. Günther, S. E. Jackson, H. P. Longrich, *Spectrochim. Acta B* **1999**, 54, 381–409.
- [26] N. H. Bings, J. O. Orlandini von Niessen, J. N. Schaper, *Spectrochim. Acta B* **2014**, 100, 14–37.
- [27] J.-L. Todolí, J.-M. Mermet, *Spectrochim. Acta B* **2006**, 61, 239–283.
- [28] J.-L. Todolí, J.-M. Mermet, *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry: A Practical Guide*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.

- [29] B. L. Sharp, *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 613–652.
- [30] B. A. Meinhard, D. K. Brown, J. E. Meinhard, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1134–1139.
- [31] B. R. Baginski, J. E. Meinhard, *Appl. Spectrosc.* **1984**, 38, 568–572.
- [32] J. W. Novak, D. E. Lillie, A. W. Boorn, R. F. Browner, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 576–579.
- [33] E. G. Yanes, N. J. Miller-Ihli, *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 555–561.
- [34] B. L. Sharp, *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 939–963.
- [35] R. H. Scott, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, D. E. Nixon, *Anal. Chem.* **1974**, 46, 75–80.
- [36] S.-H. Nam, J.-S. Lim, A. Montaser, *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 1357.
- [37] F. Vanhaecke, M. van Holderbeke, L. Moens, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 543–548.
- [38] D. Goitom, E. Björn, *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 250–257.
- [39] M. G. Minnich, J. A. McLean, A. Montaser, *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 1113–1126.
- [40] J. B. French, B. Etkin, R. Jong, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 685–691.
- [41] J. O. Orlandini v. Niessen, J. N. Schaper, J. H. Petersen, N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 1781–1789.
- [42] J. O. Orlandini v. Niessen, *Entwicklung und Charakterisierung eines drop-on-demand Aerosolgenerators für die Probenzuführung kleinster Flüssigkeitsmengen in der analytischen Atomspektroskopie*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2013**.
- [43] J. N. Schaper, *Entwicklung eines Pikoliter-Tropfengenerators für die Massenspektrometrische Spuren- und Speziesanalytik*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2013**.

- [44] J. O. Orlandini v. Niessen, K. M. Krone, N. H. Bings, *Spectrochim. Acta B* **2014**, 92, 51–59.
- [45] J. O. Orlandini v. Niessen, J. H. Petersen, J. N. Schaper, N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, 27, 1234–1244.
- [46] J.-G. Deichmann, M. Baßler, N. H. Bings, *Weiterentwicklung des on-chip drop-on-demand Aerosolgenerators: aktueller Stand*, Vortrag, Anakon, Münster, **2019**.
- [47] J.-G. Deichmann, *Weiterentwicklung des on-chip drop-on-demand Aerosolgenerators (Arbeitstitel)*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **vsl. 2022**.
- [48] L. E. S. Ebdon, M. Foulkes, K. Sutton, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 213–229.
- [49] W. Kessler, *Glastechn. Ber.* **1971**, 44, 479–483.
- [50] H. C. Hoare, R. A. Mostyn, *Anal. Chem.* **1967**, 39, 1153–1155.
- [51] G. Pforr, O. Aribot, *Z. Chem.* **1970**, 10, 78–79.
- [52] R. M. Dagnall, D. J. Smith, T. S. West, S. Greenfield, *Anal. Chim. Acta* **1971**, 54, 397–406.
- [53] R. M. Barnes, R. G. Schleicher, *Spectrochim. Acta B* **1975**, 30, 109–134.
- [54] P. W. J. M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Springer, Boston, **1966**.
- [55] P. W. J. M. Boumans (Hrsg.), *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 1: Methodology, Instrumentation and Performance*, Wiley, New York, **1987**.
- [56] E. R. Denoyer, K. J. Fredeen, J. W. Hager, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 445A–457A.
- [57] R. H. Scott, *Spectrochim. Acta B* **1978**, 33, 123–125.

- [58] M. Thompson, J. E. Goulter, F. Sieper, *Analyst* **1981**, 106, 32–39.
- [59] R. Russo, *Talanta* **2002**, 57, 425–451.
- [60] J. Koch, D. Günther, *Appl. Spectrosc.* **2011**, 65, 155–162.
- [61] Z. Wang, P. Yang, *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, 29, 2091–2103.
- [62] J. C. Fariñas, R. Moreno, J.-M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 841–849.
- [63] G. Schlemmer, B. Welz, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1987**, 328, 405–409.
- [64] U. Kurfürst (Hrsg.), *Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP*, Springer, Berlin, **1998**.
- [65] D. Grégoire, R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta B* **1999**, 54, 773–786.
- [66] M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens, A. van Alphen, E. R. Denoyer, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 389–395.
- [67] F. Vanhaecke, M. Resano, L. Moens, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 188–195.
- [68] N. H. Bings, Z. Stefánka, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1088–1096.
- [69] J. A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [70] E. H. Evans, J. Pisonero, C. M. M. Smith, R. N. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.* **2020**, 35, 830–851.
- [71] A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley, New York, **1998**.
- [72] A. Montaser, D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1992**.
- [73] T. B. Reed, *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 821–824.
- [74] T. B. Reed, *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 2534–2535.

- [75] S. Greenfield, I. L. Jones, C. T. Berry, *Analyst* **1964**, 89, 713–720.
- [76] R. H. Wendt, V. A. Fassel, *Anal. Chem.* **1965**, 37, 920–922.
- [77] S. Greenfield, H. McGeachin, P. B. Smith, *Talanta* **1976**, 23, 1–14.
- [78] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 2283–2289.
- [79] D. Beauchemin, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4111–4136.
- [80] P. W. J. M. Boumans (Hrsg.), *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2: Applications and Fundamentals*, Wiley, New York, **1987**.
- [81] F. M. Penning, *Naturwissenschaften* **1927**, 15, 818.
- [82] H. Becker-Ross, S. Florek, H. Franken, B. Radziuk, M. Zeiher, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 851–861.
- [83] C. Palmer, E. Loewen, *Diffraction Grating Handbook*, 6. Aufl., Newport Corporation, Rochester, **2005**.
- [84] J. F. James, *Spectrograph Design Fundamentals*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [85] C. Palmer, E. Loewen, *Diffraction Grating Handbook*, 7. Aufl., Richardson Gratings, Rochester, **2014**.
- [86] J.-M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, 2, 681.
- [87] G. R. Harrison, *J. Opt. Soc. Am.* **1949**, 39, 413–426.
- [88] E. G. Loewen, M. Nevière, D. Maystre, *Appl. Optics* **1977**, 16, 2711–2721.
- [89] E. G. Loewen, E. Popov, *Diffraction Gratings and Applications*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1997**.
- [90] W. Liller, *Appl. Optics* **1963**, 2, 187–192.
- [91] C. Palmer, *J. Opt. Soc. Am. A* **1989**, 6, 1175–1188.

