

Beiträge zur Weiterentwicklung eines
drop-on-demand-Aerosolgenerators für
die Probenzuführung in der induktiv
gekoppelten Plasmaspektrometrie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ (DR. RER. NAT.)
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie,
Geographie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für
Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM

von

Daniel Paszek
geb. in Ludwigshafen am Rhein

Mainz, 2025

Nutzungsrechte: InC-1.0

- | | |
|--------------|-----------------------------|
| 1. Gutachter | Prof. Dr. Nicolas H. Bings |
| 2. Gutachter | Prof. Dr. Thorsten Hoffmann |

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2025

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mich während der Entstehung dieser Dissertation und auf dem Weg meines Studiums begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Nicolas H. Bings, für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, sowie für seine fachliche Unterstützung, das Vertrauen und die stets konstruktive Begleitung meiner Arbeit.

Mein Dank gilt auch dem Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme. Die enge Zusammenarbeit und die bereitgestellten Ressourcen haben einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Dissertation geleistet.

Ebenso danke ich meinen Eltern von Herzen für ihre beständige Unterstützung während meines gesamten Studiums. Sie haben mich stets in meiner Entscheidung bestärkt, ein Studium aufzunehmen und diesen Weg konsequent zu verfolgen. Ohne ihren Rückhalt wäre das nicht möglich gewesen.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an die Mitglieder der Arbeitsgruppe Bings für die ertragreichen wissenschaftlichen Diskussionen, die wertvollen Anregungen und nicht zuletzt die angenehme und freundliche Atmosphäre, die meine Promotionszeit so besonders gemacht hat.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Charakterisierung eines Microchip-basierten Probenzuführungssystem für die induktiv gekoppelte Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS). Dabei wird mithilfe des Prinzips des thermischen Tintenstrahldrucks ein Ansatz verfolgt, der die Nachteile herkömmlicher pneumatischer Zerstäubungssysteme überwinden soll. Pneumatische Zerstäuber weisen eine begrenzte Effizienz auf und erzeugen polydisperse Aerosole, was die analytische Präzision und Empfindlichkeit beeinträchtigen kann. Mithilfe des in dieser Arbeit beschriebenen Aerosolgenerators sollen gezielt Tropfen mit definiertem Durchmesser und Frequenz erzeugt werden.¹

Die Arbeit konzentriert sich auf die Kopplung des Aerosolgenerators mit dem ICP-MS. Dazu wurde eine Transportkammer zur Verbesserung der Transporteffizienz entwickelt und getestet. Obwohl eine Kopplung der beiden Systeme etabliert werden konnte, wird die Signalqualität am ICP-MS vermutlich hauptsächlich durch chipseitige Probleme wie Satellitentropfen, inkonsistente Aerosolemission und Tropfengrößenverteilung negativ beeinflusst. Deshalb wurde der Aerosolgenerator einer Reihe visueller und optischer Untersuchungen unterzogen. Dabei wurde festgestellt, dass das erzeugte Aerosol bereits zum Teil unregelmäßig ausgestoßen wird und eine zunehmende Größendispersion aufweist, wenn Tropfen mit einer Frequenz oberhalb von 60 Hz generiert worden sind. Es wurden außerdem Betriebsparameter zur Verbesserung der Aerosolcharakteristik untersucht. Durch Optimierung der Parameter Pulsbreite, Leistung, Frequenz, Düsendurchmesser sowie externer Kühlung konnte eine Verbesserung der Aerosolcharakteristik prinzipiell erreicht werden.

Aktuelle Herausforderungen des Systems sind vor allem im Design zu finden. Es konnte gezeigt werden, dass die Geometrie des Heizelements nicht dem optimalen Zustand entspricht. Außerdem begrenzt die Haltbarkeit des Heizelements die Leistungs- sowie Frequenzoptimierung und somit die Optimierung des Systems insgesamt.

Abstract

This thesis focuses on the development and characterization of a microchip-based sample introduction system for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The proposed approach leverages the principle of thermal inkjet printing to address the limitations of conventional pneumatic nebulization systems. Pneumatic nebulizers are characterized by limited efficiency and the production of aerosols with broad dispersity, which can negatively impact analytical precision and sensitivity. The aerosol generator described in this work aims to produce droplets with controlled size and frequency.¹

The study primarily focuses on coupling the aerosol generator with the ICP-MS. To enhance transport efficiency, a dedicated transport chamber was developed and evaluated. Although the integration of the two systems was successfully established, the signal quality in the ICP-MS is likely compromised by chip-related issues, such as satellite droplets, inconsistent aerosol emission, and variations in droplet size distribution. Therefore, the aerosol generator was subjected to a series of visual and optical investigations. These revealed that the aerosol is irregularly emitted and exhibits excessive dispersity even before transport into the ICP-MS.

Operational parameters were investigated to improve aerosol characteristics. By optimizing parameters such as pulse width, power, frequency, nozzle diameter, and external cooling, improvements in aerosol performance can be achieved in principle.

Current challenges of the system are primarily related to its design. It was demonstrated that the geometry of the heating element is not optimized. Furthermore, the durability of the heating element limits performance and frequency optimization, thereby constraining the overall optimization of the system.

Inhaltsverzeichnis

I.	Abkürzungsverzeichnis	1
II.	Abbildungsverzeichnis.....	2
III.	Tabellenverzeichnis	9
1	Einleitung.....	10
2	Motivation.....	12
3	Zielsetzung.....	13
4	Theoretische Grundlagen.....	14
4.1	Grundlagen der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasmen 14	
4.1.1	Induktiv gekoppelte Plasmen	15
4.1.2	Interface und Ionenoptik.....	17
4.1.3	Massenanalytoren.....	22
4.1.4	Isobare Interferenzen	26
4.1.5	Detektoren.....	27
4.2	Konventionelle Zuführung flüssiger Proben	29
4.2.1	Eigenschaften des idealen Aerosols	29
4.2.2	Pneumatische Aerosolerzeugung.....	31
4.2.3	Ultraschallzerstäuber.....	36
4.2.4	Hochleistungszerstäuber	37
4.2.5	Bestehende Herausforderungen bei der kontinuierlichen Aerosolerzeugung	37
4.3	Diskontinuierliche Aerosolerzeugung.....	38
4.3.1	Thermischer Tintenstrahldruck	39
4.3.2	<i>On-Chip Drop on Demand</i> -Aerosolgenerator	42
4.4	Grundlagen und Anwendung der Statistik in der Analytischen Chemie	46
4.4.1	Statistische Größen und Analytische Güteziffern.....	46
4.4.2	Kalibrierstrategien	49
5	Geräte, Software und Chemikalien	52
6	Experimenteller Teil	54
6.1	Instrumentelle Entwicklungen.....	54
6.1.1	On-Chip-Drop-on-Demand-Aerosolgenerator	54

6.1.2	Microcontroller, Arduino und Quellcode.....	59
6.1.3	Aufbauten zur optischen Aerosolcharakterisierung	66
6.1.4	Aerosoltransportkammern	71
6.2	Analytische Studien	74
6.2.1	Allgemeines und Optimierung der ICP-MS Methoden	74
6.2.2	Dosierexperimente und Berechnung des Tropfendurchmessers ...	75
6.2.3	Beständigkeitsprüfung des Chips gegenüber HNO ₃	76
6.2.4	Beschichtung der Silicium-Oberfläche	76
7	Ergebnisse und Diskussion.....	78
7.1	Voruntersuchungen mit dem <i>on-chip</i> -DOD-Aerosolgenerator.....	78
7.2	Verbesserung der Transporteffizienz durch Verwendung einer beheizbaren Transportkammer in Verbindung mit dem ICP-MS.....	80
7.2.1	Erarbeitung eines rationalisierten, experimentellen Aufbaus.....	80
7.2.2	Einsatz eines beheizbaren Trockenrohres	84
7.2.3	Zwischenfazit.....	90
7.3	Berechnung des Tropfendurchmessers.....	91
7.4	Interpretation der visuellen Aufnahmen	93
7.4.1	Satellitentropfen	93
7.4.2	Bildung von Gasblasen im Kanal	97
7.4.3	Heizwiderstand	99
7.4.4	Beständigkeit des Chips gegenüber HNO ₃ -haltigen Lösungen	101
7.4.5	Zwischenfazit.....	102
7.5	Optische Aerosolcharakterisierung.....	104
7.5.1	Validierung der Methode zur Bestimmung des Tropfendurchmessers mithilfe des Kameraaufbaus	104
7.5.2	Bestimmung des Tropfendurchmessers	105
7.5.3	Einfluss der Beschichtung des Dosierchips auf das Benutzungsverhalten von ablagernden Tropfen innerhalb der Grube	125
7.5.4	Einfluss der Kühlung des Dosierchips.....	129
7.5.5	Ausstoßgeschwindigkeit der Tropfen	134
7.5.6	Zwischenfazit.....	137
8	Zusammenfassung	138
9	Ausblick.....	140
10	Literaturverzeichnis	144

I. Abkürzungsverzeichnis

ADC.....	<i>analog-digital-converter</i>
BEC.....	<i>background equivalent concentration</i>
BHF.....	<i>buffered hydrofluoric acid</i>
CCD.....	<i>charge-coupled device</i>
cVSSI.....	<i>capillary vibrating sharp-edge spray ionization</i>
DFC.....	<i>dosing frequency based calibration</i>
DIHEN.....	<i>direct injection high efficiency nebulizer</i>
DOD.....	<i>drop-on-demand</i>
FPS.....	<i>frames per second</i>
HEN.....	<i>high efficiency nebulizer</i>
HMDS.....	Hexamethyldisilazan
ICP.....	<i>inductively coupled plasma</i>
IRZ.....	<i>initial radiation zone</i>
LTE.....	<i>local thermal equilibrium</i>
MDMI.....	<i>monodisperse dried micro-particulate injection</i>
MS.....	<i>mass spectrometry</i>
NIST.....	National Institute of Standards and Technology
NIZ.....	<i>normal analytical zone</i>
OES.....	<i>optical emission spectroscopy</i>
PECVD.....	<i>plasma enhanced chemical vapour deposition</i>
PEEK.....	Polyetheretherketon
PHZ.....	<i>pre-heating zone</i>
PLA.....	<i>polylactic acid</i>
RF.....	Radiofrequenz
RSD.....	<i>relative standard deviation</i>
S/B.....	<i>signal-to-background-ratio</i>
S/N.....	<i>signal-to-noise-ratio</i>
sp.....	<i>single particle</i>
TDS.....	<i>total dissolved solids</i>
TOF.....	<i>time of flight</i>
TXRF.....	Totalreflexion - Röntgenfluoreszenzanalyse

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1: Schematischer Überblick des Aufbaus eines ICP-MS. (modifiziert ³²)	14
Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau einer ICP-Fackel mit Gasströmen, Induktionsspule und Magnetfeld. (modifiziert ¹)	15
Abbildung 4.3: Interface mit Sampler- und Skimmer-Konen zur Extraktion von Ionen in das Massenspektrometer. (modifiziert ¹)	19
Abbildung 4.4: Visualisierung des Verhältnisses von Sampler-Öffnungsdurchmesser und Debye-Länge. Elektrodynamische Kräfte nehmen keinen Einfluss auf Zusammensetzung des Ionenstrahls. (modifiziert ²⁴)	20
Abbildung 4.5: Abtrennung von Photonen und Neutralteilchen. Links durch Photonenstop (rot); rechts durch nicht-axiale Anordnung des Massenspektrometers und Umlenken des Ionenstrahls. (modifiziert ¹)	21
Abbildung 4.6: Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenfilters. Positives elektrisches Feld auf der x-Achse, negatives elektrisches Feld auf der y-Achse überlagert mit Hochfrequenzfeld. (modifiziert ³³)	23
Abbildung 4.7: Stabilitätskurve eines definierten Massenbereichs als Funktion von A und Q . Überschreiten der Linie in A - oder Q -Richtung resultiert in instabiler Flugbahn der Ionen. ⁴⁶	24
Abbildung 4.8: Stabilitätskurven mit Scanlinien für die Massen $m_1 < m_2$. Je steiler die Scanlinie, desto höher ist die Massenauflösung R und desto niedriger die Empfindlichkeit. Im überlappenden Bereich kann keine Trennung der Massen erreicht werden. ^{46,47}	25
Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers mit Konversionsdynode zur Umwandlung des Ionenstrahls in ein elektrisches Signal. (basiert auf ¹) ..	28
Abbildung 4.10: Grafische Darstellung der Aerosolkenngrößen ⁵⁴	30
Abbildung 4.11: Größe der in einem ICP gebildeten Ionenwolke und Orte der initialen Ionisierung in Abhängigkeit von der eingetragenen Tropfengröße. Grauer Stern entspricht einem kleinen Aerosoltropfen, Rot entspricht einem großen Aerosoltropfen. (modifiziert ⁵⁷)	31
Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Prozesse bei Erzeugung des primären Aerosols an der Spitze eines pneumatischen Zerstäubers. (modifiziert ⁵⁵)	32
Abbildung 4.13: Darstellung der Prozesse in einer Doppelpass-Sprühkammer nach SCOTT, welche zur Aerosolfiltration und dem Aerosoltransport beitragen.(modifiziert ¹)	33

Abbildung 4.14: Konzentrischer Zerstäuber, Querschnitt und mit Sicht auf Düse. (modifiziert ⁵⁵).....	35
Abbildung 4.15: Funktionsprinzip des thermischen Tintenstrahldrucks..	40
Abbildung 4.16: on-chip-DOD-Aerosolgenerator der ersten Generation. A: Siliziumsubstrat mit Platinheizwiderstand auf Gold Leiterbahnen. ¹⁰⁰ B: Polyimidfolie platziert auf Heizerchip. C: Polyimidfolie mit Kanalstruktur. ³⁰	43
Abbildung 6.1: Kanalchip aus Silicium. Links: Maße des Kanalchips, Grube und Kanal; Rechts: Fertigungsverfahren des Kanalchips (modifiziert ¹¹⁰)..	55
Abbildung 6.2: Heizerchip auf einem Substrat aus Borosilikatglas. Ein Design mit verkürzten Zuleitungskontakten, ein Design mit verlängerten Zuleitungskontakten; vergrößerter Bildausschnitt der Heizerstruktur.	56
Abbildung 6.3: Markierungen zur Orientierungshilfe beim Zusammensetzen des Chips. Blick durch den Heizer aus Borosilikatglas auf den Silicium-Kanalchip.	57
Abbildung 6.4: Mikrosystemgehäuse für den Aerosolgenerator. Mikrochip befindet sich in der Aussparung des Gehäuses und wird durch Haltebalken fixiert.	58
Abbildung 6.5: Modulare Komponenten des Gehäuses. Links: Ring zum Befestigen von Eppendorfgefäßen; Rechts: Vergrößerter, zentraler Spalt für Kameraexperimente.....	58
Abbildung 6.6: Kupfer-Haltebalken in Kombination mit einem Peltier-Element zur Kühlung des Aerosolgenerators und vereinfachter Darstellung des Kühlblocks.....	59
Abbildung 6.7: Schematisches Pulsmuster mit Legende der einstellbaren Größen: t_1 – Pulsbreite (0,5 μ s – 10 μ s); U_1 – Basisspannung (5 V – 18 V); f_1 – Basisfrequenz (10 Hz – 1000 Hz).....	60
Abbildung 6.8: Pin-Belegung des Arduino Uno Rev3 Boards. (modifiziert nach ¹¹²)	61
Abbildung 6.9: Codebeispiel des Ausschnitts zur Pulserzeugung am Beispiel eines 2 μ s Pulses.	62
Abbildung 6.10: Codebeispiel des Ausschnitts zur Pulserzeugung am Beispiel eines 2 μ s Pulses, einer Pulsfrequenz von 50 Hz und einer Kamerafrequenz von 25 Hz.	63
Abbildung 6.11: Schematischer Aufbau der Hauptplatine. Stiftleisten zum Arduino, Schaltermodul und Bildschirmmodul sind farblich markiert. ...	64
Abbildung 6.12: Schematischer Aufbau des Schaltermoduls mit Steckverbindung zur Hauptplatine. Enthält Schalter zur Steuerung der Tropfenproduktion und Indikator-LEDs.....	65

Abbildung 6.13: Schematischer Aufbau des Bildschirmmoduls mit Steckverbindung zur Hauptplatine. Enthält Bildschirm und Potentiometer zum Einstellen von Frequenz und Pulsbreite.	65
Abbildung 6.14: Schaltskizze als Minimalbeispiel für den Microcontroller zur Steuerung des Aerosolgenerators.....	66
Abbildung 6.15: Prinzip der optischen Aerosolcharakterisierung zum Erreichen niedriger Belichtungszeiten unter Verwendung eines Xe-Blitz. 67	67
Abbildung 6.16: Kameraaufbau zur optischen Aerosolcharakterisierung. 67	67
Abbildung 6.17: Optimierter Kameraaufbau zur optischen Aerosolcharakterisierung mit doppeltem Lichtwellenleiter und Kreuztischen mit Micrometerschrauben zur Feinjustage.	68
Abbildung 6.18: Technische Zeichnung des optimierten Kameraaufbaus. Ergänzte Kreuztische in grün; Lichtwellenleiter in schwarz	68
Abbildung 6.19: Beispiel der automatisierten Bildverarbeitung mit ImageJ. A – Rohbild nach Zuschneiden; B – Optimierung des Kontrasts; C – Umwandlung in Binäre Datei nach Methode von Sauvola; D – Partikelanalysator von ImageJ.....	70
Abbildung 6.20: Tangential-Fluss Transportkammer nach Vorbild von ORLANDINI. Mikrosystemgehäuse mit DOD kann in PLA-Anschlussplatte gesteckt werden.	71
Abbildung 6.21: Versuchsaufbau zur Erhöhung der Transporteffizienz mittels Trockenrohr. (1) Ar-Quelle; (2) MFC- und MFC-Steuereinheit; (3) Steuereinheiten für Heizpatronen; (4) Gasheizung; (5) Gasverteiler und Mikrosystemgehäuse mit DOD; (6) Spritzenpumpe; (7) Trockenrohr; (8) Modulare Verbindung zur ICP-Torch; (9) ICP-MS; (10) Fallrohr	72
Abbildung 6.22: Transportkammer mit beheizbarem Trockenrohr und Gasheizung zur Verringerung des Tropfendurchmessers.	73
Abbildung 6.23: Gasverteiler zur Umhüllung des Aerosols mit Trägergas. A: Aussparung für austauschbaren Deckel; B: Struktur der Gasleitungen, großes Loch für Aerosol, kleine Löcher für Trägergasstrom; C: Unterseite mit Vertiefung für Glasrohr.....	74
Abbildung 6.24: Deckel zum Gasverteiler. A: Mit verlängertem Hals für Radiator; B: Kurzer Hals zur Verringerung des Transportweges.	74
Abbildung 7.1: Signalverlauf für $^{115}\text{In}^+$ bei verschiedenen Frequenzen. Unabhängige Messungen, Links: Signalverlauf bis 100 Hz, Rechts: Signalverlauf bis 400 Hz. 35 μm Düse	79
Abbildung 7.2: Intensität des $^{115}\text{In}^+$ -Signals der Lösungen nach Extraktion der einzelnen Bauteile des Trockenrohres nach 20 minütiger Aerosolgenerierung mit dem DOD.....	81

Abbildung 7.3: Funktionsfähigkeit der Gasheizung. Links: Temperaturänderung ΔT unterhalb des Gasverteilers mit und ohne Isolierung der Zuleitungen; Rechts: $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität bei einer Gasheizungstemperatur von 20 °C und 250 °C. $V_{\text{Trägergas}} = 750 \text{ mL/min}$, Generatorleistung = 1000 W.....	83
Abbildung 7.4: Untersuchungen zur Funktionsfähigkeit der Gasheizung mit $T_{\text{Trockenrohr}} = 300 \text{ °C}$. Links: $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität bei einer Gasheizungstemperatur von 20 °C und 300 °C. $V_{\text{Trägergas}} = 750 \text{ mL/min}$, Generatorleistung = 1000 W.....	84
Abbildung 7.5: Untersuchungen mit verkürztem Gasverteiler. $T_{\text{Gasheizung}} = 350 \text{ °C}$, $T_{\text{Trockenrohr}} = 250 \text{ °C}$, $f = 100 \text{ Hz}$; Beprobungstiefe = 8 mm. Links: Optimierung der Plasma-Leistung bei einer Trägergasflussrate von 400 mL/min; Rechts: Optimierung der Trägergasflussrate bei einer Plasma-Leistung von 1200 W.....	85
Abbildung 7.6: Voruntersuchungen zur Fallrohrlänge. $T_{\text{Gasheizung}} = 20 \text{ °C}$, $T_{\text{Trockenrohr}} = 20 \text{ °C}$, Generatorleistung = 1200 W, Trägergasflussrate = 950 mL/min	86
Abbildung 7.7: Einfluss der Trockenrohrtemperatur. Generatorleistung = 1000 W, $V_{\text{Trägergas}} = 750 \text{ mL/min}$, Beprobungstiefe = 8 mm. Trockenrohrtemperatur a: 20 °C; b: 100 °C; c: 200 °C; d: 300 °C.	87
Abbildung 7.8: Einfluss der Trockenrohrtemperatur. Grün: $T_{\text{Trockenrohr}} = 20 \text{ °C}$, Generatorleistung = 1100 W, $V_{\text{Trägergas}} = 750 \text{ mL}$, Beprobungstiefe = 5,5 mm; Violett: $T_{\text{Trockenrohr}} = 300 \text{ °C}$, Generatorleistung = 1050 W, $V_{\text{Trägergas}} = 950 \text{ mL}$, Beprobungstiefe = 3 mm.....	88
Abbildung 7.9: Einfluss der Trockenrohrtemperatur. Grün: $T_{\text{Trockenrohr}} = 20 \text{ °C}$, Generatorleistung = 1100 W, $V_{\text{Trägergas}} = 770 \text{ mL}$, Beprobungstiefe = 5,5 mm; Rosa: $T_{\text{Trockenrohr}} = 300 \text{ °C}$, Generatorleistung = 1050 W, $V_{\text{Trägergas}} = 950 \text{ mL}$, Beprobungstiefe = 3 mm.....	89
Abbildung 7.10: Korrigierte $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität und daraus berechneter durchschnittlicher Tropfendurchmesser. 55 μm Düse, 6 μs Pulsbreite, 8,8 V.	91
Abbildung 7.11: Bildausschnitt eines Videos der Aerosolproduktion bei 300 Hz, 12 V Heizspannung, 2,5 μs Pulsbreite, 35 μm Düse. Rot markiert sind die im Video deutlich differenzierbaren Primär- und Sekundärstrahlen..	94
Abbildung 7.12: Bildausschnitt eines Videos der Aerosolproduktion mit Blick in die Düsegrube. 300 Hz Dosierfrequenz, 12 V Heizspannung, 2,5 μs Pulsbreite, 35 μm Düse. Links: Fokussierung auf Primärstrahl; Rechts: Fokussierung auf Düsengrund mit Wasserablagerungen und Sekundärstrahl.....	94

Abbildung 7.13: Bild 67 bis 75 der Bilderfolge bei der Bildung von Gasblasen bei 300 Hz und einer Kameraverzögerung von 4 μ s.	98
Abbildung 7.14: Verschiedene Stufen der Heizerdegradation. a: Verfärbung des Heizelements nach 30-minütiger Nutzung, Heizer noch funktionsfähig. b: Degradation der Heizstränge nach verlängerter Nutzung. c: Starke Degradation mit abgelöstem Material.	100
Abbildung 7.15: Mikroskopische Aufnahme eines in 10-%iger HNO ₃ gelagerten Chips bei a) Tag 0; b) Tag 1; c) Tag 3) d) Tag 7.	102
Abbildung 7.16: Messung des Durchmessers eines 70 μ m Punkts auf einer Kalibrierkarte. Links: Mit Kameraaufbau zur Bestimmung des Tropfendurchmessers und Betriebsparameter aus Kapitel 6.1.3; Rechts: Mit Auflichtmikroskop und Messung durch Software.	104
Abbildung 7.17: Messung des Tropfendurchmessers bei konstanter Spannung $U = 14,5$ V und Düse $d = 35$ μ m für a: $f = 100$ Hz, $t = 2,9$ μ s; b: $f = 100$ Hz, $t = 4,4$ μ s; c: $f = 100$ Hz, $t = 6,0$ μ s; d: $f = 300$ Hz, $t = 2,9$ μ s; e: $f = 300$ Hz, $t = 4,4$ μ s; f: $f = 300$ Hz, $t = 6,0$ μ s.	106
Abbildung 7.18: Messung des Tropfendurchmessers bei konstanter Spannung $U = 14,5$ V und Düse $d = 35$ μ m für a: $f = 600$ Hz, $t = 2,9$ μ s; b: $f = 600$ Hz, $t = 4,4$ μ s. Für $f = 600$ Hz, $t = 6,0$ μ s findet keine Aerosolproduktion statt.	107
Abbildung 7.19: Messung des Tropfendurchmessers bei einer konstanten Stromwärme von $Q = 5,7 \cdot 10^{-5}$ J, Düse $d = 30$ μ m und $f = 10$ Hz. Pulsbreite für a: 2,8 μ s; b: 4,1 μ s; c: 6,0 μ s; d: 7,1 μ s; e: 8,3 μ s; f: 10,0 μ s.	109
Abbildung 7.20: Einfluss der Heizspannung auf die Dispersität des Aerosols bei einer Pulsbreite von 6 μ s und einer Tropfenerzeugungsfrequenz von 10 Hz, Düse $d = 35$ μ m. a: $U = 8,5$ V; b: $U = 8,9$ V; c: $U = 9,3$ V; d: $U = 10,4$ V; e: $U = 10,5$ V; f: $U = 10,9$ V.	111
Abbildung 7.21: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 2 μ s, 10 Hz; b) 2 μ s, 50 Hz; c) 2 μ s, 100 Hz; d) 3 μ s, 10 Hz; e) 3 μ s, 50 Hz; f) 3 μ s, 100 Hz. $Q = 4,1 \cdot 10^{-5}$ J, Düse $d = 35$ μ m. Es ist ein weitestgehend polydisperses Aerosol für die Pulsbreite 2 μ s zu erkennen, während bei der Pulsbreite von 3 μ s eine Zunahme der Dispersität bei 100 Hz zu erkennen ist.	113
Abbildung 7.22: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 4 μ s, 10 Hz; b) 4 μ s, 50 Hz; c) 4 μ s, 100 Hz; d) 5 μ s, 10 Hz; e) 5 μ s, 50 Hz; f) 5 μ s, 100 Hz. Düse $d = 35$ μ m, $Q = 4,1 \cdot 10^{-5}$ J. Die Dispersität der Aerosole ist bereits bei einer Frequenz von 10 Hz gesteigert und wird bei den Frequenzen 50 Hz und 100 Hz weiter erhöht.	114
Abbildung 7.23: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 6 μ s, 10 Hz; b) 6 μ s, 50 Hz; c) 6 μ s, 100 Hz. Düse $d = 35$ μ m, $Q = 4,1 \cdot 10^{-5}$ J. Die Dispersität des Aerosols für die Pulsbreite 6 μ s ist bereits bei einer Frequenz von 10 Hz	

gesteigert und wird bei den Frequenzen 50 Hz und 100 Hz weiter erhöht.	115
Abbildung 7.24: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumens und der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 2 μ s, 10 Hz; b) 2 μ s, 50 Hz; c) 2 μ s, 100 Hz; d) 3 μ s, 10 Hz; e) 3 μ s, 50 Hz; f) 3 μ s, 100 Hz.....	116
Abbildung 7.25: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 4 μ s, 10 Hz; b) 4 μ s, 50 Hz; c) 4 μ s, 100 Hz; d) 5 μ s, 10 Hz; e) 5 μ s, 50 Hz; f) 5 μ s, 100 Hz.....	117
Abbildung 7.26: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 6 μ s, 10 Hz; b) 6 μ s, 50 Hz; c) 6 μ s, 100 Hz;	118
Abbildung 7.27: Ergebnisse der Aerosolerzeugung für eine Pulsbreite von 2 μ s, Frequenz von 200 Hz, 35 μ m Düse, $Q = 4,1 \cdot 10^{-5}$ J. a) Tropfengrößenverteilung des erzeugten Aerosols und Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl an ausgestoßenen Tropfen pro Tropfenerzeugungsereignis.	119
Abbildung 7.28: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 3 μ s, 10 Hz; b) 3 μ s, 50 Hz; c) 3 μ s, 100 Hz; d) 4 μ s, 10 Hz; e) 4 μ s, 50 Hz; f) 4 μ s, 100 Hz. 35 μ m Düse, $Q = 4,4 \cdot 10^{-5}$ J.....	121
Abbildung 7.29: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 5 μ s, 10 Hz; b) 5 μ s, 50 Hz; c) 5 μ s, 100 Hz; d) 6 μ s, 10 Hz; e) 6 μ s, 50 Hz; f) 6 μ s, 100 Hz. 35 μ m Düse, $Q = 4,4 \cdot 10^{-5}$ J.....	122
Abbildung 7.30: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 3 μ s, 10 Hz; b) 3 μ s, 50 Hz; c) 3 μ s, 100 Hz; d) 4 μ s, 10 Hz; e) 4 μ s, 50 Hz; f) 4 μ s, 100 Hz.....	123
Abbildung 7.31: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 5 μ s, 10 Hz; b) 5 μ s, 50 Hz; c) 5 μ s, 100 Hz; d) 6 μ s, 10 Hz; e) 6 μ s, 50 Hz; f) 6 μ s, 100 Hz.....	124
Abbildung 7.32: Wassertropfen auf der Oberfläche des Silicium-Kanalchips. Links: Ausgangszustand auf unbeschichteter Oberfläche; Rechts: Nach Reinigung, Trocknung und Beschichtung mit HMDS.....	125
Abbildung 7.33: Bildausschnitt eines Videos der Aerosolproduktion mit Blick in die Düsegrube. 200 Hz Dosierfrequenz, 35 μ m Düse. Links: Aerosolstrahl in Rot markiert. Fortschreitende Wasserablagerung in der	

Grube; Rechts: Moment, in dem die Wasserablagerung die Düse berührt und Aerosolproduktion einbricht.	126
Abbildung 7.34: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen mit Chip ohne Beschichtung bei a) 2 μs , 10 Hz; b) 2 μs , 50 Hz; c) 2 μs , 100 Hz; d) 3 μs , 10 Hz; e) 3 μs , 50 Hz; f) 3 μs , 100 Hz. 35 μm Düse, $Q = 2,7 \cdot 10^{-5}$ J.	127
Abbildung 7.35: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen mit Chip mit Beschichtung bei a) 2 μs , 10 Hz; b) 2 μs , 50 Hz; c) 2 μs , 100 Hz; d) 3 μs , 10 Hz; e) 3 μs , 50 Hz; f) 3 μs , 100 Hz. 35 μm Düse, $Q = 2,7 \cdot 10^{-5}$ J.	128
Abbildung 7.36: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen ohne Kühlung bei a) 10 Hz; b) 50 Hz; c) 100 Hz; d) 200 Hz; e) 300 Hz; f) 400 Hz. 30 μm Düse, 3 μs Pulsbreite; 14,5 V.	131
Abbildung 7.37: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen mit rückseitiger Kühlung des Chips bei a) 10 Hz; b) 50 Hz; c) 100 Hz; d) 200 Hz; e) 300 Hz; f) 400 Hz. 30 μm Düse, 3 μs Pulsbreite; 14,5 V. Für $f = 400$ Hz konnte keine Aerosolproduktion erreicht werden.	132
Abbildung 7.38: Ausschnitt der Bilderfolge die zum Erstellen von Abbildung 7.37, e verwendet wurde. Es sind Abweichungen vom Idealzustand von einem Tropfen pro Bild erkennbar.	133
Abbildung 7.39: Aufgesägter Chip. Links: 10 parallele Furchen mit verschlossener Düse. Rechts: Seitenaufnahme der Furchen mit Höhe am Furchenminimum (7 μm), Mittel (13 μm) und Maximum (27 μm).	134
Abbildung 7.40: Zusammengesetzte Abbildung aus 7 Tropfen bei verschiedenen Verzögerungen der Belichtungszeit in μs . Abstand des Tropfens zur Düse in μm und durchschnittliche Tropfengeschwindigkeit für jeden Abschnitt in m/s. Heizspannung 14,4 V, Düse 30 μm , Frequenz 10 Hz.	136

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Vergleich der Eigenschaften von idealem Aerosol und pneumatisch erzeugtem Aerosol. ⁵⁵	29
Tabelle 5.1: In dieser Arbeit verwendete Geräte mit Hersteller und Modelbezeichnung.....	52
Tabelle 5.2: In dieser Arbeit verwendete Software mit Hersteller und Anwendung	53
Tabelle 5.3: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien mit Hersteller und Konzentration.	53
Tabelle 6.1: Standardeinstellungen zur Tropfencharakterisierung.....	69
Tabelle 6.2: Macro für ImageJ zur Bestimmung des Tropfendurchmessers.	70
Tabelle 6.3: Parameter der ICP-MS Messung zur Berechnung des Tropfendurchmessers.....	76
Tabelle 7.1: Parameter der Voruntersuchungen zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit des DOD mittels ICP-MS und TangentFluss-Kammer.	79
Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Beobachtungen bei der Aerosolproduktion eines Aerosolgenerators. 35 µm Düse, 12,0 V Heizspannung, 2,5 µs Pulsbreite, 30 Sekunden Videoaufnahme.....	96
Tabelle 7.3: Durchmesser d und zugehöriger Fehler der Messung des Test-Objektivträgers mit dem Kameraaufbau und dem Auflichtmikroskop...	105
Tabelle 7.4: Benötigte Heizspannung bei gegebener Stromwärme nach Optimierung auf die Pulsbreite 4,1 µm. Die Heizspannungen der anderen Pulsbreiten berechnen sich nach Formel 7.1.	108
Tabelle 7.5: Stromwärme bei den gegebenen Spannungen.	110
Tabelle 7.6: Kontaktwinkel eines aufsitzenden Wassertropfens mit der Chipoberfläche. Jeder Kontaktwinkel wurde aus 10 Einzelmessungen bestimmt und die Standardabweichung als Fehler angegeben.	125
Tabelle 7.7: Berechnung der Tropfengeschwindigkeit zugrunde liegende Werte.	135
Tabelle 7.8: Tropfengeschwindigkeiten für die Heizspannungen 14,4 V; 14,8 V; 15,3 V und 15,8 V.	136

1 Einleitung

Seit den Anfängen der Wissenschaft sind analytische Verfahren zur Bestimmung der elementaren Bausteine der Materie nicht nur der Schlüssel zum Verständnis unseres Universums, sondern auch Grundlage für zahlreiche technologische und gesellschaftliche Fortschritte. Insbesondere durch die präzise Identifikation von Substanzen und die Sicherstellung hoher Qualitätsstandards in der Pharma- und Lebensmittelindustrie hat die analytische Chemie einen maßgeblichen Beitrag zur Verbesserung der Gesundheit und Lebensqualität der Gesellschaft im 20. und 21. Jahrhundert geleistet.^{2,3} Darüber hinaus spielt sie eine zentrale Rolle in der Forensik, indem sie die Aufklärung von Straftaten unterstützt und somit einen bedeutenden Beitrag zur Sicherheit und Stabilität der Gesellschaft leistet.⁴ Angesichts der Herausforderungen des anthropogenen Klimawandels liefert die analytische Chemie zudem unverzichtbare Erkenntnisse, etwa durch die Analyse chemischer Signaturen aus verschiedenen Klimaarchiven, die das Verständnis der klimatischen Veränderungen und deren Auswirkungen maßgeblich vorantreiben.⁵

In all diesen Anwendungsbereichen lässt sich zwischen „qualitativen“ und „quantitativen“ Analysemethoden unterscheiden. Qualitative Analysen konzentrieren sich auf die Identifikation von Substanzen, wie etwa die Bestimmung von Wirkstoffen in Arzneimitteln oder verbotener, leistungssteigernder Substanzen im Urin von Athleten.⁶ Quantitative Analysen hingegen beantworten die Frage nach der Menge („wie viel“), beispielsweise durch die Messung des Wirkstoffgehalts eines Medikaments oder die Bestimmung von Isotopenverhältnissen, die wichtige Erkenntnisse zur Beantwortung paläoklimatischer Fragestellungen liefern.^{7,8} Das Feld der analytischen Chemie beschränkt sich jedoch nicht auf die bloße Charakterisierung von Stoffgemischen. Vielmehr stellt sie einen umfassenden Ansatz zur Lösung chemischer Probleme und Fragestellungen dar, bei dem etablierte Methoden, Instrumente, Beprobungstechniken und Kalibrationsstrategien kontinuierlich weiterentwickelt und optimiert werden. Klassische Methoden der quantitativen Analyse umfassen dabei Techniken wie die Titrimetrie oder Gravimetrie, welche auch heute noch in zahlreichen Laboratorien Anwendung finden.⁹ Mit dem stetigen Streben nach wissenschaftlichem Fortschritt entstanden im Verlauf des 19. und 20. Jahrhunderts neben diesen bewährten Verfahren eine Vielzahl moderner, instrumenteller Analysemethoden, die die Möglichkeiten der analytischen Chemie erheblich erweitern. Ein wichtiges Teilgebiet der instrumentellen Analytik wurde 1860 von den deutschen Physikern BUNSEN und KIRCHHOFF in Form der

Atomspektroskopie begründet, die erstmals den Nachweis von Elementen anhand deren Emissionsspektren durchführten.¹⁰ Durch vergleichsweise niedrige Anregungsenergien der Flamme beschränkt, konnten BUNSEN und KIRCHHOFF nur eine kleine Anzahl an Elementen bestimmen. Etwa 100 Jahre später wurde durch GREENFIELD und FASSEL mit dem Induktiv gekoppelten Plasma (ICP, *inductively coupled plasma*) eine Anregungsquelle mit signifikant höherer Anregungsenergie vorgestellt und findet seitdem Anwendung in der Elementspektroskopie (ICP-OES, *optical emission spectroscopy*).^{11,12} Zur Geburtsstunde der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) im Jahr 1980 wurde schließlich das erste Mal Probenlösung in Form eines Aerosols in das ICP injiziert um daraus Ionen für die massenspektrometrische Analyse der Elemente zu erzeugen.¹³⁻¹⁵

Das zugrunde liegende Prinzip ist bis heute unverändert: Eine flüssige Probenlösung wird durch pneumatische Zerstäubung in ein feines Aerosol überführt und anschließend im ICP getrocknet, atomisiert und ionisiert. Die entstandenen Ionen werden daraufhin massenspektrometrisch nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert. Seit der Einführung dieser Technologie haben zahlreiche instrumentelle Weiterentwicklungen an Detektor und Analysator das System kontinuierlich verbessert und seine Leistungsfähigkeit erheblich gesteigert.¹⁶⁻¹⁹ Die Probenzuführung, die auf einer Kombination aus pneumatischer Zerstäubung und Sprühkammer basiert, blieb hingegen in ihren Grundzügen über einen langen Zeitraum nahezu unverändert. Erste Ansätze zur grundlegenden Überarbeitung der etablierten pneumatischen Probenzuführung präsentierte Hieftje mit einem innovativen System zur Erzeugung diskreter Einzeltropfen.^{20,21} Dieses Umdenken markierte einen Wendepunkt und inspirierte die Entwicklung verschiedener Techniken zur Erzeugung und Injektion diskreter Tropfen in induktiv gekoppelte Plasmen.

2 Motivation

Bereits 1984 bezeichnete BROWNER die Probenzuführung als „die Achillesferse der Atomspektroskopie“.²² Auch wenn diese Aussage bewusst überspitzt formuliert ist, verdeutlicht sie, dass die Schwächen der pneumatischen Zerstäubung bereits früh erkannt wurden und die Technik seither mehr in den Fokus instrumenteller Entwicklungen gerückt ist. Die Tatsache, dass pneumatisch erzeugte Aerosole für den direkten Einsatz in induktiv gekoppelten Plasmen ungeeignet sind, macht den Einsatz von Sprühkammern unverzichtbar.²³ Dabei ist die Aufgabe der Sprühkammern auch ein entscheidender Nachteil: Durch die angestrebte Verringerung der Dispersität des Aerosols kann gleichzeitig ein erheblicher Anteil des Aerosols nicht analytisch genutzt werden. Dabei kann bis zu 98 % der Probenlösung abgeschieden werden, was zu einer Verringerung der Empfindlichkeit führen kann.²⁴ Des Weiteren setzt eine erfolgreiche pneumatische Zerstäubung ein bestimmtes Verhältnis von Probenflussrate und Zerstäubergasflussrate voraus, wodurch Freiheitsgrade verloren gehen und die Methodenentwicklung eingeschränkt wird.

Mit dem Ansatz der diskreten Tropfenerzeugung soll eine niedrige Dispersität des Aerosols bereits direkt bei Erzeugung sichergestellt werden. Dadurch ist es möglich, auf Sprühkammern zu verzichten und das Aerosol ungefiltert ins ICP einzubringen.²⁵ Zusätzlich kann eine diskrete Tropfenerzeugung zu erheblichen ökonomischen Vorteilen führen. Während bei der herkömmlichen pneumatischen Zerstäubung zur Kalibration Standardlösungen verschiedener Konzentrationen benötigt werden, ermöglicht die freie Wahl der Tropfenerzeugungsfrequenz die sogenannte Dosierfrequenzbasierte Kalibration (DFC, *dosing frequency based calibration*).²⁶

Mithilfe einer kommerziell erhältlichen Druckerpatrone von Hewlett-Packard und der Nutzung des thermischen Tintenstrahldruck-Verfahrens konnte die Funktionsfähigkeit eines solchen Systems in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. H. Bings bereits erfolgreich demonstriert werden.²⁷ Gemeinsame Anstrengungen in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme zielten im Rahmen mehrerer Forschungsarbeiten auf die Übertragung dieses Prinzips auf ein Microchip-basiertes System ab.²⁸⁻³¹

3 Zielsetzung

Im Rahmen mehrerer unveröffentlichter Studien wurde ein mikrochipbasiertes System entwickelt, das erstmals erfolgreiche Nachweise der Aerosolerzeugung ermöglichte. Während bereits ein prinzipieller Zusammenhang zwischen Aerosolerzeugungsfrequenz und transferiertem Tropfenvolumen demonstriert werden konnte, war es bis zum aktuellen Zeitpunkt nicht möglich, eine reproduzierbare Kopplung des Aerosolgenerators als Probenzuführungssystem mit dem ICP-MS zu realisieren. Als limitierende Faktoren bei dieser Kopplung wurden dafür eine mangelnde Transporteffizienz, unkontrollierbarer Probenfluss durch die Düse und eine mangelhafte Haltbarkeit der Heizelemente genannt.^{28,29}

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Kopplung des Aerosolgenerators mit der ICP-MS durch die Entwicklung einer speziell angepassten Transportkammer erstmals erfolgreich zu ermöglichen. Dafür soll die als problematisch angesehene Transporteffizienz erhöht werden, indem beheizbare Elemente innerhalb der Transportkammer zum Verdampfen der Tropfen beitragen und somit deren Durchmesser verringern. Mithilfe eines solchen Systems soll überprüft werden, ob ein Beheizen des Aerosols einem proportionalen Zusammenhang zwischen Aerosolerzeugungsfrequenz und Signalintensität zuträglich ist.

Ein zentraler Aspekt der erfolgreichen Kopplung des Systems ist ein Verständnis über die Charakteristik des erzeugten Aerosols. Dazu soll mithilfe eines optischen Systems eine Bestimmung des Tropfendurchmessers und der Dispersität des Aerosols durchgeführt werden. Es soll festgestellt werden, bei welchen Betriebsparametern ein für das ICP geeignetes Aerosol erzeugt werden kann. Obwohl ein solches System bereits in seinen Grundzügen in früheren Arbeiten genutzt wurde, erwies sich die Reproduzierbarkeit bislang als unzureichend und die Synchronisation zwischen der Bildfrequenz der Kamera und hohen Tropfenerzeugungsfrequenzen als problematisch.³¹ In dieser Arbeit soll deshalb ein System etabliert werden, das die reproduzierbare Feststellung des Tropfendurchmessers bei beliebigen Dosierfrequenzen ermöglicht.

Zusätzlich sollen die optischen Aufnahmen zur Charakterisierung des Aerosols durch visuelle Methoden unterstützt werden. Anhand von Video- und Bildaufnahmen mit einem Digitalmikroskop sollen weitere Erkenntnisse zu den Eigenschaften des Aerosols erlangt werden.

4 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die zum grundsätzlichen Verständnis nötigen theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit behandelten Themen erläutert werden. Dazu wird zunächst näher auf die Technik der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie eingegangen. Anschließend wird die herkömmliche Probenzuführung bei der ICP-MS und dann der *on-chip*-DOD-Aerosolgenerator als alternatives Probenzuführungssystem beschrieben. Es wird auf die Vor- und Nachteile verschiedener Aerosolerzeugungsmechanismen eingegangen und die Charakteristiken des Aerosols im Kontext der Ionisierungsmethode des ICP-MS beschrieben. Zuletzt werden einige der analytischen Chemie zugrundeliegenden Größen und Güteziffern sowie Kalibriermethoden beschrieben.

4.1 Grundlagen der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasmen

Da in dieser Arbeit die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) als Analysetechnik verwendet wird, ist der erste Teil des Kapitels der theoretischen Erläuterung der ICP-MS gewidmet. Während es je nach Anwendung und Hersteller Unterschiede im Aufbau des ICP-MS gibt, ist das Grundprinzip den verschiedenen Bauweisen gemein.

Prinzipiell findet eine Umwandlung der Probe in gasförmige Ionen mit anschließender Trennung auf Basis ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses statt.⁹ Die Erzeugung von Ionen wird dabei in einem Plasma aus Argon durchgeführt, bevor sie durch das Interface aus dem Plasma extrahiert werden. Anschließend werden die Ionen fokussiert und zur Trennung nach ihrem m/z -Verhältnis in einen Massenfilter geleitet. Schließlich gelangen die Ionen in einen Detektor, welcher ein Signal proportional zur Anzahl der Ionen ausgibt.

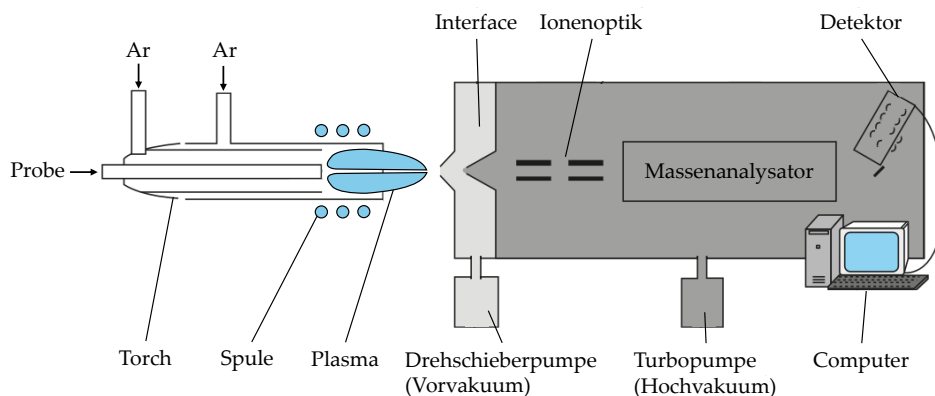


Abbildung 4.1: Schematischer Überblick des Aufbaus eines ICP-MS. (modifiziert³²)

4.1.1 Induktiv gekoppelte Plasmen

Die Überführung neutraler Analyt-Atome in geladene, gasförmige Ionen findet im induktiv gekoppelten Plasma statt. Aus einem inerten Plasmagas, meist Argon, wird dabei an der Spitze der Fackel das Plasma erzeugt.^{9,33} Die Komponenten, welche zur Erzeugung des Plasmas beitragen sind neben der Plasma-Fackel die Radiofrequenz-Spule (RF-Spule) und der RF-Generator. Die bis heute typischerweise eingesetzte ICP-Fackel wurde 1969 von FASSEL entwickelt (Abbildung 4.2).³⁴ Diese besteht aus drei konzentrisch verlaufenden Quarzrohren, wobei durch das äußere Rohr das Plasmagas mit 12 L/min – 17 L/min fließt. Ein zweiter Argon-Strom zwischen dem mittleren und dem äußeren Quarzrohr dient als Hilfsgas mit einem Fluss von 1 L/min – 2 L/min der Justage des Plasmas relativ zur Fackel.²⁴ Zusätzlich können über den Hilfsgasstrom weitere Gase beigemischt werden, um gegebenenfalls die Eigenschaften des Plasmas anzupassen. So kann dem Argon beispielsweise Stickstoff zur Verringerung oxidischer, isobarer Interferenzen beigemischt werden oder Sauerstoff, um Kohlenstoffablagerungen aus organischen Probenmatrizes am Interface zu verhindern.^{35,36} Über das mittlere Rohr gelangt die Probe in Form eines Aerosols ins Plasma. Die Trägergasflussrate hängt von der Art des Zerstäubers ab und beträgt in der Regel 0,5 L/min – 1,5 L/min.