- [92] P. S. Doidge, T. T. Nham, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1301–1303.
- [93] G. R. Harrison, *J. Opt. Soc. Am.* **1949**, 39, 522–528.
- [94] W. A. Rense, *Space Sci. Rev.* **1966**, 5, 234–264.
- [95] D. J. Schroeder, *Appl. Optics* **1967**, 6, 1976–1980.
- [96] R. W. Wood, *J. Opt. Soc. Am.* **1947**, 37, 733–737.
- [97] S. Florek, H. Becker-Ross, T. Florek, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1996**, 355, 269–271.
- [98] T. W. Barnard, M. I. Crockett, J. C. Ivaldi, P. L. Lundberg, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1225–1230.
- [99] D. Dravins, *Appl. Optics* **1978**, 17, 404–414.
- [100] A. A. Michelson, *Astrophys. J.* **1898**, 8, 37–47.
- [101] D. H. McMahon, W. A. Dyes, R. F. Cooper, W. C. Robinson, A. Mahapatra, *Appl. Optics* **1987**, 26, 2188–2196.
- [102] D. J. Schroeder, *Astronomical Optics*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, London, **2000**.
- [103] A. Walsh, *Nature* **1951**, 167, 810–811.
- [104] J. R. Greig, J. Cooper, *Appl. Optics* **1968**, 7, 2166–2170.
- [105] L. M. Faires, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1023A–1034A.
- [106] A. B. Shafer, L. R. Megill, L. Droppleman, *J. Opt. Soc. Am.* **1964**, 54, 879.
- [107] M. Czerny, A. F. Turner, *Z. Phys.* **1930**, 61, 792–797.
- [108] W. G. Fastie, *J. Opt. Soc. Am.* **1952**, 42, 641.
- [109] W. G. Fastie, *J. Opt. Soc. Am.* **1952**, 42, 647.
- [110] H. G. Beutler, *J. Opt. Soc. Am.* **1945**, 35, 311–350.

- [111] T. Namioka, *J. Opt. Soc. Am.* **1959**, 49, 446–460.
- [112] T. Namioka, *J. Opt. Soc. Am.* **1959**, 49, 951–961.
- [113] C. Candler, *Modern Interferometers*, Hilger & Watts, London, **1951**.
- [114] H. Noda, T. Namioka, M. Seya, *J. Opt. Soc. Am.* **1974**, 64, 1031–1036.
- [115] J. S. Allen, *Phys. Rev.* **1939**, 55, 966–971.
- [116] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *J. Opt. Soc. Am.* **1945**, 35, 471–480.
- [117] G. H. Dieke, H. Y. Loh, H. M. Crosswhite, *J. Opt. Soc. Am.* **1946**, 36, 185–191.
- [118] J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **1911**, 21, 225–249.
- [119] H. Hintenberger, *Experientia* **1956**, 12, 449–471.
- [120] T. Eversberg, K. Vollmann, *Spectroscopic Instrumentation*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [121] N. Wieberneit, P. Heitland, *Appl. Spectrosc.* **2001**, 55, 598–603.
- [122] H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. D. Huang, M. Okruss, B. Radziuk, *Spectrochim. Acta B* **2006**, 61, 1015–1030.
- [123] L. Austin, H. Starke, *Ann. Phys.* **1902**, 314, 271–292.
- [124] D. W. Koppenaar, C. J. Barinaga, M. B. Denton, R. P. Sperline, G. M. Hieftje, G. D. Schilling, F. J. Andrade, J. H. Barnes, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 418A–427A.
- [125] R. W. Engstrom, *J. Opt. Soc. Am.* **1947**, 37, 420–431.
- [126] A. Sommer, W. E. Turk, *J. Opt. Soc. Am.* **1950**, 27, 113–117.
- [127] N. Schaetti, *Z. angew. Math. Phys.* **1951**, 2, 123–158.
- [128] G. Weiss, *Z. techn. Phys.* **1936**, 17, 623.
- [129] G. W. Goodrich, W. C. Wiley, *Rev. Sci. Instrum.* **1962**, 33, 761–762.

- [130] H. Becker, E. Dietz, U. Gerhardt, *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, 43, 1587–1589.
- [131] D. W. Peterson, J. M. Hayes, in: *Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry*, Bd. 147, herausgegeben von D. M. Hercules, G. M. Hieftje, L. R. Snyder, M. A. Evenson, Springer, Boston, **1978**, 217–252.
- [132] G. A. Morton, *Appl. Opt.* **1968**, 7, 1–10.
- [133] J. M. Harnly, R. E. Fields, *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 334A–351A.
- [134] R. B. Bilhorn, J. V. Sweedler, P. M. Epperson, M. B. Denton, *Appl. Spectrosc.* **1987**, 41, 1114–1125.
- [135] J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims, M. B. Denton, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 282A–291A.
- [136] S. Luan, R. G. Schleicher, M. J. Pilon, F. D. Bulman, G. N. Coleman, *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 1143–1157.
- [137] Q. S. Hanley, C. W. Earle, F. M. Pennebaker, S. P. Madden, M. B. Denton, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 661A–667A.
- [138] F. M. Pennebaker, D. A. Jones, C. A. Gresham, R. H. Williams, R. E. Simon, M. F. Schappert, M. B. Denton, *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 821–827.
- [139] J. V. Sweedler, M. B. Denton, G. R. Sims, R. S. Aikens, *Opt. Eng.* **1987**, 26, 1020–1028.
- [140] N. Kristianpoller, D. Dutton, *Appl. Opt.* **1964**, 3, 287–290.
- [141] M. M. Blouke, M. W. Cowens, J. E. Hall, J. A. Westphal, A. B. Christensen, *Appl. Opt.* **1980**, 19, 3318–3321.
- [142] M. W. Cowens, M. M. Blouke, T. Fairchild, J. A. Westphal, *Appl. Opt.* **1980**, 19, 3727–3728.
- [143] J. V. Sweedler, R. D. Jalkian, R. S. Pomeroy, M. B. Denton, *Spectrochim. Acta B* **1989**, 44, 683–692.