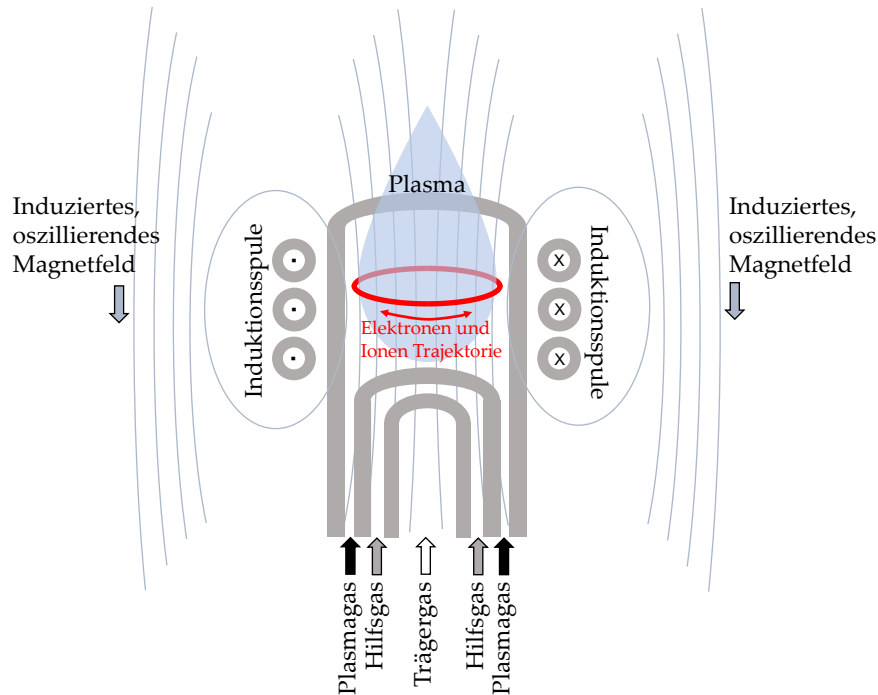
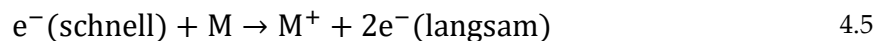


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau einer ICP-Fackel mit Gasströmen, Induktionsspule und Magnetfeld. (modifiziert¹)

Bei der Erzeugung des Plasmas spielen der RF-Generator und die damit verbundene RF-Spule im oberen Teil der Fackel eine zentrale Rolle. Mit einer Arbeitsfrequenz von 27,12 MHz oder 40,68 MHz wird durch den Generator ein oszillierendes Wechselfeld mit einer Leistung von typischerweise 0,7 kW – 1,5 kW auf die wassergekühlte Spule übertragen, welches wiederum einen Wirbelstrom in der Spulenregion induziert, das im Zentrum der Spule die höchste Energiedichte aufweist.^{1,37} Hier wird das Plasma mithilfe eines Teslafunken gezündet und Elektronen erzeugt, die durch den Wirbelstrom beschleunigt werden und mit den Argon-Atomen des Plasmagases kollidieren und diese ionisieren. Die Folge ist eine Kaskade an Reaktionen, die neue Elektronen, Argon-Ionen (Formel 4.1), angeregte Argon-Atome (Formel 4.2) und metastabile Spezies (Formel 4.3) erzeugen:



Die Ionisation eines Analyten M findet durch Interaktion mit diesen Spezies oder Elektronen statt. Die Hauptionisierungswege sind dabei Stöße mit Argon-Ionen (Formel 4.4), Stöße mit schnellen Elektronen (Formel 4.5) und Penning-Ionisation mit metastabilen Atomen (Formel 4.6), während Rekombination mit langsamen Elektronen hauptsächlich verantwortlich für die Emission der Untergrundstrahlung ist (Formel 4.7).^{33,38}



Aufgrund der Vielzahl an Spezies und deren unterschiedliche Interaktion mit dem Magnetfeld und durch Stöße untereinander erfolgt die Definition der Plasmatemperatur über die kinetische Energie der einzelnen Plasmakomponenten. Diese steht in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Komponenten und lässt sich über verschiedene Verteilungsfunktionen für die einzelnen Spezies beschreiben: die kinetische Gastemperatur schwerer Atome (T_{kin}), die Anregungstemperatur (T_{exc}), die Ionisationstemperatur (T_{ion}), die Temperatur der Elektronen (T_e) und die Rotationstemperatur (T_{rot}). Diese Temperaturen nehmen Werte von 2000 K – 12000 K an und folgen der allgemein akzeptierten Reihenfolge in Formel 4.8.¹

$$T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_{kin} > T_{rot} \quad 4.8$$

Dabei besitzen Elektronen, Ionen und ungeladene Teilchen einen unterschiedlichen Stoßquerschnitt und ein unterschiedliches Maß an Energieaufnahme aus dem elektrischen Wirbelfeld und es stellt sich kein thermisches Gleichgewicht zwischen den einzelnen Komponenten des Plasmas ein. Deshalb wird bei der Beschreibung der Plasmatemperatur näherungsweise von einem lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE) gesprochen, welches nur für ein begrenztes Volumenelement gilt. Das Ergebnis sind lokal verschiedene Gleichgewichte und ein heterogenes Plasma. Im axialen Pfad durch das Plasma lassen sich durch diese Heterogenität fünf Zonen feststellen^{1,38}:

Pre-heating Zone (PHZ): Die erste Zone, die das Aerosol nach Filterung erreicht. Hier wird Lösungsmittel verdampft, es findet Desolvation statt und Moleküle werden atomisiert.

Induktionszone: Die heißeste Stelle im Plasma, da hier die Energie des Generators eingekoppelt wird. Durch den zentralen Gasstrom des Injektors nimmt die Induktionszone eine kreisrunde Form an.

Initial Radiation Zone (IRZ): In der IRZ findet hauptsächlich Atomisierung und Anregung von Atomen statt. Die Aufenthaltsdauer von Atomen im Plasma ist jedoch noch zu gering, damit eine Ionisierung stattfinden kann. Deshalb ist eine Beprobung des Plasmas in der IRZ nicht empfehlenswert.

Normal Analytical Zone (NAZ): In der NAZ liegt ein Großteil der Atome im ionischen Zustand vor. Durch Einstellen der Beprobungstiefe soll in der NAZ die Extraktion von Ionen stattfinden.

Plasmaschwanz: Durch niedrigere Temperaturen finden sich im Plasmaschwanz Oxide, Moleküle und Radikale, welche sich durch Rekombinationsprozesse gebildet haben.

4.1.2 Interface und Ionenoptik

Die Aufgabe des Interfaces besteht darin, Ionen effizient und repräsentativ aus dem Plasma zu extrahieren und in den Massenfilter zu transferieren. Die Herausforderung besteht dabei beim Übergang vom bei Atmosphärendruck betriebenen Plasmas zum Hochvakuum des Massenspektrometers. Mit dem Interface wird dieser Übergang bei großer Druckdifferenz ermöglicht. Es besteht in der Regel aus zwei koaxial angeordneten, wassergekühlten Konen (Sampler und Skimmer, Abbildung 4.3) mit je einer kleinen Öffnung, welche jeweils den Bereich zum nächsten Vakuum abgrenzen.

Sampler und Skimmer Nach Erzeugung im Plasma gelangen die Ionen zuerst durch den Sampler. Der Sampler ist ein konisch geformtes Bauteil aus Kupfer mit Nickel oder Platin Überzug und mit einer kleinen Öffnung (Durchmesser von 0,8 mm – 1,2 mm), die zentral im Plasma positioniert ist. Diese Öffnung sollte etwa 1 mm – 2 mm hinter der Spitze der IRZ in der NAZ liegen, um die maximale Dichte an einfach geladenen Ionen zu erreichen.^{38,39} Die Lage der Plasmazonen wird zudem durch die Gasflussrate des Zerstäubers, die Energie des Plasmas und die Wasserlast des Aerosols beeinflusst. Auch die Form der Ionenwolke spielt eine Rolle bei der Extraktion. Idealerweise ist die Ionenwolke, dank des durch die Sprühkammer gefilterten Aerosols, konzentriert und wenig diffus, was eine gut definierte NAZ mit hoher Ionendichte sicherstellt. Durch Anpassen der Beprobungstiefe kann die Position des Samplers so verändert werden, dass die Extraktion aus dem Bereich mit der höchsten Ionendichte erfolgt, um eine maximale Effizienz zu gewährleisten. Hinter dem Sampler herrscht ein durch eine Drehschieberpumpe erzeugtes Vorvakuum von unter 3×10^{-3} bar. Ein zentrales Problem bei der Ionenerzeugung im Plasma sind die unterschiedlichen kinetischen Energien der einzelnen Ionen. Für die präzise Messung des m/z -Verhältnisses ist es entscheidend, dass alle Ionen nahezu die gleiche Geschwindigkeit haben. Um diese Geschwindigkeitsanpassung zu erreichen, wird das Gas aus dem Plasma in das Vakuum hinter dem Sampler extrahiert. Bei diesem Prozess findet eine adiabatische Expansion statt, wodurch die Gasdichte und Temperatur abnehmen. Die Enthalpie des Gases wird in eine gerichtete Bewegung umgewandelt, was zu einer weiteren Verringerung der Gastemperatur führt. Dieser Prozess, bei dem die Gasgeschwindigkeit auf die dem niedrigen Druck entsprechende Schallgeschwindigkeit erhöht wird, wird auch als Überschallexpansion bezeichnet. Die Folge ist ein Ionenstrahl, in dem Stöße vermindert werden und in dem die Zusammensetzung des Strahls weitestgehend eingefroren wird. Anschließend folgt der Skimmer (siehe Abbildung 6.16), eine Lochblende mit einer Öffnung von 0,4 mm – 0,8 mm, die den Übergang zum elektrostatischen Linsensystem im Hochvakuum ermöglicht. Die Erzeugung des Vakuums von unter 2×10^{-7} bar wird hier durch zusätzlichen Einsatz einer Turbopumpe ermöglicht.^{1,24,40}

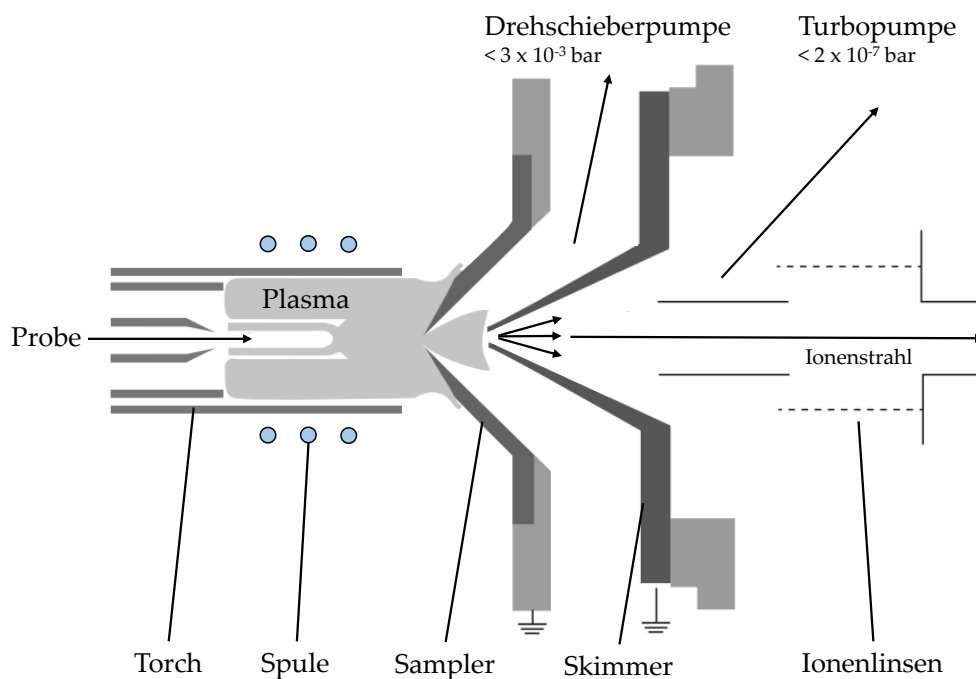


Abbildung 4.3: Interface mit Sampler- und Skimmer-Konen zur Extraktion von Ionen in das Massenspektrometer. (modifiziert¹)

Debye-Länge Auch die Wahl der passenden Lochblendengröße ist von entscheidender Bedeutung. Der Durchmesser muss klein genug sein, um ausschließlich Ionen aus dem heißen Zentrum des Plasmas zu erfassen und dabei große Anteile neutraler Teilchen aus den kühleren Randbereichen des Plasmas auszuschließen. Gleichzeitig muss die Öffnung der Lochblende jedoch groß genug sein, um eine ausreichende Empfindlichkeit der Messung zu gewährleisten. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Auswahl der Lochblende ist die Debye-Länge der Ionen. Die Debye-Länge definiert den Abstand, über den zwei Ionen gleicher Ladung aufgrund elektrostatischer Abstoßung aufeinander einwirken. Dieser Abstand stellt auch den Mindestabstand zwischen zwei positiv geladenen Ionen im Plasma dar. Demnach muss der Durchmesser der Konenlöcher ein Vielfaches des Debye-Länge betragen, um einen repräsentativen Anteil des Plasmas beproben zu können (Abbildung 4.4).⁴¹ Eine Berechnung der Debye-Länge λ_D erfolgt mit Formel 4.9, wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, T_e die Elektronentemperatur, e die Elementarladung, k die Boltzmannkonstante und n_e die Teilchendichte der Elektronen bezeichnet.^{24,38,42}

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{e^2 \cdot n_e}} \quad 4.9$$

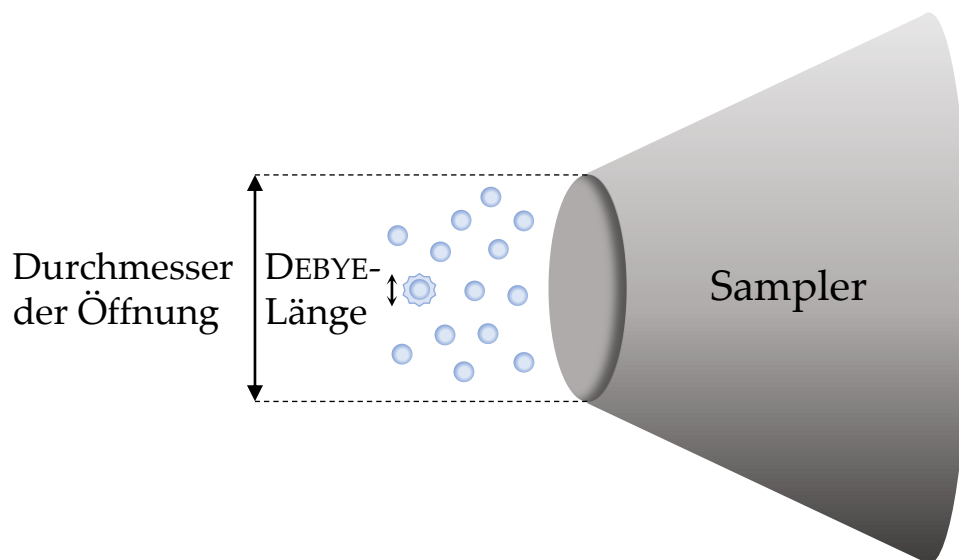


Abbildung 4.4: Visualisierung des Verhältnisses von Sampler-Öffnungsdurchmesser und Debye-Länge. Elektrodynamische Kräfte nehmen keinen Einfluss auf Zusammensetzung des Ionenstrahls. (modifiziert²⁴)

Sekundärentladungen Aus Gleichung 4.9 wird außerdem ersichtlich, dass die Temperatur einen starken Einfluss auf die Debye-Länge und somit die Divergenz des Ionenstrahls ausübt. Das ist vor allem problematisch, wenn sich die Temperatur der Ionen bedingt durch schwankende Betriebsbedingungen wie im Falle einer Sekundärentladung zwischen Plasma und Sampler schlagartig erhöht.³⁸ Die Induktionsspule ist an einem Ende mit dem RF-Generator verbunden und am anderen Ende geerdet, wodurch ein elektrisches Hochfrequenzpotential erzeugt wird. Gleichzeitig gibt es eine kapazitive Kopplung zwischen der Spule und dem Plasma sowie eine elektrische Verbindung zwischen dem Plasma und dem Sampler. Die Impedanz des Samplers ist dabei geringer als die der kapazitiven Kopplung zwischen der Spule und dem Plasma. Dies führt dazu, dass der Sampler wie eine Diode wirkt und die RF-Spannung in eine positive Gleichspannung umwandelt. Diese Potentialdifferenz kann sich als Funken am Mantel des Samplers entladen, was zu einer Reihe unerwünschter Effekte führt. Dazu zählt zum einen die bereits erwähnte, schlagartige Änderung der Temperatur von Ionen (E_{kin}) und die damit einhergehende veränderte Divergenz des Ionenstrahls. Des Weiteren führt eine Sekundärentladung zur Bildung von zweiwertigen Ionen und unerwünschten isobaren Interferenzen. Es ist außerdem eine Ablation des Samplermaterials möglich, was sich negativ auf die Blindwerte der Messung und die Lebensdauer der Konen auswirkt.²⁴ Anfangs wurde dieses Problem mit einer zusätzlichen Erdung in der Mitte der Induktionsspule gelöst, was die Verringerung des RF-Potentials auf einige

wenige Volt zur Folge hatte.⁴³ In modernen Systemen wird die Entkopplung von Spule und Plasma in der Regel durch Einbringen eines Platin-Blechs realisiert und als „*shielded torch*“ bezeichnet.⁴⁴

Ionenoptik Nach der Extraktion durch das Interface werden die Ionen mithilfe von Ionenlinsen, die ein konstantes elektrisches Feld erzeugen, fokussiert und in den Massenanalysator geleitet. Trotz optimaler Einstellung von Sampler und Skimmer zur Ionenextraktion können auch neutrale Atome, Partikel oder Photonen das Interface passieren. Dabei werden negativ geladene Ionen durch elektrische Felder destabilisiert und zusammen mit ungeladenen Partikeln und Atomen weitestgehend durch das Vakuum entfernt. Um zu verhindern, dass verbleibende Ionen, Atome, Partikel oder im Plasma emittierte Photonen ein Signal am Detektor auslösen und damit den Untergrund erhöhen, müssen diese effizient entfernt werden. Abhängig vom Gerätehersteller und Bauart des Massenspektrometers gibt es eine Reihe von Konfigurationen um das zu verhindern. Eine Möglichkeit ist das Platzieren einer Metallplatte axial zur Extraktionsrichtung. Positive Ionen werden mithilfe von elektrostatischen Linsen um diesen sogenannten Photonenstop geleitet, während Photonen und neutrale Teilchen dem elektrischen Feld nicht folgen und auf der Metallplatte impaktieren. Alternativ kann der Massenanalysator oder Detektor in nicht-axialer Lage platziert werden und positive Ionen durch elektrische Felder umgelenkt werden, während alle anderen Komponenten ihrer ursprünglichen Flugbahn folgen und nicht das Massenspektrometer erreichen.¹

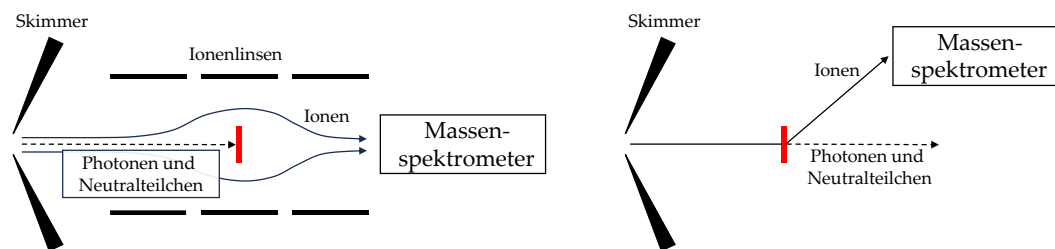


Abbildung 4.5: Abtrennung von Photonen und Neutralteilchen. Links durch Photonenstop (rot); rechts durch nicht-axiale Anordnung des Massenspektrometers und Umlenken des Ionenstrahls. (modifiziert¹)

Neben der Abtrennung von unerwünschten Neutralteilchen trägt die Ionenoptik außerdem zur Fokussierung des Ionenstrahls bei. Das ist nötig, da beim rapiden Druckabfall im Interface eine Diffusion von Elektronen und Ionen aus dem Zentrum des Strahls stattfindet. Diese Diffusion ist umso stärker für leichte Komponenten wie Elektronen, was eine positive Nettoladung im Inneren des Ionenstrahls zur Folge hat. Diese positive Ladung führt zu coulombscher Abstoßung zwischen den positiv geladenen Ionen

untereinander, welche wiederum stärker auf leichte Ionen wirkt und somit eine Massendiskriminierung hin zu schweren Ionen verursacht. Mithilfe der Ionenoptik werden Ionen durch elektrostatische Felder zurück ins Zentrum des Ionenstrahls gelenkt.

4.1.3 Massenanalytoren

Nach Fokussierung der Ionen in der Ionenoptik gelangen diese in den Massenanalysator, wo die Auftrennung nach deren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) stattfindet. Um Stöße innerhalb des Massenanalysators zu verhindern, ist eine hohe mittlere freie Weglänge der Ionen erforderlich, die durch den Einsatz einer zusätzlichen Turbopumpe und Drücke von etwa 13×10^{-9} bar erreicht wird.³³ Zu den in der Plasma-Massenspektrometrie am häufigsten eingesetzten Massenanalytoren zählen der Quadrupol-Massenfilter, der Flugzeitanalysator (*time-of-flight*, TOF) und der Sektorfeld-Analysator. Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen äußern sich dabei typischerweise über die Massenauflösung, die Empfindlichkeit und die Scanrate. Das mit Formel 4.10 berechnete Massenauflösungsvermögen R gibt die Fähigkeit des Systems an, zwei unterschiedliche Massen vollständig voneinander zu trennen, wobei m die interessierende Masse und Δm – je nach Definition – entweder die Signaltbreite bei beispielsweise 5 % der Signalthöhe oder der Abstand zwischen zwei Signalen ist.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad 4.10$$

Die Scanrate gibt an, wie viel Zeit benötigt wird, ein gesamtes Massenspektrum zu erfassen oder, im Falle des Quadrupol-Massenfilters, zwischen dem Scannen zweier Massen zu wechseln. Die Scanrate nimmt damit Einfluss auf die Messzeit und den Probendurchsatz und spielt vor allem beim Erfassen transienter Signale eine wichtige Rolle. Je nach Anwendung muss also der passende Massenanalysator ausgewählt werden, auch da mit den verschiedenen Analytoren unterschiedliche Empfindlichkeiten erreicht werden.¹

Quadrupol-Massenfilter Da in dieser Arbeit ausschließlich mit einem Quadrupol-Massenfilter gearbeitet wurde, soll dieser im Folgenden ausführlich erläutert werden.

Der 1955 von PAUL und RAETHER vorgestellte Quadrupol-Massenfilter ist bis heute trotz seiner vergleichsweise geringen Massenauflösung der am häufigsten eingesetzte Analysator in der Plasma-Massenspektrometrie.⁴⁵ Zur Selektion eines bestimmten m/z -Verhältnisses wird an den vier

Elektroden des Quadrupols ein Hochfrequenzfeld mit einem konstanten elektrischen Feld überlagert, wodurch ein hyperbolisches, elektrisches Wechselfeld zwischen den Elektroden entsteht (Abbildung 4.6). Die Ionen, die den Quadrupol passieren, werden durch das Gesamtfeld Φ_0 beeinflusst, welches sich aus dem Hochfrequenzfeld

$$V \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad 4.11$$

und dem konstanten Feld U zusammensetzt:

$$\Phi_0 = \pm(U + V \cdot \cos(\omega \cdot t)) \quad 4.12$$

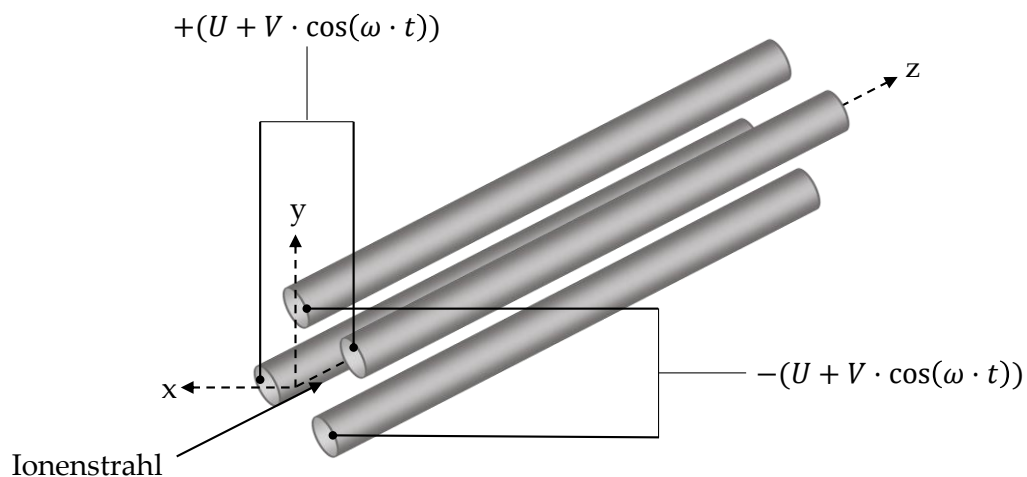


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenfilters. Positives elektrisches Feld auf der x-Achse, negatives elektrisches Feld auf der y-Achse überlagert mit Hochfrequenzfeld. (modifiziert³³)

Im positiven Gleichfeld werden die Ionen von den Elektroden abgestoßen, während das Wechselfeld diese zum Oszillieren bringt. Leichte Ionen oszillieren dabei stärker als schwere Ionen und verlassen schließlich ihre stabile Flugbahn, bis sie mit den Stäben kollidieren und verloren gehen. Dieser Mechanismus wird als Hochpassfilter bezeichnet. Auf der y-Achse zieht das negative konstante Feld die Ionen zu den Quadrupolstäben, während die positive Phase des Wechselfeldes die Ionen auf einer stabilen Flugbahn hält. Schwere Ionen sind jedoch zu träge, um stabilisiert zu werden, und kollidieren ebenfalls mit den Stäben. Dieser Mechanismus wird als Tiefpassfilter bezeichnet.

Die Kombination von Tief- und Hochpassfilter erzeugt einen Schmalbandfilter, der Ionen eines engen, definierten Massenbereichs durchlässt. Die Stabilität der Ionenbahnen im Quadrupol lässt sich durch die Mathieu-Parameter A und Q beschreiben. Dabei stehen z für die Ionenladung, e für die

Elementarladung, U für die Gleichspannung, m für die Masse des Ions, r_0 für den Radius des Quadrupolfelds und ω für die Kreisfrequenz des Wechselfeldes V .

$$A = \frac{8 \cdot z \cdot e \cdot U}{m \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \quad 4.13$$

$$Q = \frac{4 \cdot z \cdot e \cdot V}{m \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \quad 4.14$$

Bei konstanten Werten von r_0 und ω und durch Variation von V und U können die Parameter A und Q angepasst und somit der Massenfilter manipuliert werden. Diese Beziehung kann in einer Stabilitätskurve dargestellt werden, wie in Abbildung 4.7 gezeigt.

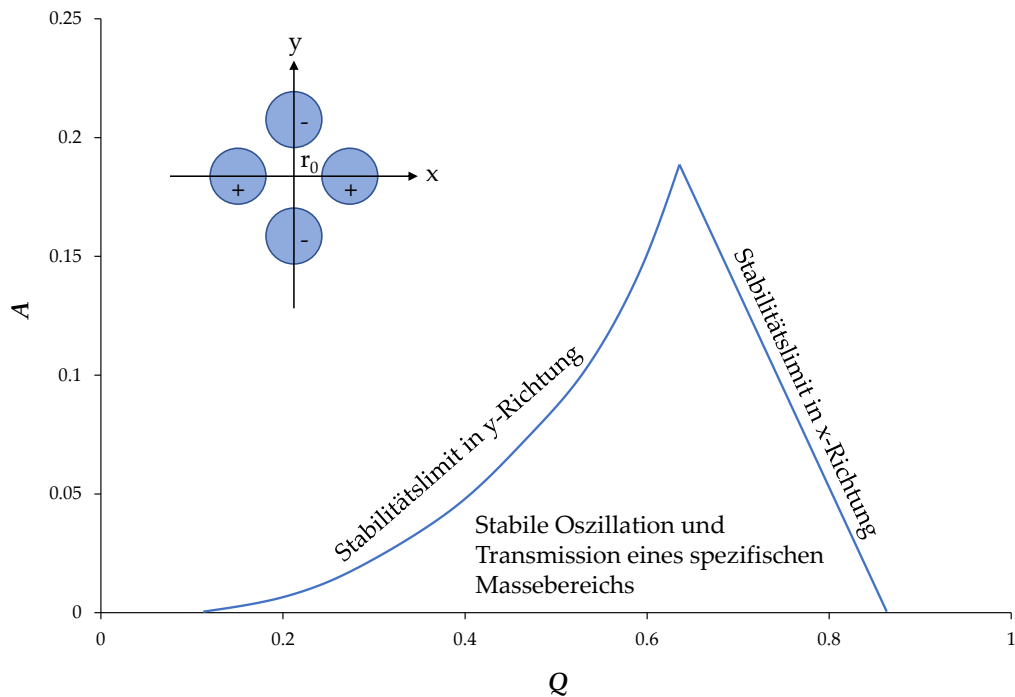


Abbildung 4.7: Stabilitätskurve eines definierten Massenbereichs als Funktion von A und Q . Überschreiten der Linie in A - oder Q -Richtung resultiert in instabiler Flugbahn der Ionen.⁴⁶

Verschiedene Massen haben unterschiedliche Bereiche, in denen stabile Flugbahnen innerhalb des Quadrupols erreicht werden können. Durch die Anpassung von V und U (siehe Formel 4.15 und 4.16) ist es möglich, spezifische Massen nacheinander entlang einer linearen Scanlinie zu übertragen. Ein niedriger Wert für das Verhältnis $\frac{U}{V}$ führt zu einer flachen Scanlinie,

einem breiten Massenbereich und einer schlechteren Trennung der Massen bei erhöhter Transmission (untere Scanlinie in Abbildung 4.8). Im Gegensatz dazu resultiert ein hoher Wert für $\frac{U}{V}$ in einem kleineren simultan übertragenen Massenbereich und einer höheren spektralen Auflösung R , jedoch auf Kosten der Empfindlichkeit (obere Scanlinie in Abbildung 4.8).

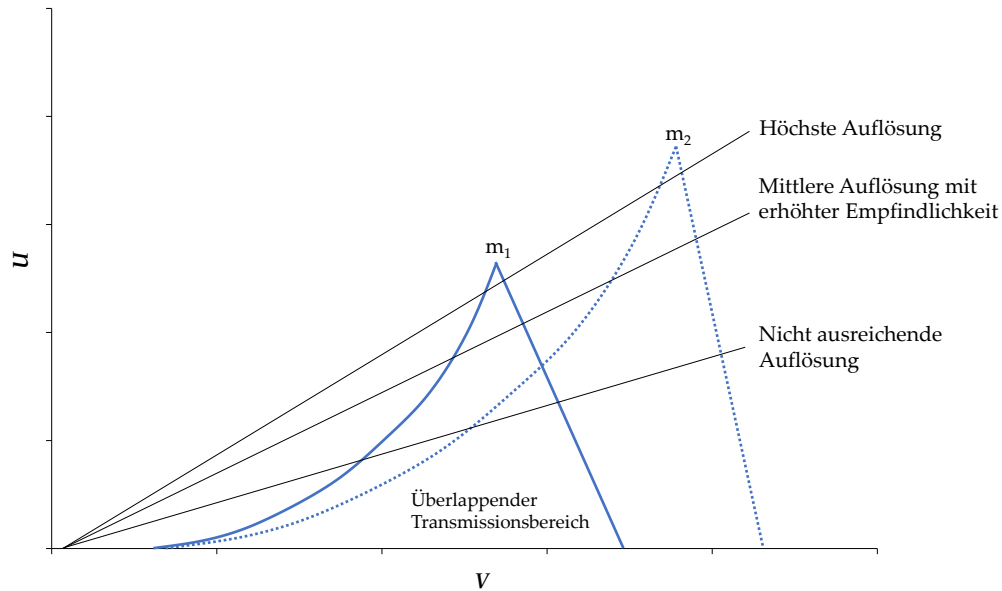


Abbildung 4.8: Stabilitätskurven mit Scanlinien für die Massen $m_1 < m_2$. Je steiler die Scanlinie, desto höher ist die Massenauflösung R und desto niedriger die Empfindlichkeit. Im überlappenden Bereich kann keine Trennung der Massen erreicht werden.^{46,47}

Wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, besitzt der Quadrupol-Massenfilter nur ein begrenztes Auflösungsvermögen. Zudem ist der Einsatz des Quadrupols für transiente Signale nur begrenzt möglich, da beim sequentiellen Scanvorgang einzelne m/z -Verhältnisse nur nacheinander erfasst werden können. Die Dauer des Scanvorgangs einzelner m/z -Verhältnisse kann gerade bei einer großen Anzahl an zu erfassenden Massen einen limitierenden Faktor darstellen. Vorteilhaft erweist sich die einfache Bauweise des Quadrupols und damit relativ niedrigen Anschaffungs- und Betriebskosten. Außerdem können mit dem Quadrupol-Massenfilter ein höherer Transmissionsgrad an Ionen erreicht werden als mit beispielsweise ICP-TOF-MS Geräten.^{46,47} Stellt die scannende Arbeitsweise des Quadrupols ein Problem dar, wie es beispielsweise bei der Erfassung von vollständigen Spektren als (quasi-) simultane Multielementmethode der Fall sein soll, muss ein **TOF-MS** zum Einsatz kommen. Dabei wird ein Ionenpaket aus dem kontinuierlichen Ionenstrahl extrahiert und beschleunigt. Durch sequentielles Auftreffen der Ionen auf einem schnell arbeitenden Detektor können anhand der Flugzeit die m/z -Verhältnisse berechnet werden. Da die

Extraktion der Ionen jedoch zeitgleich stattfindet, können Fluktuationen des Plasmas und Schwankungen der Probenzuführung weitestgehend eliminiert werden, man spricht von einer quasi-simultanen Messweise.¹⁶ Darüber hinaus bietet das TOF-MS eine verbesserte Auflösung, die das Auflösen isobarer Interferenzen ermöglicht und somit den Zugang zu weiteren Elementen eröffnet. Werden noch höhere Anforderungen an die Auflösung gestellt, wie es bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen oder einigen isobaren Interferenzen der Fall sein kann, wird ein doppelfokussierender **Sektorfeld-Analysator** eingesetzt. Im Sektorfeld werden die Ionen in ein Magnetfeld gelenkt, wodurch sie auf eine kreisförmige Flugbahn gezwungen werden. Diese Flugbahn hängt vom m/z -Verhältnis der Ionen und deren Geschwindigkeit ab, was zu einer räumlichen Trennung des Ionenstrahls führt. Ein zusätzliches elektrisches Feld wird verwendet, um die Ionen zu fokussieren und sie auf eine zweite kreisförmige Flugbahn zu lenken. In diesem elektrischen Feld ist die Flugbahn von der kinetischen Energie des Ions und nicht von seiner Masse abhängig. Durch die Kombination dieser beiden fokussierenden Felder erreicht der doppelfokussierende Sektorfeld-Analysator eine wesentlich höhere Auflösung als das Q-MS oder das TOF-MS. Ein weiterer Vorteil ist eine räumliche Aufteilung des Ionenstrahls, wodurch eine simultane Erfassung eines begrenzten m/z -Bereichs mit einem Multikollektor-Detektor möglich ist.^{33,48}

4.1.4 Isobare Interferenzen

Wie bereits im Zusammenhang mit den Analysatoren angesprochen, können isobare Interferenzen ernstzunehmende Störungen während der Messung verursachen. Dabei handelt es sich in der Plasma-Massenspektrometrie um Clusterionen mit ähnlichen m/z -Verhältnis wie die der Analytione.^{24,49} So können konventionelle Quadrupol-Massenspektrometer $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ und $^{56}\text{Fe}^+$ nicht auflösen, was die Bestimmung von $^{56}\text{Fe}^+$ stört. Ein Ausweichen auf ein nicht interferierendes Isotop mit ausreichender Empfindlichkeit ist dann eine Option, jedoch ist das im Falle einer Vielzahl von monoisotopischen Elementen nicht möglich. Für einige Interferenzen ist auch eine mathematische Korrektur möglich. Bei $^{114}\text{Cd}^+$ in Gegenwart von hohen Konzentrationen $^{114}\text{Sn}^+$ kann über das bekannte Isotopenverhältnis und die Bestimmung eines anderen Sn-Isotops rechnerisch der interferierende Anteil $^{114}\text{Sn}^+$ korrigiert werden.⁵⁰ Eine weitere Möglichkeit ist die Verringerung der Plasmatemperatur in der sogenannten „*cool-plasma*“-Technik. Durch die niedrige Leistung von maximal 800 W kann die Bildung einzelner argonbasierter Clusterionen ($^{38}\text{ArH}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$) reduziert werden. Dabei wird jedoch auch das Einsatzgebiet der „*cool-plasma*“-Technik auf einige

wenige leicht ionisierbare Elemente beschränkt.⁴⁴ Für höherenergetische Interferenzen kann sich der Einsatz einer Kollisions- und Reaktionszelle vorteilhaft erweisen. Solch eine Zelle, bestehend aus einem Multipol (Quadrupol, Hexapol oder Octapol), wird zwischen Interface und Analysator platziert und beinhaltet ein hochverdünntes Kollisions- oder Reaktionsgas. Bei Verwendung des unreaktiven Heliums als Kollisionsgas ist das Ziel, Molekülonen durch Kollisionen zu dissoziieren, ihre kinetische Energie zu verringern oder einen Ladungstransfer durchzuführen. Der Einsatz von reaktiveren Gasen wie H₂, NH₃ oder O₂ ermöglicht die selektive Reaktion der isobaren Molekülonen oder des Analyten und damit eine Beseitigung der Interferenz.^{1,51,52} Problematisch erweist sich hierbei jedoch die Anwesenheit von reaktiven Spezies welche nach Reaktion neue, interferierende Moleküle bildet.

4.1.5 Detektoren

Nach der Transmission von Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis durch den Quadrupol wird der Ionenstrahl im Detektor in ein elektrisches Signal umgewandelt. Bei niedrigen Ionenströmen kann eine Verstärkung des Signals zur besseren Unterscheidung vom Untergrundrauschen erfolgen. In der ICP-MS wird hierfür häufig ein Sekundärelektronenvervielfacher eingesetzt. Die Ionen, die aus dem Massenanalysator kommen, treffen zuerst auf eine Konversionsdynode, die auf einem stark negativen Potential liegt, und stimulieren die Emission von Elektronen. Die Anzahl der emittierten Elektronen ist proportional zur Anzahl der auf die Dynode treffenden Ionen. Durch die angelegte Spannung werden die Elektronen in Richtung einer weiteren Dynode beschleunigt, die auf einem zunehmend positiven Potential liegt. Dadurch erreichen die Elektronen eine ausreichend hohe kinetische Energie, um beim Auftreffen auf dieser Dynode kaskadenartig weitere Elektronen herauszuschlagen. Dieser Prozess wird an bis zu 15–18 weiteren Dynoden mit ansteigendem Potential wiederholt, bis die Elektronen schließlich auf die Anode treffen und zur Masse abfließen. Jede Elektronenwelle verursacht einen Strom über den zur Erdung führenden Messwiderstand, was zu einem Spannungsabfall führt, der als Messsignal genutzt wird.²⁴ Bei einer kleinen Analytkonzentration und somit geringen Ionenzahlen (0 cps bis 10⁶ cps) kann jedes Signal als Puls einzeln erfasst werden. Diese Betriebsart des Detektors wird als digitaler Modus bezeichnet. Ist jedoch die Anzahl eintreffender Ionen zu hoch und die Zählgeschwindigkeit der Detektorelektronik nicht ausreichend, schaltet der Detektor auf den analogen Modus um, bei dem der fließende Strom gemessen

wird. Der gemessene Strom ist proportional zur Dichte der Elektronenlawine und somit

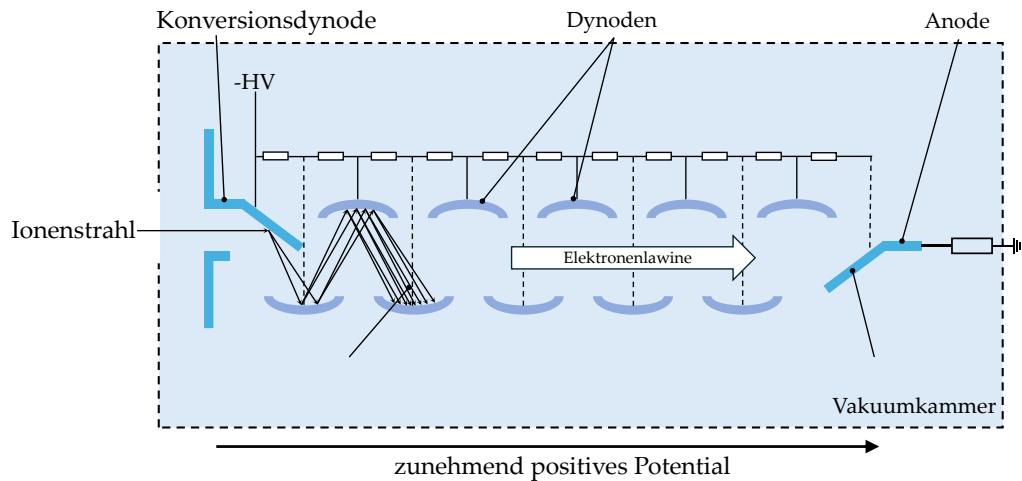


Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers mit Konversionsdynode zur Umwandlung des Ionenstrahls in ein elektrisches Signal. (basiert auf ¹⁾)

zur Anzahl der Primärionen. Im Analogmodus wird ein linearer Bereich von 10^4 cps bis 10^9 cps erreicht, wodurch der lineare Arbeitsbereich des Detektors stark erweitert wird. Der Sekundärelektronenvervielfacher eignet sich durch seinen einfachen Aufbau und seinen großen Massenbereich, der durch die beiden Betriebsarten ermöglicht wird, besonders gut für den Routinebetrieb. Allerdings bringt dieser Detektor auch Nachteile mit sich. Mit dem Sekundärelektronenvervielfacher können nur sequenzielle Ionenstrahlen in ein elektrisches Signal konvertiert werden, wodurch die gleichzeitige Messung vollständiger Spektren nicht möglich ist.^{9,24}

4.2 Konventionelle Zuführung flüssiger Proben

Die Zuführung von Proben in induktiv gekoppelte Plasmen in der ICP-MS ist ein Schlüsselfaktor für die Genauigkeit und Zuverlässigkeit einer Analyse. Abhängig vom Aggregatzustand der Probe und den Anforderungen der Methode existieren eine Vielzahl von Probenzuführungstechniken. In den meisten Fällen liegt der Analyt in gelöster Form vor, weshalb eine Umwandlung der flüssigen Probe in ein Aerosol stattfindet, welches üblicherweise durch eine pneumatische Zerstäubung erzeugt wird. Während am ICP-MS im Laufe der Zeit zahlreiche Optimierungen und Verbesserungen eingeführt wurden, bleibt der Probenzuführungsmechanismus trotz einer beträchtlichen Anzahl von Publikationen, die diesem Thema gewidmet sind, der schwächste Punkt der analytischen Methode. Grundsätzlich unterscheidet sich der pneumatische konzentrische Zerstäuber nicht von dem Zerstäuber, den GOUY Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben hat, und er ist in diesem Zusammenhang immer noch das am weitesten verbreitete Gerät.^{53,54}

4.2.1 Eigenschaften des idealen Aerosols

Zur Weiterverarbeitung der Probe im Plasma muss das Aerosol nach pneumatischer Erzeugung aus dem primären, hochgradig polydispersen Zustand in einen weitestgehend monodispersen Zustand überführt werden. Es findet eine Konvertierung des Aerosols hin zum tertiären Aerosol statt. Das sogenannte ideale Aerosol gilt als theoretisch optimaler Zustand um eine maximale Transport- und Ionisierungseffizienz der Analyten zu erreichen. In Tabelle 4.1 ist eine Gegenüberstellung der idealen Eigenschaften zu den Eigenschaften des primären Aerosols gezeigt.⁵⁵

Tabelle 4.1: Vergleich der Eigenschaften von idealem Aerosol und pneumatisch erzeugtem Aerosol.^{55,56}

Eigenschaften des idealen Aerosols	Eigenschaften eines pneumatisch erzeugten Aerosols
Tropfendurchmesser unter 10 μm	Tropfendurchmesser bis über 100 μm
Geschwindigkeit des Aerosols bei Erzeugung ähnlich zum Trägergas (2 m / s in Doppelpasssprühkammern)	Tropfengeschwindigkeiten bis zu 80 m/s
Möglichst monodispers	Hochgradig polydispers
Gleichmäßige Tropfenverteilung	Sehr heterogene räumliche Tropfenverteilung
Konstante Eigenschaften ungeachtet der Probenzusammensetzung	Physikalische Eigenschaften der Probe beeinflussen Aerosoleigenschaften maßgeblich (Oberflächenspannung, Dichte, Viskosität)

Eine breite Tropfengrößenverteilung wirkt sich nachteilig auf die Analyse aus, da größere Tropfen im Plasma zu einem späteren Zeitpunkt vollständig verdunstet und Probenbestandteile folglich später atomisiert und ionisiert werden. Abbildung 4.10 veranschaulicht den Bereich der Tropfengrößenverteilung, der bei einer pneumatischen Zerstäubung auftritt. Während ein großer Anteil der Tropfen unter 10 μm liegt (Abbildung 4.10, links), ist der überwiegende Teil des Volumens in den großen Tropfen über 10 μm enthalten (Abbildung 4.10, rechts). Diese Tatsache führt bei der Konvertierung des primären Aerosols zu einem erheblichen Verlust von Probenlösung und damit Empfindlichkeit bei der Analyse.⁵⁵

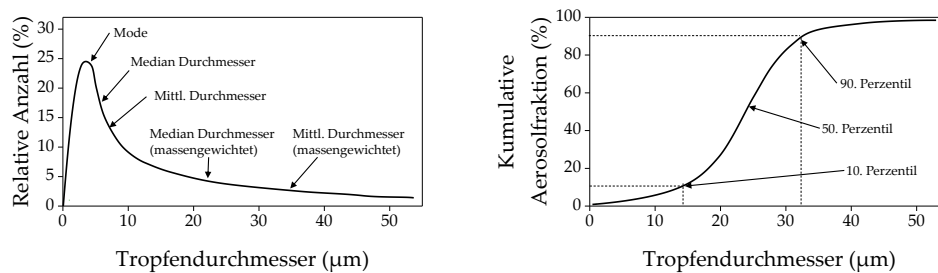


Abbildung 4.10: Grafische Darstellung der Aerosolkenngrößen⁵⁴

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Grad der Dispersität und die Größe der Tropfen des Aerosols entscheidende Faktoren bei der Effizienz aller folgenden Prozesse sind. Durch verschiedene Tropfengrößen wird unterschiedlich viel Energie zur Desolvatisierung benötigt und es entstehen verschiedene initiale Hot-Spots der Ionisierung im Plasma. Die Folge ist, dass die gebildeten Ionenwolken abhängig vom Ionisierungspunkt unterschiedlich stark diffundieren und die Extraktionseffizienz durch den Sampler in Abhängigkeit zur initialen Position der Ionisierung schwankt (Abbildung 4.11). Somit kann es zu Empfindlichkeitsverlusten durch stark diffuse Ionenwolken oder nur teilweise ionisierte Analytate kommen.⁵⁷

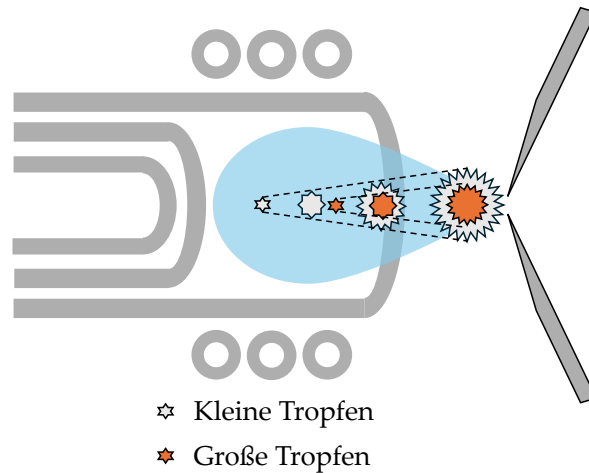


Abbildung 4.11: Größe der in einem ICP gebildeten Ionenwolke und Orte der initialen Ionisierung in Abhängigkeit von der eingetragenen Tropfengröße. Grauer Stern entspricht einem kleinen Aerosoltropfen, Rot entspricht einem großen Aerosoltropfen. (modifiziert⁵⁷)

4.2.2 Pneumatische Aerosolerzeugung

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, wird das Aerosol in den meisten Fällen pneumatisch erzeugt. Dieser Vorgang soll am Beispiel eines konzentrischen Zerstäubers näher erläutert werden (Abbildung 4.12). Bei diesem Prozess wird die Probenlösung an der Spitze des Zerstäubers durch ein schnell strömendes Trägergas in der Ringöffnung beschleunigt und es bildet sich ein säulenförmiger Flüssigkeitsjet aus (Abbildung 4.12). Gemäß der Grenzschichttheorie beträgt die Geschwindigkeit des Gases an der Schnittstelle zur Flüssigkeitssäule nur einen Bruchteil der freien Strömungsgeschwindigkeit, woraus eine anfangs geringe Impulsübertragung resultiert.⁵⁵ Trotzdem erfährt die oberste Flüssigkeitsschicht eine Beschleunigung, wodurch Störungen entstehen. Infolge komplexer physikalischer Prozesse bilden sich aus diesen Störungen schließlich Oberflächenwellen bestimmter Wellenlänge.^{55,58} Das erhöht die Impulsübertragung von den Gasteilchen auf die Flüssigkeit erheblich, wodurch die Oberflächenwellen weiter wachsen und die Interaktion zwischen den beiden Phasen zunimmt. Es findet eine Abtrennung von Grenzschichten und Strängen aufgrund von steigenden Scherkräften auf die Flüssigkeitsschicht statt. Anschließend ist die kinetische Energie des Gases ausreichend, den von den Oberflächenspannungen erzeugten inneren Druck der Flüssigkeit zu überschreiten und in der Lage, die Flüssigkeitstropfen zu verformen und zu zerbrechen.^{54,58}

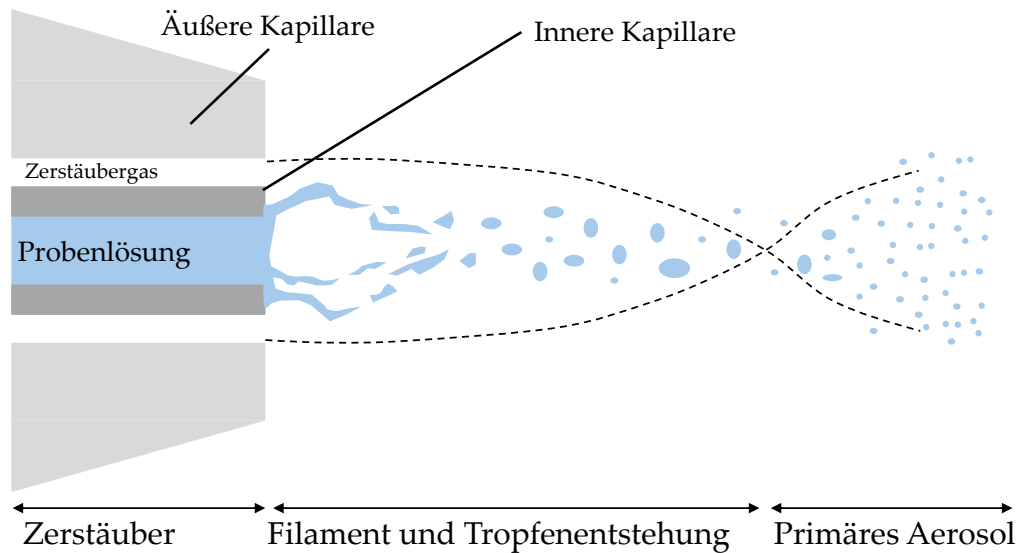


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Prozesse bei Erzeugung des primären Aerosols an der Spitze eines pneumatischen Zerstäubers. (modifiziert⁵⁵)

Das Ergebnis der pneumatischen Zerstäubung ist das primäre Aerosol, das zu diesem Zeitpunkt noch hochgradig polydispers vorliegt. Tropfen mit einer Größe von bis zu 100 μm liegen zeitgleich mit Tropfen von wenigen Nanometern vor. Außerdem ist das Aerosol von turbulenter Natur und die Geschwindigkeit der Tropfen sowie deren Bewegungsrichtungen sind stark unterschiedlich.^{1,58} Dieses primäre Aerosol besitzt nicht die richtigen Eigenschaften, um bei einer Injektion ins Plasma eine effiziente und reproduzierbare Ionisation und somit Analyse zu ermöglichen.

Sprühkammern Mithilfe von Sprühkammern wird das primäre Aerosol in ein den Anforderungen des ICPs entsprechendes tertiäres Aerosol umgewandelt. Die Hauptfunktion besteht dabei darin, große Tropfen zu entfernen und dem Aerosol damit eine einheitlichere Tropfengrößenverteilung zu verleihen. Außerdem werden Turbulenzen der Tropfen minimiert und die allgemeine Aerosolkonzentration verringert. Die Trennung der Tropfen erfolgt dabei nach ihrem aerodynamischen Durchmesser, wobei das primäre Aerosol um ein Hindernis oder eine Kurve gelenkt wird und unbewegliche Tropfen an der Wand abgeschieden werden.^{33,58} Die kommerziell am häufigsten eingesetzte Sprühkammer ist die Doppelpasssprühkammer nach SCOTT (Abbildung 4.13). Hier wird das primäre Aerosol nach der Zerstäubung in die zentrale Röhre der Sprühkammer geleitet. Dort verdunstet Lösungsmittel aus den Tropfen, wodurch der Partikeldurchmesser sinkt. Zugleich findet auch eine Koagulation von Tropfen statt, die wiederum Partikel größeren Durchmessers erzeugt. Während große Partikel einem stärkeren Einfluss durch die Schwerkraft unterliegen, sinken sie zum Boden ab

und gelangen schließlich in die viskose Grenzschicht aus stagnierendem Gas am Rande der Sprühkammer, werden abgebremst und sedimentieren. Außerdem sind große Tropfen aufgrund ihrer Trägheit nicht in der Lage, dem umgeleiteten Gasstrom zu folgen und impaktieren an der Innenwand der Sprühkammer. Dabei können kleine Tropfen entstehen, die vom Trägergasstrom aufgenommen und mitgetragen werden. Des Weiteren werden turbulente Tropfen jeder Größe entfernt, indem sie sich in die Grenzschicht aus stagnierendem Gas bewegen und sedimentieren.^{1,58}

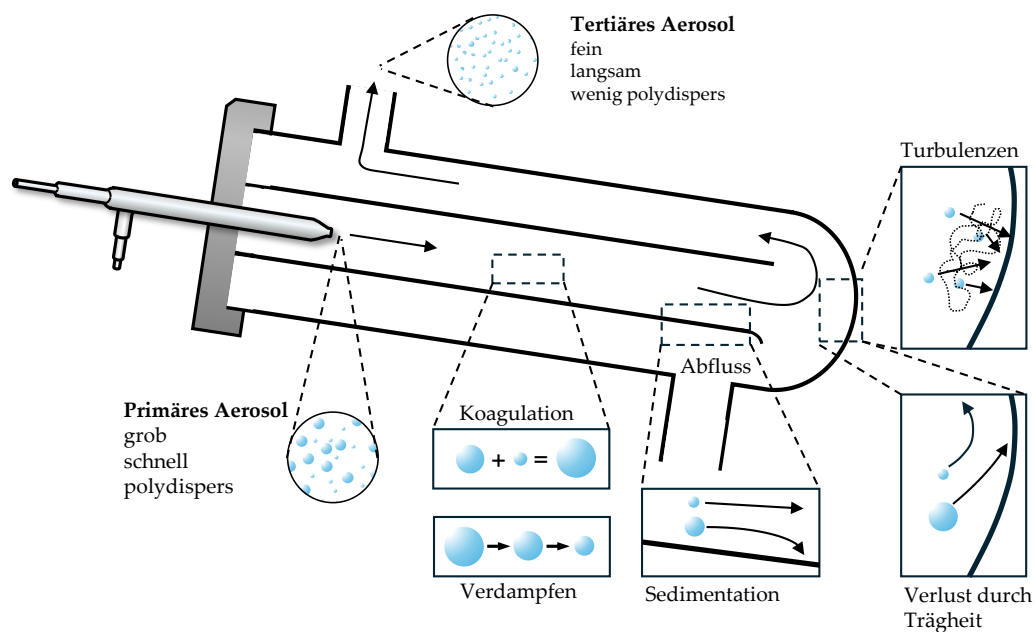


Abbildung 4.13: Darstellung der Prozesse in einer Doppelpass-Sprühkammer nach SCOTT, welche zur Aerosolfiltration und dem Aerosoltransport beitragen.(modifiziert¹)

Ungünstiger Weise wird in diesem Prozess ein Großteil des Aerosols herausgefiltert und steht der Analyse somit nicht mehr zur Verfügung. Für konventionell genutzte Doppelpass-Sprühkammern kommen so Transporteffizienzen von etwa 0,5 – 2 % zustande.⁵⁵

Neben der Scott-Doppelpass-Sprühkammer gibt es noch eine Reihe weiterer breit eingesetzter Designs wie die Zyklon-Sprühkammer. Dabei wird das primäre Aerosol tangential in eine zylindrische Sprühkammer eingeleitet und große Aerosolpartikel durch Zentrifugalkräfte gefiltert. Diese großen Partikel impaktieren mit der Wand der Sprühkammer und fließen über den Abfluss am Boden der Kammer ab, während das tertiäre Aerosol die Kammer durch eine Öffnung am oberen Ende verlässt und ins ICP gelangt.⁵⁵ Vorteilhaft erweisen sich bei der Zyklon-Sprühkammer das deutlich geringere Totvolumen was zu kürzeren Auswasch- und Stabilisationszeiten

führt. Das mit der Zyklon-Sprühkammer transportierte Volumen ist außerdem mit einer Transporteffizienz von 0,5 – 4 % höher als mit der Doppelpass-Sprühkammer.⁵⁹ Dadurch können unter bestimmten Bedingungen bessere Empfindlichkeiten erreicht werden. Jedoch hat das erzeugte tertiäre Aerosol auch eine höhere Dispersität.⁶⁰

Einen weitaus simpleren Ansatz bietet die Einzelpass-Sprühkammer. Dabei wird das primäre Aerosol in eine Kammer mit direktem Weg zur Torch geleitet. Das bietet den Vorteil, dass höhere Transporteffizienzen erreicht werden, jedoch stark zu Lasten der Aerosoldispersität, was mit einem erhöhten Rauschen des Messsignals einhergeht.^{55,61}

Pneumatische Zerstäuber Um den vielfältigen Anforderungen gerecht zu werden, kommen vier klassische Geometrien von pneumatischen Zerstäubern zum Einsatz. Diese unterscheiden sich in der Anordnung von Gas- und Flüssigkeitskanal und somit in ihrer Funktionsweise. Am häufigsten wird der konzentrische Zerstäuber verwendet, bei dem eine probenführende Kapillare von einem Trägergasstrom umströmt und die Flüssigkeit tangential zerstäubt wird (Abbildung 4.14, a).^{24,54,55} Die Probenlösung wird dabei entweder durch den Venturi-Effekt selbstständig angesaugt oder alternativ mithilfe einer peristaltischen Pumpe in die zentrale Kapillare eingeleitet. Dabei wird mit konstanten Flussraten zwischen 1 mL und 3 mL / min und Kapillardurchmessern zwischen 150 µm – 330 µm gearbeitet.⁵⁵ Typischerweise sind pneumatische Zerstäuber auf einen Trägergasstrom kalibriert, der üblicherweise bei 0,7 L/min oder 1 L/min liegt, wobei in diesem Bereich eine optimale Zerstäubung sichergestellt wird.⁵⁵ Diese Trägergasgeschwindigkeiten werden in der Regel während der Methodenentwicklung nicht optimiert, wodurch mögliche Freiheitsgrade verloren gehen. Ein weiterer Nachteil des konzentrischen Zerstäubers ist durch den geringen Innendurchmesser gegeben: Partikel oder hohe Anteile gelöster Feststoffe (*total dissolved solids*, TDS) können zu einem Verstopfen der Kapillare führen. Während der Zerstäubung kommt es zu einem Verdampfen von Lösungsmittel, wodurch an der Spitze des Zerstäubers Kristallformationen zurückbleiben können.⁵⁸

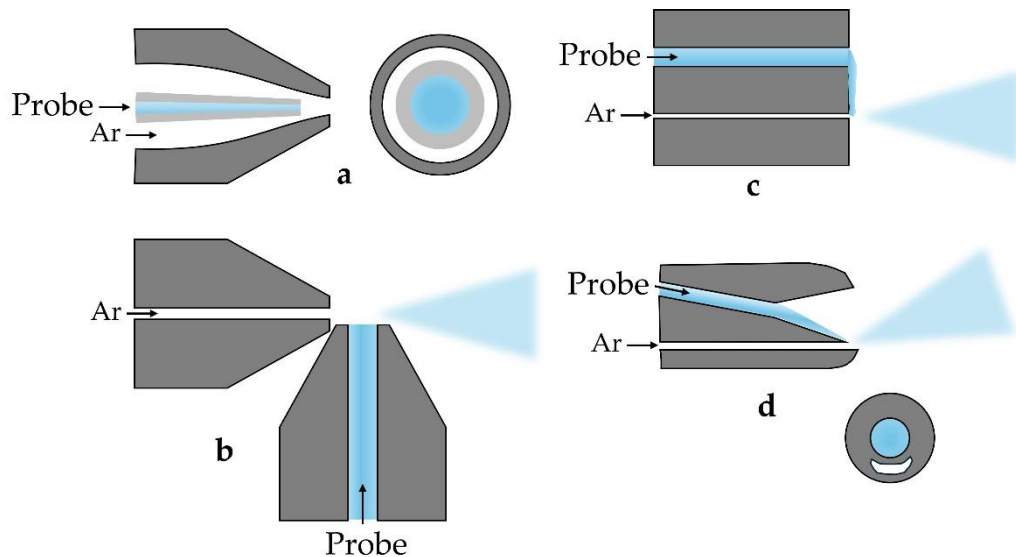


Abbildung 4.14: Konzentrischer Zerstäuber, Querschnitt und mit Sicht auf Düse. (modifiziert⁵⁵)

Der Knierohr-Zerstäuber (Abbildung 4.14, b, *Cross-Flow*) hingegen toleriert einen höheren Anteil an TDS indem der Flüssigkeitskanal unabhängig des Gasstroms vergrößert werden kann.

Beim Knierohr-Zerstäuber stehen Flüssigkeitskanal und Gaskanal senkrecht zueinander und können unabhängig voneinander variiert werden. Das erhöht zwar die Toleranz gegenüber einer erhöhten Salzfracht, verringert jedoch auch die Effizienz der Übertragung kinetischer Energie auf die Flüssigkeit. Die Folge sind ein erhöhtes Grundrauschen des Aerosols, weshalb dieser Zerstäuber in der Regel vor allem bei weniger anspruchsvollen Methoden wie der Flammen-AAS zum Einsatz kommt.^{55,62}

Zur Zuführung von Proben mit TDS-Anteilen von bis zu 20 % kommen *High-Solid* - Zerstäuber zum Einsatz. Der erste Zerstäuber dieser Art wurde bereits 1969 von BABINGTON beschrieben.⁶³ Aufgrund der niedrigen Effizienz wurde die Geometrie des Zerstäubers mehrfach optimiert, woraus schließlich der am häufigsten eingesetzte *High-Solid*-Zerstäuber hervorging, der V-Spalt-Zerstäuber (Abbildung 4.14, c).^{55,64}

Ein weiteres Konzept ist der Parallelpfad – Zerstäuber (Abbildung 4.14, d), bei dem Proben- und Gaskanal sehr nah beieinander liegen.⁶⁵ Der Flüssigkeitsstrom muss an der Spitze nicht verengt werden um eine Zerstäubung zu ermöglichen. Dadurch kann der Flüssigkeitskanal einen größeren Durchmesser haben und die Wahrscheinlichkeit des Verstopfens durch Partikel wird verringert. Es kann eine Effizienz von bis zu 100 % erreicht werden, wenn der Probenfluss niedrig genug ist, um weiterhin eine effiziente

Zerstäubung zu ermöglichen. Dies ist jedoch nur in einem eingeschränkten Bereich möglich, da bei zu geringem Fluss keine kontinuierliche Aerosolproduktion mehr stattfindet. Ein weiterer Nachteil des Parallelpfadzerstäubers ist die Notwendigkeit einer präzisen Ausrichtung in der Aerosoltransportkammer. Aufgrund der Geometrie wird das Aerosol nicht exakt axial ausgestoßen, sondern in einem geneigten Winkel, wodurch nur bei schräger Montage des Zerstäubers eine überlegene Leistung des Systems erreicht werden kann.^{55,66}

4.2.3 Ultraschallzerstäuber

Bei Ultraschallzerstäubern wird die nötige Energie zur Aerosolbildung mittels Schallwellen zur Verfügung gestellt. Das ermöglicht einen zusätzlichen Freiheitsgrad bei der Methodenentwicklung, da das unabhängige Optimieren der Gasflussrate nun nur noch zum Aerosoltransport und nicht mehr an der Entstehung des Aerosols beteiligt ist. Die Probenlösung wird dabei durch eine Kapillare auf eine inerte Platte gegeben, welche mit einem Piezokristall in Schwingung versetzt wird. Die durchschnittliche Tropfengröße steht in Zusammenhang mit der Schwingungsfrequenz des Piezoelements und setzt eine ausreichende Beschichtung der Platte voraus.³³ So kann eine Transporteffizienz von bis zu 20 % und damit eine um den Faktor 10 verbesserte Nachweisgrenze erreicht werden.⁶⁷ Nachteilig bei dieser Methode sind die hohen Auswaschzeiten und mögliche Memory-Effekte. Außerdem ist durch die hohe Effizienz ein hoher Lösungsmiteleintrag ins Plasma zu erwarten, weshalb komplexe Desolvatationssysteme verwendet werden müssen.⁶⁸ Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Lösungsmittellast ist die Verwendung von μ -Ultraschallzerstäubern. Dieses miniaturisierte System arbeitet bei Probenflussraten von bis zu 5 μ L - 20 μ L/min und erreicht dabei Transporteffizienzen von praktisch 100 % ohne Desolvatationseinheit.⁶⁹ Aufgrund der miniaturisierten Kapillare besteht jedoch auch hier die Gefahr des Verstopfens. Außerdem wurde eine sich stetig verschlechternde Signalstabilität zu niedrigeren Flussraten hin festgestellt.⁷⁰

Eine Abwandlung des Ultraschallzerstäubers stellt der cVSSI – Zerstäuber (*capillary vibrating sharp-edge spray ionization*) dar. Dabei wird die Glaskapillare selbst auf einem Deckglas angebracht und durch einen piezoelektrischen Wandler in Schwingung versetzt. Die Probenlösung kommt so nicht in Kontakt mit der vibrierenden Platte, was Memory-Effekte unwahrscheinlicher macht. Die Leistung und Stabilität des Systems erreichen noch nicht das Niveau anderer etablierter Systeme, jedoch sind die Kosten des Zerstäubers, bei dem die Kapillare der einzige Verbrauchsgegenstand ist, besonders niedrig, was seine Berechtigung in der Forschung sichert.⁷¹

4.2.4 Hochleistungszerstäuber

Hochleistungszerstäuber (*high efficiency nebulizer*, HEN) stellen eine miniaturisierte Variante des konzentrischen Zerstäubers dar. Durch den stark verringerten Querschnitt können selbst bei niedrigsten Flussraten feine Aerosole produziert werden, gleichzeitig ist das Entfernen von Partikeln aus der Probenlösung hier umso wichtiger. Außerdem wird im Vergleich zu herkömmlichen konzentrischen Zerstäubern ein größerer Druck des Trägergases benötigt, welcher oftmals nur durch den Einsatz zusätzlicher, externer Adapter erreicht wird.⁵⁵ Eine Weiterentwicklung ist der sogenannte DIHEN (*direct injection high efficiency nebulizer*). Dabei handelt es sich um einen 20 cm langen Zerstäuber, der in der Torch befestigt wird und das Aerosol ohne Sprühkammer direkt in das Plasma injiziert. Optimale Signale wurden bei hohen RF-Energien von 1,4 kW – 1,5 kW und möglichst niedrigen Gasflussraten zwischen 0,16 L – 0,25 L/min erreicht. Wie schon beim HEN wird auch hier ein erhöhter Trägergasdruck benötigt.⁷² Trotz der Vorteile des DIHEN wird er nicht häufig verwendet. Einer der Gründe ist die Dispersität des Aerosols: Auch wenn im Vergleich zu herkömmlichen pneumatischen Zerstäubern ein weitaus feineres Aerosol erzeugt wird, bleiben weiterhin Tropfen mit einem Durchmesser von mehr als 30 µm zurück.^{73,74} Außerdem findet eine Dispersion des Aerosols innerhalb des Plasmas statt, was dazu führt, dass nur ungefähr 30 % des Aerosols den zentralen Kanal des Plasmas erreichen und überhaupt einen Beitrag zum Signal leisten.⁷⁵ Aufgrund der räumlichen Nähe zum Plasma werden außerdem höhere Ansprüche an die Kühlung des Systems gestellt, wodurch Kosten und Komplexität steigen.⁵⁵ Beide Bauweisen des Hochleistungszerstäubers haben außerdem eine sehr niedrige Toleranz gegenüber TDS gemein.

4.2.5 Bestehende Herausforderungen bei der kontinuierlichen Aerosolerzeugung

Obwohl die kontinuierliche, meist pneumatische Aerosolerzeugung weit verbreitet ist, haben diese Systeme einige Gemeinsamkeiten, die ihren Einsatzbereich beschränken und die Anwendung eines universellen Systems verhindern. Wie bereits in den Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.4 beschrieben, sind bei der pneumatischen Zerstäubung Probenflussrate und Zerstäubergasflussrate oft voneinander abhängig. Das führt zu der Notwendigkeit, beide Parameter in einem definierten Verhältnis zueinander zu wählen, was deren freie Wahl einschränkt und die Flexibilität bei der Methodenoptimierung limitiert. Daraus ergibt sich auch eine Limitierung der Probenflussrate im unteren Bereich, was zu Problemen bei der Kopplung des Zerstäubers mit Trenntechniken wie HPLC oder CE führen kann. Die in den

Trenntechniken verwendeten Probenflussraten stimmen nicht mit den optimalen Betriebsparametern des Zerstäubers überein und es muss eine Anpassung vorgenommen werden. Eine fortschreitende Miniaturisierung zur Verringerung der Probenvolumina schafft hier nur begrenzt Abhilfe, da dabei auch die Wahrscheinlichkeit des Verstopfens steigt und außerdem die Präzision der Methode abnimmt.⁵⁴ Ein weiterer Ansatz ist die Anpassung des Volumens durch Verdünnung mit einem zweiten Flüssigkeitsstrom. Das ist jedoch mit einer Verringerung der Empfindlichkeit der Methode verbunden.⁷⁶

4.3 Diskontinuierliche Aerosolerzeugung

Aufgrund der zahlreichen Nachteile der pneumatischen Technik wurden in der Vergangenheit alternative Verfahren zur Aerosolerzeugung entwickelt, die ohne die Interaktion von Gas und Flüssigkeit auskommen. Ziel war dabei die gepulste Erzeugung einzelner Tropfen durch Einsatz mechanischer Bauteile, Piezowandlern oder vibrierenden Kapillaren.^{21,77,78}

Das erste Mal in Zusammenhang mit dem ICP-MS beschrieben wurde solch ein System in der Gruppe von G. M. HIEFTJE und stellte damit das erste System zur reproduzierbaren Generierung und Überführung von Einzeltropfen in ein Plasma dar.²⁰ Es verwendete eine mit Probenlösung gespeiste Kapillare, die mithilfe eines piezomechanischen Wandlers in periodischen Abständen durch Anlegen einer Spannung zur Kontraktion gebracht wurde. Jede Kontraktion löste dabei ein Ausstoßen der Probenlösung aus der Kapillare in Form eines Flüssigkeitsjets aus, was zu einem monodispersen, gerichteten Strahl aus Tropfen führte.^{21,79} Eine Weiterentwicklung dieses Prinzips stellt das *monodisperse dried micro-particulate injection* (MDMI) System dar.⁸⁰ Auch hier wird durch Kontraktion eines Piezowandlers eine Folge von Tropfen ausgestoßen. Da die erzeugten Tropfen mit 50 μm – 60 μm zu groß für den Transport ins Plasma sowie zur effizienten Ionisierung sind, wird das Tropfenvolumen mithilfe eines Ofens und vorgeheiztem Argonstrom bei 450 °C bis 800 °C verringert. Dadurch wird die Lösungsmittelast des Aerosols minimiert, der Analyt als Feststoffpartikel ins Plasma eingetragen und die Notwendigkeit einer Sprühkammer entfällt. Durch das Entfernen der Sprühkammer kann die Transporteffizienz erhöht werden, wodurch eine höhere Empfindlichkeit der Methode erzielbar ist. Bei beiden Systemen muss jedoch beachtet werden, dass die Dosierfrequenz eng an die Schwingungsfrequenz des Piezowandlers gekoppelt ist und deshalb nicht frei gewählt werden kann. Deshalb konnte der MDMI zwar erfolgreich zur Aufklärung fundamentaler Prozesse im ICP eingesetzt werden, kam jedoch nie als Probenzuführungssystem für reale Proben zum Einsatz.^{80,81}

Die aktuelle Forschung in der diskontinuierlichen Aerosolerzeugung wird vor allem durch das Feld der Einzelpartikel-Analytik vorangetrieben. Bereits 1986 demonstrierte KAWAGUCHI die Detektion individueller, isolierter Partikel anhand deren Atomemission mittels Anregung im ICP.⁸² Pionierarbeit bei der Bestimmung von Nanopartikeln in Kombination mit dem ICP-MS (sp-ICP-MS, *single particle*) leisteten DEGUELDRE und FAVARGER 2003, wobei das erste Mal ein unmodifiziertes, kommerziell erhältliches ICP-MS zur Detektion von Nanopartikeln eingesetzt wurde.⁸³

Modernere Ansätze in der Einzelpartikelanalytik setzen dabei auf bereits erwähnte Generierung von Mikrotropfen.⁸⁴⁻⁸⁶ Aufgrund eines Tropfendurchmessers von 30 μm – 60 μm , abhängig vom System und Betriebsparametern, haben diese Systeme jedoch einen entscheidenden Nachteil. Die angegebenen Transporteffizienzen von nahezu 100 % können nur in Kombination mit Desolvationssystemen erreicht werden.^{84,87} So verwendet beispielsweise ein 2021 von GÜNTHER und VONDERACH etabliertes „*downward-pointing*“ ICP-MS einen bereits kommerzialisierten Einzeltropfengenerator der Firma *Microdrop Technologies*.^{88,89} Aufgrund des minimalen Tropfendurchmessers von 55 μm mussten die Autoren jedoch auch hier zwei Kompromisse eingehen: Das gesamte ICP-MS wurde in einer vertikalen Ausrichtung betrieben um die relativ schweren Tropfen nicht umleiten zu müssen. Zusätzlich wurde die Apparatur um ein beheiztes Fallrohr sowie zusätzliche Trägergasströme zur Verringerung des Tropfendurchmessers erweitert.⁸⁸

4.3.1 Thermischer Tintenstrahldruck

Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung individueller Tropfen ist das thermische Tintenstrahlverfahren, das auch bei handelsüblicher Druckerpatronen zum Einsatz kommt. Der Aufbau der Druckerpatrone wurde 1994 erstmals ausführlich von ADEN und BOHÓRQUEZ für Hewlett-Packard beschrieben.⁹⁰ Zentrales Bauteil des Druckkopfes ist dabei der TaAl – Dünnschichtwiderstand, aufgedampft auf einem Silizium-Substrat, umgeben von einer Kombination aus passivierenden Schichten wie SiC und SiO₂. Die Düsenkammer wird durch Verkleben mit einer Folie realisiert, welche Düsen in Form von Löchern enthält. Vergleichbare Druckköpfe setzen für das Material des Dünnschichtwiderstands ebenfalls auf Ta-Verbindungen.⁹¹⁻⁹⁴

Das auf der Druckerpatrone basierende System wurde analytisch bereits 2006 von FITTSCHEN zur Standardisierung in der TXRF (Totalreflexion - Röntgenfluoreszenzanalyse) eingesetzt.⁹⁵ Später wurde das Konzept auf die Laserablation übertragen.^{96,97}

Die Steuerung der Druckerpatrone übernimmt in kommerziellen Druckern eine verschlüsselte Software mit vorgegebenen Werten für Hardwareeinstellungen. Aus diesem Grund konnten unmodifizierte Drucker nicht verwendet werden und die Notwendigkeit eines laborgebauten Controllers zum Ansteuern der Druckerpatronen war nötig. So konnte 2011 durch ORLANDINI erstmals eine umfängliche Steuerung aller elektronischen Parameter der Druckerpatrone vorgenommen und ein Einsatz des patronenbasierten Tropfengenerators in Kombination mit dem ICP-MS realisiert werden.²⁵⁻²⁷ Dafür wurden Druckerpatronen des Typs HP45 von Hewlett-Packard umfunktioniert. Das Funktionsprinzip basiert auf der Erzeugung eines Heizpulses durch Anlegen einer Spannung an einen Dünnschicht-Heizwiderstand und ist Abbildung 4.15 in schematisch dargestellt.

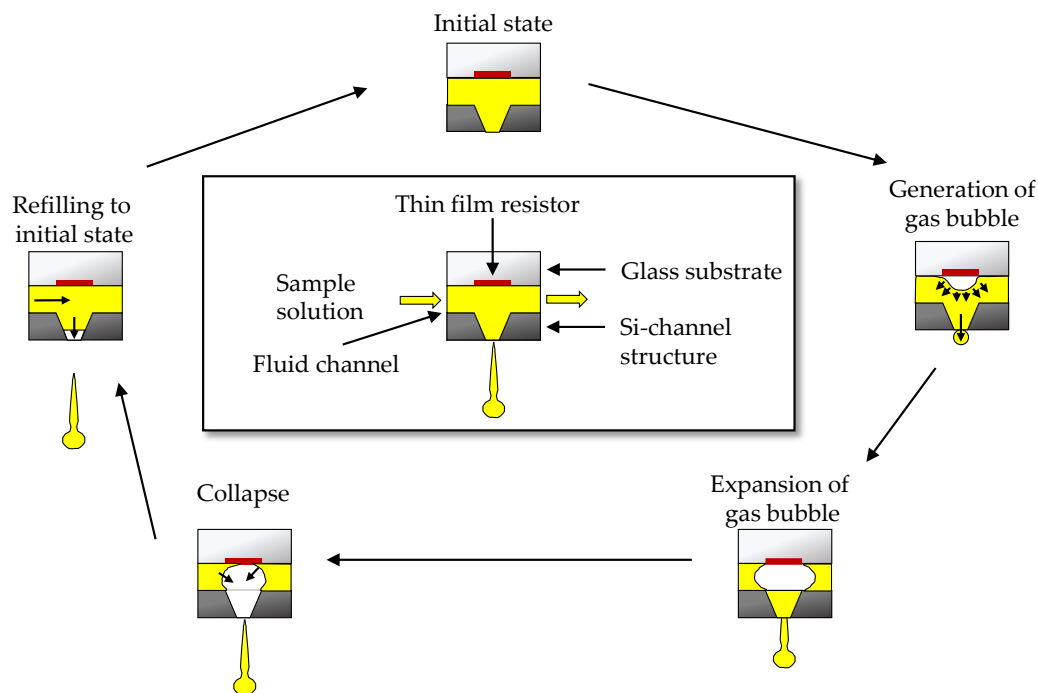


Abbildung 4.15: Funktionsprinzip des thermischen Tintenstrahldrucks.

Im Ruhezustand füllt die Probenlösung den Flüssigkeitskanal um die Düse. Beim Anlegen der Spannung erwärmt sich der Heizwiderstand und bewirkt das Verdampfen des Lösungsmittels, wodurch eine Dampfblase entsteht. Der gesteigerte räumliche Anspruch verdrängt dann die Probenlösung und drückt einen Strahl aus der Düse. Es bildet sich ein Flüssigkeitsjet welcher anschließend in Tröpfchen zerfällt. Danach kollabiert die Dampfblase und der Bereich vor dem Heizwiderstand füllt sich erneut mit Probenlösung.⁹⁰

Mit diesem Aufbau war es möglich, die Frequenz einer einzelnen Düse in einem weiten Bereich von 20 Hz bis zu einem Maximum von 6,2 kHz bei Pulsbreiten von 2,5 μs – 4,0 μs zu variieren. Die Aerosoleigenschaften unter optimalen Bedingungen stellten sich dabei als vorteilhaft für die Anwendung mit dem ICP heraus: Bei einer Pulsbreite von 2,5 μs , einer Dosierfrequenz einer einzelnen Düse von 1 kHz und einem Tropfenvolumen von 17 pL entspricht das einem Probenfluss von nur 1,01 $\mu\text{L} / \text{min}$. Im Gegensatz zum verglichenen Micromist™ Zerstäuber konnten mit dem HP45-basierten DOD-Aerosolgenerator bessere Nachweisgrenzen, Empfindlichkeiten und niedrigere BEC-Werte erreicht werden.²⁵

Neben der verbesserten Aerosolcharakteristik besitzt der DOD noch weitere Vorteile gegenüber dem pneumatischen Zerstäuber. Die Aerosolproduktion ist nicht mehr abhängig von der Trägergasgeschwindigkeit, wodurch die separate Optimierung von Probenfluss und Trägergasgeschwindigkeit ermöglicht wird und somit einen weiteren Freiheitsgrad bei der Methodenoptimierung zur Verfügung gestellt wird.

Außerdem ist die Dosierfrequenz weitestgehend frei wählbar und nicht wie bei bereits erwähnten piezo-basierten Systemen an die Schwingungsfrequenz der Kristalle gekoppelt. Durch diesen Umstand wird die sogenannte frequenzbasierte Kalibrierung (engl. *dosing frequency-based calibration*, DFC) zugänglich.²⁶ Diese Kalibriermethode basiert auf der „*null point technique*“ von 1973, wobei der Massentransport von Analyt ins ICP von der Dosierfrequenz und nicht, wie bei herkömmlichen Kalibriermethoden, von der Probenkonzentration abhängig ist.⁹⁸ Durch Variation der Dosierfrequenz einer einzigen Standardlösung ist es somit möglich, einen linearen Anstieg des Messsignals zu generieren und eine Kalibrierung einer Methode durchzuführen. Dieses Verfahren eliminiert mögliche Fehlerquellen in der Probenvorbereitung und optimiert die Analysenzeit. Außerdem ist eine automatische Anpassung des linearen Bereiches denkbar, wenn die Konzentration einer Probe den kalibrierten Bereich der Methode überschreitet. In so einem Fall könnte die Dosierfrequenz dynamisch angepasst werden, ohne eine neue Kalibrierung samt Probenvorbereitung durchführen zu müssen. In diesem Zusammenhang ist es jedoch wichtig zu erwähnen, dass in Versuchen zur DFC bei höheren Frequenzen eine signifikante Abkühlung des ICPs festgestellt wurde. Dies beeinträchtigte die Ionisierung und damit die Empfindlichkeit der Methode. Abhilfe schaffte ein parallel betriebener DOD-Aerosolgenerator. Durch die Dosierung einer Blindlösung in einem entgegengesetzten Gradienten konnte die Abkühlung verhindert und somit die Ionisierungsbedingungen im Plasma stabil gehalten werden.²⁶

Trotz der erzielten Erfolge wies das druckerpatronenbasierte System jedoch noch einige Nachteile auf. Da die Zuführung der Probenlösung über einen Kanal aus einem Flüssigkeitsreservoir im oberen Teil der Patrone erfolgt, gestaltet sich die Kopplung mit Durchflusssystemen wie HPLC umständlich und unpraktikabel. Zudem muss das Reservoir manuell mit einer Pipette befüllt werden, was zu einer möglichen Vermischung der Probenlösung führen kann. Ein weiteres Problem, das bei den Versuchen auftrat, war das erhöhte Rauschen des Messsignals, verursacht durch den Transport der Tropfen von der Düse zum ICP. Es war daher von Interesse, ein System zu entwickeln, das die Vorteile der Druckerpatrone beibehält und gleichzeitig die Integration einer Durchflusszelle zur Kopplung mit Trenntechniken ermöglicht. Zudem wurde eine Miniaturisierung angestrebt, um die Aerosolproduktion näher am ICP durchzuführen und somit das Rauschen zu verringern. Ein weiterer wesentlicher Grund für die Entwicklung eines neuen Systems war der Patentschutz der Hewlett-Packard-Patrone, der eine Kommerzialisierung eines solchen Systems verhindert hätte. Aufgrund dieser Fragestellungen wurde im Rahmen der Dissertation von MARUTSCHKE der *on-chip-drop-on-demand*-Aerosolgenerator 1. Generation entwickelt.²⁸

4.3.2 On-Chip Drop on Demand-Aerosolgenerator

Der *on-chip*-DOD-Aerosolgenerator basiert weiterhin auf dem thermischen Tintenstrahl-Prinzip und verwendet einen Siliziumchip, auf dem goldbedampfte Leiterbahnen integriert sind. Auf den Goldleiterbahnen ist eine Platinschicht aufgebracht, die sich zwischen den Leiterbahnen verjüngt und an ihrer schmalsten Stelle die Heizstruktur in Form zweier schmaler Brücken ausbildet (Abbildung 4.16, a). Die Entscheidung für die Implementierung eines doppelten Heizers erfolgte auf Basis folgender Überlegungen: Erstens sollte durch die Aussparung zwischen den Heizern die mechanische Belastung des Materials, die durch das kollabierende der Dampfblasen entsteht, reduziert werden. Zweitens bestand die Idee darin, durch das Erzeugen einer zweiten Blase entlang der Flussrichtung eine Verzögerung des Flüssigkeitsstroms zu bewirken. Dadurch sollte verhindert werden, dass die Dampfblasen vorzeitig vom Flüssigkeitsstrom mitgerissen werden, bevor ein Tropfen ausgestoßen werden kann.

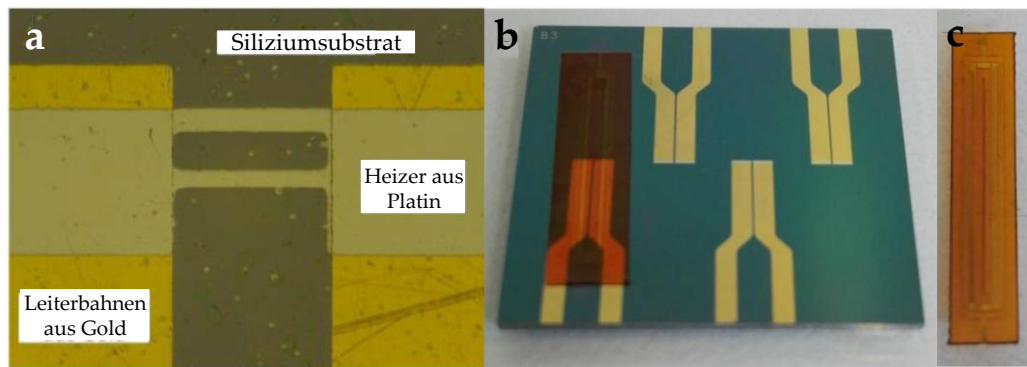


Abbildung 4.16: on-chip-DOD-Aerosolgenerator der ersten Generation. A: Siliziumsubstrat mit Platinheizwiderstand auf Gold Leiterbahnen.⁹⁹ B: Polyimidfolie platziert auf Heizerchip. C: Polyimidfolie mit Kanalstruktur.³⁰

Im Gegensatz zu herkömmlichen Druckerpatronen mit Flüssigkeitsreservoir wird hier der zuvor erwähnte Durchflusskanal zur Flüssigkeitszufuhr eingesetzt, der auf einer Polyimidfolie integriert ist und mithilfe von Sekundenkleber mit dem Siliziumchip befestigt wird (Abbildung 4.16, b und c). Eine wesentliche Fertigungsschwierigkeit war die Flexibilität der Folie sowie die präzise Platzierung der Düse über dem Heizer, was zu einer hohen Ausschussrate während der Herstellung führte. Die Steuerung der Betriebsparameter des Chips erfolgte durch einen von MARUTSCHKE entwickelten Controller. Mit diesem Chipssystem wurden zudem erste Kopplungsversuche mit dem ICP-MS unternommen, die jedoch keine verwertbaren Ergebnisse lieferten.³⁰ Auf dieser Grundlage wurde im Rahmen der Dissertation von DEICHMANN die zweite Generation des *on-chip*-DOD-Aerosolgenerators entwickelt.²⁹

Im *on-chip*-DOD der zweiten Generation wurden einerseits der Heizwiderstand weiter optimiert. So wurden die Ecken der Brücken abgerundet, um eine Beschädigung durch thermische Überlastung oder Elektromigration bei zu hohen Spannungen zu verzögern und somit ein Durchbrennen des Widerstands zu verhindern. Dadurch konnte die Haltbarkeit der einzelnen Chips leicht verbessert und gleichzeitig höhere Spannungen angelegt werden. Andererseits wurde bei der Kanalstruktur auf die Verwendung von Polyimidfolie verzichtet. Stattdessen kam ein zusätzlicher Siliziumchip (Kanalchip) zum Einsatz, auf dem die benötigten Strukturen mittels auf- und abtragenden Mikrostrukturverfahren erzeugt wurden. Die exakte Platzierung der Düse über dem Heizwiderstand bleibt auch in diesem Typ entscheidend, wird jedoch durch das feste Material des Siliziumkanalchips erleichtert. Zusätzlich wurde neben dem Heizerchip auf Siliziumbasis auch Heizerchips auf Basis eines Glassubstrats entwickelt, die eine Beobachtung

des Chipinneren während der Montage und des Betriebs ermöglichen. Trotz der vereinfachten Montage und der intensiven Bemühungen, die Haltbarkeit der Chips zu verbessern, bestanden auch in der zweiten Generation des *on-chip*-DODs weiterhin erhebliche Herausforderungen. Obwohl das Heizungsdesign modifiziert wurde, kam es bei längerem Betrieb und höheren Spannungen weiterhin zum Durchbrennen des Widerstands. Dieses Problem erwies sich insbesondere bei aufwändigen Optimierungen der Betriebsparameter für längere Versuchsreihen als hinderlich. Dabei zeigten Heizwiderstände auf Siliziumchips eine höhere Widerstandsfähigkeit im Vergleich zu denen auf Glaschips, stellten sich letztendlich jedoch aufgrund der opaken Struktur als unpraktikabel heraus. Zusätzlich wurde bei den Chips der zweiten Generation beobachtet, dass Gasblasen den Flüssigkeitskanal blockierten. Dies führte zu einer Unterbrechung des Flüssigkeitstransports und damit zu einem vollständigen Ausfall der Aerosolproduktion. Als mögliche Ursachen für diese Gasblasen wurden elektrolytische Prozesse, die Verdampfung von Probenlösung oder das Einsaugen von Umgebungsluft in den Flüssigkeitskanal diskutiert. Versuche, die Gasblasen durch strukturelle Änderungen im Kanal räumlich einzuschließen, erwiesen sich als nicht erfolgreich.^{29,31} Ein weiteres Problem beim Betrieb der zweiten Chipgeneration war das Überlaufen der Probenlösung durch die Düse. Dabei bildete sich ein großer Tropfen an der Düsen Spitze, was die Aerosolproduktion verhinderte und das Trocknen des Systems, gefolgt von einem erneuten Aufbau des Versuchs erforderte. Dieses Problem schränkte die Nutzung des Chips über längere Zeit erheblich ein und war daher Gegenstand zahlreicher Experimente. Während die Variation des Düsendurchmessers keinen signifikanten Einfluss auf das Überlaufverhalten zeigte, führte eine Vergrößerung der Kanalbreite zu einer Reduzierung des Kanalinnendrucks, was das Überlaufen seltener auftreten ließ. Finalen Erfolg lieferte jedoch eine Erhöhung der Viskosität und Oberflächenspannung der Probenlösung. In den durchgeführten Versuchen wurde durch Kühlen der Probenlösung das Überlaufen der Düse nahezu vollständig verhindert.³¹

Erfolgreich eingesetzt wird der *on-chip*-DOD-Aerosolgenerator bereits bei der Erzeugung einzelner Tropfen. Mithilfe von im Kanal integrierten Barrieren um den Düsenbereich wurden erfolgreich Zellen eingefangen und in einem definierten Muster auf einem Substrat platziert. Dieses Verfahren soll in Zukunft den Zelldruck ermöglichen.¹⁰⁰

Die Herausforderungen in Bezug auf die konsistente, reproduzierbare und hochfrequente Wiederholung einzelner Tropfenerzeugungsevents konnten

trotz umfangreicher Optimierungen und zahlreicher Experimente zum aktuellen Zeitpunkt jedoch nicht vollständig überwunden werden. Insbesondere der reproduzierbare Tropfentransport ins Plasma blieb aufgrund der wiederkehrenden Probleme wie dem Überlaufen der Düse, dem Auftreten von Gasblasen und dem Durchbrennen des Heizwiderstands aus. Auch eine zuverlässige Charakterisierung des erzeugten Aerosols sowie die Untersuchung des Einflusses verschiedener Betriebsparameter waren unter diesen Bedingungen nur begrenzt möglich.^{29,31}

4.4 Grundlagen und Anwendung der Statistik in der Analytischen Chemie

Mithilfe von statistischen Verfahren werden analytische Experimente einer objektiven Betrachtung unterzogen und eine einheitliche und reproduzierbare Auswertung von Messergebnissen sichergestellt. Außerdem dienen statistische Verfahren und damit verbundene Begrifflichkeiten der Beurteilung von Messverfahren und Techniken, deren Leistungsfähigkeit damit quantifiziert werden kann. In diesem Kapitel sollen die dafür relevanten Größen und Güteziffern erläutert werden.

4.4.1 Statistische Größen und Analytische Güteziffern

Im arithmetischen Mittel \bar{x} , auch **Mittelwert** genannt, gehen alle Messungen mit der gleichen Gewichtung $1/n$ ein. Das arithmetische Mittel ist definiert als der Quotient der Summe der Einzelmessungen x_i und der Anzahl der Wiederholungsmessungen n (Formel 4.15).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} \cdot (x_1 + x_2 + x_3 \dots x_n) \quad 4.15$$

Unter der Voraussetzung einer ausreichenden Anzahl von wiederholten Messungen und Abwesenheit von systematischen Fehlern ermöglicht die Verwendung des Mittelwerts eine zuverlässige Bestimmung des wahren Wertes einer gemessenen Größe.¹⁰¹

Zur Bewertung der Streuung der Messwerte um einen Mittelwert kann die mittlere Abweichung der Einzelwerte x_i vom Mittelwert \bar{x} berechnet werden (Formel 4.16). Sie wird **Standardabweichung** $s(x)$ genannt.^{102,103}

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad 4.16$$

Je niedriger die Standardabweichung ist, desto näher liegen die Einzelwerte am Mittelwert \bar{x} . Durch Bildung des Variationskoeffizienten v lässt sich ein maßstabsunabhängiges Streuungsmaß bilden und somit die relative Standardabweichung (auch RSD) angeben (Formel 4.17).¹⁰¹

$$v = \frac{s(x)}{\bar{x}} \quad 4.17$$

Neben den genannten statistischen Begriffen dienen einige weitere quantitative Leistungskriterien zur Entscheidung über die Eignung einer Analysemethode oder Technik. Eine dieser Güteziffern ist die **Präzision**, welche

ein Maß für nichtsystematische Fehler bei einer Analyse und damit für die Reproduzierbarkeit darstellt. Sie gibt dabei Auskunft über die Streuung von Messwerten um einen Mittelwert, enthält jedoch keine Information über die Richtigkeit und Nähe zum wahren Wert der Messgröße.⁹

Die **Richtigkeit** gibt Auskunft darüber, ob ein Messwert dem wahren Wert entspricht. Durch systematische Fehler ist es dabei möglich, ein reproduzierbares, falsches Messergebnis zu erhalten. Solche systematischen Fehler können durch Vergleichsmessungen mit Proben bekannter Analytkonzentration erkannt werden. Zertifizierte Referenzmaterialien mit bekannter Analytkonzentration werden vom *U.S. National Institute of Standards and Technology* (NIST) und ähnlichen Institutionen anderer Länder zum Verkauf angeboten.⁹

Mithilfe der **Linearität** lässt sich eine Aussage über die Proportionalität von Messsignalen zur Menge des Analyten treffen. Für die Bewertung der Linearität einer Kalibrierfunktion der Messwerte x_i und y_i wird üblicherweise das Quadrat des Korrelationskoeffizienten R verwendet (Formel 4.18).¹⁰²

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2} \quad 4.18$$

Über Einbezug der Linearität kann der Konzentrationsbereich für den **Arbeitsbereich** festgelegt werden, in dem Präzision, Richtigkeit und Linearität den Anforderungen der analytischen Fragestellung entsprechen.¹⁰²

Eine weitere Größe zur Beurteilung von Methoden ist die **Empfindlichkeit**. Damit lässt sich die kleinstmögliche erfassbare Änderung des Messsignals angeben. Durch Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhält man dabei eine Regressionsgerade aus Messwert und Konzentrationswerten (Formel 4.19), also den Variablen x und y .

$$y = m \cdot x + b \quad 4.19$$

Dabei stellt b des Messsignal des Untergrundes und m die Empfindlichkeit dar.¹⁰⁴

Während eine hohe Empfindlichkeit zu starken Signaländerungen bei kleinen Konzentrationsunterschieden führt, muss trotzdem beachtet werden, dass dies keinesfalls mit einer höheren Präzision einher geht. Es bedarf also in jedem Fall einer Abwägung, ob eine erhöhte Empfindlichkeit oder eine erhöhte Präzision benötigt wird.