- [144] T. W. Barnard, M. I. Crockett, J. C. Ivaldi, P. L. Lundberg, D. A. Yates, P. A. Levine, D. J. Sauer, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1231–1239.
- [145] A. T. Zander, R.-L. Chien, C. B. Cooper, P. V. Wilson, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 3332–3340.
- [146] P. B. Soul, *Nucl. Instrum. Meth.* **1971**, 97, 555–565.
- [147] J. L. Wiza, *Nucl. Instrum. Meth.* **1979**, 162, 587–601.
- [148] T. Gys, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2015**, 787, 254–260.
- [149] K. L. Brown, G. W. Tautfest, *Phys. Rev.* **1956**, 27, 696–702.
- [150] I. T. Platzner, K. Habfast, A. J. Walder, A. Goetz, *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*, Wiley, Chichester, New York, **1997**.
- [151] J. H. Barnes, G. M. Hieftje, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 238, 33–46.
- [152] A. G. Marshall, *Accounts Chem. Res.* **1985**, 18, 316–322.
- [153] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 1–35.
- [154] A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 200, 331–356.
- [155] Q. Hu, R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardman, R. G. Cooks, *J. Mass. Spectrom.* **2005**, 40, 430–443.
- [156] R. A. Zubarev, A. Makarov, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5288–5296.
- [157] M. E. Monge, F. M. Fernández, *An Introduction to Ambient Ionization Mass Spectrometry*, in: M. Domin, R. Cody (Hrsg.), *Ambient Ionization Mass Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Bd. 2, **2015**.
- [158] J. T. Shelley, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, 25, 345–350.
- [159] J. T. Shelley, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 2153–2159.

- [160] Z. Takáts, J. M. Wiseman, B. Gologan, R. G. Cooks, *Science* **2004**, 306, 471–473.
- [161] Z. Takáts, J. M. Wiseman, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **2005**, 40, 1261–1275.
- [162] D. R. Ifa, C. Wu, Z. Ouyang, R. G. Cooks, *Analyst* **2010**, 135, 669–681.
- [163] J. M. Wells, M. J. Roth, A. D. Keil, J. W. Grossenbacher, D. R. Justes, G. E. Patterson, D. J. Barket, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, 19, 1419–1424.
- [164] J. M. Wiseman, D. R. Ifa, Y. Zhu, C. B. Kissinger, N. E. Manicke, P. T. Kissinger, R. G. Cooks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 18120–18125.
- [165] H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**, 9, 441–454.
- [166] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. van der Mullen, *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 609–658.
- [167] D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1997**, 27, 257–290.
- [168] D. W. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* **2010**, 64, 335–366.
- [169] D. W. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* **2012**, 66, 347–419.
- [170] P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.* **1972**, 44, 1219–1228.
- [171] W. Grimm, *Naturwissenschaften* **1967**, 54, 586.
- [172] W. Grimm, *Spectrochim. Acta B* **1968**, 23, 443–454.
- [173] M. Dogan, K. Laqua, H. Massmann, *Spectrochim. Acta B* **1971**, 26, 631–649.
- [174] M. Dogan, K. Laqua, H. Massmann, *Spectrochim. Acta B* **1972**, 27, 65–88.

- [175] F. Paschen, *Ann. Phys.* **1916**, 355, 901–940.
- [176] A. Walsh, *Spectrochim. Acta* **1955**, 7, 108–117.
- [177] G. Francis, *The Glow Discharge at Low Pressure*, in: S. Flügge (Hrsg.), *Encyclopedia of Physics, Volume XXII: Gas Discharges II*, Springer, Berlin, **1956**.
- [178] F. J. Andrade, W. C. Wetzel, G. C.-Y. Chan, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 1175–1184.
- [179] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Spectrochim. Acta B* **2006**, 61, 2–30.
- [180] L. R. Layman, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 194–202.
- [181] J. P. Guzowski, J. A. C. Broekaert, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1121–1127.
- [182] J. P. Guzowski, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3812–3820.
- [183] J. P. Guzowski, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 27–36.
- [184] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 2654–2663.
- [185] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, A. Manz, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 2600–2606.
- [186] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, A. Manz, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 2547–2552.
- [187] R. B. Cody, J. A. Laramée, H. D. Durst, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2297–2302.
- [188] R. B. Cody, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 1101–1107.
- [189] R. B. Cody, A. J. Dane, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, 24, 329–334.
- [190] J. T. Shelley, J. S. Wiley, G. C. Y. Chan, G. D. Schilling, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, 20, 837–844.

- [191] E. C. Horning, M. G. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, *Anal. Chem.* **1973**, 45, 936–943.
- [192] A. Good, D. A. Durden, P. Kebarle, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 212–221.
- [193] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Spektrum, Heidelberg, **2013**.
- [194] T. R. Covey, B. A. Thomson, B. B. Schneider, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, 28, 870–897.
- [195] I. Dzidic, D. I. Carroll, R. N. Stillwell, E. C. Horning, *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1763–1768.
- [196] D. C. Liang, M. W. Blades, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 27–31.
- [197] D. C. Liang, M. W. Blades, *Spectrochim. Acta B* **1989**, 44, 1049–1057.
- [198] V. Pavski, C. L. Chakrabarti, R. E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 1399–1409.
- [199] R. E. Sturgeon, R. Guevremont, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 2129–2135.
- [200] R. Guevremont, R. E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 37–42.
- [201] I. Sofer, J. Zhu, H.-S. Lee, W. Antos, D. M. Lubman, *Appl. Spectrosc.* **1990**, 44, 1391–1398.
- [202] J. Zhao, J. Zhu, D. M. Lubman, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1426–1433.
- [203] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Ségur, C. Mayoux, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 2950–2957.
- [204] N. Na, M. Zhao, S. Zhang, C. Yang, X. Zhang, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, 18, 1859–1862.
- [205] A. Michels, S. Tombrink, W. Vautz, M. Miclea, J. Franzke, *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 1208–1215.