Eine kleinstmögliche Änderung des Messsignals in Form der Empfindlichkeit ist analytisch jedoch nicht nutzbar. Stattdessen wird die

Nachweisgrenze (*limit of detection, LOD*) eines Analyseverfahrens betrachtet. Die Nachweisgrenze beschreibt den Wert, bei der die Methode den Analyten noch mit einer hinreichenden statistischen Sicherheit qualitativ vom Untergrund unterscheiden kann. Häufig gilt der Nachweis als statistisch sicher, wenn der Messwert mindestens $k = 3$ Standardabweichungen über dem Blindwert liegt. Somit berechnet sich die Nachweisgrenze nach Formel 4.20, wobei y_B der Mittelwert des Blindsignals ist und s_B die Standardabweichung des Blindsignals.¹⁰⁴

$$y_{LOD} = y_{Blindwert} + k \cdot s_{Blindwert} \quad 4.20$$

Während ein Nachweisen eines Signals eine qualitative Aussage ermöglicht, wird eine Quantifizierung erst durch ein strengeres statistisches Vorgehen ermöglicht. Häufig wird hierfür ein k -Wert von 10 angenommen. Die **Bestimmungsgrenze** x_B gibt also die Konzentration an, bei der die Methode einen Analyten noch mit ausreichender statistischer Sicherheit quantifizieren kann.^{102,104}

Eine weitere Größe zur Bewertung der Güte einer Analyse ist das **Signal-Rausch-Verhältnis** (*signal-to-noise ratio, S/N*). Das Rauschen bestimmt einen Großteil der Standardabweichung des Blindwertes und ist nicht zu eliminieren, da dieser zu einem erheblichen Teil von thermodynamischen- und Quanteneffekten herrührt. Das S/N-Verhältnis kann über den Quotienten der Größe des Messsignals und der Standardabweichung des Blindwertes angegeben werden.

$$\frac{S}{N} = \frac{y_{Probe}}{s_{Blindwert}} = \frac{1}{RSD} \quad 4.21$$

Da das Rauschen des Blindwertes in der Regel bei allen Messungen konstant und unabhängig der Signalgröße ist, führt eine Abnahme des Signals zu einer relativen Zunahme des Fehlers auf diesen Wert.¹⁰⁵

Neben dem S/N-Verhältnis ist das **Signal-Untergrund-Verhältnis** (*signal-to-background ratio, S/B*) ein weiteres wichtiges Konzept, um die Qualität und Zuverlässigkeit von Messungen oder Methoden zu bewerten. Der Untergrund wird durch probenfremde Faktoren im Analyseprozess hervorgerufen. Dazu zählen Detektor und elektronische Charakteristiken, emittiertes Licht der Anregungsquelle (ICP-OES), interferierende Ionen aus Ionenquelle oder Matrix (ICP-MS) oder Kontaminationen. Da das S/B-Verhältnis aus dem Quotienten der Intensität der Probe y_{probe} und der Intensität des Untergrundsignals $y_{Blindwert}$ gebildet wird (Formel 4.22), können

Schwankungen im Untergrund bei gleichbleibender Probenintensität erhebliche Auswirkungen auf die Qualität der Analyse hervorrufen.¹⁰⁵

$$\frac{S}{NB} = \frac{y_{Probe}}{y_{Blindwert}} \quad 4.22$$

Eine Möglichkeit, das S/B-Verhältnis quantitativ darzustellen, ist die Hintergrund-Äquivalenz-Konzentration (engl. *background equivalent concentration*, **BEC**) und gibt die relative Größe des Signals vor dem Untergrund an. Der BEC-Wert berechnet sich mit Formel 4.23.

$$BEC = \frac{y_{Blindwert}}{y_{Probe} - y_{Blindwert}} \cdot c_{Probe} \quad 4.23$$

Damit gibt der BEC-Wert die Konzentration an, die ein Analyt erreichen muss, damit die Intensität des durch die Probe erzeugten Signals dem Untergrundsignal entspricht. Die Folge ist, dass selbst ein Element mit einer niedrigeren Empfindlichkeit aufgrund eines kleineren Untergrunds eine bessere Nachweisgrenze aufweisen kann.¹⁰⁶

4.4.2 Kalibrierstrategien

In der analytischen Chemie lassen sich die Verfahren zur Bestimmung von Konzentrationen in zwei Kategorien einteilen. Sogenannte Absolutverfahren basieren auf physikalischen Konstanten oder unabhängigen Standards, wodurch eine direkte Bestimmung der Analytmenge ohne vorherige Kalibrierung möglich ist. Im Gegensatz dazu wird bei Relativverfahren das Signal der Probe im Verhältnis zu Referenzsignal gemessen. Dabei bedarf es bei Relativverfahren einer passenden Kalibriermethode, welche in diesem Kapitel genauer beschrieben werden sollen.

Eine dieser Kalibriermethoden ist die **externe Kalibrierung**, wobei die Messgröße der Probe y eines analytischen Instruments als Funktion der bekannten Menge x eines Analyten dargestellt wird. Durch Herstellung mehrerer Lösungen bekannter Konzentration ergeben sich Datenpunkte aus denen sich eine lineare Regressionsgerade mit definierter Steigung m und Achsenabschnitt b erstellen lässt (Formel 4.24).

$$y = m \cdot x + b \quad 4.24$$

Durch Analyse der Probe unbekannter Konzentration und umformen der Gleichung nach x kann dann die Probenkonzentration berechnet werden. Gesetzt dem Fall, dass sich die gemessenen Probenwerte innerhalb des Bereichs der Kalibriergerade befinden, lassen sich mit der externen Kalibrierung eine beliebige Anzahl an unbekanntem Proben quantifizieren. Hierbei

ist jedoch zu beachten, dass Probe und Kalibrierstandards eine identische Matrix aufweisen müssen. Im Falle von abweichenden oder unbekanntem Matrizes erweist sich die externe Kalibrierung als ungeeignet, da eine Nachbildung der Zusammensetzung von Realproben wie Böden, Mineralien oder Pflanzenasche oft unmöglich ist.^{102,105} In solch einem Fall bietet sich die **Standardaddition** als geeignete Kalibriermethode an. Bei der Standardaddition werden zu Aliquoten der Probenlösung in unbekannter Konzentration aufsteigende, bekannte Mengen des Standards hinzugegeben. Dadurch wird sichergestellt, dass die Matrix der Probe jeden Standard in gleichem Maße beeinflusst. Durch Auftragung der Messwerte gegen die Konzentration kann wieder eine lineare Regression erstellt werden. Der Schnittpunkt dieser Ausgleichsgerade mit der x-Achse markiert dabei den Wert der unbekanntem Konzentration der Probe ohne Standardzusatz. Während Matrixeffekte mit dieser Methode minimiert werden, steigt der Arbeitsaufwand bei vielen Proben im Gegensatz zur externen Kalibrierung jedoch stark an. Diese Tatsache macht die Standardaddition vor allem in der Routineanalytik unattraktiv.¹⁰⁵

Bei der Methode des **internen Standards** wird der Probe ein chemisch ähnliches Element zugegeben und das vom Analyten erzeugte Signal y_{Probe} mit dem des internen Standards y_{Standard} verglichen. Diese Methode ist vor allem dann hilfreich, wenn zufällige Schwankungen zwischen den Messungen auftreten können. Schwankungen in der Trägergasflussrate oder der Plasmaleistung würden zu nicht vergleichbaren Ergebnissen führen und eine Quantifizierung unmöglich machen. Durch Zugabe einer bekannten Konzentration eines internen Standards in alle Proben können diese Schwankungen korrigiert werden. Außerdem ist mithilfe eines methodenspezifischen *response*-Faktors f eine Quantifizierung des Analyten über den internen Standard möglich (Formel 4.25).

$$c_{\text{Probe}} = \frac{y_{\text{Probe}} \cdot c_{\text{Standard}}}{f \cdot y_{\text{Standard}}} \quad 4.25$$

Bei Verwendung des DOD ist es möglich, die bereits in Kapitel 4.3 erwähnte DFC (*dosing frequency based calibration*) anzuwenden. Die DFC ermöglicht es, eine lineare Korrelation zwischen Dosierfrequenz und ins Plasma eingebrachter Menge an Analyt m_{Analyt} über einen Zeitraum t herbeizuführen.

$$m_{\text{Analyt}} = V_{\text{Tropfen}} \cdot c_{\text{Analyt}} \cdot f \cdot t \quad 4.26$$

Wichtig dabei ist die Kenntnis über die verwendete Standardkonzentration c_{Analyt} sowie das Tropfenvolumen V_{Tropfen} das mittels des optischen Kameraaufbaus bestimmt wird.

5 Geräte, Software und Chemikalien

Tabelle 5.1: In dieser Arbeit verwendete Geräte mit Hersteller und Modelbezeichnung.

Gerät	Hersteller	Bezeichnung
3D-Drucker	Creality 3D Technology Co., LTD, Shenzhen, China	Creality Ender-3 S1
Axiallüfter / Kühlkörper	SEPA	HXB25B12 25x25x15 mm
CCD-Kamera	Teledyne Dalsa, Waterloo, Ka- nada	NANO-M1280
Chipsäge	DISCO, Tokyo, Japan	DAD3220
Digitalmikroskop	Keyence Corporation, Itasca, USA	VHX-S600E
Digitaloszilloskop	VOLTCRAFT	DSO-2154
Faserbündel, Schwanenhals	Polytec GmbH, Waldbronn, Deutschland	A08400
Faserbündel, Zweiarmlig	Jumavic GmbH, Waldbronn, Deutschland	A08530
Heizpatrone 320 W	Sensorshop24, Bräunlingen, Deutschland	HZP-KV4-8.0-VA-320W
ICP-MS	Agilent Technologies, Santa Clara, USA	ICP-MS 7800
Industriestroboskop	Polytec GmbH, Waldbronn, Deutschland	BVS-II Wotan
Kalibrierkarte	Motic, Xiamen, China	0,07 mm
Labornetzteil	Statron Mägenwil, Schweiz	3234
Mantelthermometer	Sensorshop24, Bräunlingen, Deutschland	MT/G-MS-6-100-2.0
Massendurchflussregler	Bronkhorst High-Tech B.V., Tuurlo, Niederlande	EL-Flow Select
Massendurchflussregler, Steu- ereinheit	Bronkhorst High-Tech B.V., Tuurlo, Niederlande	E-7500-RAA
Mikrocontroller	Arduino AG	Arduino Uno Rev3
Mikroskop	Leica, Wetzlar, Germany	DM8000
Objektiv Digitalmikroskop	Keyence Corporation, Itasca, USA	VH-Z100R RZ x 100 x 1000 Real Zoom
Objektiv Digitalmikroskop	Keyence Corporation, Itasca, USA	VH-Z20R/W/T
Peltier-Element	QuickCool	QC-17-1.4-8.5AS
Regeleinheit mit Hybridrelais	Otom Group GmbH	TR-W-90-260VAC
Spritzenpumpe	Fisher Scientific, Waltham, USA	78-9100e
Telezentrisches Objektiv	SILL Wendelstein, Deutschland	T2M Mini 8465/4,0-C
Thermometer	Voltcraft, Düsseldorf, Deutsch- land	K101 Digitalthermometer
Wärmeleitfolie	Kerafol	86/82 0,25 mm 6,5 W/mK

Tabelle 5.2: In dieser Arbeit verwendete Software mit Hersteller und Anwendung

Programm	Hersteller	Verwendung
Arduino IDE 1.8.19	Arduino AG	Arduino-UI
Common Vision Blox GenICam Browser 4.415.1365	STEMMER IMAGING	Steuerung Kamera
draw.io 24.9.2	JGraph Ltd, Northampton, UK	Visualisierung
Excel 2019	Microsoft Corporation, Redmond, USA	Auswertung
ImageJ 1.53k	Wayne Rasbrand	Datenauswertung
MassHunter 4.4 Workstation Software	Agilent Technologies, Santa Clara, USA	ICP-MS Software
Origin 2017	OriginLab Corporation, Northampton, USA	Visualisierung
PowerPoint 2019	Microsoft Corporation, Redmond, USA	Visualisierung
Sherlock 7.2.2.0	Teledyne Dalsa, Waterloo, Ka- nada	Datenaufnahme
VHX-950F Ver. 2.08	Keyence Corporation, Itasca, USA	Software Digitalmikroskop

Tabelle 5.3: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien mit Hersteller und Konzentration.

Chemikalie	Hersteller	Konzentration / Gehalt
Argon	Nippon Gases Deutschland GmbH, Biebesheim am Rhein, Deutschland	5.0
HMDS	MicroChemicals GmbH, Ulm, Deutschland	$\omega = > 99 \%$
In ICP-Standard	SCP-Science	1 g/L
Isopropanol	VWR Chemicals	100,0 %
Rh ICP-Standard	SCP-Science	1 g/L
Salpetersäure	Roth	$\omega = 68 \%$
Wärmeleitpaste CTCM78-1	Conrad Components	-

6 Experimenteller Teil

In Abschnitt 6.1 werden alle instrumentellen Entwicklungen vorgestellt und beschrieben. Anschließend werden in Abschnitt 6.2 Informationen zur Durchführung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten analytischen Studien geliefert.

6.1 Instrumentelle Entwicklungen

Im folgenden Abschnitt wird der grundlegende Aufbau des Aerosolgenerators und dessen prinzipielle Herstellung durch das Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM beschrieben. Es wird außerdem auf die konzeptionellen und technischen Aspekte des Microcontrollers eingegangen, die nötig sind, um den Aerosolgenerator mit den gewünschten Parametern zu betreiben. Neben dem Aufbau des Microcontrollers wird dabei auch der verwendete Code anhand von Minimalbeispielen erläutert. Des Weiteren werden Kameraaufbau, Mikrosystemgehäuse und Transportkammer vorgestellt und erläutert.

6.1.1 On-Chip-Drop-on-Demand-Aerosolgenerator

Die Fertigung der Chipstrukturen wurde vom Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM durchgeführt (Abbildung 6.1). Dabei wurde zunächst eine SiO_2 -Schicht thermisch auf einen Siliziumwafer aufgetragen (1). Durch lithographische Verfahren wurde danach die initiale Grubenpositionen festgelegt und mittels *Buffered Hydrofluoric Acid* (BHF) auf das Substrat übertragen. In diesem vorgegebenen Muster wurde die Gruben anschließend mit Kaliumhydroxid (KOH) bis zu einer Tiefe von 500 μm geätzt (2). Zur Herstellung der Kanal- und Düsenstrukturen wurde die SiO_2 -Schicht erneuert (3), auf der Rückseite entfernt und auf der exponierten Seite Si_3N_4 appliziert (4). Das Muster für den Fluidkanal wurde mittels lithographischer Methoden aufgetragen und danach mit KOH bis zu einer Tiefe von 60 μm geätzt (5). Mithilfe eines Fotolacks wurde die Positionen der Düsen vordefiniert und dann im gewünschten Durchmesser geätzt (6). Abschließend wurde die SiO_2 -Schicht wiederhergestellt und der Wafer gesägt (7).^{107,108}

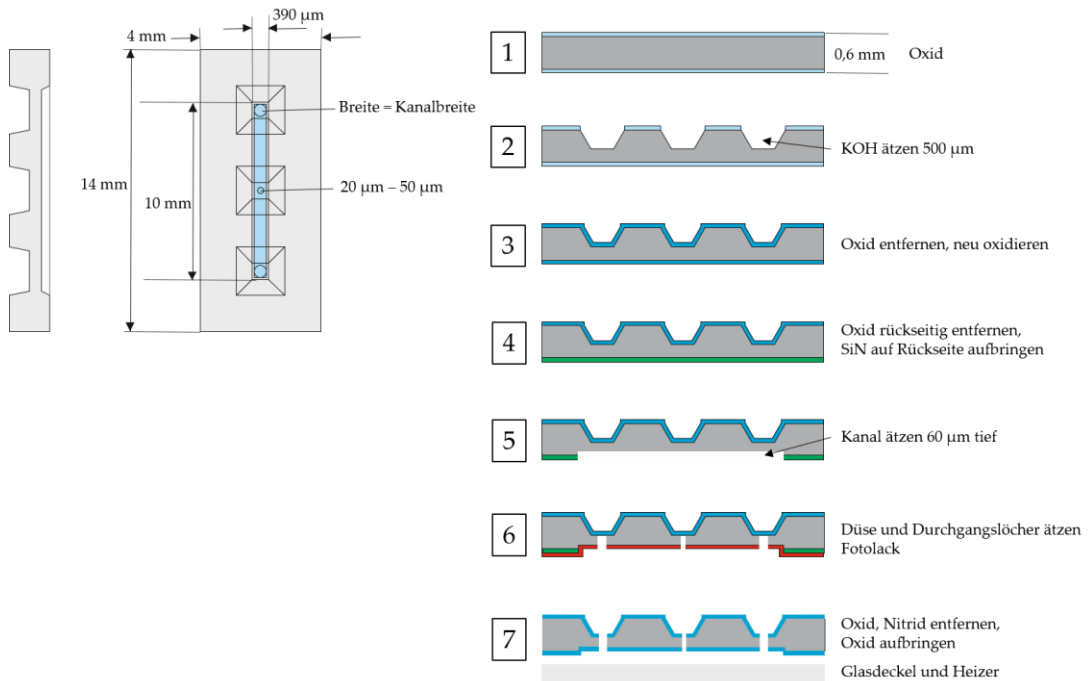


Abbildung 6.1: Kanalchip aus Silicium. Links: Maße des Kanalchips, Grube und Kanal; Rechts: Fertigungsverfahren des Kanalchips (modifiziert¹⁰⁹).

Für den Heizerchip diente Borosilikatglas als Substrat. Hier wurde durch einen Fotolack eine Maske geschrieben und die Oberfläche durch Sputterätzen gereinigt. Anschließend wurden Schichten aus 16 nm CrO zur Haftvermittlung, 100 nm Pt als Heizwiderstand und eine weitere 16 nm CrO Schicht durch Sputtern aufgebracht. Im nächsten Schritt wurde zur weiteren Haftvermittlung eine 20 nm Chromschicht (Cr) aufgedampft, worauf eine 200 nm dicke Goldschicht auf den Rändern der Platinleiter folgte, die als Leiterbahn fungiert um den Gesamtwiderstand zu senken. Zum Abschluss wurde mittels *plasma enhanced chemical vapour deposition* (PECVD)¹¹⁰ eine 1000 nm dicke Schicht aus Siliziumdioxid (SiO₂) auf dem Heizelement abgeschieden, um die Struktur zu schützen und zu isolieren.¹⁰⁸

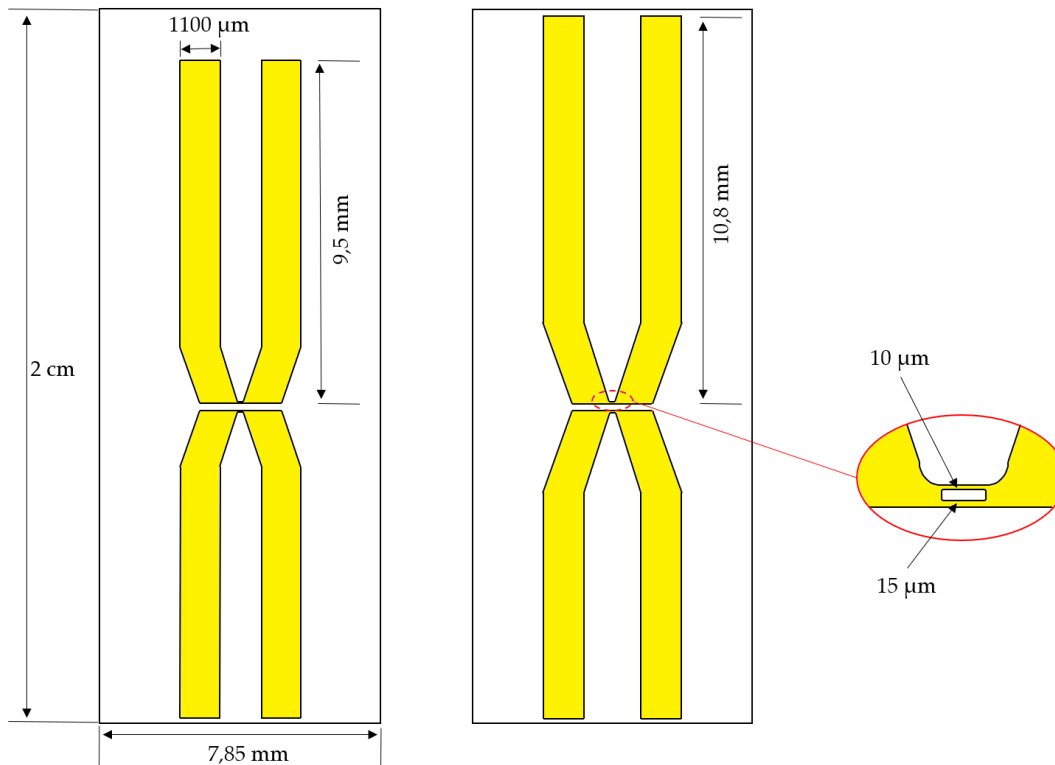


Abbildung 6.2: Heizerchip auf einem Substrat aus Borosilikatglas. Ein Design mit verkürzten Zuleitungskontakten, ein Design mit verlängerten Zuleitungskontakten; vergrößerter Bildausschnitt der Heizerstruktur.

Nach dem Produktionsprozess wurden die Chips sorgfältig aus dem Wafer herausgetrennt und anschließend in Aceton, Isopropanol und Wasser gebadet, um jegliche Rückstände des Fotolacks effektiv zu entfernen. Dieser Reinigungsschritt gewährleistet, dass die Oberfläche der Chips frei von Verunreinigungen und Partikeln ist. Nach der Trocknung erfolgte die präzise Montage der Chips unter Zuhilfenahme eines Auflichtmikroskops, was eine exakte Ausrichtung ermöglichte. Die Positionierung des Heizwiderstandes über der Düsenöffnung wurde durch speziell auf dem Heizerchip angebrachte Markierungen erleichtert, die als visuelle Orientierungspunkte dienen (siehe Abbildung 6.3). Nach korrekter Ausrichtung der Chips wurde ein Zweikomponentenkleber mithilfe einer Glaskapillare in den Zwischenraum der Chips appliziert. Kapillarkräfte sorgen dafür, dass der Kleber sich homogen im Spalt verteilt, sodass bereits das Aufbringen von zwei kleinen, diagonal gegenüberliegenden Tropfen genügt. Um die Polymerisation des Klebers vollständig abzuschließen, wurden die verklebten Chips für mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert, bevor sie weiterverwendet werden.

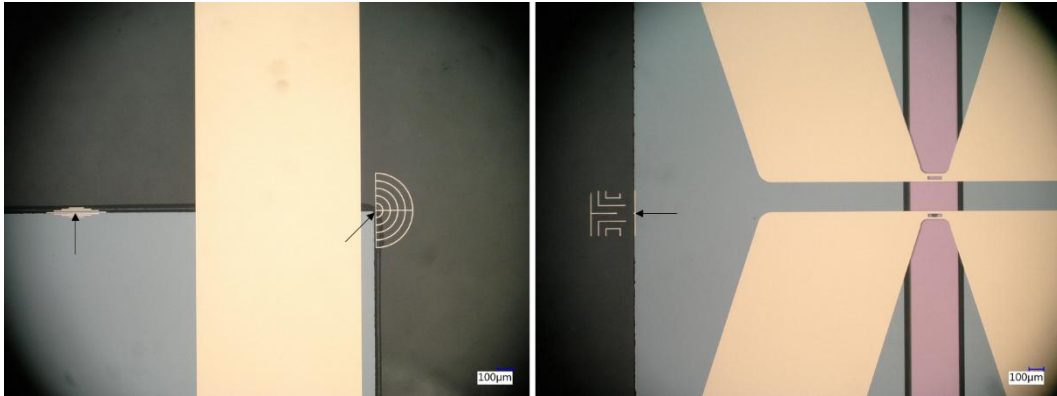


Abbildung 6.3: Markierungen zur Orientierungshilfe beim Zusammensetzen des Chips. Blick durch den Heizer aus Borosilikatglas auf den Silicium-Kanalchip.

Microsystemgehäuse Um den Microchip als Aerosolgenerator einsetzen zu können, wurde eine Reihe von Microsystemgehäusen konzipiert und von der feinmechanischen Werkstatt der Universität Mainz aus Polyetheretherketon (PEEK) hergestellt. Diese stellen die erforderlichen elektrischen und fluidischen Anschlüsse zur Verfügung und gewährleisten zudem eine Integration in andere in dieser Arbeit verwendete Systeme. Drei Einzelteile bilden zusammengesetzt das fertige Gehäuse und beinhalten den Mikrochip. Im unteren Teil befinden sich die fluidischen Kanäle zum Transportieren der Probenlösung. Der Kontakt zum Chipkanal wird über rückseitigen Anpressdruck durch einen Haltebalken und Gummidichtungen hergestellt. Außerdem befinden sich im unteren Teil der Chiphalterung Bohrungen zum Herstellen der elektrischen Kontaktierung mittels Federkontaktpins. Der obere Teil des Gehäuses dient zur Platzierung des Chips und ist mit dem unteren Teil verschraubt. Der Vorteil dieser Konstruktion liegt in der modularen Austauschbarkeit der einzelnen Komponenten, was eine flexible Anpassung an die jeweilige Anwendung ermöglicht. Das in Abbildung 6.4 gezeigte Design (entwickelt von DEICHMANN²⁹) ermöglicht dabei die Kopplung des Gehäuses mit einer Vielzahl von Transportkammern, indem an den Aerosolkanal ein konisch zulaufender Stecker anschließt. Damit lässt sich das Gehäuse auf jedes compatible Bauteil aufstecken.

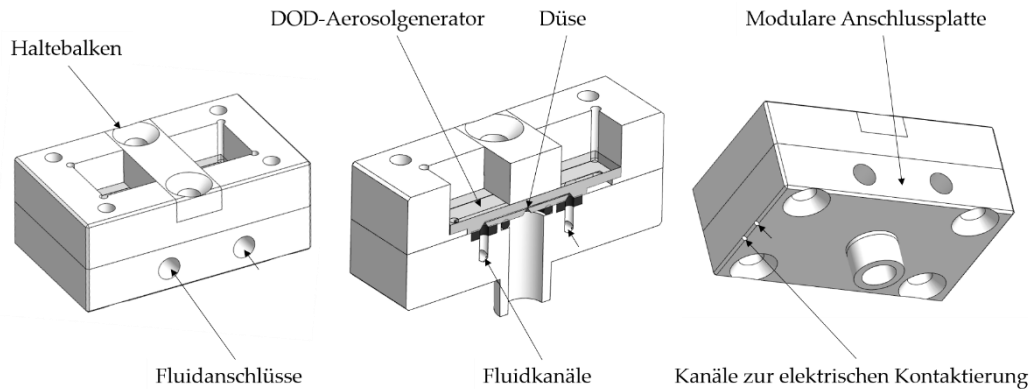


Abbildung 6.4: Mikrosystemgehäuse für den Aerosolgenerator. Mikrochip befindet sich in der Aussparung des Gehäuses und wird durch Haltebalken fixiert.

Weitere Module des Gehäuses sind in Abbildung 6.5 dargestellt. An den Ring in Abbildung 6.5 links, lässt sich der Deckel eines 1,5 ml Microreaktionsgefäßes so anschließen, dass der Deckel die Innenwände eines Auffangbeckens für das Aerosol bildet. So kann verlustfrei das gesamte Aerosol aufgefangen werden, was eine Untersuchung des ausgestoßenen Aerosolvolumens ermöglicht. Das Modul in Abbildung 6.5 rechts reduziert das Material über dem Microchip, wodurch die Düse sichtbar bleibt. Dadurch wird eine Beobachtung der Tropfenemission aus der Düse ermöglicht. Durch die angeschragten Seitenwände werden verschiedene Betrachtungswinkel zugänglich und einfallendes Licht wird in geringerem Maße durch Schattenwirkungen beeinträchtigt.

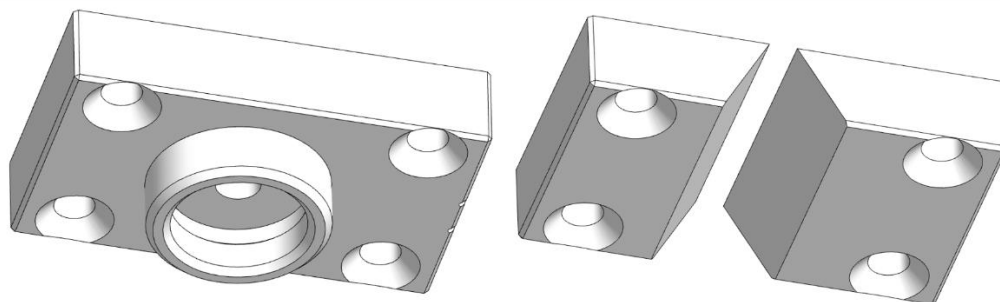


Abbildung 6.5: Modulare Komponenten des Gehäuses. Links: Ring zum Befestigen von Eppendorfgefäßen; Rechts: Vergrößerter, zentraler Spalt für Kameraexperimente.

Des Weiteren wurde ein alternativer Haltebalken konzipiert (Abbildung 6.6). Dieser besteht aus Kupfer und dient zur effektiven Abfuhr der beim Betrieb des Aerosolgenerators entstehenden Wärme. Dazu wurde ein Peltier-Element mit einer maximalen Stromstärke von 8,7 A zwischen dem Haltebalken und einem Kühlkörper mit Axiallüfter installiert und bei 1,2 A betrieben. Der Haltebalken erstreckt sich dabei über die gesamte Rückseite

des Aerosolgenerators. Zur Verbesserung des Wärmetransfers wurde zudem eine Wärmeleitfolie eingesetzt. Das Peltier-Element und der Kühlkörper mit Axiallüfter wurden mithilfe von zwei Schrauben handfest am Haltebalken montiert und beidseitig mit Wärmeleitpaste versehen. Der Axiallüfter wurde mit einer 9-Volt-Block-Batterie und zwischengeschalteten 1000- Ω Widerstand betrieben.

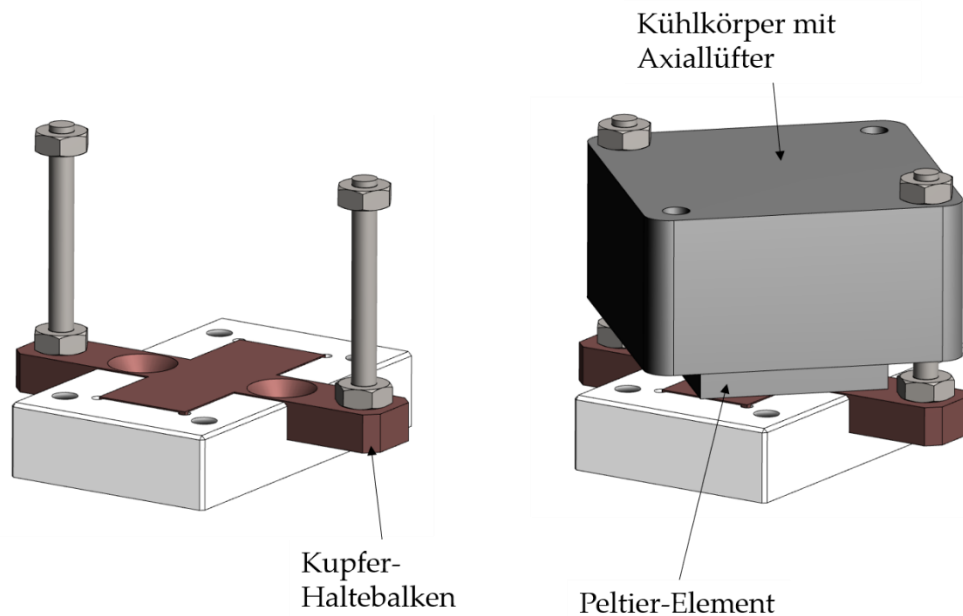


Abbildung 6.6: Kupfer-Haltebalken in Kombination mit einem Peltier-Element zur Kühlung des Aerosolgenerators und vereinfachter Darstellung des Kühlblocks.

6.1.2 Microcontroller, Arduino und Quellcode

Zur kontinuierlichen Tropfenerzeugung mit definierter Frequenz muss der DOD-Microchip von einem externen Controller angesteuert werden. Der Microcontroller wurde basierend auf den Arbeiten von DEICHMANN weiterentwickelt.³⁰ Das System basiert auf einem Arduino Uno und einem selbst gebauten Shield zum Anschluss aller nötigen elektrischen Aus- und Eingänge. Ein Minimalbeispiel des Schaltplans ist in Abbildung 6.14 zu sehen. Der Einsatz eines Mosfet-Treibers vom Typ TC4452 ermöglicht das schnelle Schalten eines Labornetzteils mit Spannungen von bis zu 18 V. Der Mosfet-Treiber wird dabei vom Arduino in einer beliebigen Frequenz angesteuert und die Spannung des Labornetzteils so auf den Heizwiderstand des DODs übertragen. Zusätzlich bietet der Arduino die Möglichkeit, ein frequenzgeteiltes Signal über einen zweiten Ausgang an die Kamera zu senden. Die Betriebsparameter Pulsbreite (t_1) und Frequenz (f_1) werden dabei am Arduino direkt eingestellt, während die Basisspannung

(U_1) über das Labornetzteil reguliert wird. Eine schematische Darstellung des Pulsmusters ist in

Abbildung 6.7 zu sehen.

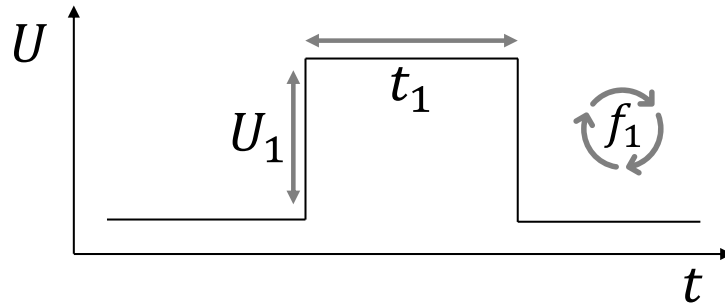


Abbildung 6.7: Schematisches Pulsmuster mit Legende der einstellbaren Größen: t_1 – Pulsbreite ($0,5 \mu\text{s} - 10 \mu\text{s}$); U_1 – Basisspannung ($5 \text{ V} - 18 \text{ V}$); f_1 – Basisfrequenz ($10 \text{ Hz} - 1000 \text{ Hz}$).

Arduino Bei Arduino handelt es sich um eine Open Source Elektronik Prototyping Plattform zur Steuerung einfacher Hardware und Software. Arduino bezeichnet die Programmierungsumgebung des Systems, wird synonym jedoch auch für Arduino-Boards verwendet. Das zentrale Bauteil des Arduino Boards ist der Microcontroller. Dieser befindet sich auf einer Leiterplatte verbunden mit weiteren Komponenten wie Speicherbausteine, Schnittstellen zur Kommunikation mit Peripheriegeräten, digitale sowie analoge Ein- und Ausgänge, LEDs und ein 12 V Netzanschluss. Das in dieser Arbeit verwendete Board ist der Arduino Uno Rev3 mit einem ATmega328P Microcontroller und einem selbst gebauten Shield zur Erweiterung des Funktionsumfangs. Das Arduino Board verfügt über eine Vielzahl von Pin-Typen, die zur Kommunikation mit der Peripherie dienen (Abbildung 6.8)

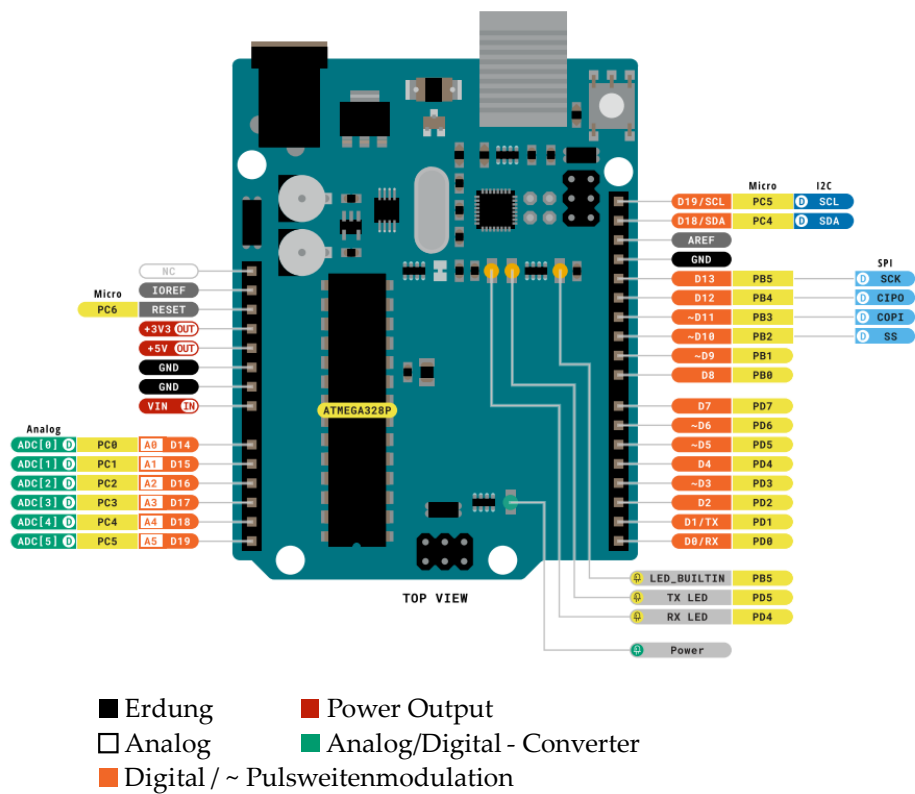


Abbildung 6.8: Pin-Belegung des Arduino Uno Rev3 Boards. (modifiziert nach ¹¹¹)

Die analogen Eingangspins A0 – A5 lesen Signale im Bereich von 0 V – 5 V und besitzen einen Analog-Digital-Wandler (engl. *analog digital converter*, ADC), welcher die anliegende Spannung in einen digitalen Wert überführen kann. Zusätzlich können die Analogpins auch als digitale Pins genutzt werden. Außerdem besitzt das Arduino Board über 13 digitale Pins (D0 – D13) die eine Unterscheidung zwischen HIGH (Spannung liegt an) und LOW (Spannung liegt nicht an) ermöglichen. Pins mit der Bezeichnung „~“ ermöglichen außerdem eine Pulsweitenmodulation.

Der **Quellcode** basiert auf einer früheren Version von DEICHMANN und musste zur Erhöhung der Richtigkeit der Pulsbreiten grundlegend überarbeitet werden. Er wird in der Arduino-Entwicklungsumgebung (IDE) geschrieben, welche auf einer vereinfachten Version der Programmiersprache C++ basiert. Er steuert, wie der Microcontroller interagiert, auf Eingaben reagiert und steuert seine Ausgabesignale. Der Code besteht aus einer „setup()“ – Funktion, die einmal beim Starten des Boards ausgeführt wird und Pin-Modi festlegt, sowie einer „loop()“ – Funktion, die kontinuierlich ausgeführt wird und den Hauptteil des Programmcodes samt Funktionen enthält. Üblicherweise werden digitale Ausgänge des Boards mit den

Funktionen „digitalWrite()“ und „digitalRead()“ angesteuert. Für den Einsatz des Microcontrollers als Steuereinheit für zeitkritische Anwendungen wie der Erzeugung von kurzen Heizpulsen mit definierter Frequenz ist diese Funktion jedoch zu langsam und ineffizient. Aus diesem Grund greift der in dieser Arbeit verwendete Code auf die direkte Portmanipulation der Pins zurück. Dabei werden die digitalen Ein- und Ausgänge auf niedriger Ebene angesteuert indem direkt auf das Register des Microcontroller zugegriffen wird. Jeder digitale Pin ist dabei einem Port zugeordnet (PORTB, PORTC, PORTD) und kann durch die Nutzung des Operators „_BV()“ angesteuert werden. Ein Codebeispiel des Ausschnitts der Pulserzeugung ohne Ansteuerung der Kamera ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Jede Frequenz und jede Pulsbreite ist in Form eines „case“ im Code vorprogrammiert und kann über die Einstellung eines Potentiometers aufgerufen und als Schleife kontinuierlich abgespielt werden. Dabei wiederholt sich der Inhalt dieser Schleife. Durch den Befehl „PORTD |= _BV(iSignal);“ wird der Digitalpin zur Ausgabe des Pulssignals in den Status HIGH versetzt. Dieser Status wird für einen im Befehl „DELAY“ festgelegten Zeitraum gehalten und entspricht der Pulsbreite des DODs. Der Mikrocontroller ATmega328P arbeitet mit einer festen Taktfrequenz von 16 MHz, was einer Taktdauer von 62,5 ns entspricht. Die Steuerung des entsprechenden Bits in Port D muss ebenfalls zur Pulsdauer addiert werden ($2 \cdot 62,5 \text{ ns}$) und ermöglicht so die Berechnung der Pulsdauer:

$$t_{\text{Pulsbreite}} = 30 \cdot 62,5 \text{ ns} + 2 \cdot 62,5 \text{ ns} = 2000 \text{ ns} \quad 6.1$$

```

if(iSchalterzustand == HIGH){
switch(iPbF)
{
case 2020:
noInterrupts();
PORTD |= _BV(iSignal);
DELAY(30);
PORTD &=~ _BV(iSignal);
_delay_ms(99.994);
interrupts();
break;
}

```

Abbildung 6.9: Codebeispiel des Ausschnitts zur Pulserzeugung am Beispiel eines 2 μs Pulses.

Nach durchlaufener Verzögerung zum Erzeugen des Pulses wird der Pin mit dem Befehl „PORTD &=~ _BV(iSignal)“ ausgeschaltet. Über den Befehl

„_delay_ms();“ wird eine Verzögerung zur Wiederholung der Schleife eingebaut. Diese Verzögerung legt die Pulsfrequenz des DODs fest. Eine Verzögerung von 99,994 μ s entspricht dabei einer Frequenz von 10 Hz unter Berücksichtigung der Puls- und Steuerungsdauer.

Soll zusätzlich zur Pulserzeugung auch eine Kamera betrieben werden, muss im Code ein weiterer Signalpin mit integrierter Frequenzteilung eingebaut werden. Diese Frequenzteilung ist erst bei Frequenzen oberhalb der maximalen 30 FPS der Kamera nötig. Ein Beispiel des Codes bei der Pulsrate von 50 Hz ist in Abbildung 6.10 gezeigt. In diesem Beispiel werden pro Schleife zwei Signale zur Pulserzeugung und ein Signal zum Auslösen der Kamera erzeugt.

```
if(iSchalterzustand == HIGH){
  switch(iPbF)
  {
  case 2050:
    noInterrupts();
    PORTD |= _BV(iSignal);
    DELAY(30);
    PORTD &=~ _BV(iSignal);
    PORTD |= _BV(iKamera);
    DELAY(14);
    PORTD &=~ _BV(iKamera);
    _delay_ms(19.997)
    PORTD |= _BV(iSignal);
    DELAY(30);
    PORTD &=~ _BV(iSignal);
    _delay_ms(19.997);
    interrupts();
  break;
  }
}
```

Abbildung 6.10: Codebeispiel des Ausschnitts zur Pulserzeugung am Beispiel eines 2 μ s Pulses, einer Pulsfrequenz von 50 Hz und einer Kamerafrequenz von 25 Hz.

Modulares Shield Zur Kontaktierung der Arduino-Ausgänge wurde der modulare Aufbau von Deichmann übernommen und mit zusätzlichen Funktionen zur Steuerung der Kamera ergänzt.³⁰ Auf dem Arduino befindet sich die Hauptplatine, auf der sich Ausgänge für Kamera und DOD sowie ein Eingang für die Basisspannung befindet. In Abbildung 6.11 ist der Aufbau der Hauptplatine dargestellt. Über Stiftleisten sind auf der Hauptplatine das Schaltermodul und das Bildschirmmodul befestigt und kontaktiert. Auf dem Schaltermodul (Abbildung 6.12) befinden sich drei Schalter, wobei

der linke Schalter die Einstellungen der Potentiometer freigibt, und der rechte Schalter die Pulsweiterleitung an den DOD ermöglicht und somit als Schalter zum Starten der Tropfenproduktion dient. Mit dem mittleren Schalter kann die Stromversorgung des Arduinos durch das 12 V Netzteil überbrückt werden und stattdessen eine Versorgung über das Labornetzteil vorgenommen werden. Mit dem Bildschirmmodul (Abbildung 6.13) lassen sich eingestellte Parameter ablesen. Außerdem befinden sich die Potentiometer zum Einstellen der Pulsbreite und Frequenz auf dieser Platine.

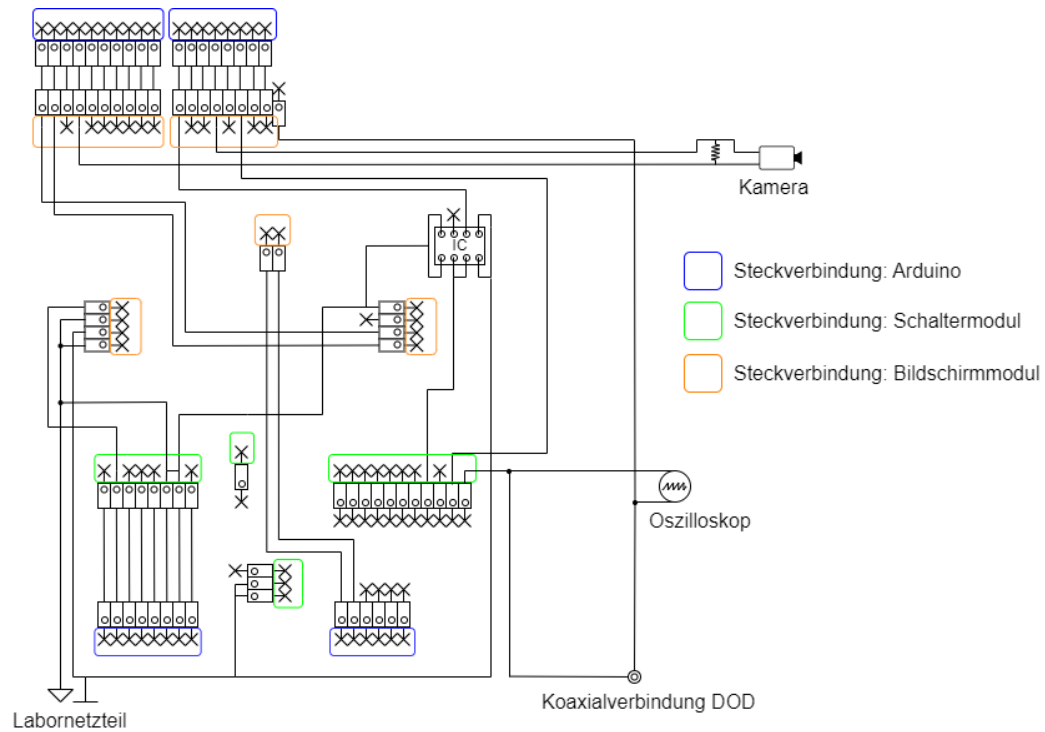


Abbildung 6.11: Schematischer Aufbau der Hauptplatine. Stiftleisten zum Arduino, Schaltermodul und Bildschirmmodul sind farblich markiert.

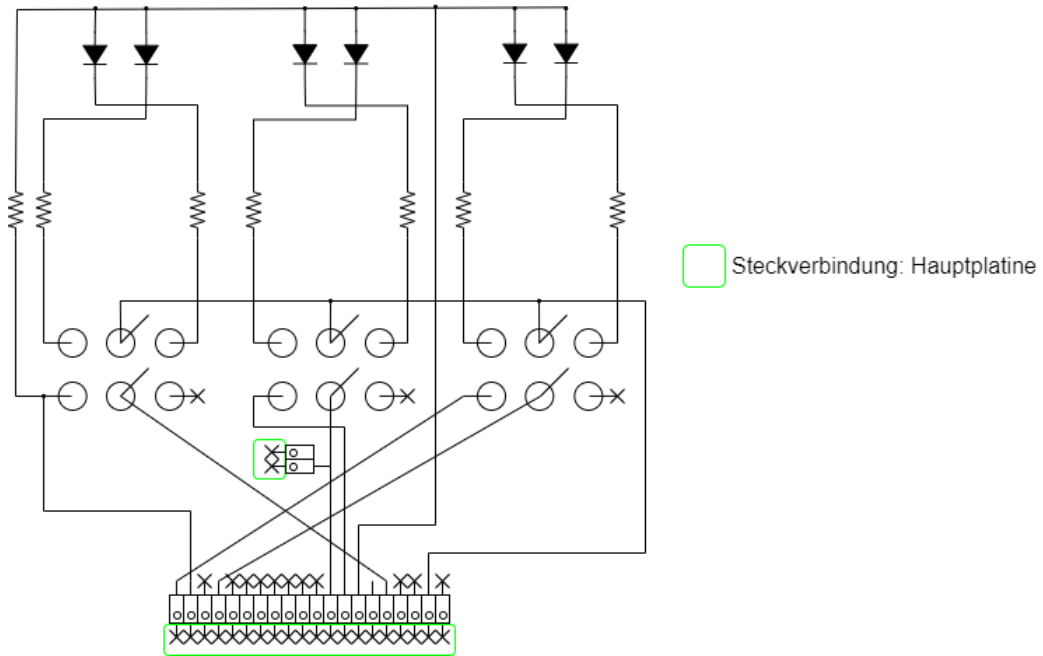


Abbildung 6.12: Schematischer Aufbau des Schaltermoduls mit Steckverbindung zur Hauptplatine. Enthält Schalter zur Steuerung der Tropfenproduktion und Indikator-LEDs.

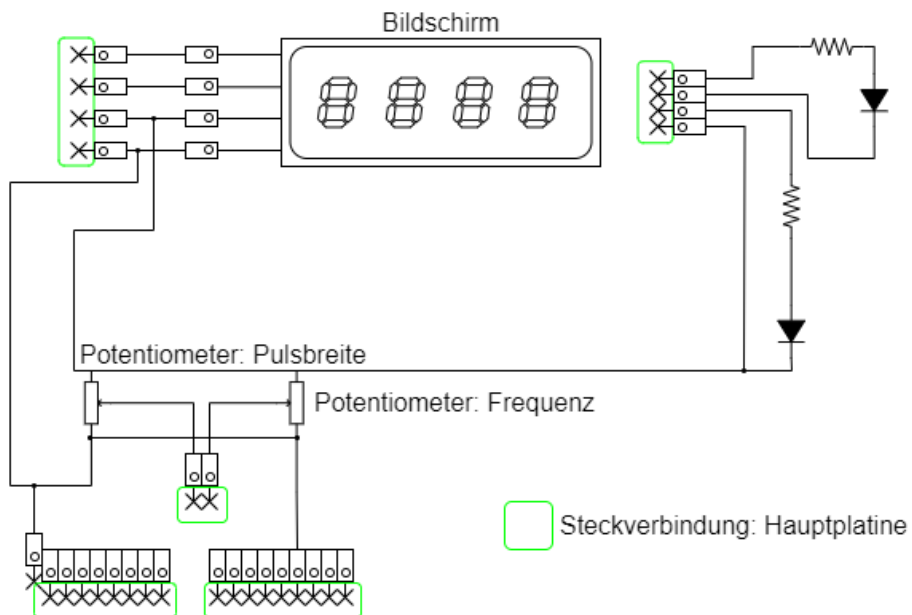


Abbildung 6.13: Schematischer Aufbau des Bildschirmmoduls mit Steckverbindung zur Hauptplatine. Enthält Bildschirm und Potentiometer zum Einstellen von Frequenz und Pulsbreite.

Zusätzlich ist in Abbildung 6.14 ein Minimalbeispiel des Schaltkreises dargestellt. Alle relevanten Bauteile der Aerosolerzeugung sind mit den entsprechenden Aus- und Eingängen des Arduinos verbunden.

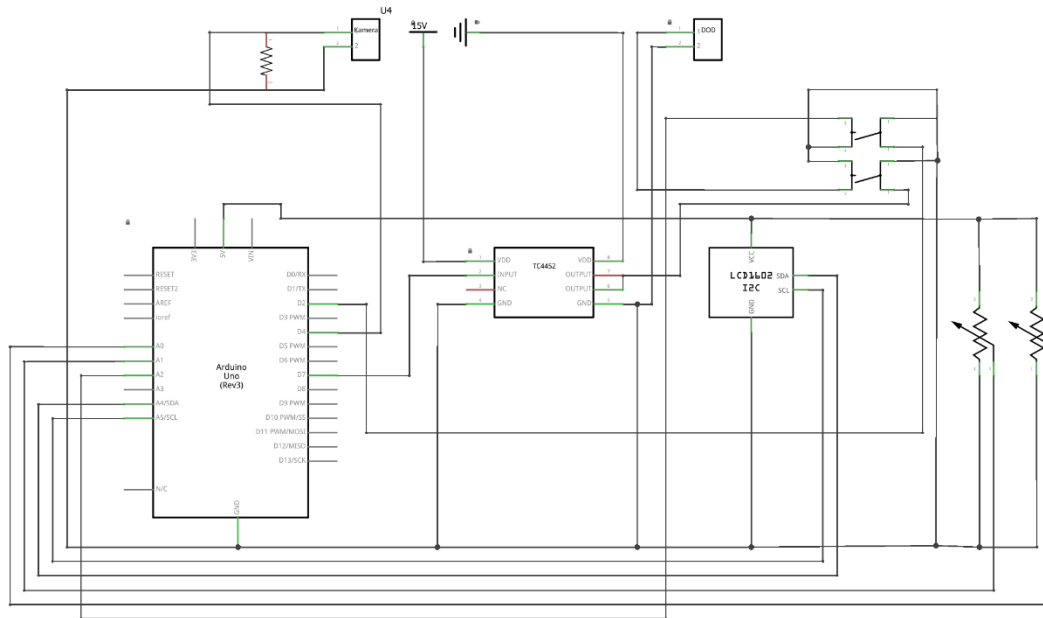


Abbildung 6.14: Schaltskizze als Minimalbeispiel für den Microcontroller zur Steuerung des Aerosolgenerators.

6.1.3 Aufbauten zur optischen Aerosolcharakterisierung

Die Ermittlung des Tropfendurchmessers erfolgte anfangs indirekt durch Auffangen einer Vielzahl von Tropfen einer Standardlösung in einem definierten Volumen mit anschließender Bestimmung des Analytgehalts. Über Berechnungen war es so möglich, das durchschnittliche Volumen der Tropfen zu bestimmen. Das so bestimmte durchschnittliche Tropfenvolumen lieferte jedoch keine Aussage zur Zusammensetzung des Aerosols, der Tropfenzahl, -größe, und Geschwindigkeit. Aufgrund dieser Anforderungen wurde ein kamerabasiertes System zur videographischen Untersuchung der Tropfen entwickelt. Durch Einsatz einer CCD-Kamera (Genie Nano M-1280¹¹²) und eines Xenon-Blitzes (Ministrob 2000N/S-ext, BBE, Arnsberg, Deutschland) wurde die präzise Bestimmung des Durchmessers einzelner Tropfen erstmals ermöglicht.¹¹³ Das Prinzip der Tropfencharakterisierung sowie durchgeführte Optimierungen sollen im Folgenden erläutert werden.

Die Aufnahme der Tropfen erfolgt durch eine CCD-Kamera und rückseitiger Belichtung der Tropfen mit einem Xe-Blitz (BVS-II Wotan¹¹⁴). Durch Verwendung eines telezentrischen Objektivs (Edmund Optics 6x65) können in einem Arbeitsabstand von 65 mm perspektivische Fehler ausgeschlossen werden, wodurch eine Flächenauswertung der Tropfen über die Pixelanzahl ermöglicht wird. Aufgrund der hohen Initialgeschwindigkeit der Tropfen ist für eine Aufnahme scharfer Bilder eine kurze Belichtungszeit von wenigen μs nötig. Da die minimale Belichtungszeit der Kamera durch die

Geschwindigkeit des Shutters limitiert ist (minimale Belichtungszeit von 34 μs), muss der Xenon-Blitz mit dem Verschluss der Kamera synchronisiert werden. So wird außerdem die intensive, aufhellende Flanke des Blitzes zur Belichtung genutzt, während die langsam abklingende Flanke außerhalb des Belichtungszeitraums liegt. So können effektive Belichtungszeiten von 5 – 10 μs erreicht werden.

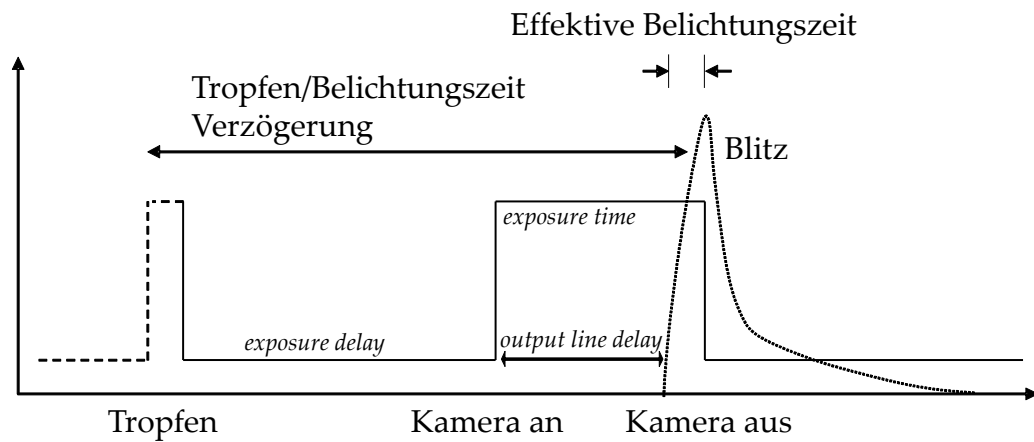


Abbildung 6.15: Prinzip der optischen Aerosolcharakterisierung zum Erreichen niedriger Belichtungszeiten unter Verwendung eines Xe-Blitzes.

Der verwendete Aufbau des Systems ist in Abbildung 6.16 gezeigt. Die Halterung des DODs befindet sich auf einem Kreuztisch, wodurch die präzise Platzierung der Tropfen vor der Kamera ermöglicht wird. Die Kamera befindet sich auf einem Lineartisch, um so die Fokalebene präzise einzustellen und somit perspektivische Fehler zu eliminieren. Der Xenon-Blitz wird vor der Kamera platziert und die Lichtquelle über einen frei hängenden Lichtwellenleiter mit Schwanenhalsfunktion manuell auf Höhe der Kamera eingestellt.

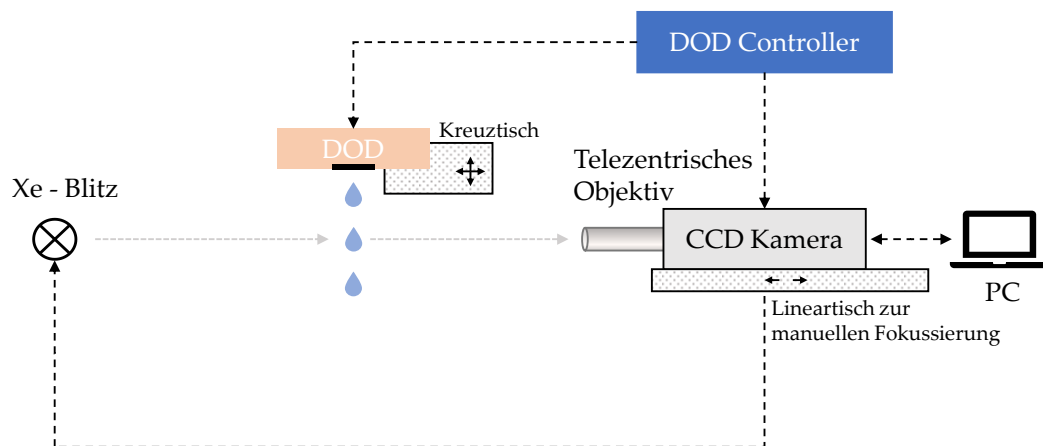


Abbildung 6.16: Kameraaufbau zur optischen Aerosolcharakterisierung.

Während die manuelle Platzierung des Lichtwellenleiters reproduzierbare Ergebnisse lieferte, war die Justage des Schwanenhalses aufgrund seiner Rigidität ein zeitaufwändiger Prozess. Deshalb wurde der Aufbau für die Messungen dieser Arbeit optimiert, indem ein flexibler Lichtwellenleiter auf einem Kreuztisch eingesetzt wurde. Zusätzlich wurde eine zweite Lichtquelle unterhalb des Strahlengangs platziert, um so eine Beleuchtung der Tropfen von vorne zu ermöglichen. Mithilfe von Micrometerschrauben kann der Xenon-Blitz präzise vor dem Objektiv bewegt werden, womit es möglich ist, Belichtungseinstellungen schnell zu reproduzieren.

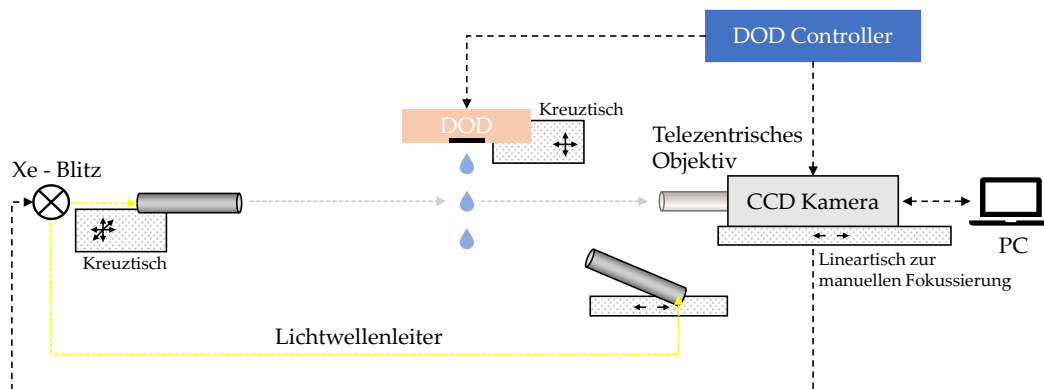


Abbildung 6.17: Optimierter Kameraaufbau zur optischen Aerosolcharakterisierung mit doppeltem Lichtwellenleiter und Kreuztischen mit Micrometerschrauben zur Feinjustage.

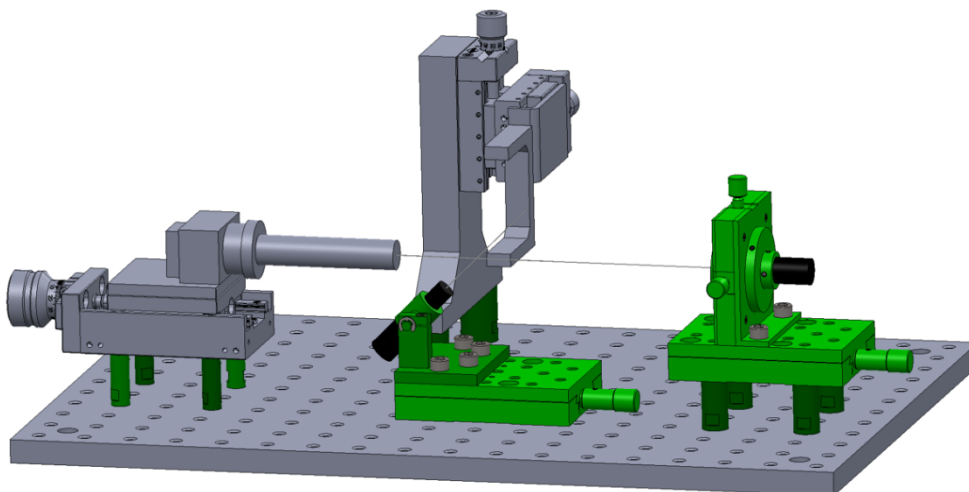


Abbildung 6.18: Technische Zeichnung des optimierten Kameraaufbaus. Ergänzende Kreuztische in grün; Lichtwellenleiter in schwarz

Die von den Tropfen auf der Kamera abgebildete Silhouette wurde über eine Flächenbestimmung ausgewertet, wobei jeder Pixel durch den Vergrößerungsfaktor des Objektivs einer Größe von $0,8 \mu\text{m}$ entspricht. Durch die

Limitierung der Kamera auf 30 FPS musste für höhere Frequenzen eine Frequenzteilung verwendet werden (siehe Kapitel 6.1.2).

Einstellungen zur Synchronisation von DOD, Kamera und Xenon-Blitz wurden im GenICam Browser von Common Vision Blox vorgenommen. Die Standardeinstellungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Für jede Messung wurden 100 Bilder mit dem Programm Sherlock 7 aufgenommen. Die Rohdatensätze wurden anschließend mit der Software ImageJ weiterverarbeitet. Dazu wurde ein Macro programmiert, welches die Tropfengröße in tabellarischer Form auflistet.

Tabelle 6.1: Standardeinstellungen zur Tropfencharakterisierung.

Einstellung	Wert
Trigger Delay	4 – 2000 μs
Exposure Time	34 μs
Output Line Pulse Delay	18-22 μs

Anhand von Tabelle 6.2 und Abbildung 6.19 können die Schritte des Macros nachvollzogen werden. Im ersten Schritt der Bildverarbeitung wird die Pixelgröße auf $0,8 \mu\text{m}$ definiert. Anschließend werden unterbelichtete Ränder des Bildes geschnitten, sodass nur der Bereich der Tropfen abgebildet wird. Im nächsten Schritt wird der Kontrast des Bildes optimiert wodurch die Umwandlung in ein binäres schwarz/weiß-Bild erleichtert wird. Dieser kritische Schritt der Umwandlung erfolgt über ein Kantenerkennungsverfahren mit dem *Auto-Local-Threshold* Plugin von ImageJ unter Verwendung des Sub-Algorithmus nach Sauvola.^{115,116} Dabei wurden die Parameter der einzelnen Befehle so optimiert, dass immer ein vollständiger, runder Tropfen abgebildet wurde.

Tabelle 6.2: Macro für ImageJ zur Bestimmung des Tropfendurchmessers.

Code	Funktion
<code>run("Set Scale...", "distance=1 known=0.8 unit=µm");</code>	Definition der Pixelgröße
<code>makeRectangle(0, 78, 1280, 946);</code> <code>run("Crop");</code>	Zuschneiden des Bildes und entfernen von unterbelichteten Rändern
<code>run("Brightness/Contrast...");</code> <code>setMinAndMax(55, 230);</code>	Optimierung der Helligkeit und des Kontrasts
<code>run("Auto Local Threshold", "method=Sauvola radius=10 parameter_1=0.35 parameter_2=70");</code>	Umwandlung in ein binäres Bild anhand von Schwellenwerten
<code>run("Analyze Particles...", "size=10-Infinity circularity=0.50-1.00 show=Outlines display include summarize");</code>	Partikelanalysator von ImageJ mit Festgelegter Minimal- und Maximalgröße und Zirkularität

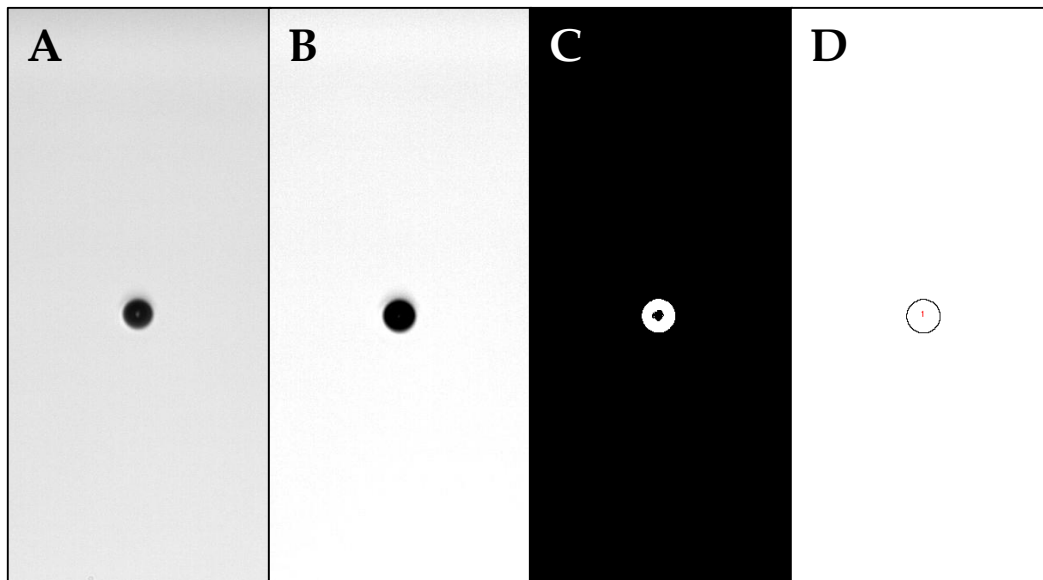


Abbildung 6.19: Beispiel der automatisierten Bildverarbeitung mit ImageJ. A – Rohbild nach Zuschneiden; B – Optimierung des Kontrasts; C – Umwandlung in Binäre Datei nach Methode von Sauvola; D – Partikelanalysator von ImageJ

Die Bestimmung der Fläche der Tropfen erfolgt über den Partikelanalysator von ImageJ. Mithilfe der festgelegten Pixelgröße von $0,8 \mu\text{m}$ berechnet ImageJ die Fläche jedes Tropfens. Unter der Annahme, dass jeder Tropfen eine perfekte Kugel darstellt, lässt sich der Durchmesser und das Volumen der Tropfen rechnerisch ermitteln. Um zu verhindern, dass verdeckte oder

geschnittene Tropfen in die Auswertung miteinbezogen werden, wurde jedes Bild eines Datensatzes überprüft und fehlerhafte Bilder aussortiert.

6.1.4 Aerosoltransportkammern

Tangential-Fluss Transportkammer Bei der Entwicklung und Charakterisierung des Tintenpatronen-DOD hat ORLANDINI eine Aerosoltransportkammer mit doppeltem Gaseinlass verwendet.¹¹³ Mit dem *on-chip*-DOD sollte eine Vergleichsmessung unter gleichen Betriebsparametern und einer baugleichen Transportkammer durchgeführt werden. Dazu wurde eine für das Mikrosystemgehäuse kompatible Anschlussplatte konzipiert und mit einem 3D-Filamentdrucker aus PLA hergestellt. Diese Anschlussplatte wurde anschließend gasdicht in die Transportkammer eingeklebt und diese über einen 14,5 mm Kugelschliff mit der Torch verbunden. Über den oberen Anschluss wurde ein tangentialer Argonstrom in die Kammer geleitet, welcher das Aerosol nach unten in einen zweiten Argon-Trägergasstrom transportiert. Beide Anschlüsse sind mit dem ICP-MS verbunden und somit die Gasströme über die Software MassHunter des ICP-MS separat einstellbar.

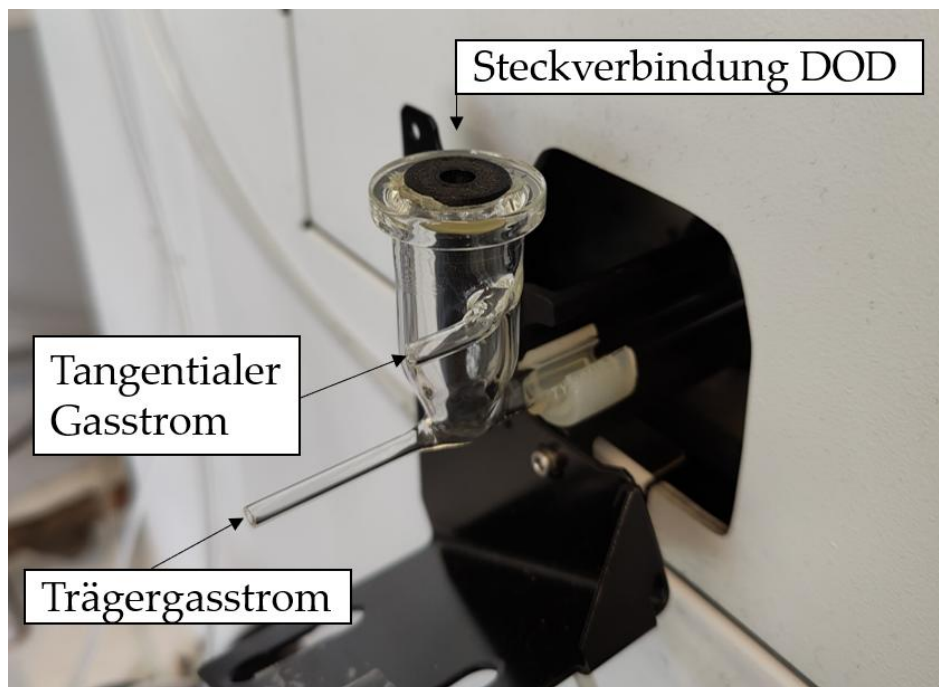


Abbildung 6.20: Tangential-Fluss Transportkammer nach Vorbild von ORLANDINI. Mikrosystemgehäuse mit DOD kann in PLA-Anschlussplatte gesteckt werden.

Beheizbare Transportkammer Aus früheren Experimenten war bereits bekannt, dass der Tropfendurchmesser des mit dem DOD-Aerosolgenerator erzeugten Aerosols über dem optimalen Wert von $10\ \mu\text{m}$ liegt.³¹ Um ein Aerosol zu erzeugen, das näher an den idealen Bedingungen gemäß Kapitel

4.2.1 liegt, wurde eine beheizbare Transportkammer in Form eines Trockenrohres entwickelt, die das Microsystemgehäuse mit dem ICP-MS verbindet. Das zentrale Bauteil dieser Konstruktion stellt das aus Messing gefertigte Trockenrohr dar, welches mittels einer Heizpatrone auf Temperaturen von bis zu 400 °C erwärmt werden kann. Über eine zweite Heizvorrichtung in Spiralanordnung kann der Trägergasstrom vorgeheizt werden, um den Verdampfungsprozess des Aerosols zu unterstützen. Über eine Steckverbindung wird die Chiphalterung mit dem Gasverteiler verbunden. Ein Radiator dient zur Abführung von Wärme und soll eine Überhitzung der Haltevorrichtung und des Mikrochips verhindern. Die Kopplung des Gasverteilers mit dem Trockenrohr wird über ein Fallrohr aus Glas realisiert. Das dient einer weiteren thermischen Isolation der Halterung und des bis zu 400 °C warmen Trockenrohrs, sowie einer Verlängerung des Transportweges und somit einer Erhöhung der Interaktionszeit von Aerosol und Trägergas. Der gesamte experimentelle Aufbau ist in Abbildung 6.21 abgebildet.

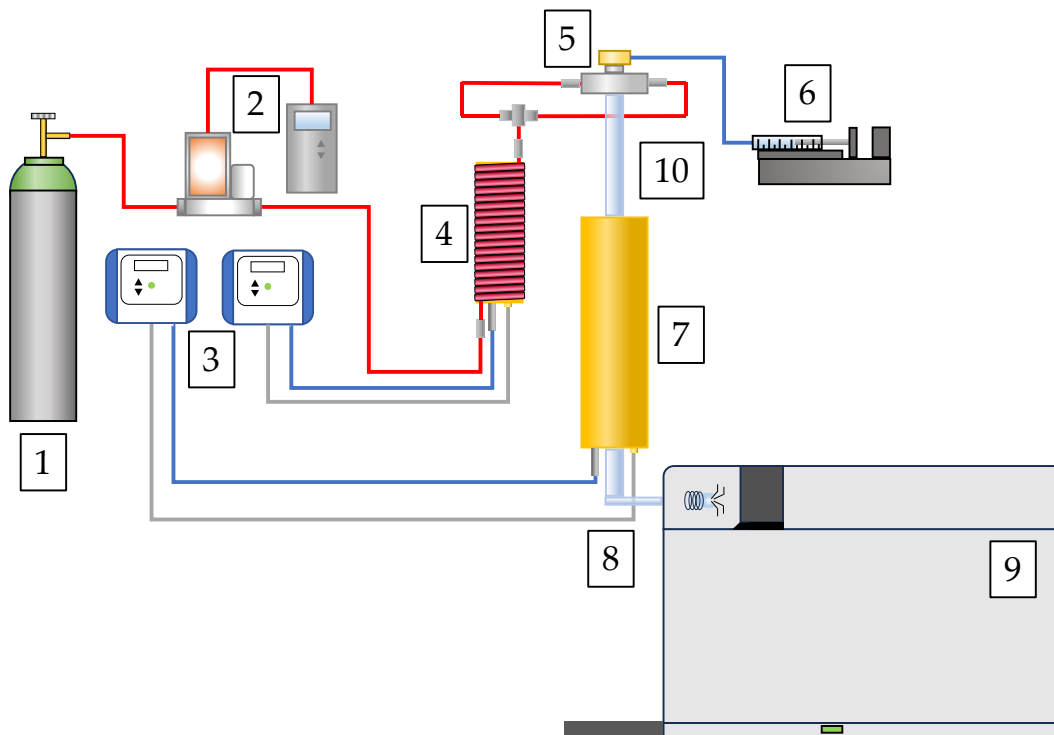


Abbildung 6.21: Versuchsaufbau zur Erhöhung der Transporteffizienz mittels Trockenrohr. (1) Ar-Quelle; (2) MFC- und MFC-Steuereinheit; (3) Steuereinheiten für Heizpatronen; (4) Gasheizung; (5) Gasverteiler und Microsystemgehäuse mit DOD; (6) Spritzenpumpe; (7) Trockenrohr; (8) Modulare Verbindung zur ICP-Torch; (9) ICP-MS; (10) Fallrohr

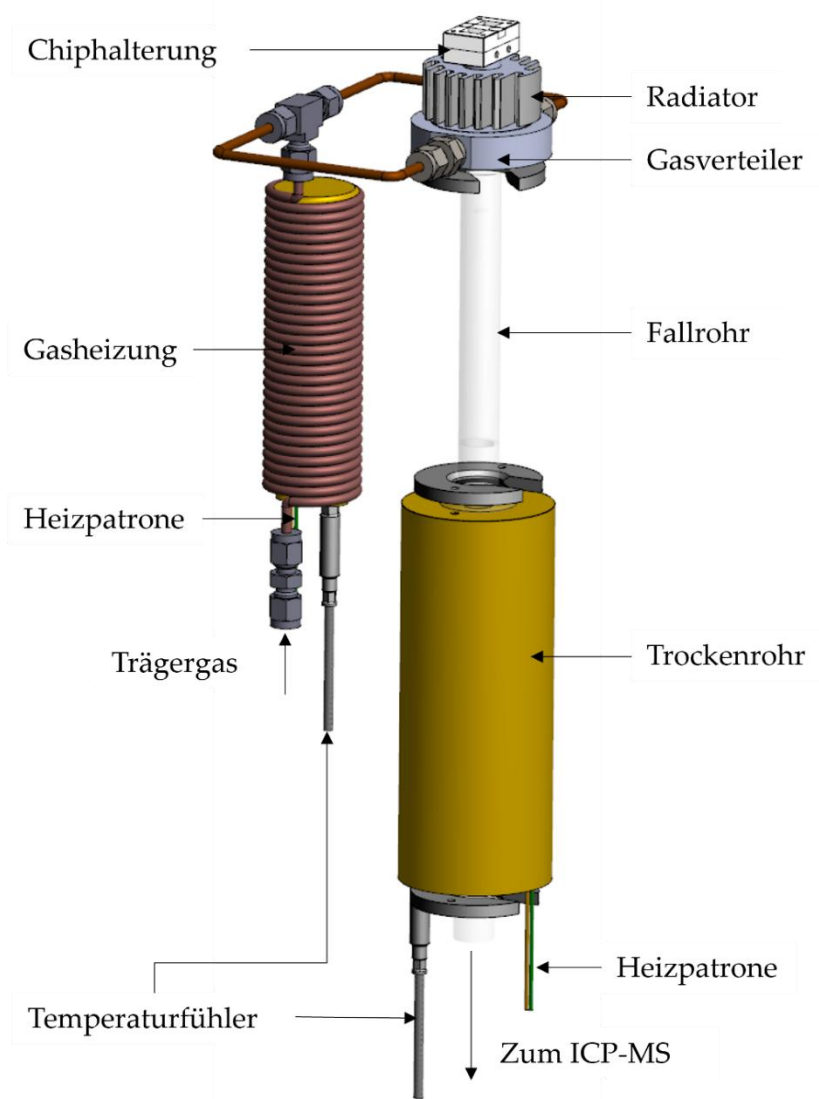


Abbildung 6.22: Transportkammer mit beheizbarem Trockenrohr und Gasheizung zur Verringerung des Tropfendurchmessers.

Das erzeugte Aerosol wird durch einen zentralen Kanal durch den aus Edelstahl gefertigten Gasverteiler geleitet. Über seitliche Anschlüsse wird das Trägergas gleichmäßig auf 6 Löcher verteilt um anschließend das Aerosol effektiv zu umhüllen. Auf der Unterseite des Gasverteilers befindet sich eine Vertiefung, auf der das Glasrohr mit einem Flansch befestigt wird (Abbildung 6.23). Der Gasverteiler ist oben mit einem Deckel gasdicht verschlossen. Ausführung A, Abbildung 6.24, ermöglicht durch den verlängerten Hals das Anbringen eines Kühlkörpers zum Abführen von Wärme. In Ausführung B, Abbildung 6.24 ist der Hals so kurz wie möglich gehalten, um den Transportweg ohne Trägergasstrom zu minimieren. Gasverteiler

und Deckel sind gasdicht verschweißt und beide Ausführungen sind untereinander austauschbar.

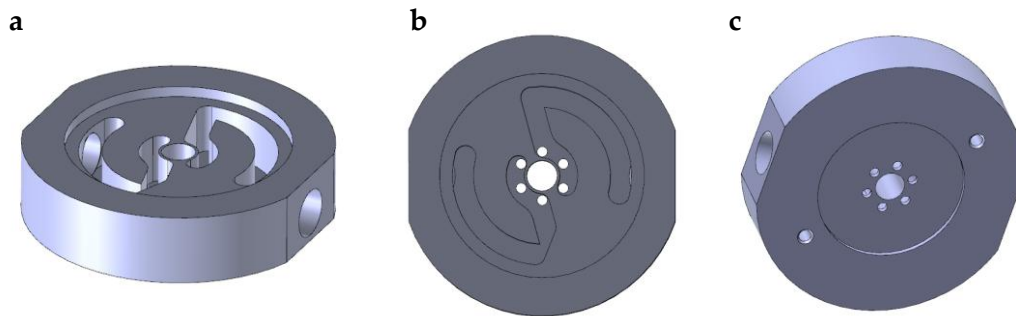


Abbildung 6.23: Gasverteiler zur Umhüllung des Aerosols mit Trägergas. A: Aussparung für austauschbaren Deckel; B: Struktur der Gasleitungen, großes Loch für Aerosol, kleine Löcher für Trägergasstrom; C: Unterseite mit Vertiefung für Glasrohr.

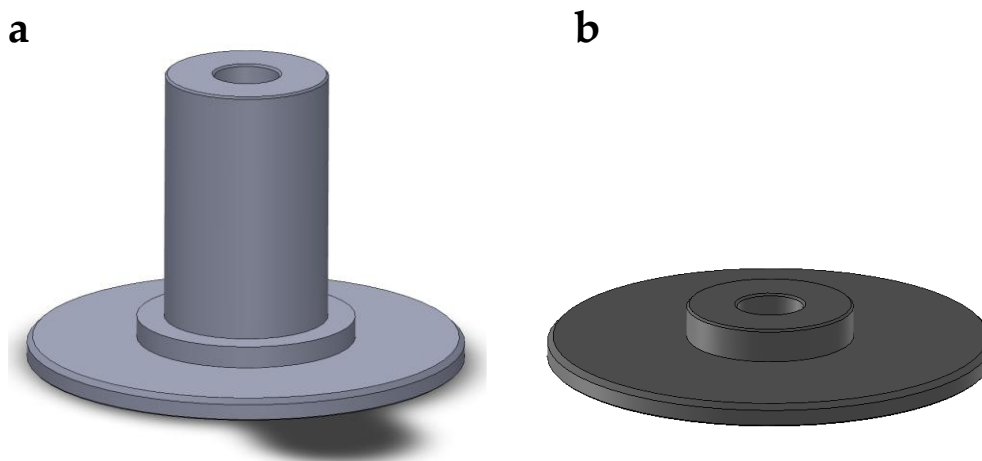


Abbildung 6.24: Deckel zum Gasverteiler. A: Mit verlängertem Hals für Radiator; B: Kurzer Hals zur Verringerung des Transportweges.

6.2 Analytische Studien

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Ansätze zu den Methoden dieser Arbeit vorgestellt. Dafür wird zuerst auf die Methodenoptimierung der ICP-MS Versuche eingegangen und anschließend das Vorgehen der Beständigkeitsversuche und der Messung der Tropfengeschwindigkeit erläutert.

6.2.1 Allgemeines und Optimierung der ICP-MS Methoden

Die Optimierung der experimentellen Parameter aller ICP-MS-Versuche wurde univariat durchgeführt. Dabei wurde jeder Parameter einzeln variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Es ist

dabei zu beachten, dass das hierbei ermittelte Optimum stets einem lokalen Maximum entspricht und unter Einbeziehen der Wechselwirkungen zwischen den Parametern womöglich eine noch bessere Optimierung erzielbar gewesen wäre. Als optimierte Größe wurde, wenn nicht anders angegeben, das Signal-Untergrund-Verhältnis des $^{115}\text{In}^+$ -Signals und dem Untergrund des $^{103}\text{Rh}^+$ gewählt. Bei diesem Vorgehen handelt es sich um einen Kompromiss, da die Bestimmung des eigentlichen Untergrundsignals des $^{115}\text{In}^+$ aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht praktikabel gewesen wäre, da das Wechseln der Probenlösung eine neue Optimierung der Plasmaparameter und ein Spülen des Probenkanals erfordert hätte.

6.2.2 Dosierexperimente und Berechnung des Tropfendurchmessers

Zur Berechnung des durchschnittlichen Tropfendurchmessers wurden die im Rahmen von Dosiervorgängen erzeugten Tropfen im Deckel eines Eppendorfgefäßes aufgefangen. Dafür wurde das Eppendorfgefäß an der modularen Chiphalterung aus Abbildung 6.5, links befestigt, um ein weitestgehend verlustfreies Auffangen des Aerosols zu gewährleisten. Der Rückstand wurde anschließend in 50 mL Waschlösung ($\omega_{\text{HNO}_3} = 2\%$) gelöst und mit einem internen Standard mit einer Zielkonzentration von $\beta_{\text{Rh}} = 300 \text{ ng/L}$ versetzt. Über einen Zeitraum von jeweils 120 Sekunden wurde der Rückstand für die Frequenzen 10 Hz, 50 Hz, 100 Hz, 200 Hz, 300 Hz, 400 Hz, 500 Hz und 600 Hz gesammelt. Die hergestellten Lösungen wurden dann unter Verwendung eines Zerstäuber-Sprühkammer-Systems am ICP-MS analysiert und die $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensitäten mithilfe des internen Standards korrigiert (Formel 6.2). Die korrigierte Signalintensität $\text{cps}_{\text{In,korr}}$ berechnet sich dabei nach Formel 6.2 aus den Signalintensitäten cps_{In} und cps_{Rh} sowie dem Mittelwert der Signalintensitäten des Rh $\overline{\text{cps}_{\text{Rh}}}$ aller Messungen.

$$\text{cps}_{\text{In,korr.}} = \frac{\text{cps}_{\text{In}} \cdot \overline{\text{cps}_{\text{Rh}}}}{\text{cps}_{\text{Rh}}} \quad 6.2$$

Zusätzlich wurde eine Kalibriergerade erstellt und mittels linearer Regression die Konzentration der hergestellten Probenlösungen bestimmt. Aus diesen Konzentrationen wurde mit Formel 6.3 und Formel 6.4 der für den Zeitraum von 120 Sekunden durchschnittliche Tropfendurchmesser berechnet. Dafür wird zunächst das Tropfenvolumen V_{Tropfen} berechnet, wobei $m_{\text{In,Rückstand}}$ die aus der Konzentration bestimmte Masse an Indium im Rückstand, $\beta_{\text{Dosierlösung}}$ die Konzentration der Dosierlösung ($\beta_{\text{Dosierlösung}} = 5 \text{ mg/L}$), f die verwendete Dosierfrequenz und t den Zeitraum von 120 Sekunden darstellt. Aus diesem Tropfenvolumen V kann mit Formel 6.4 über das Kugelvolumen der Durchmesser d in μm berechnet werden.

$$V_{Tropfen} = \frac{m_{In,Rückstand}}{\beta_{Dosiervlösung} \cdot f \cdot t} \quad 6.3$$

$$d_{Tropfen} = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{Tropfen} \cdot 1000}{4 \cdot \pi}} \quad 6.4$$

Die Parameter der ICP-MS Methode sind in Tabelle 6.3 zu finden.

Tabelle 6.3: Parameter der ICP-MS Messung zur Berechnung des Tropfendurchmessers

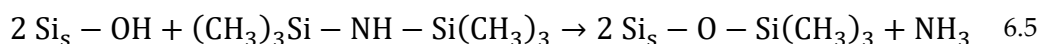
Parameter	Wert
Gerät	Agilent 7800
Generatorleistung	1550 W
Beprobungstiefe	8 mm
Kühlgasflussrate	15,00 L min ⁻¹
Zerstäubergasflussrate	1,00 L min ⁻¹
Integrationszeit	0,1 s
Probenflussrate	1 mL/min

6.2.3 Beständigkeitsprüfung des Chips gegenüber HNO₃

Die Lagerung von Analysenproben für die Elementanalytik in HNO₃ stellt eine gängige Arbeitspraxis dar. Aus diesem Grund sollte die Beständigkeit des Aerosolgenerators gegenüber drei verschiedenen stark konzentrierten HNO₃-Lösungen untersucht werden. Dafür wurden 3 Chips in respektive 2 %, 5 % und 10 % HNO₃ gelagert. Vor Beginn des Versuchs wurden definierte Areale der Chips fotografiert und mit weiteren Aufnahmen der entsprechenden Bildausschnitte an Tag 1, Tag 3 und Tag 7 verglichen.

6.2.4 Beschichtung der Silizium-Oberfläche

Um einer Benetzung des Düsenbereichs durch emittiertes Aerosol vorzubeugen, wurde ein Verfahren entwickelt, das die Hydrophilie des Siliziums verringert. Bedingt durch den Herstellungsprozess der Siliziumwafer liegt die oberste Schicht des Siliziums oxidiert vor. Vorhandene Hydroxygruppen erhöhen die Adhäsion von Wasser und sollten deshalb mit Hexamethyldisilazan (HMDS) nach Gleichung 6.5 silyliert werden.¹¹⁷



Dafür wurde der Chip zuerst oberflächlich mit Aceton, dann mit entionisiertem Wasser gewaschen und anschließend für 30 Minuten bei 120 °C getrocknet. In einem 50 mL Gefäß wurde auf einem Uhrglas 100 µl Hexamethyldisilazan (HMDS) gegeben, der getrocknete Chip daneben platziert und das Gefäß verschlossen. Der Chip wurde 30 Minuten in dieser HMDS – Atmosphäre gelagert. Zur Überprüfung der Reaktion wurde zu

verschiedenen Zeitpunkten der Kontaktwinkel eines auf Tropfens zur Oberfläche bestimmt. Eine Berechnung des Kontaktwinkels $\cos\theta_Y$ ist über die Youngsche Gleichung unter Einbezug der Grenzflächenspannungen bzw. Oberflächenspannung des Festkörpers und der benetzenden Flüssigkeit möglich.¹¹⁸ Experimentell wurde der Kontaktwinkel mit der *sessile-drop*-Methode bestimmt.¹¹⁹ Dazu wurden Tropfen reproduzierbarer Größe auf der Silizium-Kanalchip-Oberfläche platziert, das Profil mit dem telezentrischen Kameraaufbau fotografiert und eine manuelle Messung des Winkels in ImageJ durchgeführt. Zur Bestimmung des Messfehlers wurde die Messung 10 Mal wiederholt und die Standardabweichung des Mittelwerts der Einzelmessungen als Fehler angegeben.

7 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil des Teils „Ergebnisse und Diskussion“ soll der Ausgangszustand des DODs festgestellt und vorhandene Probleme und Limitierungen des Systems diskutiert werden. Anschließend wird die Effizienz der Kopplung der Aerosolgenerators mit dem ICP-MS mithilfe des beheizbaren Transportsystems untersucht. Weiterhin stehen visuelle und optische Aufnahmen zur Charakterisierung des Chips und des erzeugten Aerosols im Fokus. Ergänzend wird der Einfluss der Betriebsparameter des Systems sowie die Beschichtung der Chipoberfläche auf den Tropfendurchmesser untersucht.

7.1 Voruntersuchungen mit dem *on-chip*-DOD-Aerosolgenerator

Als Grundlage zur Weiterentwicklung und Optimierung sollte in diesem ersten Versuch die Leistungsfähigkeit des Systems in Verbindung mit dem ICP-MS bestimmt werden. Dafür wurde eine entsprechend ORLANDINI baugleiche Tangential-Fluss-Kammer eingesetzt (Kapitel 6.1.4) und die Parameter der massenspektrometrischen Methode für ein maximales Signal-Untergrund-Verhältnis optimiert. Die optimierten Werte sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Es wurde das $^{115}\text{In}^+$ -Signal in zwei Messungen gegen die Dosierfrequenz einer $\beta(\text{In}) = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Probenlösung aufgetragen (Abbildung 7.1). Als weitere Abszissenachse wurde der Analyteintrag pro Zeit ins ICP (in $\text{pg} \cdot \text{s}^{-1}$) näherungsweise berechnet. Da während des Experiments eine Erfassung des Tropfendurchmessers nicht möglich war, wurde basierend auf anderen Studien von einem Durchmesser von $30 \mu\text{m}$ ausgegangen und eine Berechnung des Analyteintrags über die Probenkonzentration und das Kugelvolumen durchgeführt. Dieser genäherte Analyteintrag ins ICP sollte einen Vergleich zu Messungen der HP-Druckerpatrone ermöglichen. Betrachtet man die Messung in Abbildung 7.1 links, lässt sich ein weitestgehend linearer Anstieg der $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität bei steigender Dosierfrequenz bis 100 Hz erkennen. Bei den Dosierfrequenzen zwischen 60 Hz und 90 Hz lässt sich außerdem unter Berücksichtigung der Fehlerbalken ein leichtes Abflachen der Kurve erkennen. In einer weiteren Messung, Abbildung 7.1 rechts, wurde der Bereich bis zu einer maximalen Dosierfrequenz von 400 Hz erweitert. Hier ist bis zu einer Dosierfrequenz von 80 Hz ein linearer Anstieg der Signalintensität zu erkennen, wobei vergleichbare Intensitäten zur ersten Messung erreicht werden. Auffällig hier jedoch ein Sinken der Signalintensität bei den Dosierfrequenzen 90 Hz und 100 Hz.

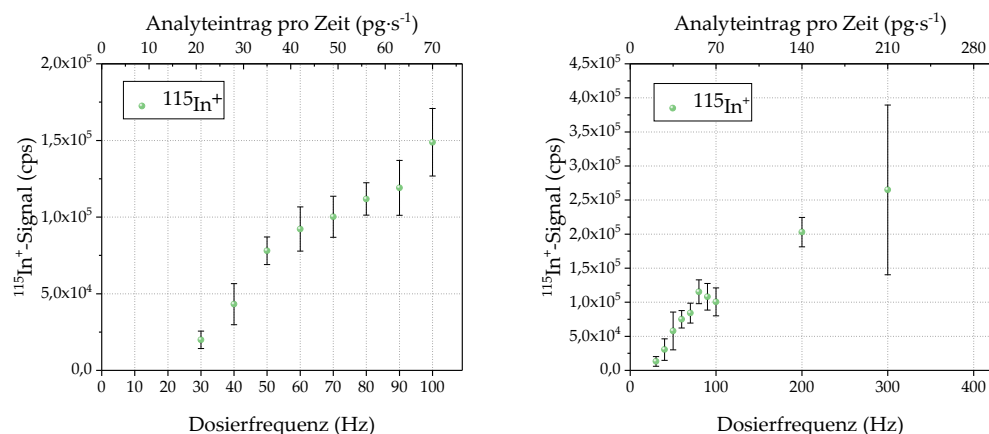


Abbildung 7.1: Signalverlauf für $^{115}\text{In}^+$ bei verschiedenen Frequenzen. Unabhängige Messungen, Links: Signalverlauf bis 100 Hz, Rechts: Signalverlauf bis 400 Hz. $35 \mu\text{m}$ Düse

Des Weiteren hat der Messwert bei einer Dosierfrequenz von 300 Hz einen großen Fehler. Es ist außerdem anzumerken, dass das Ausbleiben des Messwertes für die Dosierfrequenz 400 Hz darauf zurückzuführen ist, dass mit dem verwendeten Microchip keine Aerosolproduktion mehr stattgefunden hat. Für das Abflachen der Kurve in Abbildung 7.1 links, oder gar ein Sinken der Intensität wie in Abbildung 7.1 rechts, kommen zwei Erklärungen in Frage. Zum einen ist es denkbar, dass es sich hierbei um ein Transportproblem des Aerosols ins ICP handelt. Es wäre denkbar, dass eine Erhöhung der Dosierfrequenz einen Einfluss auf die Transporteffizienz hat, was dadurch zu einem Verlust von Aerosol in der Transportkammer und einem Abflachen der Signalkurve führen würde. Als weitere mögliche Fehlerquelle wären chipseitige Probleme aufzuführen.

Tabelle 7.1: Parameter der Voruntersuchungen zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit des DOD mittels ICP-MS und TangentFluss-Kammer.

Parameter	Wert
Gerät	Agilent 7800
Generatorleistung	1300 W
Beprobungstiefe	$5,5 \text{ mm}$
Kühlgasflussrate	$15,00 \text{ L min}^{-1}$
Hilfsgasflussrate	$0,90 \text{ L min}^{-1}$
Integrationszeit	1 s
Messzeit	30 s
Trägergasflussrate	$0,35 \text{ L min}^{-1}$
Tangentialer Gasfluss	$0,2 \text{ L min}^{-1}$
Pulsbreite	$3 \mu\text{s}$
Heizspannung	$14,5 \text{ V}$

Infrage kommen würden hierzu beispielsweise ein veränderter Tropfendurchmesser oder eine veränderte Ausstoßgeschwindigkeit der Tropfen,

bedingt durch unterschiedliche thermische Gegebenheiten im Fluidkanal. Auch denkbar wäre eine diskontinuierliche, stoßweise Produktion von Aerosol. Das würde Schwankungen der Signalintensität auch innerhalb eines Integrationsintervalls des Detektors verursachen und große Fehler wie bei der Dosierfrequenz von 300 Hz erklären. Das vollständige Ausbleiben der Aerosolproduktion bei 400 Hz ist ein weiteres Indiz darauf, dass chipseitige Probleme mindestens teilweise einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Systems nehmen.

7.2 Verbesserung der Transporteffizienz durch Verwendung einer beheizbaren Transportkammer in Verbindung mit dem ICP-MS

Um die in den Vorversuchen (Kapitel 7.1) sowie früheren Studien vermutete unzureichende Transporteffizienz zu verbessern, wird in diesem Abschnitt durch Einsatz eines beheizbaren Transportsystems eine Reduktion des Tropfendurchmessers angestrebt.³¹ In diesem Abschnitt wird die Funktionsfähigkeit des Trockenrohrs eingehend geprüft, um sicherzustellen, dass alle Bauteile des Systems ordnungsgemäß arbeiten. Das Ziel ist eine Optimierung des Aufbaus mit dem beheizten Trockenrohr zur reproduzierbaren Kopplung des *drop on demand* – Aerosolgenerator mit dem ICP-MS.