- [206] J.-C. Wolf, M. Schaer, P. Siegenthaler, R. Zenobi, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 723–729.
- [207] M. M. Nudnova, L. Zhu, R. Zenobi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, 26, 1447–1452.
- [208] B. Gilbert-López, M. Schilling, N. Ahlmann, A. Michels, H. Hayen, A. Molina-Díaz, J. F. García-Reyes, J. Franzke, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 3174–3182.
- [209] H. Hayen, A. Michels, J. Franzke, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 10239–10245.
- [210] M. F. Mirabelli, J.-C. Wolf, R. Zenobi, *Analyst* **2017**, 142, 1909–1915.
- [211] S. Hagenhoff, J. Franzke, H. Hayen, *Anal. Chem.* **2017**, 89, 4210–4215.
- [212] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks, Z. Ouyang, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 9097–9104.
- [213] A. Albert, C. Engelhard, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 10657–10664.
- [214] G. C.-Y. Chan, J. T. Shelley, A. U. Jackson, J. S. Wiley, C. Engelhard, R. G. Cooks, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 1434–1444.
- [215] G. C.-Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 3675–3686.
- [216] S. Soparawalla, F. K. Tadjimukhamedov, J. S. Wiley, Z. Ouyang, R. G. Cooks, *Analyst* **2011**, 136, 4392–4396.
- [217] J. S. Wiley, J. T. Shelley, R. G. Cooks, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 6545–6552.
- [218] S. E. Spencer, B. G. Santiago, G. L. Glish, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 11887–11892.
- [219] J. Broekaert, N. Bings, C. Prokisch, M. Seelig, *Spectrochim. Acta B* **1998**, 53, 331–338.

- [220] A. M. Bilgiç, U. Engel, E. Voges, M. Kückelheim, J. A. C. Broekaert, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**, 9, 1–4.
- [221] A. M. Bilgiç, E. Voges, U. Engel, J. A. C. Broekaert, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 579–580.
- [222] P. Pohl, I. J. Zapata, M. A. Amberger, N. H. Bings, J. A. Broekaert, *Spectrochim. Acta B* **2008**, 63, 415–421.
- [223] I. Jiménez Zapata, P. Pohl, N. H. Bings, J. A. C. Broekaert, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 1615–1623.
- [224] U. Engel, A. M. Bilgiç, O. Haase, E. Voges, J. A. Broekaert, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 193–197.
- [225] P. Pohl, I. Jimenéz Zapata, E. Voges, N. H. Bings, J. A. C. Broekaert, *Microchim. Acta* **2008**, 161, 175–184.
- [226] P. Pohl, I. J. Zapata, N. H. Bings, E. Voges, J. A. Broekaert, *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 444–453.
- [227] S. Schermer, N. H. Bings, A. M. Bilgiç, R. Stonies, E. Voges, J. A. Broekaert, *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 1585–1596.
- [228] K. P. Pfeuffer, A. White, J. A. Broekaert, G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta B* **2015**, 103–104, 43–48.
- [229] J. Hopwood, O. Minayeva, Y. Yin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, 18, 2446–2451.
- [230] J. A. Hopwood, *J. Microelectromech. Syst.* **2000**, 9, 309–313.
- [231] T. Ichiki, T. Koidesawa, Y. Horiike, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2003**, 12, S16–S20.
- [232] J. A. C. Broekaert, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 182–187.
- [233] V. Karanassios, *Spectrochim. Acta B* **2004**, 59, 909–928.
- [234] S. Weagant, V. Karanassios, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 395, 577–589.

- [235] S. Weagant, A. T. Smith, V. Karanassios, *ECS Transactions* **2010**, 28, 1–6.
- [236] S. Weagant, V. Chen, V. Karanassios, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 401, 2865–2880.
- [237] O. Nguon, M. Gauthier, V. Karanassios, *RSC Adv.* **2014**, 4, 8978–8984.
- [238] J. T. Shelley, G. C.-Y. Chan, G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**, 23, 407–417.
- [239] Z. Zhao, J. Pu, J. Dai, F. He, B. Ren, C. Zhang, Y. Duan, *Talanta* **2019**, 205, 120090.
- [240] S. P. Badal, T. D. Ratcliff, Y. You, C. M. Breneman, J. T. Shelley, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2017**, 28, 1013–1020.
- [241] M. C. Jecklin, G. Gamez, D. Touboul, R. Zenobi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, 22, 2791–2798.
- [242] M. C. Jecklin, G. Gamez, R. Zenobi, *Analyst* **2009**, 134, 1629–1636.
- [243] G. D. Schilling, J. T. Shelley, J. H. Barnes, R. P. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppelaar, G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, 21, 97–103.
- [244] J. T. Shelley, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 8308–8313.
- [245] J. T. Shelley, G. M. Hieftje, *Analyst* **2010**, 135, 682–687.
- [246] G. D. Schilling, J. T. Shelley, J. A. C. Broekaert, R. P. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppelaar, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 34–40.
- [247] M. C. Jecklin, S. Schmid, P. L. Urban, A. Amantonico, R. Zenobi, *Electrophoresis* **2010**, 31, 3597–3605.
- [248] I. Ayodeji, T. Vazquez, L. Song, J. Donovan, T. Evans-Nguyen, S. P. Badal, G. M. MacLean, J. T. Shelley, *Int. J. Mass Spectrom.* **2019**, 438, 157–165.

- [249] J. N. Schaper, K. P. Pfeuffer, J. T. Shelley, N. H. Bings, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 9246–9252.
- [250] J. Orejas, J. Pisonero, N. Bordel, T. Nelis, P. Guillot, A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta B* **2012**, 76, 166–174.
- [251] G. A. Newsome, L. K. Ackerman, K. J. Johnson, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2016**, 27, 135–143.
- [252] J. Orejas, K. P. Pfeuffer, S. J. Ray, J. Pisonero, A. Sanz-Medel, G. M. Hieftje, *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 7511–7521.
- [253] A. P. Storey, O. M. Zeiri, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30, 2017–2023.
- [254] K. P. Pfeuffer, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2014**, 25, 800–808.
- [255] K. P. Pfeuffer, J. Caldwell, J. T. Shelley, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *Analyst* **2014**, 139, 4505–4511.
- [256] C. Kuhlmann, M. Heide, C. Engelhard, *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, 411, 6213–6225.
- [257] C. Kuhlmann, J. T. Shelley, C. Engelhard, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2019**, 30, 2101–2113.
- [258] A. L. Lubrano, C. R. Field, G. A. Newsome, D. A. Rogers, B. C. Giordano, K. J. Johnson, *J. Chromatogr. A* **2015**, 1394, 154–158.
- [259] M. Bouza, J. Orejas, S. López-Vidal, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Analyst* **2016**, 141, 3437–3443.
- [260] M. Smoluch, E. Reszke, A. Ramsza, K. Labuz, J. Silberring, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, 26, 1577–1580.
- [261] M. Smoluch, B. Gierczyk, E. Reszke, M. Babij, T. Gotszalk, G. Schroeder, J. Silberring, *Talanta* **2016**, 146, 29–33.
- [262] M. Cegłowski, J. Kurczewska, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring, G. Schroeder, *Analyst* **2015**, 140, 6138–6144.

- [263] M. Cegłowski, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring, G. Schroeder, *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408, 815–823.
- [264] K. Labuz, P. Adamowicz, M. Kała, K. Pyrc, E. Reszke, P. Mielczarek, J. Silberring, M. Smoluch, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* **2019**, 125, 253–258.
- [265] D. Lewandowski, M. Cegłowski, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring, G. Schroeder, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2017**, 240, 80–90.
- [266] M. Smoluch, J. Silberring, E. Reszke, J. Kuc, A. Grochowalski, *Talanta* **2014**, 128, 58–62.
- [267] M. Smoluch, P. Mielczarek, E. Reszke, G. M. Hieftje, J. Silberring, *Analyst* **2014**, 139, 4350–4355.
- [268] P. Liu, Q. Zheng, H. D. Dewald, R. Zhou, H. Chen, *Trends Anal. Chem.* **2015**, 70, 20–30.
- [269] M. Brüggemann, E. Karu, T. Stelzer, T. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 5571–5578.
- [270] M. Brüggemann, E. Karu, T. Hoffmann, *J. Mass Spectrom.* **2016**, 51, 141–149.
- [271] W. Ai, H. Nie, S. Song, X. Liu, Y. Bai, H. Liu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, 29, 1408–1415.
- [272] N. Pilger, *Beitrag zur Charakterisierung der halo-FAPA als Ionenquelle für die Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2016**.
- [273] N. Pilger, *Die halo-FAPA als Ionenquelle für die Massenspektrometrie gekoppelt mit verschiedenen Trennsystemen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2021**.
- [274] S. M. Winkler, *Orientierende Studien zur Eignung der halo-FAPA als Anregungsquelle für molekulspektrometrische Messungen*, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2019**.

- [275] S. P. Badal, S. D. Michalak, G. C.-Y. Chan, Y. You, J. T. Shelley, *Anal. Chem.* **2016**, 88, 3494–3503.
- [276] S. P. Badal, *Expanding the Capabilities and Utilities of Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow (FAPA) Ionization Source for Mass Spectrometry*, Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, USA, **2018**.
- [277] J. Fandino, J. Orejas, J. Pisonero, P. Guillot, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* **2016**, 31, 2213–2222.
- [278] O. M. Zeiri, A. P. Storey, S. J. Ray, G. M. Hieftje, *Anal. Chim. Acta* **2017**, 952, 1–8.
- [279] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2240–2249.
- [280] C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, J. B. Fenn, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 675–679.
- [281] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, 246, 64–71.
- [282] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, 9, 37–70.
- [283] M. S. Wilm, M. Mann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1994**, 136, 167–180.
- [284] M. Wilm, M. Mann, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1–8.
- [285] M. Wilm, A. Shevchenko, T. Houthaeve, S. Breit, L. Schweigerer, T. Fotsis, M. Mann, *Nature* **1996**, 379, 466–469.
- [286] R. Juraschek, T. Dülcks, M. Karas, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, 10, 300–308.
- [287] D. J. Douglas, J. B. French, *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, 3, 743–747.
- [288] W. Paul, M. Raether, *Z. Phys.* **1955**, 140, 262–273.

- [289] W. Paul, *Rev. Mod. Phys.* **1990**, 62, 531–540.
- [290] S. J. Ray, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 1206–1216.
- [291] M. W. Blades, *Excitation Mechanisms and Discharge Characteristics – Recent Developments*, in: P. W. J. M. Boumans (Hrsg.), *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 1: Methodology, Instrumentation and Performance*, Wiley, New York, **1987**.
- [292] I. Pérès, L. L. Alves, J. Margot, T. Sadi, C. M. Ferreira, K. C. Tran, J. Hubert, *Plasma Chem. Plasma Process.* **1999**, 19, 467–486.
- [293] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge Monographs on Plasma Physics, Cambridge University Press, Cambridge, **1997**.
- [294] J.-M. Mermet, *Spectroscopic Diagnostics: Basic Concepts*, in: P. W. J. M. Boumans (Hrsg.), *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 1: Methodology, Instrumentation and Performance*, Wiley, New York, **1987**.
- [295] T. Hasegawa, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta B* **1987**, 42, 637–649.
- [296] D. Robinson, P. D. Lenn, *Appl. Optics* **1967**, 6, 983–1000.
- [297] A. Batal, J. Jarosz, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta B* **1981**, 36, 983–992.
- [298] G. J. Bastiaans, R. A. Mangold, *Spectrochim. Acta B* **1985**, 40, 885–892.
- [299] I. Raaijmakers, P. Boumans, B. van der Sijde, D. C. Schram, *Spectrochim. Acta B* **1983**, 38, 697–706.
- [300] L. de Galan, *Spectrochim. Acta B* **1984**, 39, 537–550.
- [301] B. L. Caughlin, M. W. Blades, *Spectrochim. Acta B* **1984**, 39, 1583–1602.
- [302] G. R. Kornblum, L. de Galan, *Spectrochim. Acta B* **1977**, 32, 71–96.