7.2.1 Erarbeitung eines rationalisierten, experimentellen Aufbaus

Erste Versuche mit dem Trockenrohr und dem Gasverteiler mit verlängertem Rohr und Radiator ergaben keine verwertbaren Ergebnisse am ICP-MS, was einen Verlust des Aerosols entlang des Versuchsaufbaus nahelegt. Um diesen möglichen Verlust durch beispielsweise Sedimentation oder Kollision von Aerosol im Trockenrohr zu untersuchen, wurde der Versuchsaufbau des Trockenrohres mit Verbindung zu Torch (Übergang 1 + 2) und die Torch selbst außerhalb des Massenspektrometers eingerichtet. Da in diesem Versuch kein Partikelkollektor hinter der Torch installiert war, kann keine Aussage zur Transporteffizienz getroffen werden. Trotzdem kann dieser Versuch Aufschluss über den relativen Verlust von Aerosol in den einzelnen Bauteilen geben.

Über einen Zeitraum von 20 Minuten wurde eine Probenlösung mit einer Konzentration von $\beta_{In} = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, einer Dosierfrequenz von $f = 50 \text{ Hz}$ und einem Trägergasfluss von $v_{Ar} = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ dosiert. Anschließend wurden die Bauteile des Versuchsaufbaus mit einer Lösung von $\omega_{HNO_3} = 2 \%$ extrahiert und die extrahierte Lösung auf ein Volumen von 25 mL aufgefüllt. Zur Bestimmung des Blindwertes wurden die Bauteile über Nacht in einer 10 % RBS-Lösung gelagert, anschließend abgespült und ohne

vorherigen Dosiervorgang ebenfalls mit $\omega_{HNO_3} = 2\%$ extrahiert und auf 25 mL aufgefüllt. Anschließend wurde das $^{115}\text{In}^+$ -Signal mittels herkömmlichen pneumatischen Zerstäubers und Sprühkammer bestimmt. Die $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensitäten der Extraktionslösungen sind in Abbildung 7.2 zu sehen. Nach Berücksichtigung der Blindwerte und Einbeziehen der Fehler kann nur für die Extraktion des Gasverteilers und des Übergangs 2 ein signifikantes Signal gemessen werden. Das hohe Signal der Lösung des Gasverteilers lässt einen hohen Verlust an Probenaerosol bereits direkt nach Emission aus der Düse vermuten. Da es sich hier um ein Rohr von 42 mm Länge und 6 mm Durchmesser handelt, ist der Verlust von Tropfen mit der Wand nachvollziehbar. Bei dem Signal in Übergang 2 könnte es sich um sedimentierte Tropfen handeln, da der Versuch ohne heißes Trockenrohr durchgeführt wurde. Zusätzlich ist anzumerken, dass Aussagen über den Verlust von Aerosol nur für die gewählten Versuchsbedingungen (Trägergasfluss, Temperatur, Dosierfrequenz) gültig sind.

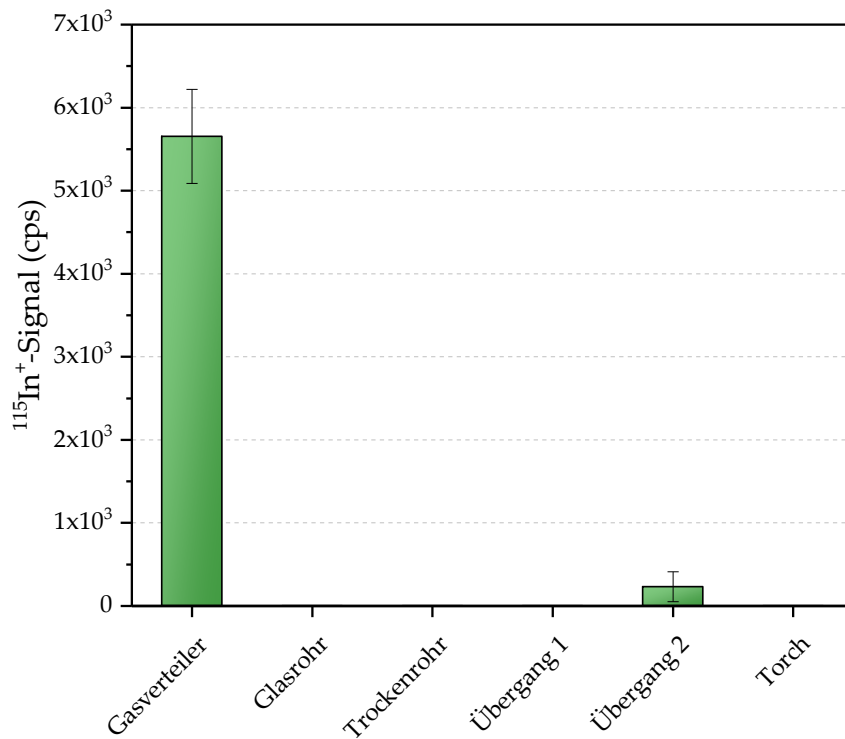


Abbildung 7.2: Intensität des $^{115}\text{In}^+$ -Signals der Lösungen nach Extraktion der einzelnen Bauteile des Trockenrohres nach 20 minütiger Aerosolgenerierung mit dem DOD.

Da jedoch bereits im Gasverteiler ein signifikanter Verlust auftritt, noch bevor das Aerosol mit dem Trägergas oder dem Trockenrohr in Kontakt kommt, und in ersten Versuchen mit dem ICP-MS keine

Aerosolübertragung nachgewiesen werden konnte, lässt sich aus diesen Ergebnissen schließen, dass der verlängerte Gasverteiler mit Kühler zu schmal und zu lang ist, um einen effektiven Aerosoltransport zu gewährleisten.

In den ersten Versuchen mit angeschaltetem Trockenrohr wurde außerdem keine signifikante Erwärmung des Radiators auf dem Gasverteiler und somit auch keine Erwärmung des Mikrosystemgehäuses für den Chip festgestellt. Der erhöhte Abstand, welcher durch das Glasrohr auf dem Trockenrohr erzeugt wird, reicht aus, um das Gehäuse des Aerosolgenerators von der Wärme des Trockenrohres zu isolieren. Basierend auf diesen Beobachtungen und den Ergebnissen aus Abbildung 7.2 wird in weiteren Versuchen auf den verlängerten Gasverteiler mit Radiator verzichtet und stattdessen der kurze Aufsatz aus Abbildung 6.24, rechts, verwendet.

Es war zu erwarten, dass die Realisierung der Gasheizung aufgrund der langen Zuleitungen und damit verbundenem Wärmeverlust nur schwer umsetzbar ist. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden dennoch Messungen des Temperaturunterschiedes ΔT mit einer Sonde unterhalb des Gasverteilers, direkt an der Stelle des Eintritts des Trägergases, durchgeführt. Zum Vergleich wurden dafür zwei Messungen mit und ohne Isolierung der Zuleitungen zwischen Gasheizung und Gasverteiler durchgeführt (Abbildung 7.3, links). Als Isolierung wurden die Leitungen mit Glaswolle umgeben und Aluminiumfolie befestigt. Die Fehlerbalken wurden dabei aus den Herstellerangaben des Temperaturmessgeräts für die jeweiligen Temperaturbereiche übernommen. Jeder Wert wurde notiert, sobald sich die Temperatur über einen Zeitraum von 30 Sekunden nicht mehr geändert hat.

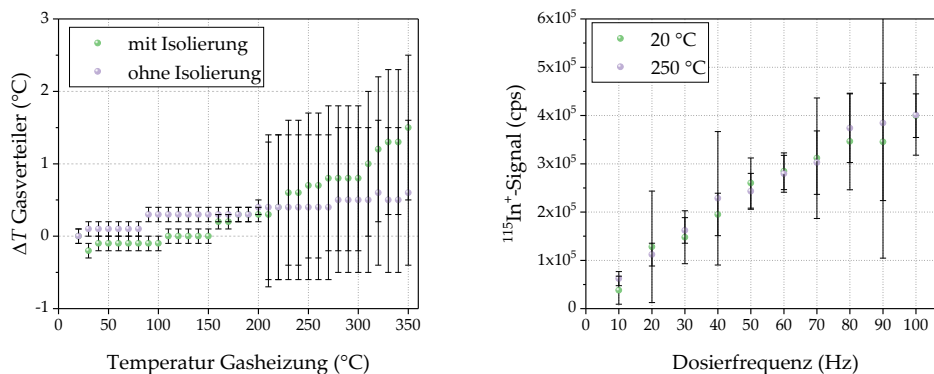


Abbildung 7.3: Funktionsfähigkeit der Gasheizung. Links: Temperaturänderung ΔT unterhalb des Gasverteilers mit und ohne Isolierung der Zuleitungen; Rechts: $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität bei einer Gasheizungstemperatur von 20 °C und 250 °C. $V_{\text{Trägergas}} = 750 \text{ mL/min}$, Generatorleistung = 1000 W.

Aus der Messung in Abbildung 7.3, links, wird ersichtlich, dass selbst mit einer Isolierung aus Glaswolle und Aluminiumfolie unter Einbeziehung der Unsicherheit des Temperaturmessgeräts keine signifikante Steigerung der Temperatur erreicht wird. Zusätzlich liefern die Ergebnisse aus den Dosierexperimenten für den Vergleich zwischen einer Gasheizungstemperatur von 20 °C und 250 °C unter Einbezug der Fehlerbalken vergleichbare Signalintensitäten (Abbildung 7.3, rechts). Diese Messung deutet ebenfalls darauf hin, dass durch Einsatz der Gasheizung keine signifikante Erwärmung

des Trägergases und damit verbundene Verbesserung der Transporteffizienz erreicht wird.

Auch in Kombination mit eingeschaltetem Trockenrohr $T_{\text{Trockenrohr}} = 300 \text{ °C}$ (Abbildung 7.4) kann im Vergleich zwischen ein- und ausgeschalteter Gasheizung kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

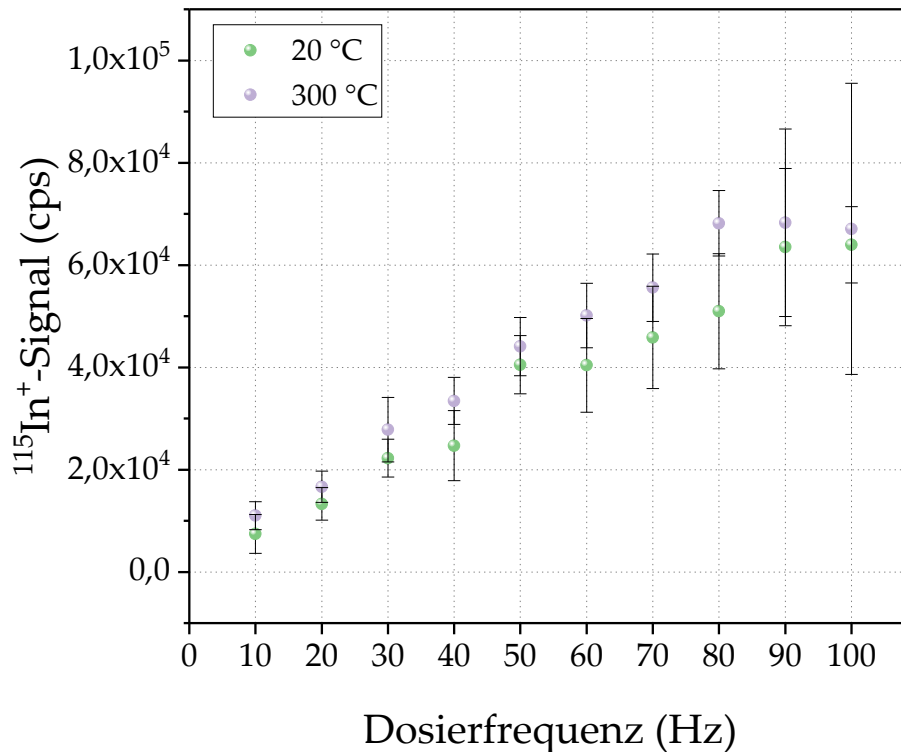


Abbildung 7.4: Untersuchungen zur Funktionsfähigkeit der Gasheizung mit $T_{\text{Trockenrohr}} = 300 \text{ °C}$. Links: $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität bei einer Gasheizungstemperatur von 20 °C und 300 °C . $V_{\text{Trägergas}} = 750 \text{ mL/min}$, Generatorleistung = 1000 W .

Aufgrund dieser Ergebnisse wird in den folgenden Versuchen auf den Einsatz der Gasheizung verzichtet. Zusammen mit dem verkürzten Gasverteiler und entferntem Radiator wird der experimentelle Aufbau so auf das wesentliche reduziert, ohne die Leistungsfähigkeit des Systems zu beeinträchtigen.

7.2.2 Einsatz eines beheizbaren Trockenrohres

Mit dem rationalisierten Aufbau wurden anschließend erste Optimierungsversuche durchgeführt. In Abbildung 7.5 wird die Optimierung der Plasma-Leistung und die Optimierung der Trägergasflussrate gezeigt. Es ist wichtig zu betonen, dass es sich um ein multivariates System handelt, bei

dem die optimierten Werte lediglich lokale Maxima darstellen könnten. In Abbildung 7.5, links, ist bei Erhöhung der Plasmaleistung tendenziell eher eine Verringerung der $^{115}\text{In}^+$ -Intensität festzustellen. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da durch die Erhöhung der Leistung auch ein früheres Verdampfen, Atomisieren und Ionisieren der Analytotope einsetzt. Dadurch findet vermehrt eine Diffusion der Ionen statt, was die verringerte Intensität bei höheren Leistungen erklärt. Die Ergebnisse der Optimierung der Trägergasflussrate in Abbildung 7.5, rechts, lassen sich ebenfalls mit der Position der Ionisierung im Plasma erklären. Eine erhöhte Trägergasgeschwindigkeit bewirkt, dass die Analytotope weiter ins Plasma transportiert werden, bevor der Ionisierungsvorgang einsetzt. Demnach findet auch weniger Diffusion statt und die Intensität des $^{115}\text{In}^+$ -Signals steigt.

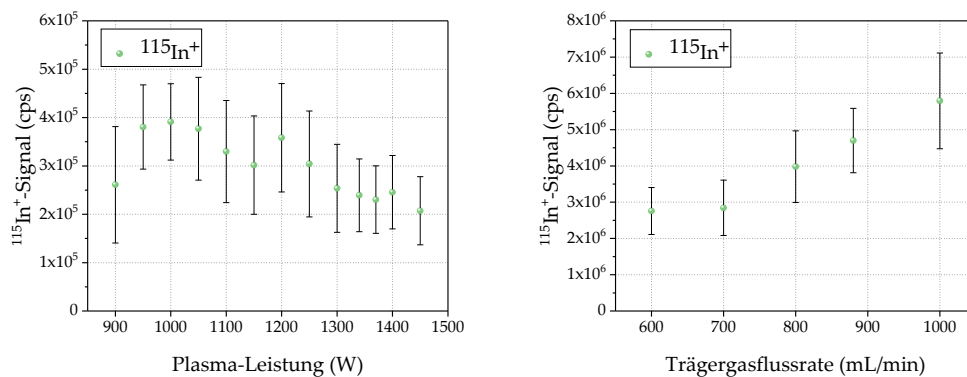


Abbildung 7.5: Untersuchungen mit verkürztem Gasverteiler. $T_{\text{Gasheizung}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Trockenrohr}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 100\text{ Hz}$; Beprobungstiefe = 8 mm. Links: Optimierung der Plasma-Leistung bei einer Trägergasflussrate von 400 mL/min; Rechts: Optimierung der Trägergasflussrate bei einer Plasma-Leistung von 1200 W.

Aufgrund der Beobachtungen, dass weder am Gasverteiler noch am Mikrosystemgehäuse eine signifikante Temperaturerhöhung durch Wärmestrahlung des beheizten Trockenrohres auftrat, wurde versucht, die Transporteffizienz durch eine Verkürzung des Fallrohres zu verbessern. Dafür wurde ein Fallrohr der Länge 50 mm angefertigt und mit dem 150 mm langen Fallrohr bei Raumtemperatur verglichen (Abbildung 7.6). Bei beiden Fallrohr-längen ist zwischen 10 Hz und 40 Hz ein weitestgehend linearer Anstieg der $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität zu erkennen. Ab Dosierfrequenzen über 50 Hz steigt die Streuung der Messwerte in beiden Fällen signifikant an. Hierbei könnte es sich um bereits angedeutete Probleme mit der Transporteffizienz handeln, jedoch können chipseitige Ursachen, wie beispielsweise eine inkonsistente Aerosolproduktion, nicht ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse dieser Messung deuten darauf hin, dass eine Verkürzung des Trockenrohres keine Verbesserung der Transporteffizienz bewirkt. Auch liefert die

Messung keinen Hinweis darauf, dass das längere Fallrohr möglicherweise sogar einen nachteiligen Einfluss auf die Messung haben könnte.

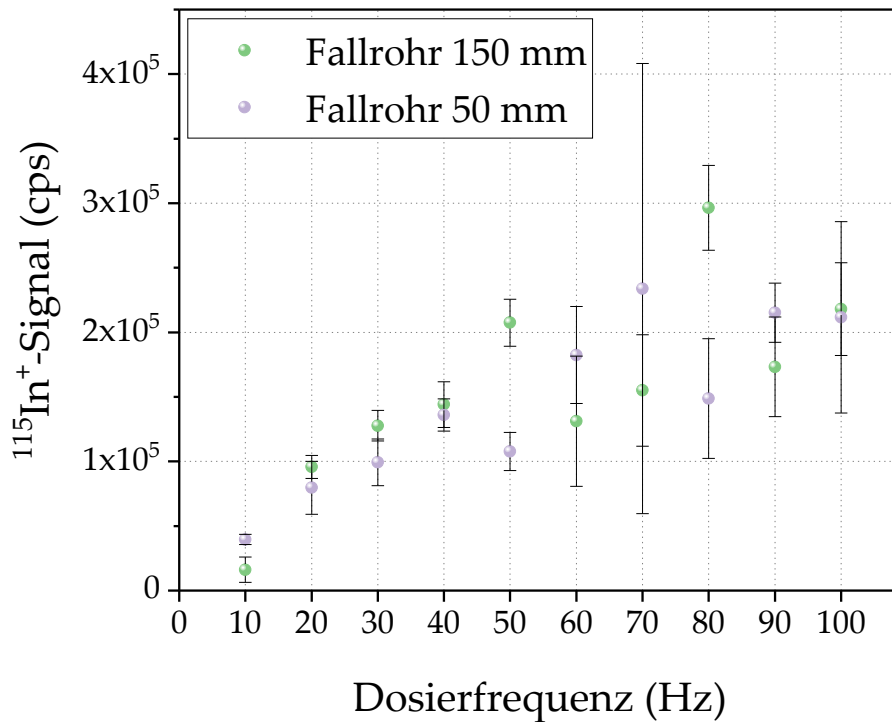


Abbildung 7.6: Voruntersuchungen zur Fallrohrlänge. $T_{\text{Gasheizung}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Trockenrohr}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Generatorleistung = 1200 W, Trägergasflussrate = 950 mL/min

In einem weiteren Versuch wurde der Einfluss der Trockenrohrtemperatur untersucht. Dabei ist es wichtig zu betonen, dass zunächst keine Optimierung der Beprobungstiefe vorgenommen wurde, was sich erwartungsgemäß in den Ergebnissen der Messungen in Abbildung 7.7 widerspiegelt. Bei den gezeigten Messungen ist eine Abnahme der $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität bei steigenden Temperaturen zu sehen. Durch das Erhitzen des Aerosols wird vermutlich ein Teil des Lösungsmittels verdampft wodurch die Lösungsmittellast sinkt. Dies würde eigentlich eine Optimierung der Beprobungstiefe erfordern, um weiterhin die Ionenextraktion am Ort der höchsten Ionenkonzentration im Plasma sicherzustellen. Da jedoch, wie bereits erwähnt, keine solche Optimierung stattfand, kommt es bei höheren Temperaturen zu einer früheren Ionisierung und vermehrter Diffusion von Ionen aus dem Beprobungszentrum. Eine weitere mögliche Erklärung für das Sinken der Signalintensität bei steigenden Temperaturen ist ein Verlust von Aerosol im Transportsystem. Das Erhöhen der Temperatur könnte vermehrt zu Konvektionen und Turbulenzen an der Trockenrohrwand führen, wodurch Aerosolpartikel abgebremst werden und verloren gehen.

Auf Grundlage dieser Messung lässt sich nicht eindeutig feststellen, ob die Verminderung der Signalintensität mit einer Verringerung des Tropfendurchmessers infolge der Erhöhung der Temperatur im Trockenrohr zusammenhängt. Trotzdem liefern die Ergebnisse in Abbildung 7.7 einen ersten Hinweis darauf. Für die Frequenzen von 20 Hz (in Abbildung b) sowie 50 Hz (in den Abbildungen b und d) wurden außerdem sehr große Standardabweichungen festgestellt. Dies ist vermutlich auf temporäre Unregelmäßigkeiten in der emittierten Aerosolmenge zurückzuführen. Möglicherweise kam es während dieser Messintervalle zu einem kurzzeitigen Abbruch der Aerosolproduktion oder zu einer stoßweisen Erzeugung des Aerosols. Zudem liegt der Mittelwert dieser drei auffälligen Messwerte über dem erwarteten linearen Verlauf, was darauf hindeutet, dass in diesen Fällen sogar eine übermäßige Menge an Aerosol ausgestoßen wurde.

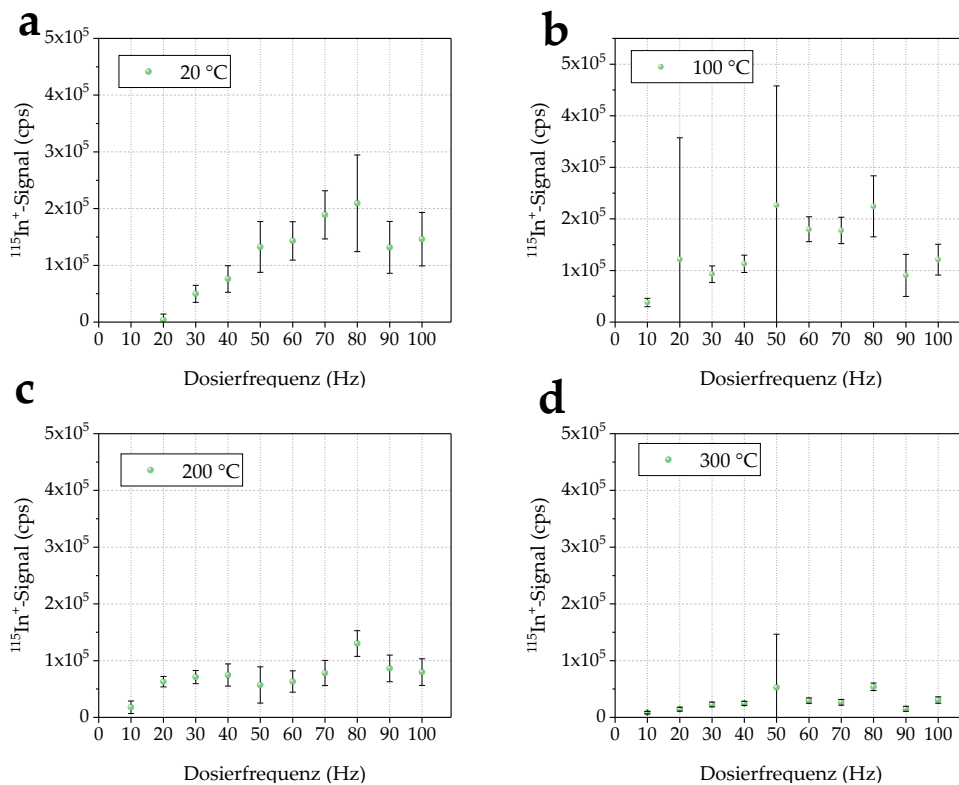


Abbildung 7.7: Einfluss der Trockenrohrtemperatur. Generatorleistung = 1000 W, $V_{\text{Trägergas}}$ = 750 mL/min, Beprobungstiefe = 8 mm. Trockenrohrtemperatur a: 20 °C; b: 100 °C; c: 200 °C; d: 300 °C.

Um den Einfluss der Trockenrohrheizung weiter zu untersuchen, wurde das Transportsystem in den folgenden Versuchen über einen flexiblen Silikon Schlauch an das ICP angeschlossen. Dadurch wurde der Bewegungsradius der Torch nicht mehr durch das Trockenrohr blockiert und eine

Anpassung der Beprobungstiefe ermöglicht. Mit dieser Anpassung wurde ein weiteres Mal der Einfluss der Trockenrohrtemperatur untersucht (Abbildung 7.8). Da jede Erhöhung der Trockenrohrtemperatur direkten Einfluss auf die Lösungsmittellast, die Flussgeschwindigkeit des Trägergases durch ein vergrößertes Gasvolumen, sowie die Ionisierungsbedingungen hat, wurde in beiden Messungen eine Optimierung aller Parameter für ein maximales Signal zu Untergrund-Verhältnis durchgeführt.

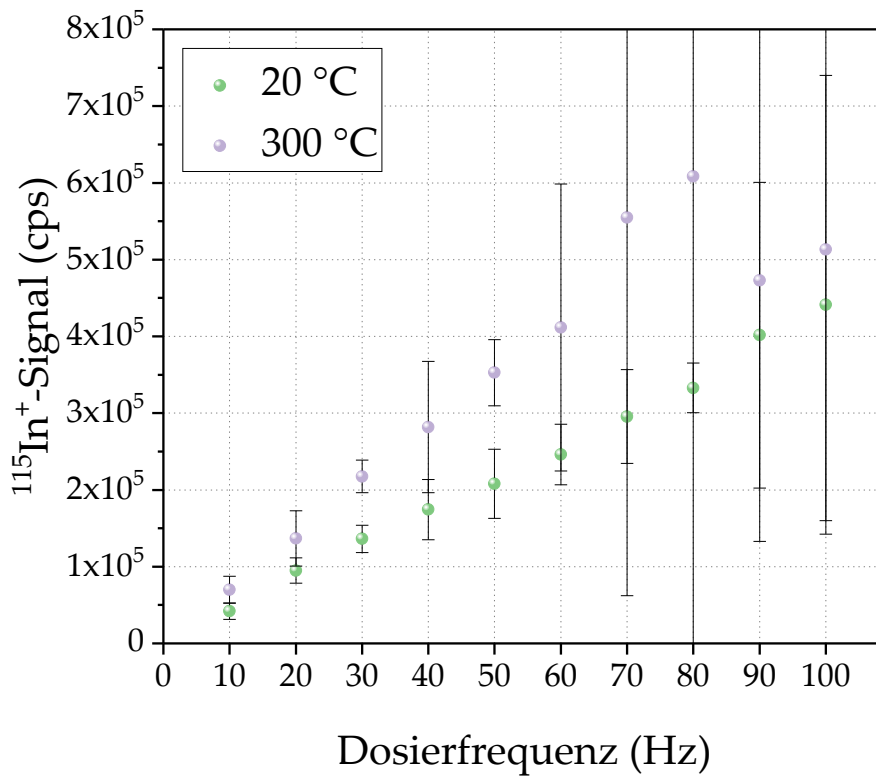


Abbildung 7.8: Einfluss der Trockenrohrtemperatur. Grün: $T_{\text{Trockenrohr}} = 20\text{ °C}$, Generatorleistung = 1100 W, $V_{\text{Trägergas}} = 750\text{ mL}$, Beprobungstiefe = 5,5 mm; Violett: $T_{\text{Trockenrohr}} = 300\text{ °C}$, Generatorleistung = 1050 W, $V_{\text{Trägergas}} = 950\text{ mL}$, Beprobungstiefe = 3 mm.

Die Änderung der optimierten Parameter im Vergleich zum Versuch bei 20 °C sind nachvollziehbar: Durch die verstärkte Trocknung des Aerosols bei 300 °C wird dem Plasma in geringerem Maße Energie durch Verdampfungsprozesse entzogen. Demzufolge wird eine geringere Generatorleistung benötigt. Die Verringerung der Beprobungstiefe von 5,5 mm auf 3 mm stellt außerdem weiterhin eine Extraktion der Ionen früher im Plasma sicher. Zusätzlich bewirkt die Erhöhung der Trägergasgeschwindigkeit den schnelleren Transport des trockenen Aerosols durch das Plasma. Somit kann eine leichte Verbesserung der Empfindlichkeit bei einer

Trockenrohrtemperatur von 300 °C im Vergleich zu 20 °C bis zu einer Dosierfrequenz von 50 Hz erreicht werden. Wichtig zu diskutieren sind in dieser Abbildung die Standardabweichungen der Messwerte für die Dosierfrequenz 90 Hz und 100 Hz bei 20 °C sowie die Messwerte ab einer Dosierfrequenz ab 60 Hz bei 300 °C. Diese Standardabweichungen sind inakzeptabel und schränken den Vergleich der beiden Trockenrohrtemperaturen ab 60 Hz ein. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch trotzdem gezeigt und diskutiert, da der Grund für diese Abweichungen vermutlich nicht etwa an einer schlechten Transporteffizienz oder systematischen Fehlern bei der Durchführung liegt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine inkonsistente Aerosolproduktion auf Seiten des Chips, wodurch anstatt eines gleichmäßigen Strahls aus Tropfen Lücken in der Aerosolproduktion entstehen. Nachweise für dieses Verhalten werden den folgenden Kapiteln zur Tropfencharakterisierung gezeigt und diskutiert.

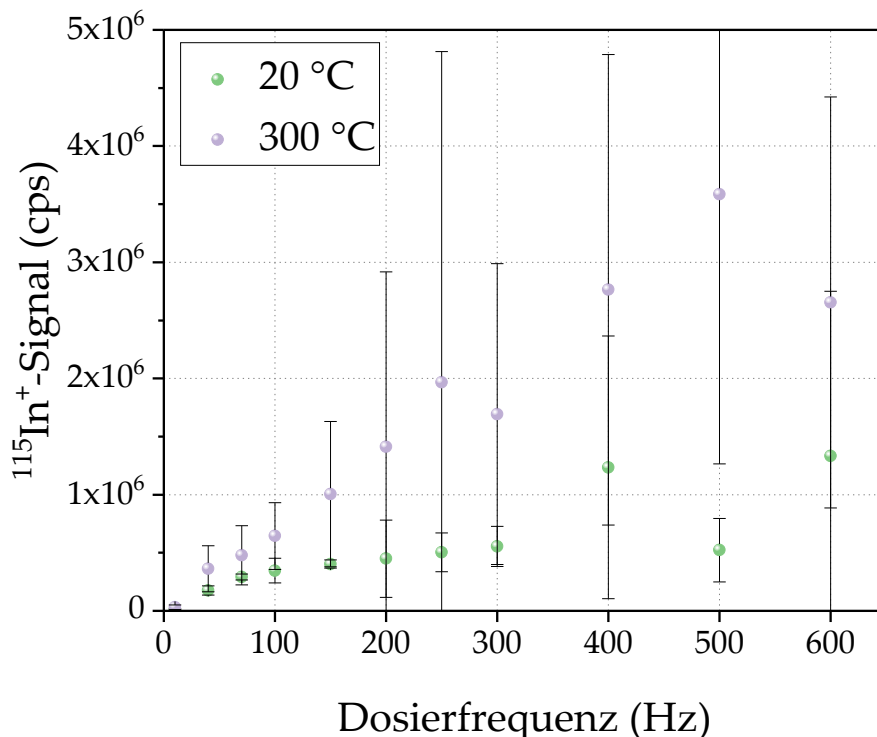


Abbildung 7.9: Einfluss der Trockenrohrtemperatur. Grün: $T_{\text{Trockenrohr}} = 20 \text{ °C}$, Generatorleistung = 1100 W, $V_{\text{Trägervgas}} = 770 \text{ mL}$, Beprobungstiefe = 5,5 mm; Rosa: $T_{\text{Trockenrohr}} = 300 \text{ °C}$, Generatorleistung = 1050 W, $V_{\text{Trägervgas}} = 950 \text{ mL}$, Beprobungstiefe = 3 mm.

Zusätzlich deuten die Messungen aus Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 darauf hin, dass nicht wie zuvor vermutet, ein Verlust von Aerosol durch Konvektion und Turbulenzen stattfindet da sonst eine Verringerung der

Intensität bei 300 °C zu erwarten gewesen wäre. Die Verringerung der Signalintensität aus Abbildung 7.7 ist somit vermutlich tatsächlich auf eine Verringerung der Lösungsmittellast zurückzuführen.

7.2.3 Zwischenfazit

Das Kapitel konzentriert sich auf die Verbesserung der Transporteffizienz eines Transportsystems, insbesondere durch die Untersuchung des Einsatzes eines beheizbaren Trockenrohres und einer Gasheizung. In den Versuchen zeigte sich, dass am Gasverteiler erhebliche Verluste des Aerosols auftreten. Optimierungsmaßnahmen, wie die Verkürzung des Gasverteilers, führten erstmals zu messbaren Signalen am ICP-MS, konnten jedoch das Problem der Transportverluste nicht vollständig lösen. Es wurde deutlich, dass die Parameter Generatorleistung, Trägergasflussrate und Trockenrohrtemperatur und Beprobungstiefe eng miteinander verknüpft sind. Zudem konnte gezeigt werden, dass weder die Länge des Fallrohrs noch die Temperatur der Gasheizung einen signifikanten Einfluss auf die Transporteffizienz des Aerosols haben. Basierend auf den Erkenntnissen der ersten Versuche wurde auf den Einsatz der Gasheizung verzichtet und eine flexible Verbindung des Trockenrohres zum ICP-MS zur Optimierung der Beprobungstiefe etabliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung des beheizbaren Transportsystems eine Trocknung des Aerosols und zumindest eine leichte Verbesserung der Empfindlichkeit erreicht werden kann. Das Problem der großen Standardabweichungen einzelner Messpunkte bei Dosierfrequenzen oberhalb von 60 Hz bleibt jedoch bestehen. Gründe für diese Inkonsistenz werden in den folgenden Kapiteln diskutiert und sind der Grund, weshalb eine weitere Charakterisierung der Trockenrohrmethode zu diesem Zeitpunkt pausiert wird.

7.3 Berechnung des Tropfendurchmessers

Im folgenden Versuch wird der durchschnittliche Tropfendurchmesser des emittierten Aerosols rechnerisch ermittelt und der Dosierfrequenz einer Indium-Probenlösung gegenübergestellt. Der berechnete Tropfendurchmesser stellt dabei den theoretischen Durchmesser dar, der nötig wäre, um die bestimmte Masse $^{115}\text{In}^+$ über den Zeitraum von 120 Sekunden bei der angegebenen Dosierfrequenz zu erreichen, vorausgesetzt, es erfolgt eine Emission von Tropfen eines konstanten Durchmessers und eines einzelnen Tropfens pro Tropfenerzeugungsevent. Er gibt keine Auskunft über die Größe jedes einzelnen Tropfens, jedoch werden so Hinweise zum Dosierverhalten bei den verschiedenen Frequenzen sichtbar. Betrachtet man beispielsweise die Signalintensitäten der Frequenzen 10 Hz bis 300 Hz, erkennt man einen weitestgehend linearen Anstieg der Signalintensität.

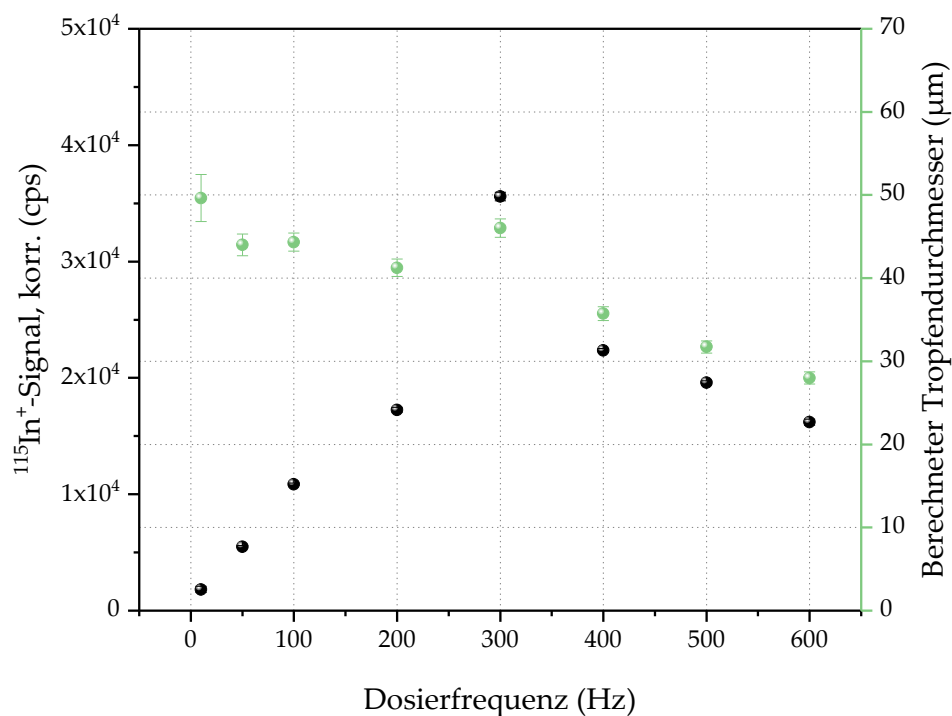


Abbildung 7.10: Korrigierte $^{115}\text{In}^+$ -Signalintensität und daraus berechneter durchschnittlicher Tropfendurchmesser. 55 μm Düse, 6 μs Pulsbreite, 8,8 V.

Dieser Zusammenhang ist auch im berechneten, durchschnittlichen Tropfendurchmesser erkennbar: Vorausgesetzt, jedes Tropfenerzeugungsevent ist ein abgeschlossener Vorgang und es wird nur ein Tropfen erzeugt, sollte der berechnete, durchschnittliche Durchmesser im betrachteten Intervall konstant bleiben. Zwischen den Frequenzen 10 Hz und 300 Hz lassen sich

im Rahmen des Fehlers nur geringe Schwankungen des berechneten Tropfendurchmessers erkennen. Der Fehler des Durchmessers bei der Dosierfrequenz 10 Hz könnte auf die niedrige Konzentration in der endgültigen Probenlösung zurückzuführen sein. Unter Einbeziehung des Fehlers lässt sich auch dieser Datenpunkt dem konstanten Tropfendurchmesser zuordnen. Bei 200 Hz findet eine Verringerung des Tropfendurchmessers statt, welche sich auch mit der leicht weniger stark ansteigenden In-Signalintensität bei dieser Dosierfrequenz deckt. Hier könnte es zu einem kurzen Ausfallen des Dosiervorgangs gekommen sein. Diese Ausfälle werden auch in späteren Kapiteln beobachtet und diskutiert. Ab 400 Hz findet entgegen der Erwartung trotz steigender Dosierfrequenz ein Absinken der Signalintensität statt. Zusätzlich verkleinert sich der berechnete Durchmesser der Tropfen drastisch, was darauf hindeutet, dass pro Tropfenerzeugungsevent eine immer geringere durchschnittliche Menge an $^{115}\text{In}^+$ emittiert wird. Dieser Vorgang könnte durch eine inkonsistente Aerosolproduktion ausgelöst werden. Denkbar wäre auch eine Aufspaltung des Tropfens in kleinere Satellitentropfen unter Verlust einer signifikanten Menge des ursprünglichen Volumens. Dieser Verlust könnte durch Kollision mit den Bauteilen des Chips oder der Haltevorrichtung ausgelöst werden oder das erzeugte Tropfenvolumen wird bereits bei der Entstehung der Tropfen verringert, beispielsweise durch einen abweichenden Entstehungsmechanismus durch eine Änderung der Form des Flüssigkeitsjets. Zusammenfassend zeigt dieser Versuch, dass die Aerosolerzeugung vor allem bei Frequenzen oberhalb von 300 Hz stark fehlerbehaftet ist. Aber auch bei den Dosierfrequenzen unterhalb von 300 Hz gibt es noch signifikante Schwankungen im Tropfendurchmesser. Dieses Verhalten entspricht nicht dem angestrebten Zustand des Aerosolgenerators und ist deshalb Gegenstand weiterer Versuche zur Aerosolcharakterisierung.

7.4 Interpretation der visuellen Aufnahmen

Während analytische Studien hilfreiche Ergebnisse zur Aerosolcharakterisierung liefern, können einige Beobachtungen beim Betrieb des Aerosolgenerators nicht in Form von Datenpunkten sichtbar gemacht werden. In diesem Kapitel werden anhand visueller Aufnahmen das Auftreten von Satellitentropfen diskutiert. Anschließend wird der Verdampfungsprozess am Heizelement verfolgt. Zuletzt wird die Lebensdauer des Heizwiderstands und des Aerosolgenerators diskutiert und Erklärungen für dessen Degradation geliefert.

7.4.1 Satellitentropfen

Beim Betrieb des Aerosolgenerators können manchmal bereits ohne Vergrößerung die Bildung von zwei Aerosolstrahlen erkannt werden. Dies entspricht nicht der Vorstellung des optimalen Zustands des erzeugten Aerosols, da jede Aufspaltung der Tropfen in Satellitentropfen gleichzeitig auch eine Veränderung des Tropfendurchmessers herbeiführt. Diese Veränderung wirkt sich aus bereits beschriebenen Gründen negativ auf den Aerosoltransport und die Ionisierung aus. Um die Aufspaltung der Aerosoltropfen sichtbar zu machen, wurden Videoaufnahmen mit dem Mikroskop während des Betriebs angefertigt. Dafür wurde ein Aerosolgenerator horizontal bei verschiedenen Frequenzen betrieben und die Ergebnisse in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Bei einer Dosierfrequenz von 10 Hz ist ein einzelner, feiner Aerosolstrahl zu erkennen der sich im Verlauf des Videos auch nicht verändert. Das Aerosol tritt mittig aus der Grube in das Sichtfeld der Kamera ein, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Aerosol sich hier direkt nach Entstehung nach unten bewegt. Erhöht man die Frequenz auf 30 Hz, spaltet sich der Strahl auf und es bildet sich ein Sekundärstrahl (Vergleichbar mit dem in

Abbildung 7.11). Bei dieser Frequenz ist der Sekundärstrahl prominent, während im Primärstrahl deutliche Unterbrechungen erkennbar sind. Der Sekundärstrahl tritt außerdem nicht mittig aus der Grube in das Sichtfeld der Kamera, sondern deutlich zur Seite versetzt. Eine weitere Erhöhung der Dosierfrequenz (50 Hz, 100 Hz, 200 Hz) bewirkt eine deutlich erkennbare Zunahme an ausgestoßenem Aerosol, wobei hier jedoch noch kein linearer Zusammenhang zwischen Dosierfrequenz und Aerosolmenge nachgewiesen ist. Bei einer weiteren Erhöhung der Dosierfrequenz auf 300 Hz ist eine weitere Zunahme des ausgestoßenen Aerosols erkennbar (

Abbildung 7.11), jedoch wird hier ebenfalls im Laufe des Betriebs ein kurzes Aussetzen des Sekundärstrahles beobachtet. Zusätzlich wurden bei der Dosierfrequenz von 300 Hz Aufnahmen mit Blick in die Düse angefertigt (Abbildung 7.12).

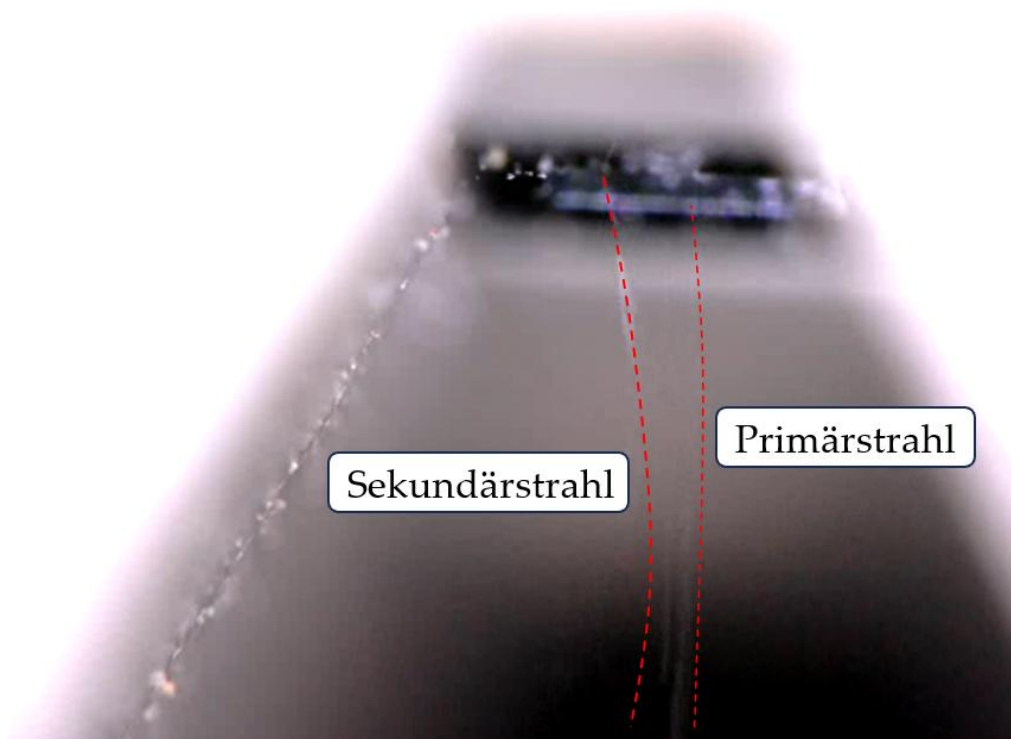


Abbildung 7.11: Bildausschnitt eines Videos der Aerosolproduktion bei 300 Hz, 12 V Heizspannung, 2,5 μ s Pulsbreite, 35 μ m Düse. Rot markiert sind die im Video deutlich differenzierbaren Primär- und Sekundärstrahlen.

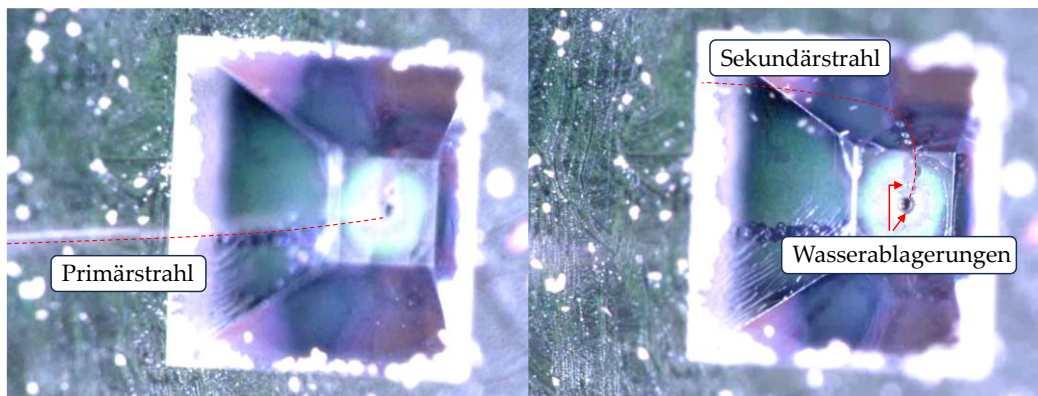


Abbildung 7.12: Bildausschnitt eines Videos der Aerosolproduktion mit Blick in die Düsegrube. 300 Hz Dosierfrequenz, 12 V Heizspannung, 2,5 μ s Pulsbreite, 35 μ m Düse. Links:

Fokussierung auf Primärstrahl; Rechts: Fokussierung auf Düsengrund mit Wasserablagerungen und Sekundärstrahl.

Dabei sind Primär- und Sekundärstrahl ebenfalls gut erkennbar. Außerdem ist der Grund für den versetzten Sekundärstrahl ersichtlich: Nach Aufspaltung der Tropfen an der Düse wird der Sekundärstrahl in einem nahezu 90° Winkel horizontal zur Düse ausgestoßen und kollidiert als Folge davon mit Boden und Wand der Grube. Die Folge sind Wasserablagerungen in der Grube und Umlenken der Tropfen des Sekundärstrahls. Das beobachtete, kurze Ausbleiben des Sekundärstrahls könnte eine Folge der Kollision der Tropfen mit dem Chip sein. Eine weitere Erhöhung der Dosierfrequenz auf 600 Hz führt abermals zu einer deutlichen Zunahme der ausgestoßenen Aerosolmenge. Nach bereits 6 Sekunden ist jedoch ein vollständiges Einbrechen der Aerosolproduktion zu beobachten. Im weiteren Verlauf der Videoaufnahme entstehen nur noch vereinzelt kleine Tropfen. Diese Tropfen bewegen sich zudem langsamer, ihre Bewegungsrichtung ist weniger gerichtet, und sie erscheinen nach visueller Einschätzung deutlich kleiner. Außerdem ist später in der Aufnahme deutlich die Reflektion eines Tropfens am Rand der Düse zu erkennen. Dieser Tropfen hat sich vermutlich nach demselben Mechanismus wie in Abbildung 7.11 gebildet und könnte die weitere Aerosolbildung verhindert haben. Denkbar wäre durch die hohe Frequenz auch eine Störung bei der Ausbildung eines Flüssigkeitsjets, wodurch das Ausbleiben der Aerosolproduktion bei vereinzelt, kleinen, leichten Tropfen erklärt werden könnte.