- [303] D. Robinson, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **1964**, 4, 335–342.
- [304] T. Hasegawa, J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta B* **1987**, 42, 651–663.
- [305] B. Raeymaekers, J. Broekaert, F. Leis, *Spectrochim. Acta B* **1988**, 43, 941–949.
- [306] I. Ishii, A. Montaser, *Spectrochim. Acta B* **1991**, 46, 1197–1206.
- [307] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Aufl., Bd. 1, Van Nostrand, New York, **1950**.
- [308] J. M. Brown, A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **2003**.
- [309] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1930**, 36, 611–629.
- [310] F. Hund, *Z. Phys.* **1926**, 36, 657–674.
- [311] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, 40, 742–764.
- [312] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, 42, 93–120.
- [313] E. P. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Phys.* **1928**, 51, 859–886.
- [314] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **1930**, 2, 60–115.
- [315] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **1931**, 3, 89–155.
- [316] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **1932**, 4, 1–86.
- [317] M. H. Abdallah, J. M. Mermet, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **1978**, 19, 83–91.
- [318] M. H. Abdallah, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta B* **1982**, 37, 391–397.
- [319] F. Y. Hajj, *Phys. Lett. A* **1975**, 50, 427–428.
- [320] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **1962**, 2, 97–199.

- [321] A. Unsöld, *Physik der Sternatmosphären: Mit besonderer Berücksichtigung der Sonne*, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **1955**.
- [322] G. Ecker, W. Kröll, *Phys. Fluids* **1965**, 8, 354–357.
- [323] J. C. Stewart, K. D. Pyatt, J. R., *Astrophys. J.* **1966**, 144, 1203–211.
- [324] H. F. Nelson, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **1976**, 16, 1061–1064.
- [325] K. Musioł, A. Czernichowski, J. Chapelle, *Physica* **1981**, 106, 123–127.
- [326] A. P. Thorne, *Spectrophysics*, 2. Aufl., Springer, Dordrecht, **1988**.
- [327] J. Holtsmark, *Ann. Phys.* **1919**, 363, 577–630.
- [328] A. C. Kolb, H. Griem, *Phys. Rev.* **1958**, 111, 514–521.
- [329] M. Baranger, *Phys. Rev.* **1958**, 111, 481–493.
- [330] M. Baranger, *Phys. Rev.* **1958**, 111, 494–504.
- [331] M. Baranger, *Phys. Rev.* **1958**, 112, 855–865.
- [332] M. A. Gigosos, *J. Phys. D* **2014**, 47, 343001.
- [333] H. R. Griem, A. C. Kolb, K. Y. Shen, *Astrophys. J.* **1962**, 135, 272–276.
- [334] R. A. Hill, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **1964**, 4, 857–861.
- [335] E. W. Smith, J. Cooper, C. R. Vidal, *Phys. Rev.* **1969**, 185, 140–151.
- [336] C. R. Vidal, J. Cooper, E. W. Smith, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **1973**, 25, 37–136.
- [337] J. Torres, J. Jonkers, M. J. de van Sande, J. J. A. M. van der Mullen, A. Gamero, A. Sola, *J. Phys. D* **2003**, 36, L55–L59.
- [338] J. Torres, M. J. van de Sande, J. van der Mullen, A. Gamero, A. Sola, *Spectrochim. Acta B* **2006**, 61, 58–68.

- [339] M. A. Gigosos, M. Á. González, V. Cardeñoso, *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 1489–1504.
- [340] K. Cammann (Hrsg.), *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*, Spektrum, Heidelberg, **2010**.
- [341] G. Ehrlich, K. Danzer, *Nachweisvermögen von Analysenverfahren: Objektive Bewertung und Ergebnisinterpretation*, Springer, Berlin, **2006**.
- [342] D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, 8. Aufl., Spektrum, Heidelberg, **2014**.
- [343] L. Sachs, J. Hedderich, *Angewandte Statistik*, 12. Aufl., Springer, Berlin, **2006**.
- [344] A. Steland, *Basiswissen Statistik*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2010**.
- [345] H. Toutenburg, M. Schomaker, M. Wißmann, C. Heumann, *Arbeitsbuch zur deskriptiven und induktiven Statistik*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2009**.
- [346] K. Danzer, L. A. Currie, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 993–1014.
- [347] J. Tellinghuisen, *Fresen. J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 585–588.
- [348] P. J. Ogren, J. R. Norton, *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, A130–A131.
- [349] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 157–166.
- [350] E. Bulska, B. Wagner, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2016**, 374, 1–18.
- [351] E. H. Evans, J. J. Giglio, *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, 8, 1–18.
- [352] E. H. Larsen, S. Stürup, *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 1099–1105.
- [353] G. R. Kornblum, L. de Galan, *Spectrochim. Acta B* **1977**, 32, 455–478.
- [354] J.-M. Mermet, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 250, 85–94.
- [355] J.-M. Mermet, E. Poussel, *Appl. Spectrosc.* **1995**, 49, 12A–18A.

- [356] E. Paredes, S. E. Maestre, J. L. Todolí, *Spectrochim. Acta B* **2006**, 61, 326–339.
- [357] D. R. Bandura, V. I. Baranov, S. D. Tanner, *Fresen. J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 454–470.
- [358] S. D. Tanner, V. I. Baranov, D. R. Bandura, *Spectrochim. Acta B* **2002**, 57, 1361–1452.
- [359] L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano, F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta* **2015**, 894, 7–19.
- [360] T. Sangster, M. Spence, P. Sinclair, R. Payne, C. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, 18, 1361–1364.
- [361] C. Agatemor, D. Beauchemin, *Anal. Chim. Acta* **2011**, 706, 66–83.
- [362] R. F. J. Dams, J. Goossens, L. Moens, *Microchim. Acta* **1995**, 119, 277–286.
- [363] J. H. Reynolds, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 789–794.
- [364] M. G. Inghram, H. Brown, C. Patterson, D. C. Hess, *Phys. Rev.* **1950**, 80, 916–917.
- [365] B. Samuelsson, M. Hamberg, C. C. Sweeley, *Anal. Biochem.* **1970**, 38, 301–304.
- [366] K. G. Heumann, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1986**, 325, 661–666.
- [367] M. Bader, *J. Chem. Ed.* **1980**, 57, 703–706.
- [368] G. J. Bastiaans, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **1973**, 45, 1994–2001.
- [369] JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, Joint Committee for Guides in Metrology, *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*, ISO, Genf, **2008**.
- [370] B. Wampfler, M. Rösslein, H. Felber, *J. Chem. Ed.* **2006**, 83, 1382–1388.
- [371] L. A. Currie, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1699–1723.

- [372] ISO 11843-1:1997-06, Internationale Organisation für Normung, *Capability of detection – Part 1: Terms and definitions*, ISO, Genf, **1997**.
- [373] ISO 11843-2:2000, Internationale Organisation für Normung, *Capability of detection – Part 2: Methodology in the linear calibration case*, ISO, Genf, **2000**.
- [374] DIN 32646:2003-12, Deutsches Institut für Normung, *Chemische Analyse - Erfassungs- und Bestimmungsgrenze als Verfahrenskenngrößen – Ermittlung in einem Ringversuch unter Vergleichbedingungen; Begriffe, Bedeutung, Vorgehensweise*, Beuth, Berlin, **2003**.
- [375] DIN 32645:2008-11, Deutsches Institut für Normung, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*, Beuth, Berlin, **2008**.
- [376] L. A. Currie, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 391, 127–134.
- [377] H. Kaiser, H. Specker, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1956**, 149, 46–66.
- [378] H. Kaiser, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1965**, 209, 1–18.
- [379] H. Kaiser, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1966**, 216, 80–94.
- [380] H. Kaiser, *Spectrochim. Acta* **1947**, 3, 40–67.
- [381] G. Ehrlich, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **1967**, 232, 1–17.
- [382] G. Ehrlich, H. Scholze, R. Gerbatsch, *Spectrochim. Acta B* **1969**, 24, 641–648.
- [383] J.-M. Mermet, *Spectrochim. Acta B* **2008**, 63, 166–182.
- [384] L. A. Currie, *Anal. Chem.* **1968**, 40, 586–593.
- [385] L. H. Keith, W. Crummett, J. Deegan, R. A. Libby, J. K. Taylor, G. Wentler, *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2210–2218.
- [386] L. Sachs, *Angewandte Statistik*, 7. Aufl., Springer, Berlin, **1992**.

- [387] I. Rörich, *Weiterentwicklung einer Desorptions-/Ionisationsquelle für die Molekulationenmassenspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2014**.
- [388] K. D. Kilburn, P. H. Lewis, J. G. Underwood, S. Evans, J. Holmes, M. Dean, *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1420–1425.
- [389] DIN ISO 5725-1:1997-11, Deutsches Institut für Normung, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen – Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*, Beuth, Berlin, **1997**.
- [390] J. M. Green, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 305A–309A.
- [391] S. Kromidas, J. Ermer, *Handbuch Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [392] J. F. J. Todd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1995**, 142, 209–240.
- [393] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 – Elektrizität und Optik*, 5. Aufl., Springer, Berlin, **2009**.
- [394] DuPont VESPEL Parts and Shapes White Paper, DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, DE, USA, [https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/transportation-industrial/public/documents/en/Vespel\(R\)-Innovation-Opportunities-English-White-Paper-21Apr15.pdf](https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/transportation-industrial/public/documents/en/Vespel(R)-Innovation-Opportunities-English-White-Paper-21Apr15.pdf), abgerufen am 13.07.2020.
- [395] Teflon PTFE Fluoropolymer Resins Product Information, The Chemours Company, Wilmington, DE, USA, <https://www.teflon.com/en-/media/files/teflon/teflon-ptfe-resins-product-info.pdf>, abgerufen am 13.07.2020.
- [396] J. Burgener, Enya Mist Nebulizer Operating Instructions, Burgener Research Inc., Mississauga, Ontario, Kanada, <https://www.burgener.com/EnyaMistManual.html>, abgerufen am 23.05.2020.
- [397] I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1918**, 12, 368–370.

- [398] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2002**.
- [399] T. G. Winter, *Am. J. Phys.* **2003**, 71, 783–786.
- [400] E. Berodier, J. Bizzozero, A. C. A. Muller, *Mercury Intrusion Porosimetry*, in: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Hrsg.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [401] M. R. Webb, F. J. Andrade, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 775–782.
- [402] W. C. Wetzel, F. J. Andrade, J. A. C. Broekaert, G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 750–756.
- [403] E. B. Saloman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35, 1519–1548.
- [404] K.-P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [405] C. C. Kiess, C. H. Corliss, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1959**, 63A, 1–18.
- [406] K. Wieland, J. B. Tellinghuisen, A. Nobs, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 41, 69–83.
- [407] A. L. Schmeltekopf, F. C. Fehsenfeld, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 3173–3177.
- [408] J. M. Pouvesle, J. Stevefelt, C. B. Collins, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2274–2279.
- [409] R. Guchardi, P. C. Hauser, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1056–1059.
- [410] J. Muñoz, J. Margot, M. D. Calzada, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 083304.
- [411] A. Hamdan, J. Margot, F. Vidal, J.-P. Matte, *J. Phys. D* **2015**, 48, 035202.