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Beobachtungen bei der Aerosolproduktion eines Aerosolgenerators. 35 µm Düse, 12,0 V Heizspannung, 2,5 µs Pulsbreite, 30 Sekunden Videoaufnahme

Frequenz	Ausstoßrichtung relativ zum Chip	Visuelle Bewertung des Aerosolstrahls	Zeitlicher Verlauf
10 Hz	Vertikal	Sehr fein, kaum sichtbar	Keine Veränderung
30 Hz	Vertikal	Sekundärstrahl vorhanden, Primärstrahl kaum sichtbar	Kurze Pausen im Sekundärstrahl, deutliche Pausen im Primärstrahl
50 Hz	Vertikal	Primär und Sekundärstrahl deutlich erkennbar	Keine deutlichen Pausen erkennbar
100 Hz	Sekundärstrahl leicht nach innen gerichtet, Primärstrahl vertikal	Primär und Sekundärstrahl deutlich erkennbar	Keine deutlichen Pausen erkennbar
200 Hz	Sekundärstrahl leicht nach innen gerichtet, Primärstrahl vertikal	Primär und Sekundärstrahl deutlich erkennbar, höhere Dichte	Keine deutlichen Pausen erkennbar
300 Hz	Sekundärstrahl leicht nach innen gerichtet, Primärstrahl vertikal	Deutlich erhöhte Aerosoldichte	Sekundärstrahl fällt bei Sekunde 8 kurz aber deutlich aus
600 Hz	Sekundär- und Primärstrahl nähern sich an, anfangs weiterhin vertikal	Nochmals deutlich erhöhte Dichte. Ab Sekunde 6 vereinzelte, sehr leichte Tropfen mit wenig gerichteter Bewegung. Lange Pausen, kaum noch Aerosolproduktion. Bei Sekunde 22 Bildung eines Tropfens am Rand der Grube	

Diese Ergebnisse zeigen, zusammen mit den berechneten Tropfendurchmessern aus Kapitel 7.3, dass neben einer vermuteten, problematischen Transporteffizienz auch chipseitige Probleme zu den Herausforderungen bei der Kopplung des Aerosolgenerators mit dem ICP-MS beitragen. Die Bildung eines Sekundärstrahls entspricht nicht einem Zustand, welcher die reproduzierbare Erzeugung eines idealen Aerosols ermöglicht. Vor allem dann nicht, wenn der Sekundärstrahl seitlich ausgestoßen wird, zu Wasserablagerungen führt und so zum Verlust von Probenlösung oder gar einem Fluten der Düsengrube führen kann.

7.4.2 Bildung von Gasblasen im Kanal

In Kapitel 4.3.2 wurde das Auftreten von Gasblasen im Flüssigkeitskanal bereits beschrieben. Als mögliche Ursachen wurden in früheren Arbeiten eingesaugte Luft, verdampfte Probenlösung oder durch elektrolytische Prozesse erzeugter Wasserstoff genannt.³¹ Da frühere Studien alle auf Videoaufnahmen eines Auflichtmikroskops beruhten, war es schwierig, Details zum Ursprung der Gasblasen zu erkennen. Mit dem neuen Kameraaufbau aus Kapitel 6.1.3 können erstmals mit dem Heizpuls synchronisierte Bilder aufgenommen werden. Dazu wurde der Aerosolgenerator bei 300 Hz betrieben und Bilder des Heizers mit einer kleinstmöglichen Verzögerung von 4 μs aufgenommen (Abbildung 7.13). Mit dieser Verzögerung konnte die Bildung von Gasblasen direkt am Heizelement jedoch ebenfalls nicht beobachtet werden. Vermutlich liegt die Lebensdauer der initial erzeugten Gasblase deutlich unter 4 μs , sodass sie auf den Aufnahmen nicht scharf abgebildet werden kann. Deutlich erkennbar sind jedoch sekundäre Gasblasen, die in Nähe des Heizelements anwachsen und schrumpfen (roter und gelber Pfeil in Abbildung 7.13). In der Bilderfolge ist trotz Probenfluss von 300 $\mu\text{l/h}$ keine einheitliche Bewegungsrichtung der Gasblasen erkennbar. Außerdem wurde in den durchgeführten Versuchen kein Verstopfen des Flüssigkeitskanals durch die Gasblasen oder eine Behinderung der Aerosolproduktion durch Gasblasen festgestellt. Die Vermutung, es könnte sich um gasförmige Produkte aus einem Elektrolyseprozess handeln, kann durch diesen Versuch widerlegt werden: In allen Studien wurden durch SiO_2 isolierte Heizelemente eingesetzt, um den Stromfluss durch die Probenlösung zu unterbinden (siehe Kapitel 6.1.1). Vermutlich handelt es sich bei den Gasblasen um gasförmiges Wasser aus der Probenlösung. Darauf deutet das Schrumpfen der Gasblasen innerhalb kurzer Zeit hin. Die rot markierte Gasblase entsteht und verschwindet im gezeigten Bildausschnitt innerhalb von 8 Bildern. Das entspricht bei einer Aufnahmefrequenz von 30 Bildern pro Sekunde einer Lebensdauer von ca. 267 μs . Ähnliche Zeiten sind auch für andere Gasblasen zu beobachten.

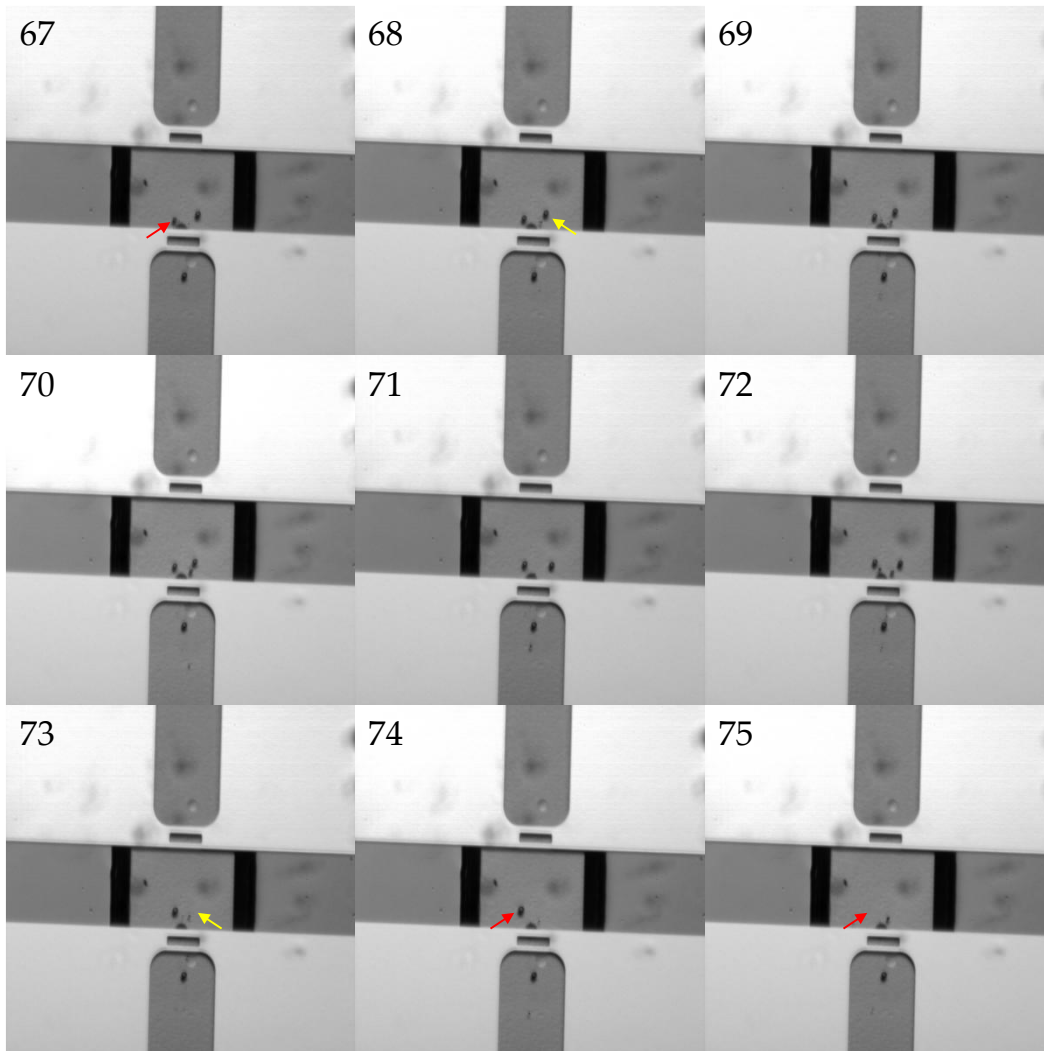


Abbildung 7.13: Bild 67 bis 75 der Bilderfolge bei der Bildung von Gasblasen bei 300 Hz und einer Kameraverzögerung von 4 μ s.

Zusammenfassend zeigt dieser Versuch, dass trotz des isolierten Heizwiderstands Gasblasen um den Heizer entstehen, was einen elektrolytischen Ursprung der Blasen ausschließt. Zudem ist die Lebensdauer der Primärblase vermutlich so kurz, dass sie mit der verfügbaren minimalen Verzögerung und Belichtungszeit nicht sichtbar gemacht werden kann.

7.4.3 Heizwiderstand

In diesem Abschnitt wird die Belastung der verwendeten Heizwiderstände und deren Auswirkungen auf die Haltbarkeit und Funktionsfähigkeit der Heizelemente untersucht. Die Heizer sind während der Betriebszyklen hohen thermischen Belastungen ausgesetzt, insbesondere aufgrund der intensiven Heizzyklen mit hoher Frequenz, die die Materialeigenschaften und strukturelle Integrität der Heizwiderstände beeinträchtigen können. Ein weiterer zentraler Befund ist, dass die Lebensdauer der einzelnen Heizelemente stark variiert. Diese Schwankungen lassen sich auf Abweichungen im Produktionsprozess und auf die spezifischen Eigenschaften des eingesetzten Bulkmaterials zurückführen. Schon aus früheren Experimenten war bekannt, dass die Haltbarkeit der Heizer eine Herausforderung darstellt und sich als limitierender Faktor in der praktischen Anwendung erweist. Durch die Implementierung einer SiO-Schicht im Design der Heizelemente konnte jedoch eine signifikante Verbesserung der Haltbarkeit erreicht werden. Im Vergleich zu früheren Chip-Designs zeigte sich, dass die SiO₂-Schicht den Verschleiß deutlich reduziert und damit die Lebensdauer verlängert. Diese Optimierung erweist sich insbesondere bei niedrigeren und mittleren Spannungen als wirksam. Die Möglichkeit, verlängerte Zeiträume ohne Heizerdegradation zu arbeiten, ermöglicht in dieser Arbeit erstmals die Durchführung extensiver Versuchsreihen. Allerdings bleibt die Haltbarkeit der Heizer bei hohen Spannungen und Leistungen weiterhin eingeschränkt. Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit der Aerosolgeneratoren wurde keine systematische Versuchsreihe zu Haltbarkeit und Degradationsbedingungen durchgeführt. Die folgenden Schlussfolgerungen basieren stattdessen auf empirischen Beobachtungen.

Es wird festgestellt, dass höhere Leistungsniveaus zu einer schnelleren Degradation des Widerstands führen. Eine noch frühere Verschlechterung der Chips zeigt sich, wenn dieselbe Leistung über einen kürzeren Zeitraum, also mit erhöhter elektrischer Arbeit, verbunden ist. Dieser Zusammenhang limitiert die Haltbarkeit des Widerstands bei Pulsbreiten von unter 2 μ s, was in den Versuchen von Kapitel 7.5 noch näher diskutiert wird. Außerdem wird die Haltbarkeit der Heizwiderstände auch durch eine steigende Pulsfrequenz weiter verringert. Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang ist eine unzureichende Wärmeabführung vom Heizwiderstand, was ebenfalls zur Degradation beitragen würde (näher untersucht in Abschnitt 7.5.2).

Die mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 7.14 zeigen unterschiedliche Stufen der Heizerdegradation. In Abbildung 7.14, a ist ein Heizwiderstand nach 30-minütiger Nutzung repräsentativ gezeigt. Hier ist eine Entfärbung der beiden Heizstränge zu erkennen, in dessen Funktionsfähigkeit jedoch noch keine Beeinträchtigung festzustellen ist. Es wäre denkbar, dass hier eine Veränderung der haftvermittelnden Schicht aus Chrom oder CrO stattfindet. Durch die gesteigerte Temperatur könnte der Haftvermittler durch Diffusionsprozesse sukzessive entfernt werden, was bei weiterer Belastung des Heizers zu einer Beschädigung führen könnte. In der nächsten Abbildung 7.14, b ist bereits ein defekter Heizer zu sehen. Das Platin des Widerstands wurde sichtbar beschädigt und es ist keine elektrische Verbindung zwischen den beiden Leiterbahnen mehr gegeben. In Abbildung 7.14, c ist zusätzlich zu dieser Beschädigung rechts vom Heizer ein Stück abgelöstes Platin zu sehen. Die Schicht aus Platin hat hier vermutlich die Haftung zum SiO₂ verloren. Grund dafür könnte die zuvor beschriebene Veränderung der Haftvermittlerschicht aus CrO sein. Außerdem wäre es denkbar, dass zwischen Platin und SiO₂ beim Wechsel zwischen beheizten und nicht beheizten Zustand thermische Spannungen entstehen. Diese Vermutung scheint plausibel, wenn man die linearen thermischen Expansionskoeffizienten der beiden Materialien vergleicht. Für SiO₂ beträgt der lineare thermische Expansionskoeffizient $\alpha_{\text{SiO}_2, 25^\circ\text{C}} = 2,67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.¹²⁰ Platin hingegen hat einen signifikant höheren Expansionskoeffizienten. Bei 200 °C beträgt dieser bereits $\alpha_{\text{Pt}, 200^\circ\text{C}} = 8,46 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.¹²¹ Es wäre denkbar, dass durch dieses unterschiedliche Expansionsverhalten und damit verbundenen thermischen Spannungen eine Ablösung der Platinschicht herbeigeführt wird.

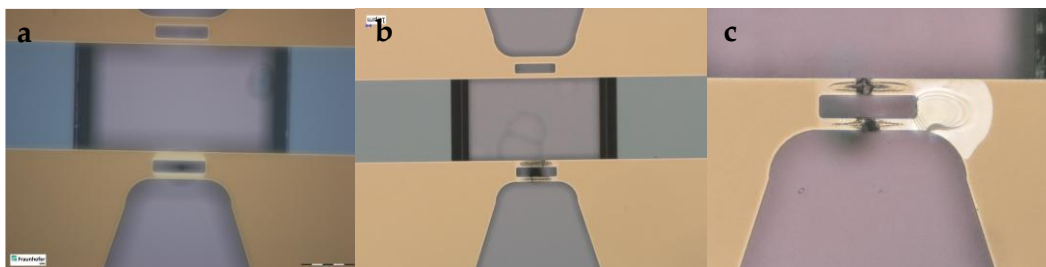


Abbildung 7.14: Verschiedene Stufen der Heizerdegradation. a: Verfärbung des Heizelements nach 30-minütiger Nutzung, Heizer noch funktionsfähig. b: Degradation der Heizstränge nach verlängerter Nutzung. c: Starke Degradation mit abgelöstem Material.

Ein weiterer denkbarer Auslöser der Degradation könnten Kavitationsschäden durch kollabierende Gasblasen darstellen. Dieser Effekt ist eine bekannte Ursache für Schäden an Heizwiderständen.¹²² Die durch DEICHMANN vorgeschlagene SiO₂-Schicht hat hier vermutlich zu einer starken Verringerung dieser Kavitationsschäden geführt und dadurch erheblich zu

einer Verbesserung der Heizerhaltbarkeit im Gegensatz zu Einsätzen ohne SiO₂-Schicht beigetragen.¹²³

Als weiterer möglicher Ursprung der Degradation von Heizern ist die Elektromigration bekannt.¹²⁴ Dabei findet eine Impulsübertragung von Elektronen auf die Ionen eines Leiters statt, infolge dessen diese bewegt werden. Dieser Effekt gewinnt an Orten maximaler elektrischer Feldlinien an Bedeutung. In vorherigen Arbeiten konnte deshalb oft ein Brechen des Heizstranges am Übergang vom schmalen Heizstrang zur breiten Leiterbahn beobachtet werden.^{29,123} In dieser Arbeit konnte dieses spezifische Degradationsmuster jedoch nicht mehr beobachtet werden. Dies könnte auf die in dieser Arbeit verwendeten, abgerundeten Ecken des Übergangs zurückzuführen sein. Vermutlich kann somit der Effekt der Elektromigration auf ein Minimum reduziert werden.

7.4.4 Beständigkeit des Chips gegenüber HNO₃-haltigen Lösungen

In früheren Experimenten wurde die Beständigkeit des Chips bereits gegenüber verschiedenen, gängigen Lösungsmitteln getestet. In diesen Experimenten stellten sich vor allem polare Lösungsmittel als besonders problematisch heraus, da diese signifikante Schäden am Kleber verursachten. Ergänzend zu diesen Beständigkeitsversuchen soll in diesem Versuch zusätzlich die Haltbarkeit des Chips gegenüber HNO₃-haltigen Lösungen untersucht werden, da HNO₃ in der Elementanalytik häufig zum Stabilisieren von Probenlösungen eingesetzt wird. Dazu werden drei Chips über einen Zeitraum von 7 Tagen in HNO₃-Lösungen ($\beta = 2\%$; 5% ; 10%) gelagert und in regelmäßigen Abständen fotografiert. Repräsentativ werden in Abbildung 7.15 die Bilder der höchsten Konzentration gezeigt. Dabei ist, im Gegensatz zu den Versuchen mit organischen Lösungsmitteln, keine Veränderung am Kleber festzustellen. Die einzige Veränderung ist am oberen Heizer zu sehen. Jedoch ist diese Veränderung vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Chip in Abbildung b und c nicht vollständig getrocknet war und sich etwas HNO₃-Lösung zwischen das bereits abgelöste Platin und das Substrat gelagert. Im Falle des 7. Tages (Abbildung d) ist nach vollständiger Trocknung des Chips wieder der Ausgangszustand von Abbildung a erreicht.

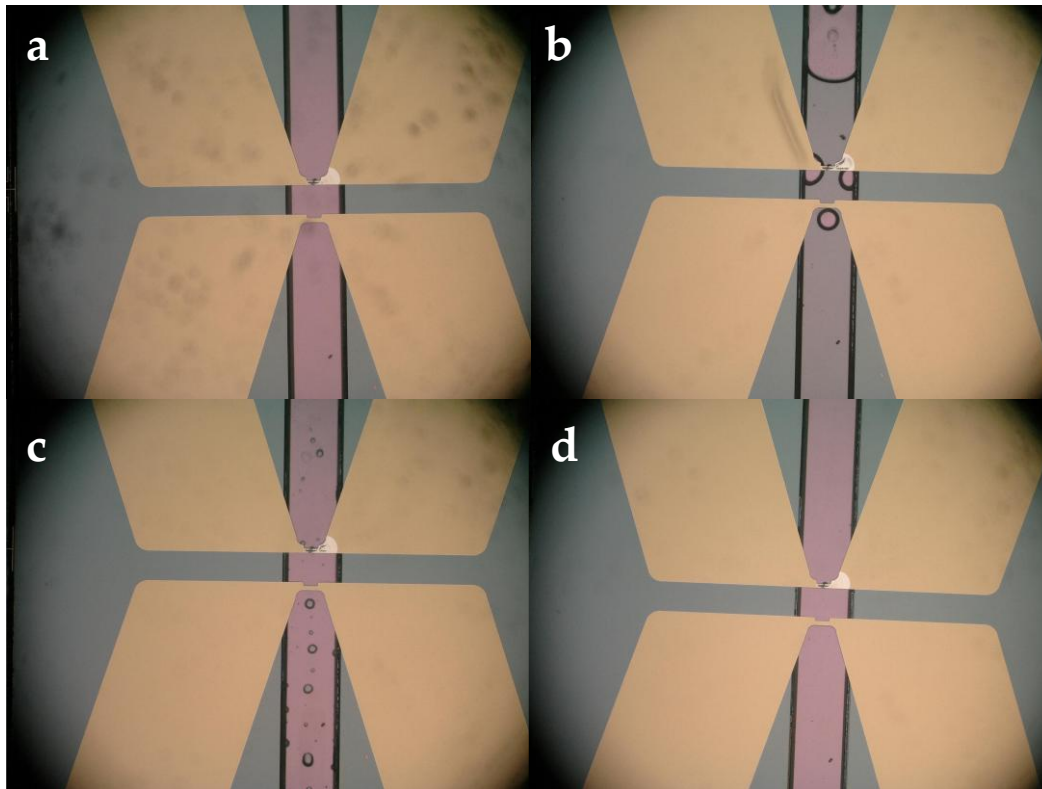


Abbildung 7.15: Mikroskopische Aufnahme eines in 10-%iger HNO_3 gelagerten Chips bei a) Tag 0; b) Tag 1; c) Tag 3) d) Tag 7.

Für die Konzentrationen 2 % und 5 % werden erwartungsgemäß ebenfalls keine Veränderungen beobachtet. Es wird also davon ausgegangen, dass herkömmliche, zur Stabilisierung von Lösungen für die Elementanalytik eingesetzte Konzentrationen, keinen Einfluss auf die Integrität des Chipmaterials haben.

7.4.5 Zwischenfazit

In diesem Kapitel konnten Satellitentropfen eindeutig beobachtet werden. Zudem zeigte sich, dass ein Sekundärstrahl existiert, der nicht exakt gerade nach unten ausgestoßen wird, was zu Wasserablagerungen in der Grube der Düse führte. Darüber hinaus wurde eine inkonsistente Aerosoldichte festgestellt, die erste Hinweise darauf liefert, dass diese Effekte einen negativen Einfluss auf die ICP-MS-Versuche haben könnten. Die Untersuchung des Heizwiderstands während des Betriebs bestätigte zudem das Zurückbleiben von Gasblasen im Flüssigkeitskanal. Diese Gasblasen könnten langfristig den Probenfluss beeinträchtigen und letztlich zu einer Blockade des Kanals führen. Hinsichtlich der Haltbarkeit des Heizwiderstands wurde durch die Implementierung einer SiO_2 -Schicht eine signifikante Verbesserung erzielt, wodurch erstmals ausgedehnte Versuchsreihen möglich

wurden. Dennoch bleibt die Haltbarkeit des Heizelements ein limitierender Faktor, insbesondere bei höheren Spannungen und Leistungen. Die Beständigkeit des Chipmaterials gegenüber HNO_3 -Lösungen bis zu einer Konzentration von 10 % konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Insgesamt liefern die Experimente dieses Kapitels klare Hinweise darauf, dass die begrenzte Signalinstabilität der ICP-MS-Detektorsignals stark durch Probleme des Chips bedingt werden. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer präziseren Charakterisierung der Dispersität des erzeugten Aerosols.

7.5 Optische Aerosolcharakterisierung

In den folgenden Abschnitten des Kapitels 7.5 wird mithilfe optischer Methoden eine ausführliche Charakterisierung des Aerosols und der Tropfen durchgeführt. Dafür wird eine Bestimmung des Tropfendurchmessers durchgeführt und der Einfluss verschiedener Parameter und experimenteller Modifikationen auf diesen untersucht.

7.5.1 Validierung der Methode zur Bestimmung des Tropfendurchmessers mithilfe des Kameraaufbaus

Die optische Bestimmung des Tropfendurchmessers wird mit dem in Kapitel 6.1.3 beschriebenen Kameraaufbau durchgeführt. Zur Validierung der Methode wird zunächst ein Test-Objektträger der Firma Motic® mit einem Punkt des Durchmessers $d = 0,07 (\pm 0,01)$ mm untersucht. Dafür wird entsprechend den Standard-Softwareparametern eine Bilderserie von 100 Bildern aufgenommen, über das Macro aus Kapitel 6.1.3 ausgewertet und in einem Histogramm aufgetragen (Abbildung 7.16, links). Zusätzlich wurde der gleiche Objektträger 10 Mal mit dem Auflichtmikroskop vermessen, der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung der Messungen als Messunsicherheit angenommen (Abbildung 7.16, rechts).

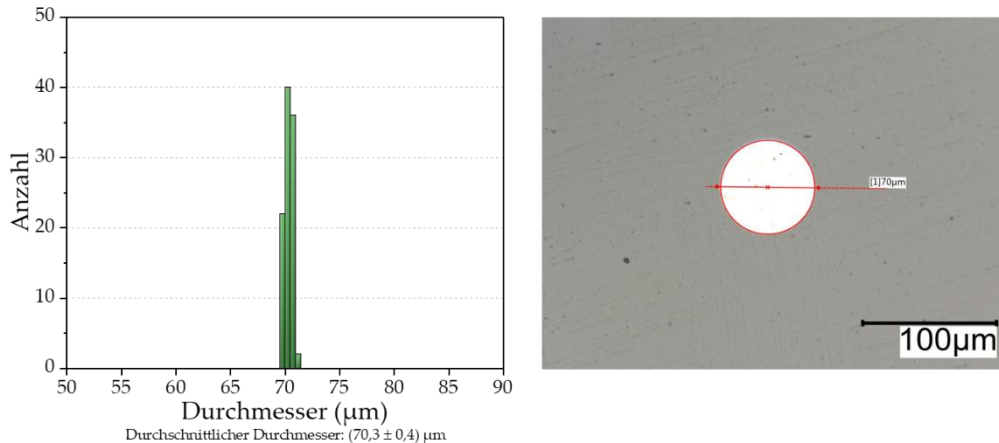


Abbildung 7.16: Messung des Durchmessers eines 70 µm Punkts auf einer Kalibrierkarte. Links: Mit Kameraaufbau zur Bestimmung des Tropfendurchmessers und Betriebsparameter aus Kapitel 6.1.3; Rechts: Mit Auflichtmikroskop und Messung durch Software.

Die Messung und anschließende Auswertung durch ImageJ ergibt einen durchschnittlichen Durchmesser von $(70,3 \pm 0,4)$ µm. Die Messungen mit der Software des Auflichtmikroskops bestätigen dieses Ergebnis: Nach 10 Messungen wird ein durchschnittlicher Durchmesser von (70 ± 1) µm

festgestellt. Beide Messwerte liegen außerdem in der Fehlertoleranz der Herstellerangabe zum Punkt des Objektivträgers von $0,07 (\pm 0,01)$ mm.

Tabelle 7.3: Durchmesser d und zugehöriger Fehler der Messung des Test-Objektivträgers mit dem Kameraaufbau und dem Auflichtmikroskop.

Messmethode	d (μm)	Δd (μm)
Kameraaufbau	70,3	0,4
Auflichtmikroskop	70	1

Basierend auf diesen Ergebnissen wird der Kameraaufbau nach Kapitel 6.1.3 als funktionsfähig angenommen und in den folgenden Studien zur Bestimmung des Tropfendurchmessers verwendet.

7.5.2 Bestimmung des Tropfendurchmessers

Mithilfe des Kameraaufbaus konnten erstmals Bilder der Tropfen in reproduzierbarer Qualität aufgenommen werden. Die Aufnahmen wurden nach der Methode aus Kapitel 6.1.3 verarbeitet und in Form von Histogrammen dargestellt. Anhand dieser Histogramme soll der Einfluss verschiedener Parameter auf den Tropfendurchmesser diskutiert werden. Eine dieser Parameter stellt die Pulsbreite des Aerosolgenerators dar. Basierend auf Erfahrungen früherer Arbeiten wurde der Aerosolgenerator bisher hauptsächlich bei einer Pulsbreite von $6 \mu\text{s}$ betrieben. Dieser Wert soll nun mithilfe der Messung des Durchmessers der Tropfen untersucht werden. Dafür wird die Messung des emittierten Aerosols bei den Pulsbreiten $2,9 \mu\text{s}$, $4,4 \mu\text{s}$ und $6 \mu\text{s}$ bei den Frequenzen 100 Hz, 300 Hz und 600 Hz durchgeführt (Abbildung 7.17 und Abbildung 7.18). Die besten Ergebnisse wurden in diesem Versuch bei einer Pulsbreite von $2,9 \mu\text{s}$ und einer Frequenz von 100 Hz erzielt (Abbildung 7.17, a). Hier sind zwei lokale Maxima des Durchmessers zu beobachten, was vermutlich der Bildung von Satellitentropfen entspricht. Eine Erhöhung der Pulsbreite auf $4,4 \mu\text{s}$ (Abbildung 7.17, b) und $6,0 \mu\text{s}$ (Abbildung 7.17, c) führt zu einer höheren Polydispersität und geringerer Tropfenanzahl insgesamt. Eine Erhöhung der Tropfenerzeugungsfrequenz führt ebenfalls zu einer Zunahme der Polydispersität. Dies wird beim Betrachten der Histogramme Abbildung 7.17, d und Abbildung 7.18, a deutlich. Bei einer Tropfenerzeugungsfrequenz von 300 Hz bilden sich bereits Tropfen mit einem deutlich unterschiedlichen Durchmesser. Bei einer Frequenz von 600 Hz bildet sich schließlich nur noch ein polydisperses, unregelmäßiges Aerosol mit Tropfendurchmessern von wenigen μm bis $44 \mu\text{m}$.

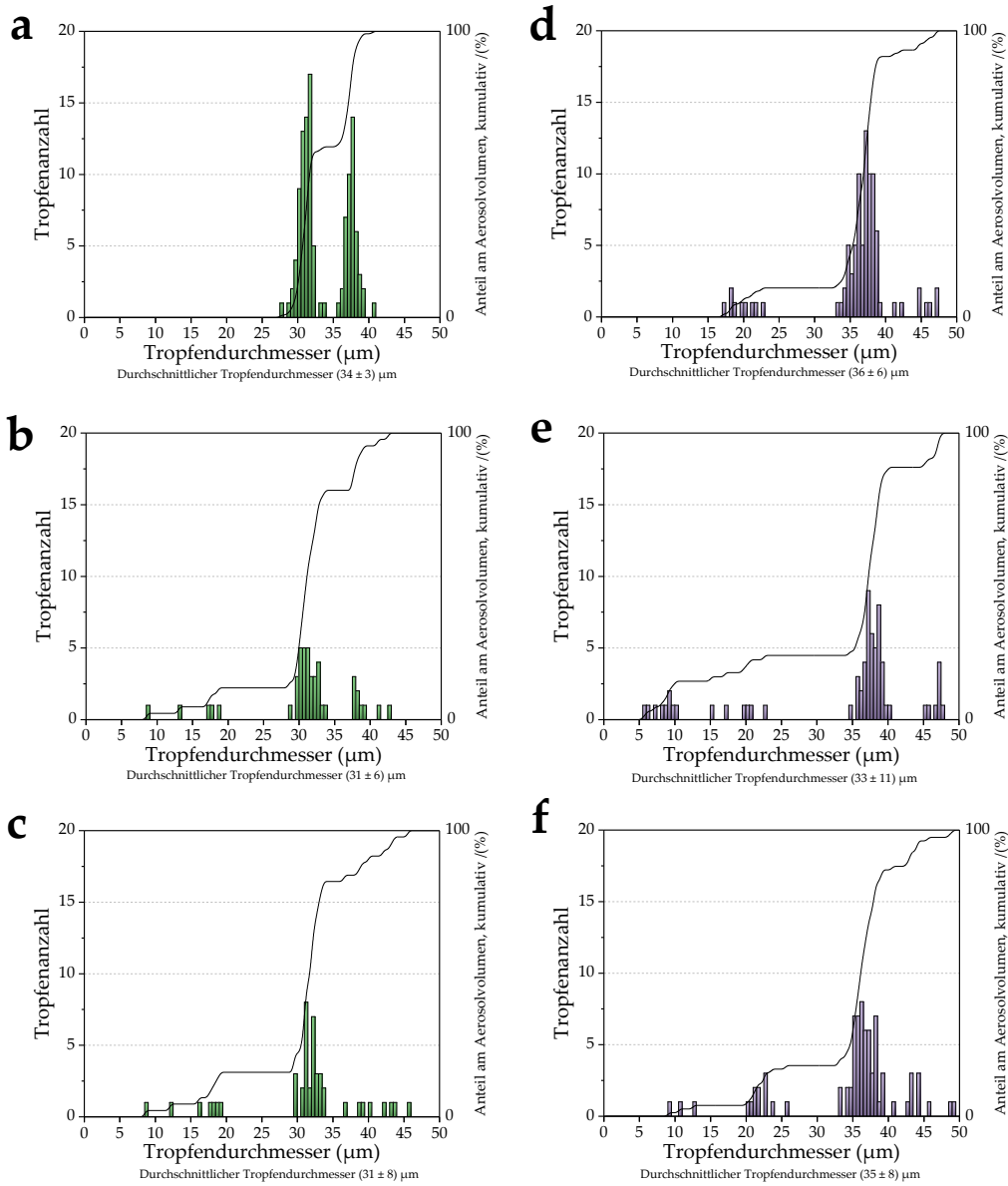


Abbildung 7.17: Messung des Tropfendurchmessers bei konstanter Spannung $U = 14,5$ V und Düse $d = 35$ μm für a: $f = 100$ Hz, $t = 2,9$ μs ; b: $f = 100$ Hz, $t = 4,4$ μs ; c: $f = 100$ Hz, $t = 6,0$ μs ; d: $f = 300$ Hz, $t = 2,9$ μs ; e: $f = 300$ Hz, $t = 4,4$ μs ; f: $f = 300$ Hz, $t = 6,0$ μs .

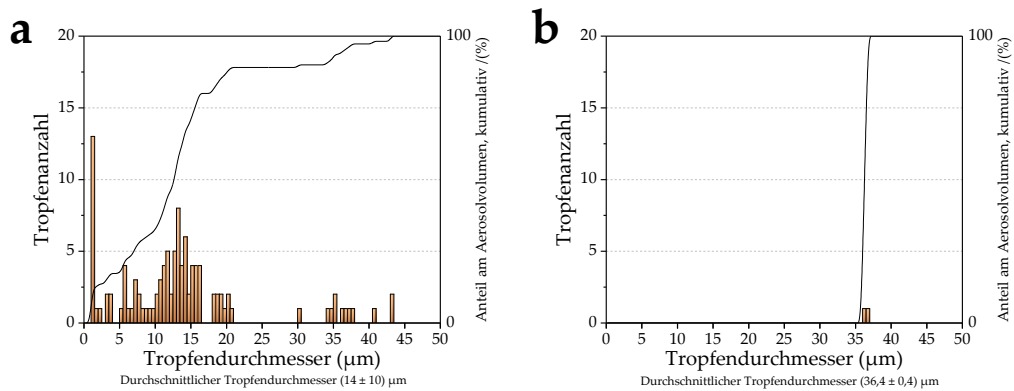


Abbildung 7.18: Messung des Tropfendurchmessers bei konstanter Spannung $U = 14,5 \text{ V}$ und Düse $d = 35 \text{ µm}$ für a: $f = 600 \text{ Hz}$, $t = 2,9 \text{ µs}$; b: $f = 600 \text{ Hz}$, $t = 4,4 \text{ µs}$. Für $f = 600 \text{ Hz}$, $t = 6,0 \text{ µs}$ findet keine Aerosolproduktion statt.

Die Beobachtung, dass die Dispersität des Aerosols mit steigender Frequenz zunimmt, stimmt mit den Experimenten überein, die am ICP-MS mit den Transportkammern durchgeführt wurden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Signalqualität der am ICP-MS gemessenen Werte bereits bei der Aerosolerzeugung im Mikrochip beeinflusst wird. Der theoretische Idealzustand, in dem jedes Tropfenerzeugungsereignis unabhängig voneinander abläuft, wird durch diese Befunde somit infrage gestellt. Denkbar wäre dabei eine Beeinflussung des Meniskus beim Abschnüren der Tropfen durch zeitlich benachbarte Tropfenerzeugungsereignisse. Je näher diese Ereignisse aneinanderrücken, desto stärker wäre die Beeinflussung und desto undefinierter das Tropfenerzeugungsereignis. Ebenfalls denkbar wäre eine Erwärmung des gesamten Heizerbereichs, was zu weniger definierten Heizpulsen führen würde.

Die Zunahme der Dispersität des Aerosols bei zunehmender Pulsbreite lässt sich über die konstante Heizspannung von $14,5 \text{ V}$ erklären. Gemäß dem Jouleschen Gesetz 7.1 führt dies bei höheren Pulsbreiten zu einer gesteigerten Stromwärme und damit Energie, welche zum Erzeugen der Tropfen verwendet wird. Dabei ist U die Spannung, t die Heizpulsdauer, R der elektrische Widerstand des Heizers und P die elektrische Leistung.

$$Q = P \cdot t = \frac{U^2}{R} \cdot t \quad 7.1$$

Es ist deshalb nachvollziehbar, dass eine Erhöhung der Pulsbreite zu einer gesteigerten Stromwärme führt und sich anschließend womöglich oberhalb des Optimums für diese Pulsbreiten befindet. Basierend auf diesen Beobachtungen soll im folgenden Versuch der Einfluss der Pulsbreite bei einer konstanten Stromwärme untersucht werden. Dafür wurde eine

Optimierung der Spannung bei der Pulsbreite $4,1 \mu\text{s}$ vorgenommen und mithilfe von Formel 7.1 die benötigte Spannung für die Pulsbreiten von $2,8 \mu\text{s}$, $6,0 \mu\text{s}$, $7,1 \mu\text{s}$, $8,3 \mu\text{s}$ und $10 \mu\text{s}$ berechnet (Tabelle 7.4).

Der Effekt einer konstanten Stromwärme lässt sich in Abbildung 7.19 beobachten. Bei allen untersuchten Pulsbreiten wird eine deutlich geringere Dispersität des Aerosols erreicht. So ist zum Beispiel bei den Pulsbreiten $4,1 \mu\text{s}$ und $2,8 \mu\text{s}$ (Abbildung 7.19, a und b) keine Emission von Satellitentropfen zu beobachten. Bei einer Erhöhung der Pulsbreite auf $6,0 \mu\text{s}$ werden vereinzelt kleinere Tropfen beobachtet (Abbildung 7.19, c). Die Anzahl dieser Tropfen nimmt mit steigender Pulsbreite weiter zu und erreicht bei einer Pulsbreite von $10 \mu\text{s}$ ein Maximum. Diese Versuche deuten darauf hin, dass eine kurze Pulsbreite zur Erzeugung eines monodispersen Aerosols vorteilhaft ist. Längere Pulse könnten hier ebenfalls zu weniger definierten Tropfenerzeugungsereignissen führen, wodurch das Auftreten kleinerer Tropfen begünstigt werden könnte. Eine weitere Verringerung der Pulsbreite ist in diesem Fall ebenfalls interessant zu untersuchen. Der verwendete Mosfet-Treiber begrenzt hier jedoch die maximale Spannung laut Hersteller auf 18 V und wurde beim Versuch eine höhere Spannung anzulegen irreversibel beschädigt.

Tabelle 7.4: Benötigte Heizspannung bei gegebener Stromwärme nach Optimierung auf die Pulsbreite $4,1 \mu\text{s}$. Die Heizspannungen der anderen Pulsbreiten berechnen sich nach Formel 7.1.

Pulsbreite (μs)	Stromwärme (J)	Heizspannung (V)
2,8	$5,7 \cdot 10^{-5}$	17,8
4,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$	14,7
6,0	$5,7 \cdot 10^{-5}$	12,1
7,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$	11,2
8,3	$5,7 \cdot 10^{-5}$	10,4
10,0	$5,7 \cdot 10^{-5}$	9,4

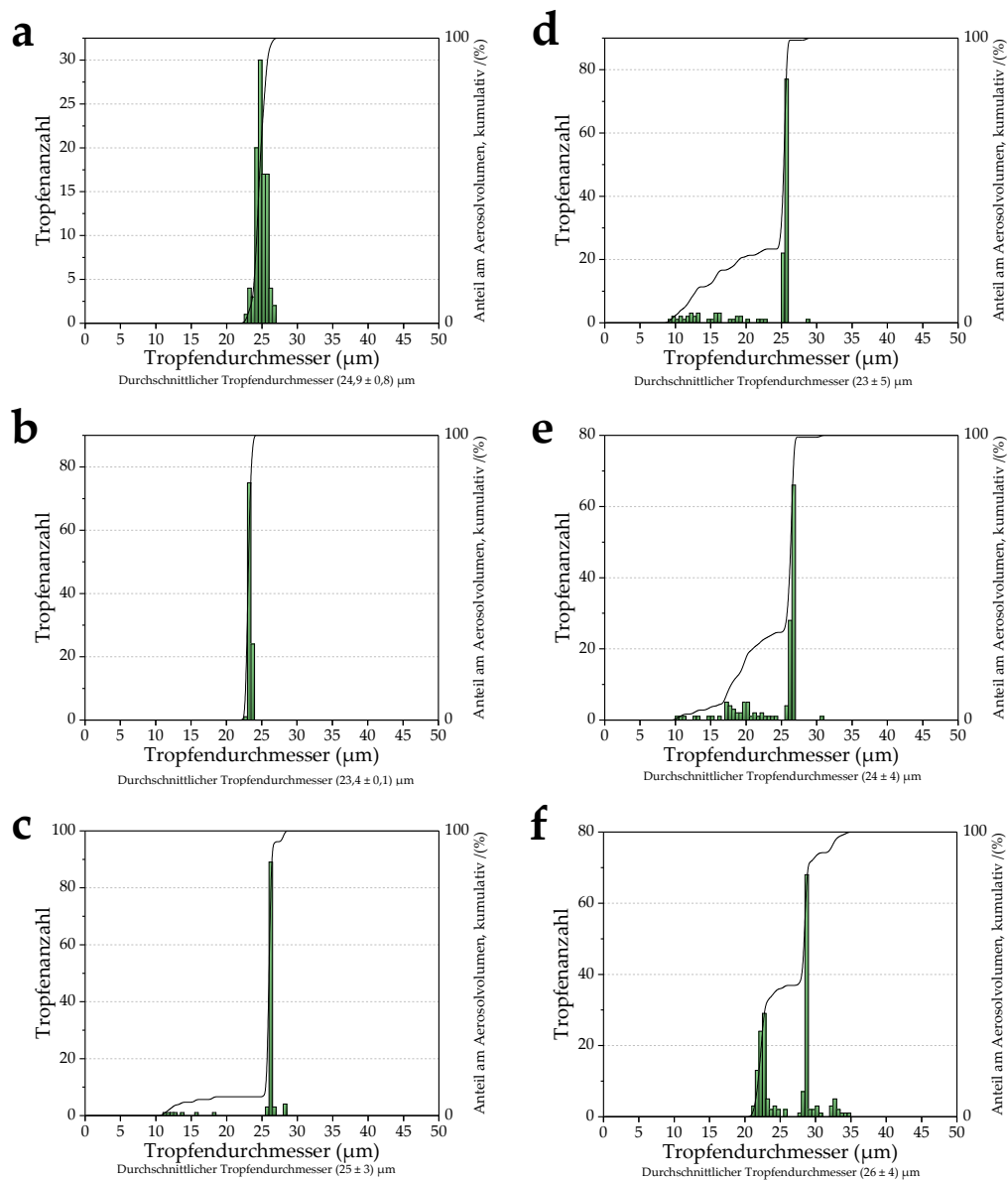


Abbildung 7.19: Messung des Tropfendurchmessers bei einer konstanten Stromwärme von $Q = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ J}$, Düse $d = 30 \text{ µm}$ und $f = 10 \text{ Hz}$. Pulsbreite für a: $2,8 \text{ µs}$; b: $4,1 \text{ µs}$; c: $6,0 \text{ µs}$; d: $7,1 \text{ µs}$; e: $8,3 \text{ µs}$; f: $10,0 \text{ µs}$.

In einem weiteren Versuch soll außerdem demonstriert werden, welchen Einfluss die Stromwärme auf die Dispersität des Aerosols hat. Dazu wird das Aerosol bei einer Pulsbreite von 6 µs bei 10 Hz mit verschiedenen Heizspannungen betrieben (Spannung und Stromwärme in Tabelle 7.5). Dabei ist zu beobachten, dass unterhalb von $8,5 \text{ V}$ keine Aerosolproduktion stattfindet. Bei einer Spannung von $8,5 \text{ V}$ wird innerhalb der Bilderserie nur ein einzelner Tropfen aufgenommen (Abbildung 7.20, a). Die Energie zur Erzeugung der Gasblase ist bei diesen Spannungen nicht ausreichend groß, um eine Emission eines Tropfens aus der Düse auszulösen. Bei einer

Spannung von 8,9 V (Abbildung 7.20, b) findet eine stetige Aerosolproduktion statt, jedoch besteht dieses Aerosol aus zwei Tropfengrößen mit hoher Dispersität. Eine weitere Erhöhung der Spannung auf 9,3 V verringert zwar die Dispersität, es sind jedoch weiterhin zwei lokale Maxima vorhanden (Abbildung 7.20, c). Bei einer Spannung von 10,4 V und 10,5 V sind nur noch vereinzelt Satellitentropfen zu erkennen (Abbildung 7.20, d und e). Schließlich führt eine weitere Erhöhung der Spannung dazu, dass bei den einzelnen beobachteten Tropfenerzeugungsevents lediglich die Emission eines einzelnen Tropfens stattfand. Im Vergleich zu den unter Verwendung niedrigerer Spannungen generierten Aerosol wies dieses außerdem eine geringere Dispersität auf (Abbildung 7.20, f). Die Versuche verdeutlichen, dass ein Mindestmaß an Energie erreicht werden muss, um eine Aerosolproduktion zu ermöglichen. Außerdem scheint eine höhere Energie die Emission eines weniger dispersen Aerosols zu begünstigen. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden folgende Experimente immer bei einer konstanten Stromwärme durchgeführt.

Tabelle 7.5: Stromwärme bei den gegebenen Spannungen.

Pulsbreite (μs)	Stromwärme (J)	Heizspannung (V)
6,0	$2,8 \cdot 10^{-5}$	8,5
6,0	$3,1 \cdot 10^{-5}$	8,9
6,0	$3,3 \cdot 10^{-5}$	9,3
6,0	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10,4
6,0	$4,2 \cdot 10^{-5}$	10,5
6,0	$4,6 \cdot 10^{-5}$	10,9

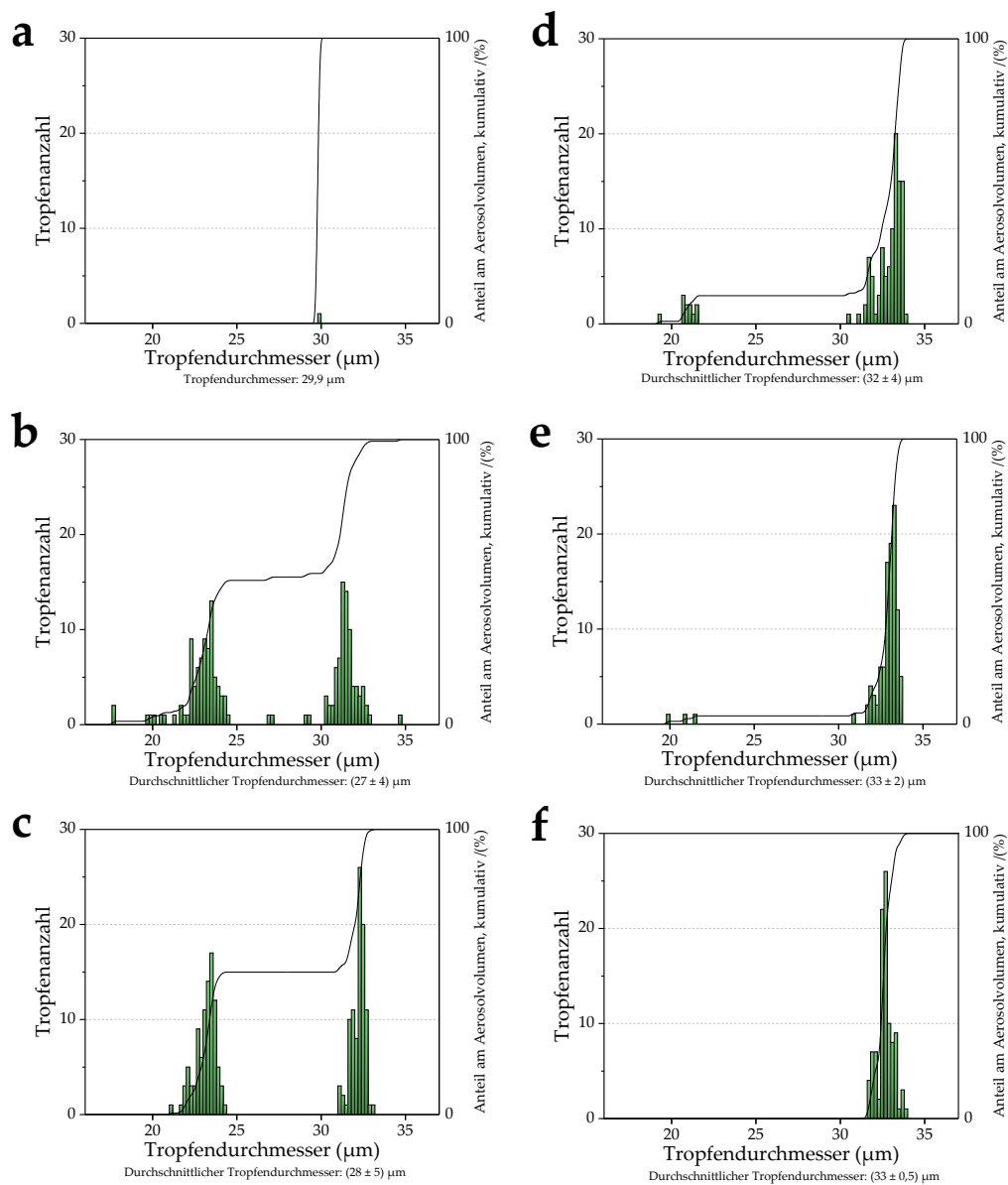


Abbildung 7.20: Einfluss der Heizspannung auf die Dispersität des Aerosols bei einer Pulsbreite von $6 \mu\text{s}$ und einer Tropfenerzeugungsfrequenz von 10 Hz , Düse $d = 35 \mu\text{m}$. a: $U = 8,5 \text{ V}$; b: $U = 8,9 \text{ V}$; c: $U = 9,3 \text{ V}$; d: $U = 10,4 \text{ V}$; e: $U = 10,5 \text{ V}$; f: $U = 10,9 \text{ V}$.