- [412] H. M. Joh, J. Y. Choi, S. J. Kim, T. H. Chung, T.-H. Kang, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6638.
- [413] N. U. Rehman, A. Masood, Z. Anjum, I. Ahmad, M. A. Khan, M. Zakaullah, *Radiat. Eff. Defects Solids* **2015**, 170, 668–678.
- [414] K. Yambe, S. Satou, *Phys. Plasmas* **2016**, 23, 023509.
- [415] W. L. Wiese, J. R. Fuhr, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2009**, 38, 565–720.
- [416] J. F. Alder, R. M. Bombelka, G. F. Kirkbright, *Spectrochim. Acta B* **1980**, 35, 163–175.
- [417] I. I. Sobel'man, L. A. Vainshtein, E. A. Yukov, *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines*, 2. Aufl., Bd. 15 von *Springer Series on Atoms+Plasmas*, Springer, Berlin, New York, **1995**.
- [418] H. M. Foley, *Phys. Rev.* **1946**, 69, 616–628.
- [419] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1952**, 86, 809.
- [420] W. R. Hindmarsh, J. M. Farr, *Prog. Quantum Electron.* **1973**, 2, 141–214.
- [421] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2003**, 12, 125–138.
- [422] A. Y. Nikiforov, C. Leys, M. A. Gonzalez, J. L. Walsh, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2015**, 24, 034001.
- [423] B. Gielniak, T. Fiedler, J. Broekaert, *Spectrochim. Acta B* **2011**, 66, 21–27.
- [424] J. Jarosz, J. M. Mermet, J. P. Robin, *Spectrochim. Acta B* **1978**, 33, 55–78.
- [425] D. J. Kalnicky, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, *Appl. Spectrosc.* **1977**, 31, 137–150.
- [426] P. E. Walters, W. H. Gunter, P. B. Zeeman, *Spectrochim. Acta B* **1986**, 41, 133–141.

- [427] B. Capelle, J. M. Mermet, J. Robin, *Appl. Spectrosc.* **1982**, 36, 102–106.
- [428] A. Bogaerts, A. Quentmeier, N. Jakubowski, R. Gijbels, *Spectrochim. Acta B* **1995**, 50, 1337–1349.
- [429] N. H. Bings, M. Olschewski, J. Broekaert, *Spectrochim. Acta B* **1997**, 52, 1965–1981.
- [430] M. W. Blades, N. Lee, *Spectrochim. Acta B* **1984**, 39, 879–890.
- [431] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (Ver. 5.7.1), National Institute of Standards and Technology, **2019**, Gaithersburg, MD, USA, <https://physics.nist.gov/asd>, abgerufen am 22.05.2020.
- [432] L. M. Biberman, V. S. Vorob'ev, I. T. Yakubov, *Sov. Phys. Usp.* **1979**, 22, 411–432.
- [433] M. Sato, *Contrib. Plasma Phys.* **1991**, 31, 331–335.
- [434] S. E. Long, R. F. Browner, *Spectrochim. Acta B* **1988**, 43, 1461–1471.
- [435] L. D. Perkins, G. L. Long, *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 499–504.
- [436] R. S. Houk, Y. Zhai, *Spectrochim. Acta B* **2001**, 56, 1055–1067.
- [437] W. Höland, G. H. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, **2012**.
- [438] T. Höche, S. Habelitz, I. I. Khodos, *J. Cryst. Growth* **1998**, 192, 185–195.
- [439] W. E. Lee, S. E. Arshad, P. F. James, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90, 727–737.
- [440] Arduino Reference, The Arduino Team, Arduino SA, Lugano, Schweiz, <https://www.arduino.cc/reference/en/>, abgerufen am 03.02.2022.

G Danksagung

gelöscht

H Lebenslauf

Persönliche Daten

anonymisiert

Beruf

anonymisiert

Ausbildung

anonymisiert

Konferenzbeiträge

Vorträge

1. J. Heidke, N. Pilger, N. H. Bings, *The halo-FAPA as Excitation and Ionization Source in Emission and Mass Spectrometry*, Interdisziplinäres Doktorandenseminar des DAAS, Geesthacht, **2018**.
2. J. Heidke, N. Pilger, N. H. Bings, *The halo-FAPA as Excitation and Ionization Source in Emission and Mass Spectrometry*, ESAS/CANAS, Berlin, **2018**.
3. N. Pilger, L. Geske, J. Heidke, N. H. Bings; *The halo-FAPA as Ionization Source in GC-MS: Influence of the Analytes' Physical and Chemical Properties on Analytical Figures of Merit*; ESAS/CANAS, Berlin, **2018**.
4. J. Deichmann (presented by J. Heidke), I.-C. Marutschke, M. Baßler, N. H. Bings, *Current Status and Recent Development of the On-Chip Drop-on-Demand Aerosolgenerator for ICP-MS*, Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Amelia Island, FL, USA, **2018**.
5. J. Heidke, N. Pilger, M. M. Heintl, A. Fels, N. H. Bings, *The halo-FAPA as Excitation and Ionization Source in Emission and Mass Spectrometry*, Interdisziplinäres Doktorandenseminar des DAAS, Ulm, **2016**.
6. M. M. Heintl, J. Heidke, M. Koldevitz, I. Rörich, N. H. Bings, *Further Development of the halo-shaped Flowing Atmospheric Pressure Afterglow as an Ion Source in Mass Spectrometry*, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Münster, **2015**.

Poster

1. J. Heidke, N. Pilger, N. H. Bings, *The halo-FAPA as Excitation and Ionization Source in Emission and Mass Spectrometry*, Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Amelia Island, FL, USA, **2018**.
2. N. Pilger, L. Geske, J. Heidke, N. H. Bings, *The halo-FAPA as Ionization Source in GC-MS: Influence of the Analytes' Physical and Chemical Properties on the Ionization Efficiency and Sensitivity*, Amelia Island, FL, USA, **2018**.
3. J. Heidke, N. Pilger, N. H. Bings, *Die halo-FAPA als Ionisationsquelle für die Massenspektrometrie von Elementen und Molekülonen*, Anakon, Tübingen, **2017**.
4. N. Pilger, J. Heidke, N. H. Bings, *Beiträge zur Charakterisierung der halo-FAPA als Ionenquelle für die Massenspektrometrie und erste Kopplungsversuche mit der Gaschromatographie*, Anakon, Tübingen, **2017**.