In einem weiteren Versuch sollte mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse ein weiteres Mal die Abhängigkeit der Tropfengrößenverteilung von Aerosolen von der Pulsbreite bei verschiedener Frequenz untersucht werden. Dafür wurden in Abbildung 7.21, Abbildung 7.22 und Abbildung 7.23 die Pulsbreiten $2 \mu\text{s}$ (grün), $3 \mu\text{s}$ (violett), $4 \mu\text{s}$ (orange), $5 \mu\text{s}$ (gelb) und $6 \mu\text{s}$ (rosa) für die Tropfenerzeugungsfrequenzen 10 Hz , 50 Hz und 100 Hz aufgetragen. Wie bereits in Abbildung 7.17 und Abbildung 7.18 ist auch hier eine Zunahme der Dispersität des Aerosols mit zunehmender Frequenz

erkennbar. Dieser Effekt scheint sich außerdem bei der Nutzung höherer Pulsbreiten zu verstärken. So ist in Abbildung 7.21, a – c, beispielsweise bei einer Pulsbreite von 2 μs eine nur vergleichsweise geringe Zunahme der Dispersität zu beobachten. Bereits für eine Pulsbreite von 3 μs ist bereits bei einer Frequenz von 100 Hz (Abbildung 7.21, f) ein deutlich polydisperseres Aerosol erzeugt worden. Für die Pulsbreiten 4 μs , 5 μs (Abbildung 7.22) und 6 μs Abbildung 7.23 nimmt dieser Effekt fortschreitend zu. Es ist ersichtlich, dass bei diesen höheren Pulsbreiten lediglich bei niedrigen Frequenzen überhaupt noch ein annähernd monodisperses Aerosol erzeugt wird. Dieser Effekt spiegelt sich auch in den durchschnittlichen Tropfendurchmessern wider. Für die Pulsbreite 2 μs berechnete Standardabweichung des durchschnittlichen Tropfendurchmessers fällt deutlich geringer aus als bei den höheren Pulsbreiten und belegt damit eine schmalere Tropfengrößenverteilung. Weitere Erkenntnisse lassen sich aus der Gegenüberstellung des emittierten Gesamtvolumens und der Anzahl emittierter Tropfen eines jeden Tropfenerzeugungsevents gewinnen. Ein Blick auf Abbildung 7.24, Abbildung 7.25 und Abbildung 7.26 zeigt, dass in allen Fällen, in denen eine erhöhte Dispersion des Aerosols festgestellt wird, auch starke Schwankungen im emittierten Gesamtvolumenstrom zu beobachten sind. So ist beispielsweise für die relativ monodispersen Aerosole der Pulsbreite 2 μs ein ebenfalls weitestgehend konstantes Tropfenvolumen sowie die Emission von jeweils einem Tropfen pro Tropfenerzeugungsevent zu beobachten (Abbildung 7.24, a – c). Bei höheren Pulsbreiten ist auffällig, dass häufig Fluktuationen in der Anzahl der emittierten Tropfen auch deutliche Änderungen auf das im Zuge des jeweiligen Tropfenerzeugungsevents emittierte Gesamtvolumen hervorrufen. Diese Schwankungen in der Anzahl ausgestoßener Tropfen pro Tropfenerzeugungsevent sind vermutlich zu einem großen Anteil für die Polydispersität der erzeugten Aerosole verantwortlich. Eine weitere Erkenntnis, die aus dieser Gegenüberstellung gewonnen werden kann, ist, dass mit einer Erhöhung der Pulsbreite sowie der Frequenz die Wahrscheinlichkeit steigt, bei einem Heizpuls keinen Tropfen zu emittieren. Diese Beobachtung wurde bereits in Kapitel 7.4.1 getätigt und wird mit diesen Experimenten bestätigt.

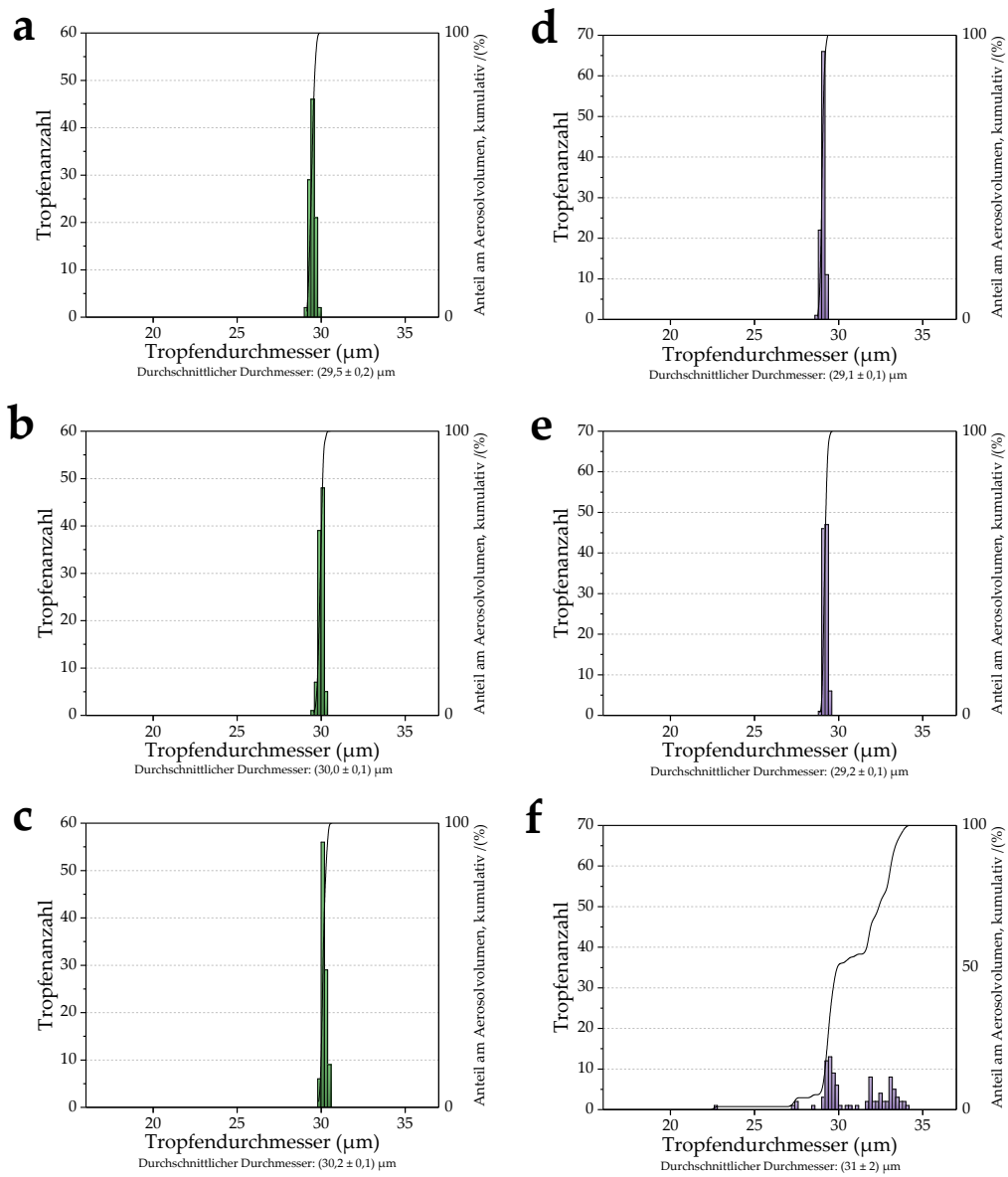


Abbildung 7.21: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 2 μs , 10 Hz; b) 2 μs , 50 Hz; c) 2 μs , 100 Hz; d) 3 μs , 10 Hz; e) 3 μs , 50 Hz; f) 3 μs , 100 Hz. $Q = 4,1 \cdot 10^{-5}$ J, Düse $d = 35$ μm . Es ist ein weitestgehend polydisperses Aerosol für die Pulsbreite 2 μs zu erkennen, während bei der Pulsbreite von 3 μs eine Zunahme der Dispersität bei 100 Hz zu erkennen ist.

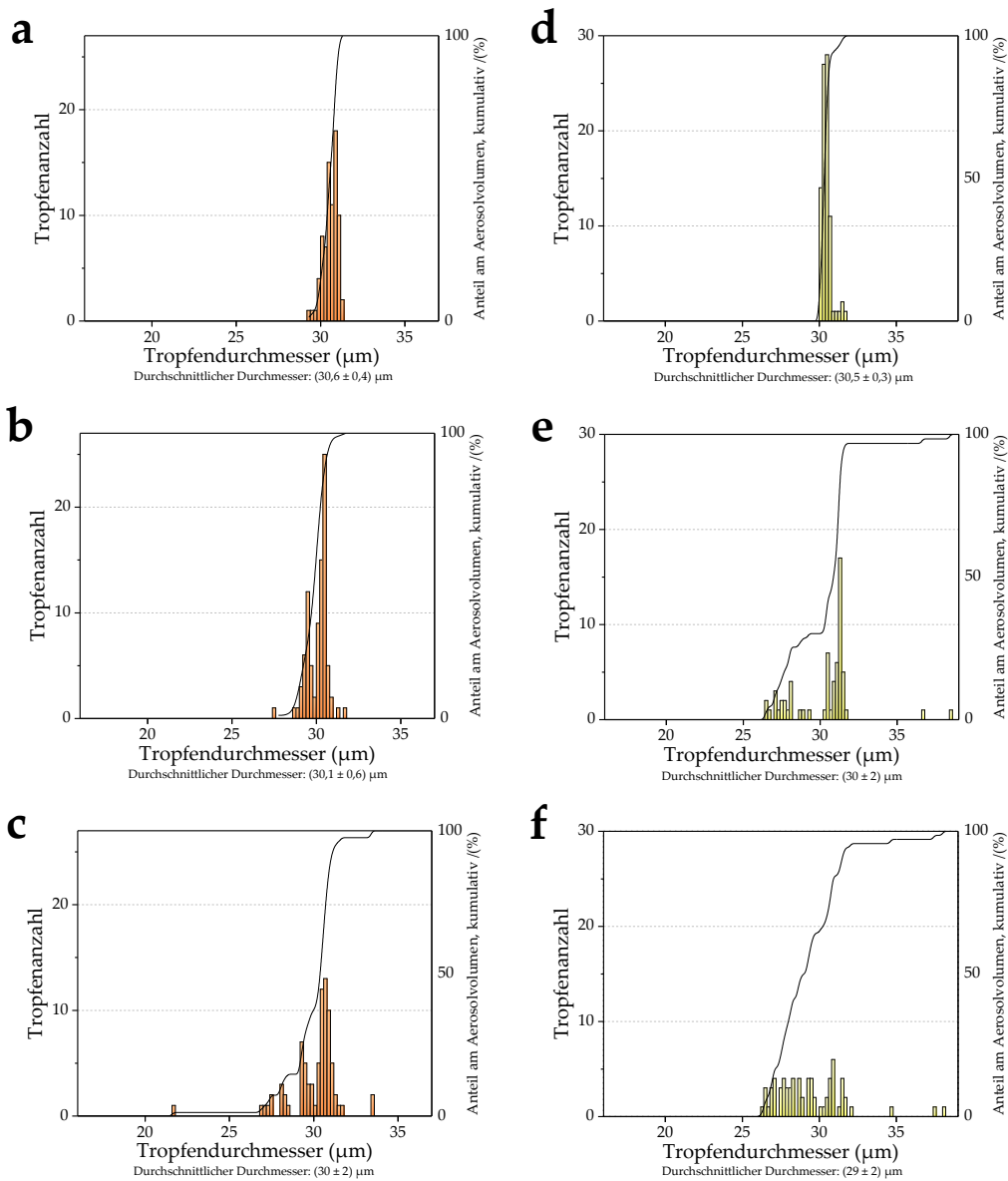


Abbildung 7.22: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 4 μs , 10 Hz; b) 4 μs , 50 Hz; c) 4 μs , 100 Hz; d) 5 μs , 10 Hz; e) 5 μs , 50 Hz; f) 5 μs , 100 Hz. Düse $d = 35 \mu\text{m}$, $Q = 4,1 \cdot 10^{-5}$ J. Die Dispersität der Aerosole ist bereits bei einer Frequenz von 10 Hz gesteigert und wird bei den Frequenzen 50 Hz und 100 Hz weiter erhöht.

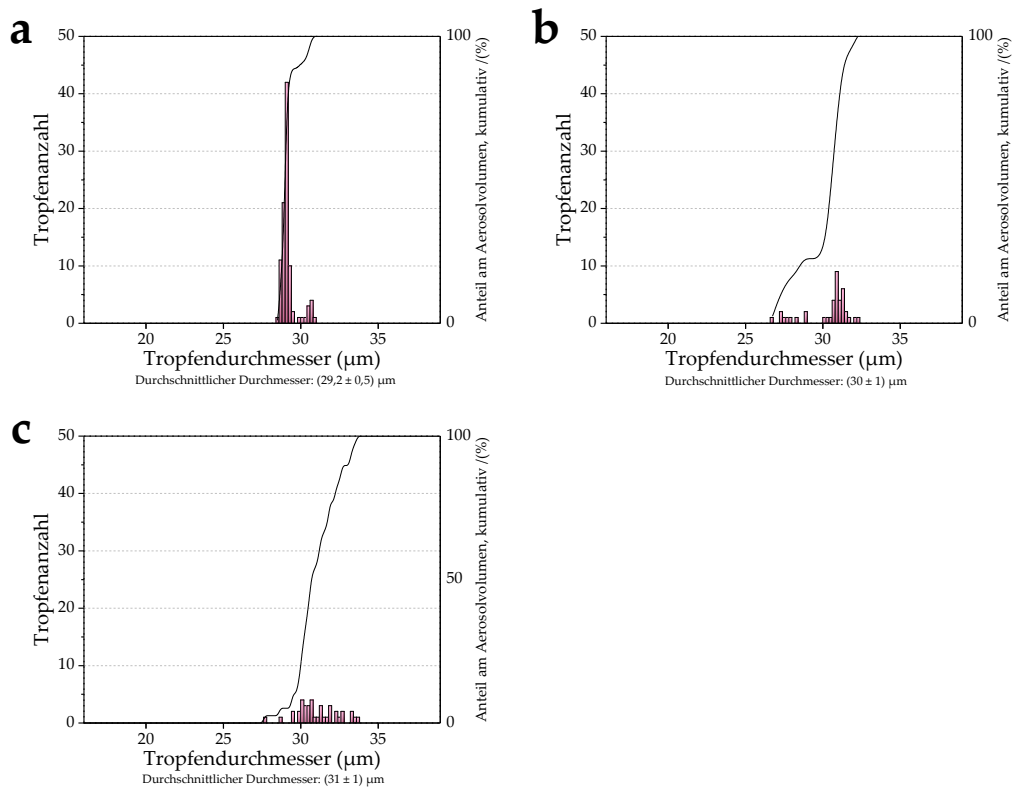


Abbildung 7.23: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 6 μs , 10 Hz; b) 6 μs , 50 Hz; c) 6 μs , 100 Hz. Düse $d = 35 \mu\text{m}$, $Q = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ J}$. Die Dispersität des Aerosols für die Pulsbreite 6 μs ist bereits bei einer Frequenz von 10 Hz gesteigert und wird bei den Frequenzen 50 Hz und 100 Hz weiter erhöht.

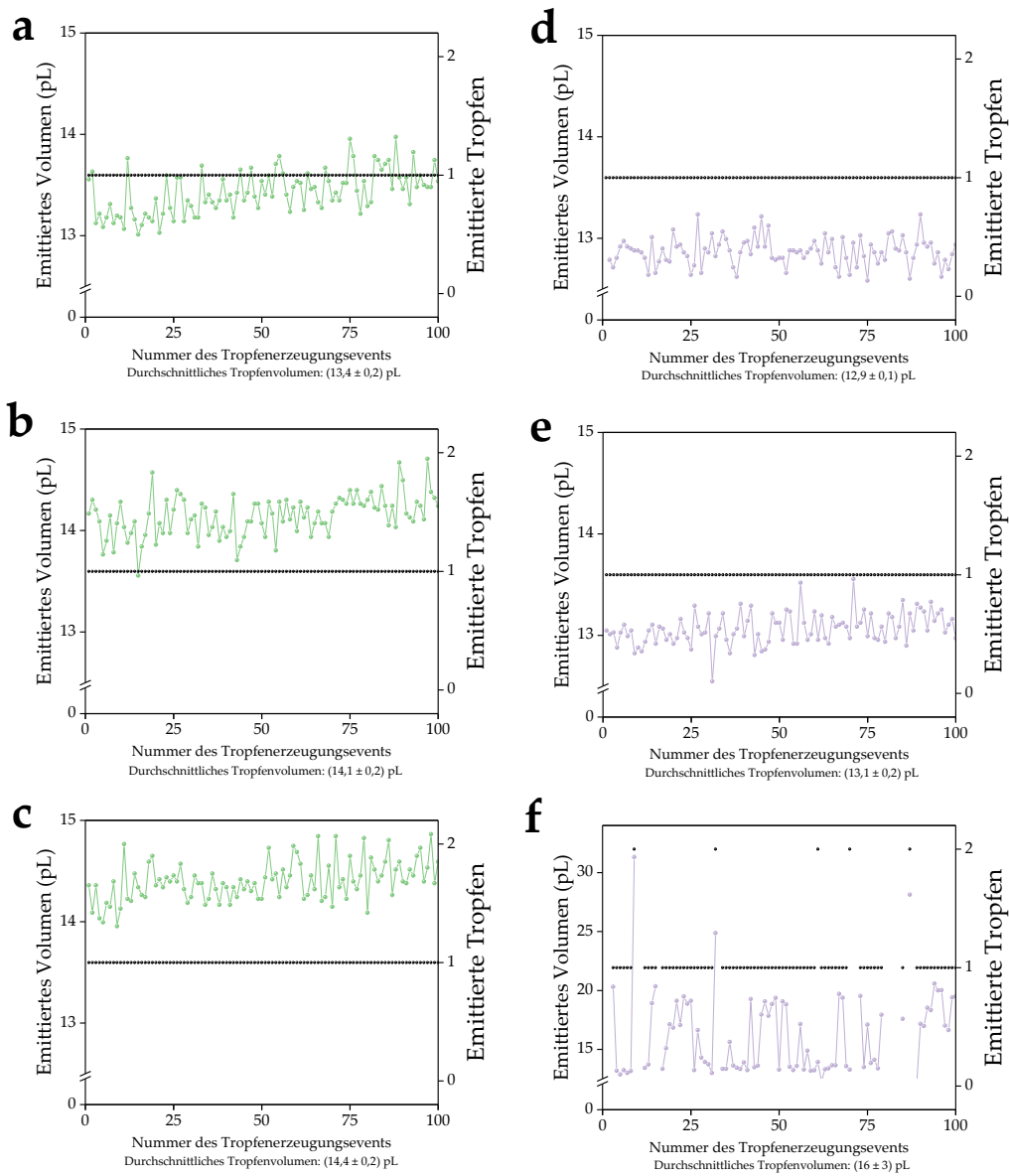


Abbildung 7.24: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumens und der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 2 μ s, 10 Hz; b) 2 μ s, 50 Hz; c) 2 μ s, 100 Hz; d) 3 μ s, 10 Hz; e) 3 μ s, 50 Hz; f) 3 μ s, 100 Hz.

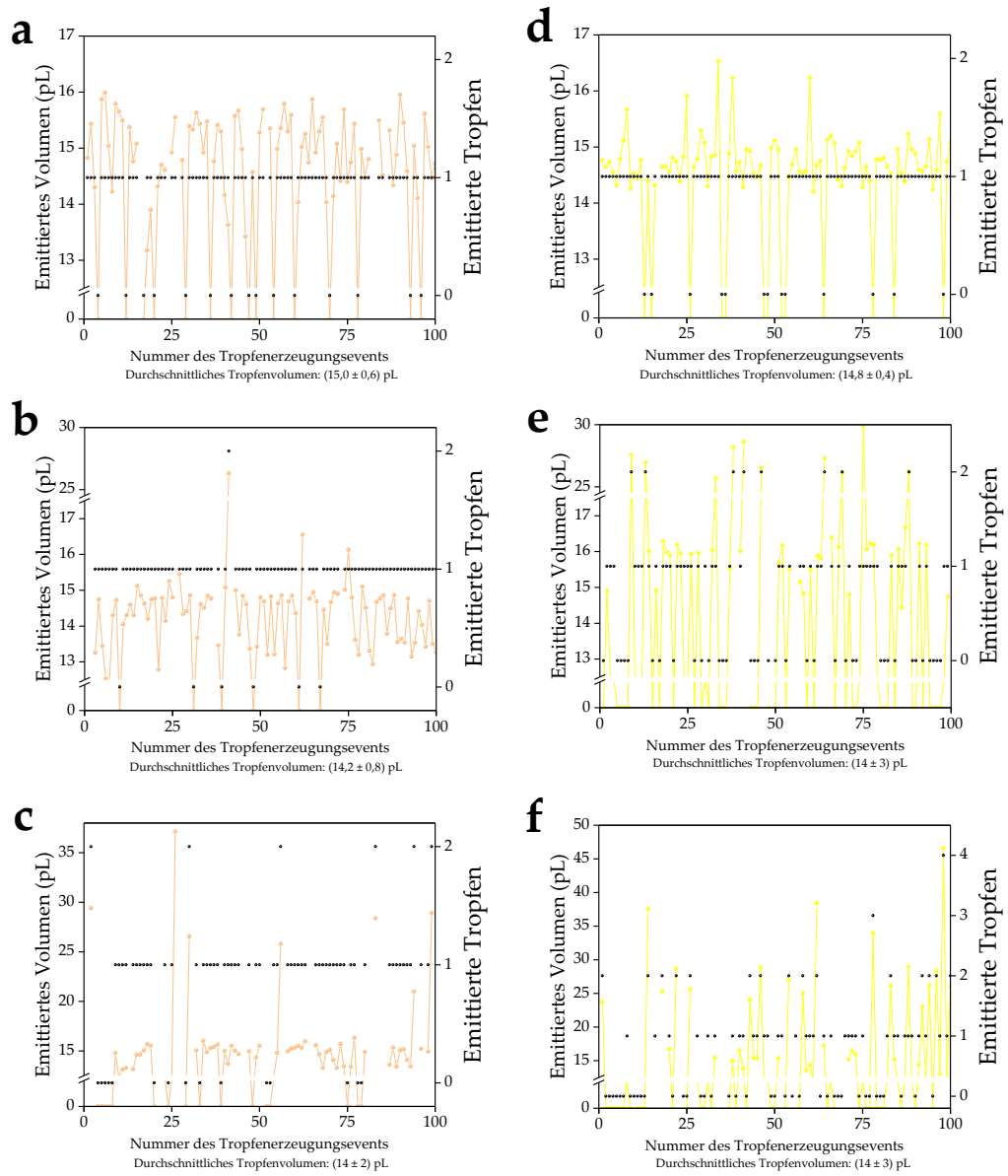


Abbildung 7.25: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 4 μs , 10 Hz; b) 4 μs , 50 Hz; c) 4 μs , 100 Hz; d) 5 μs , 10 Hz; e) 5 μs , 50 Hz; f) 5 μs , 100 Hz.

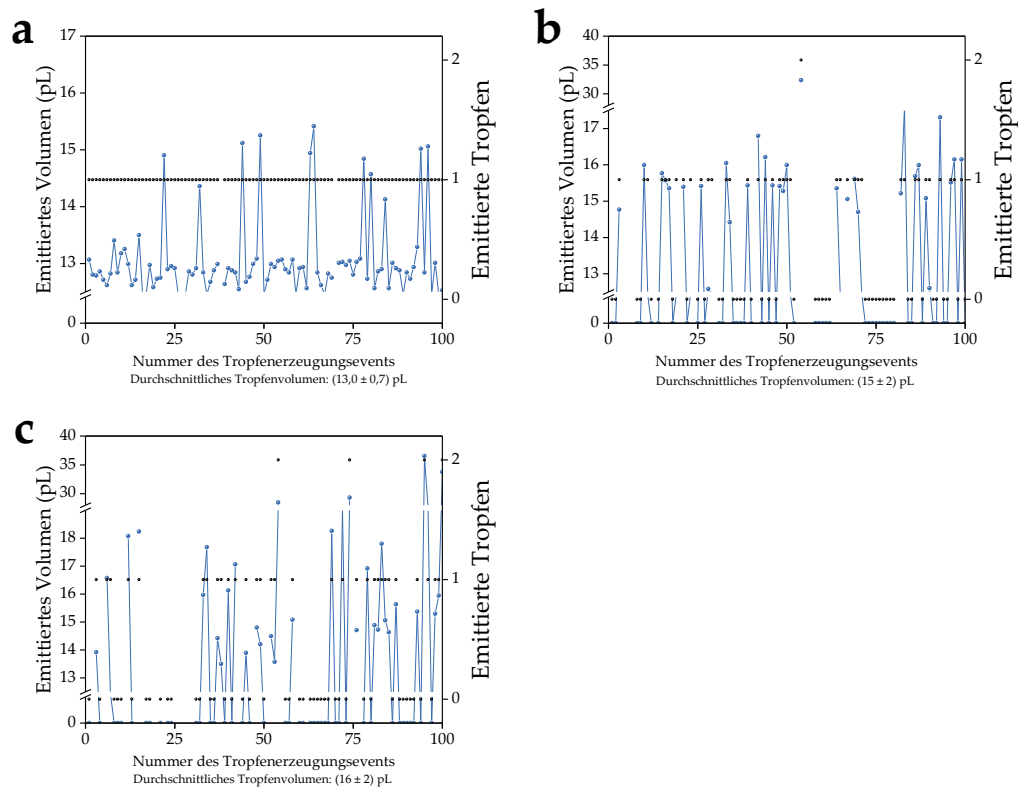


Abbildung 7.26: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) $6 \mu\text{s}$, 10 Hz; b) $6 \mu\text{s}$, 50 Hz; c) $6 \mu\text{s}$, 100 Hz;

Eine weitere wertvolle Beobachtung kann bei der Aerosolerzeugung mit einer Pulsbreite von $2 \mu\text{s}$ und einer Frequenz von 200 Hz gewonnen werden (Abbildung 7.27). Bei der ersten Hälfte der Tropfenerzeugungsereignisse wurde jeweils ein einzelner Tropfen bei weitestgehend konstanten Volumina zwischen 13 pL und 15 pL emittiert (Abbildung 7.27, b). Diese Tropfen bilden das globale Maximum der in Abbildung a gezeigten Tropfengrößenverteilung. Ab ungefähr der Hälfte der Tropfenerzeugungsereignisse scheint sich ein Parameter geändert zu haben, der das Tropfenerzeugungsverhalten beeinflusst. Es tritt vermehrt die Emission von zwei, drei oder sogar vier Tropfen gleichzeitig pro Heizpuls auf. Die Folge ist, dass dabei auch Tropfen mit Volumina außerhalb des globalen Maximums in Abbildung a auftreten und somit die Dispersität des Aerosols erhöhen.

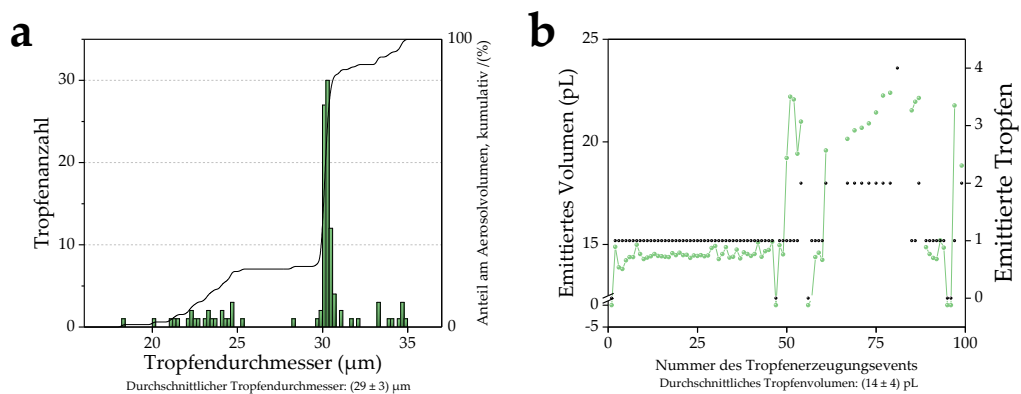


Abbildung 7.27: Ergebnisse der Aerosolerzeugung für eine Pulsbreite von $2 \mu\text{s}$, Frequenz von 200 Hz, $35 \mu\text{m}$ Düse, $Q = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ J}$. a) Tropfengrößenverteilung des erzeugten Aerosols und Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl an ausgestoßenen Tropfen pro Tropfenerzeugungseignis.

Ein Parameter, der für diese Beobachtung verantwortlich sein kann, ist die wie bereits in Kapitel 7.4.3 vermutete, unzureichende Wärmeabfuhr vom Heizwiderstand. Die mittlere Temperatur des Heizwiderstands könnte hier bei einer gesteigerten Frequenz zunehmen, sofern die Energie zwischen den Pulsen nicht in einem ausreichenden Maße abgeführt wird. Folgen Heizpulse zu rasch aufeinander, könnte sich der Heizwiderstand sukzessiv erwärmen und ab einer bestimmten Frequenz konstant bei hohen Temperaturen verweilen. Dies würde dazu führen, dass vorbeiströmende Probenlösung zum Sieden gebracht wird und eine unkontrollierte Emission von Tropfen einsetzt. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, dass die Zeit zwischen zwei Heizpulsen bei 200 Hz weiterhin 5 ms beträgt und keine Daten über die Abkühlungsgeschwindigkeit des Heizwiderstands existieren. Deshalb kann keine abschließende Einordnung des Grades der Erhitzung getätigt werden. Jedoch stützen die bereits angesprochenen Ergebnisse aus Kapitel 7.4.3 die Theorie des Überhitzens des Heizers ebenfalls, da hier bei zunehmender Betriebsfrequenz ein früheres Degradieren des Heizers beobachtet wurde.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Tropfengrößenverteilung von Aerosolen untersucht, die unter Verwendung eines Chips mit $40 \mu\text{m}$ Düse generiert worden sind (Abbildung 7.28 und Abbildung 7.29). Hierbei ist zu beobachten, dass innerhalb einer Pulsbreite mit der Erhöhung der Frequenz ebenfalls eine Erhöhung der Dispersität des Aerosols einher geht. Bezüglich der Pulsbreite wird bei diesen Versuchen jedoch die geringste Tropfengrößendispersion bei $5 \mu\text{s}$ erzielt (Abbildung 7.29, a – c). Eine weitere Beobachtung dieser Versuche ist das deutliche Auftreten von Satellitentropfen (Abbildung 7.28). Satellitentropfen können Fluktuationen im Volumenstrom

des Aerosols hervorrufen, wie sehr gut in den Beispielen der Pulsbreite $3\ \mu\text{s}$ bei Tropfenerzeugungsfrequenzen von 50 Hz und 100 Hz zu sehen ist (Abbildung 7.30, b und c). Diese Bewertung ist jedoch nicht prinzipiell gültig, wie das Beispiel der Aerosolerzeugung mit einer Pulsbreite von $4\ \mu\text{s}$ bei einer Tropfenerzeugungsfrequenz von 10 Hz verdeutlicht (Abbildung 7.30, d). Bei diesen Betriebsparametern werden zu jedem Tropfenerzeugungsergebnis zwei Tropfen emittiert, was den Gesamtvolumenstrom weitestgehend konstant hält. Es ist jedoch anzumerken, dass dieser Zustand trotz konstantem Volumenstrom nur bedingt wünschenswert ist (Abbildung 7.28, d). Die Folge dieser verschiedenen großen Satellitentropfen sind zwei globale Maxima im durchschnittlichen Tropfenvolumen, wodurch nachvollziehbarerweise zwei Zonen maximaler Ionisierung im Plasma entstehen würden. Ziel der Optimierung der Betriebsparameter sollte daher weiterhin die Erzeugung eines einzelnen Tropfens oder – wenn unvermeidlich – zweier möglichst gleichgroßer Tropfen sein, auch wenn dieser Zustand bisher noch nicht nachgewiesen wurde.

Eine weitere Beobachtung beim Vergleich der Versuche in Abbildung 7.31 mit den Versuchen in Abbildung 7.25 und Abbildung 7.26 deutet außerdem an, dass im Rahmen der erprobten Düsendurchmesser des Aerosolgenerators nicht zwangsläufig auch die Emission größerer Tropfen bedingt. Ein Einfluss des Düsendurchmessers auf das Tropfenvolumen ist wahrscheinlich, jedoch wird deutlich, dass Parameter wie Spannung, Pulsbreite und Stromwärme einen signifikanten Einfluss auf das Tropfenvolumen haben und mögliche Volumenänderungen durch die Vergrößerung der Düse sogar vermögen zu überlagern.

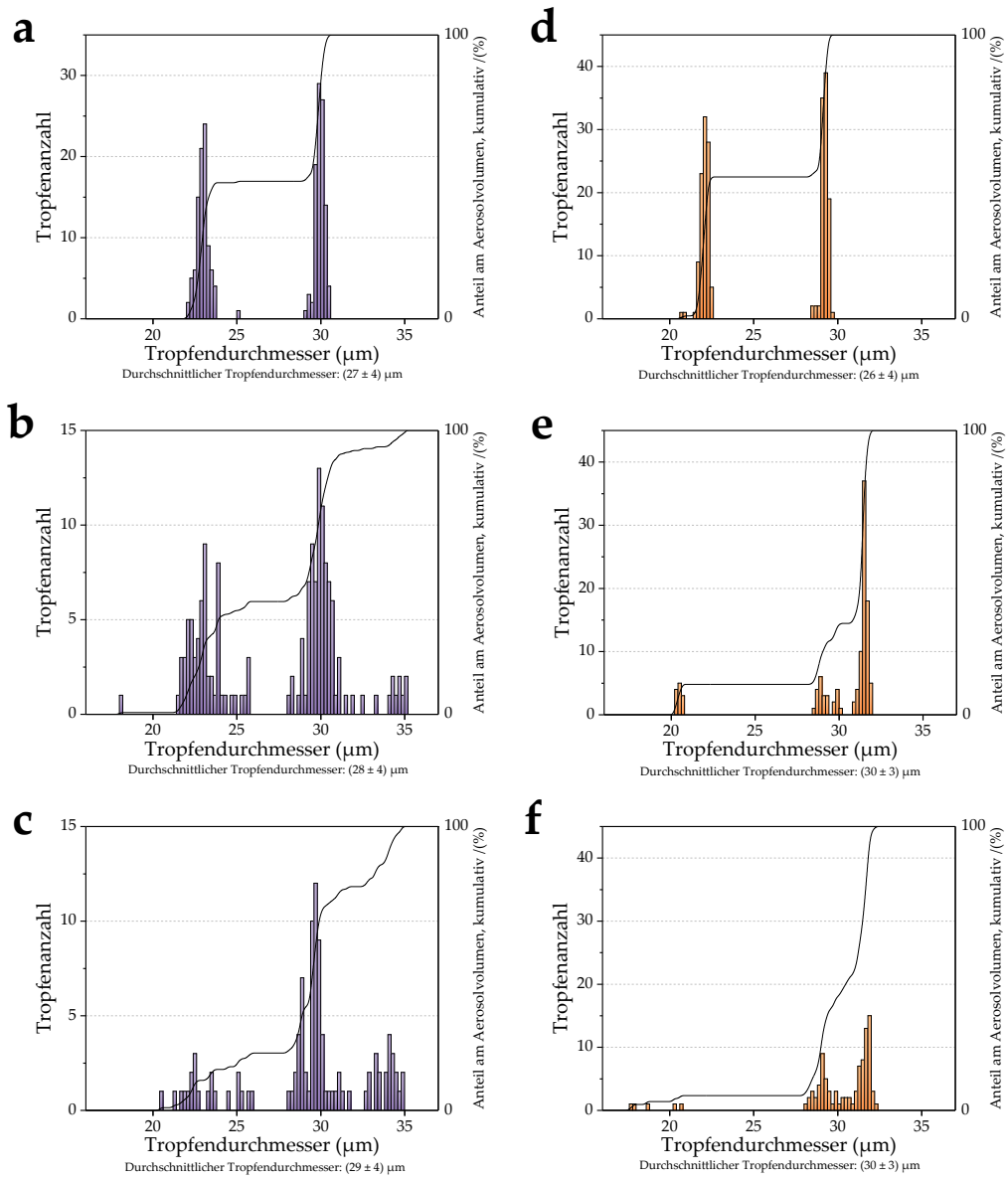


Abbildung 7.28: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) 3 μm , 10 Hz; b) 3 μm , 50 Hz; c) 3 μm , 100 Hz; d) 4 μm , 10 Hz; e) 4 μm , 50 Hz; f) 4 μm , 100 Hz. 35 μm Düse, $Q = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ J}$.

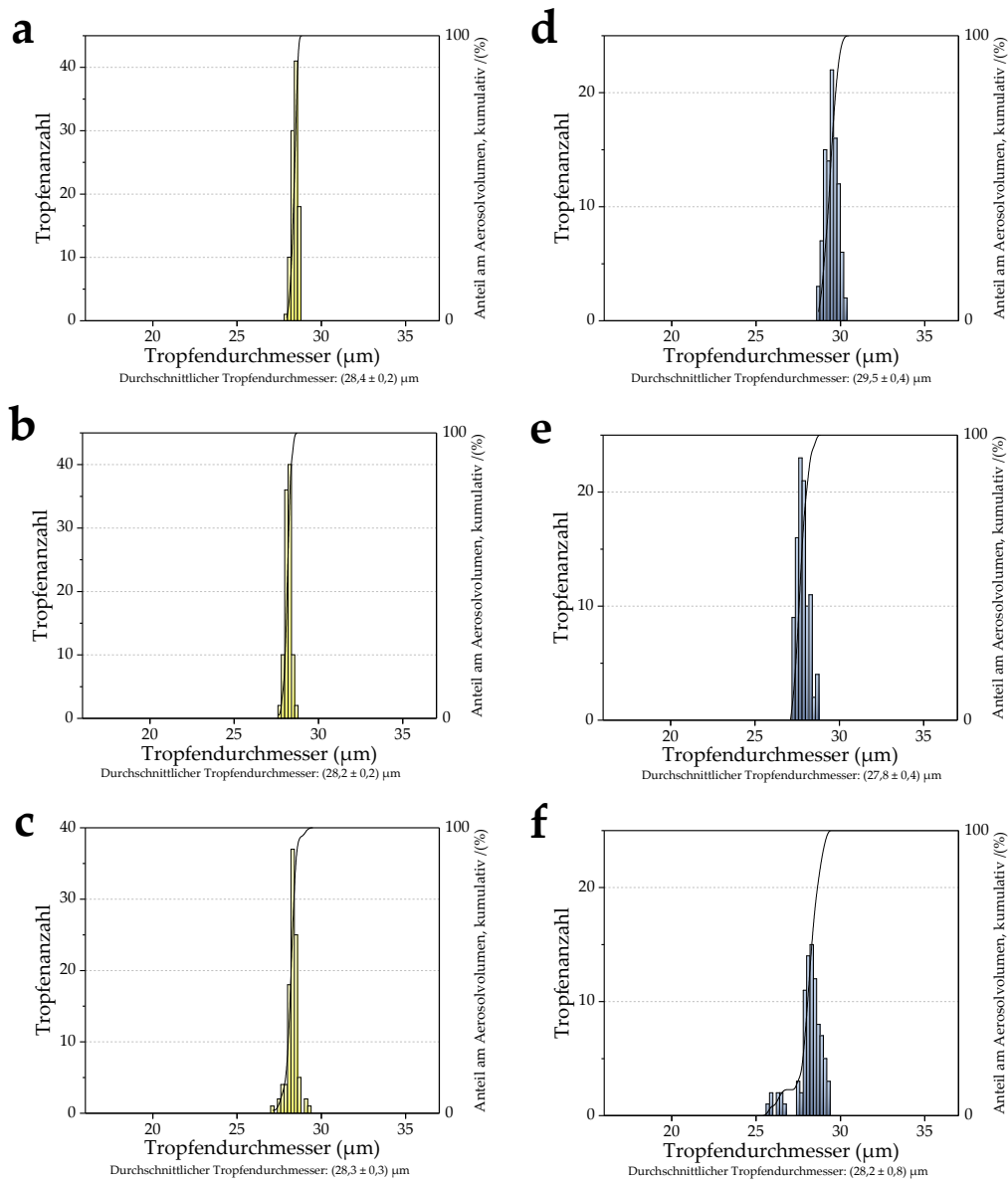


Abbildung 7.29: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen bei a) $5 \mu\text{s}$, 10 Hz; b) $5 \mu\text{s}$, 50 Hz; c) $5 \mu\text{s}$, 100 Hz; d) $6 \mu\text{s}$, 10 Hz; e) $6 \mu\text{s}$, 50 Hz; f) $6 \mu\text{s}$, 100 Hz. $35 \mu\text{m}$ Düse, $Q = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ J}$.

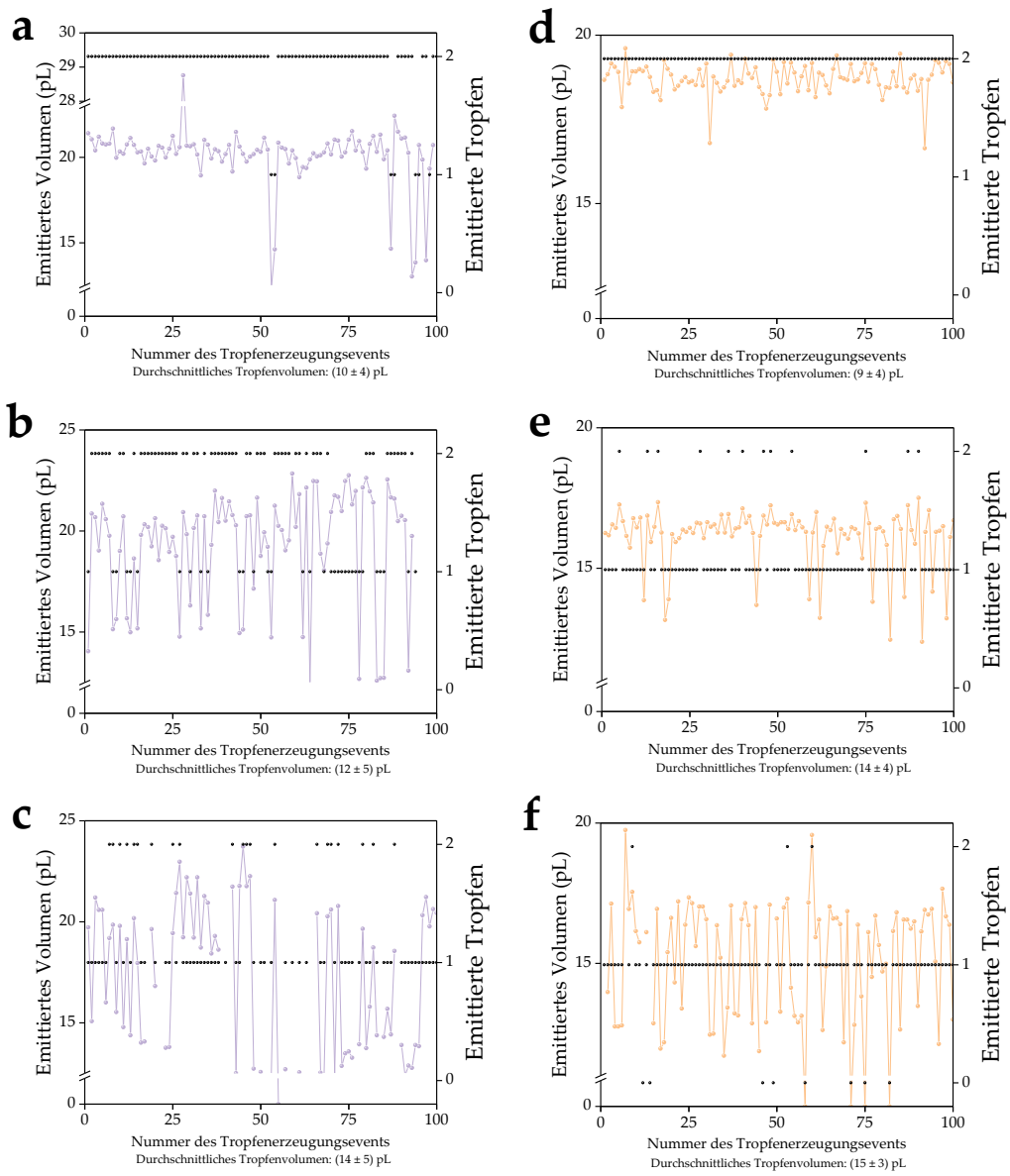


Abbildung 7.30: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 3 μ s, 10 Hz; b) 3 μ s, 50 Hz; c) 3 μ s, 100 Hz; d) 4 μ s, 10 Hz; e) 4 μ s, 50 Hz; f) 4 μ s, 100 Hz.

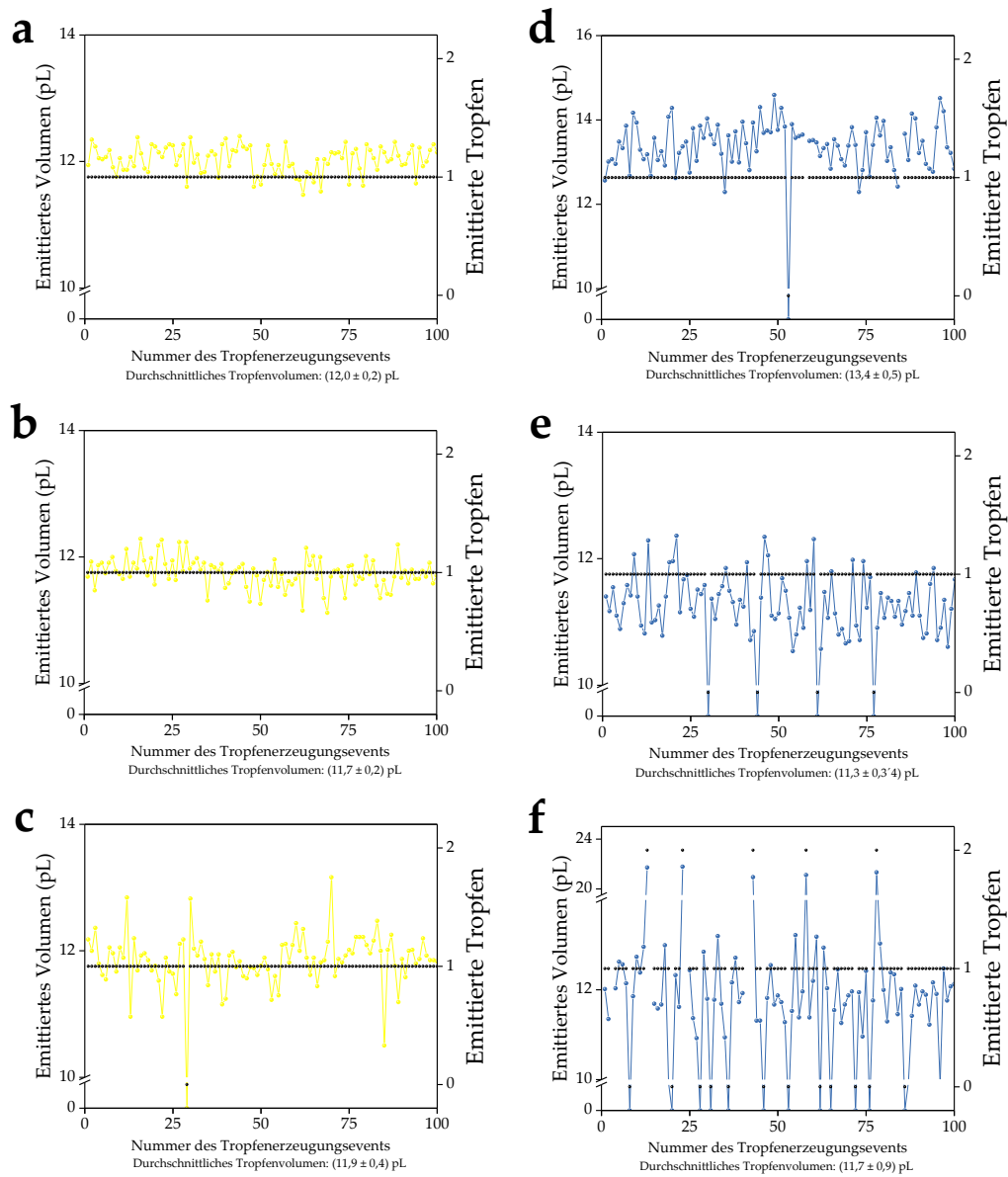


Abbildung 7.31: Gegenüberstellung des ausgestoßenen Gesamtvolumenstroms mit der Anzahl der ausgestoßenen Tropfen für jedes Tropfenerzeugungsevent. a) 5 μ s, 10 Hz; b) 5 μ s, 50 Hz; c) 5 μ s, 100 Hz; d) 6 μ s, 10 Hz; e) 6 μ s, 50 Hz; f) 6 μ s, 100 Hz.

7.5.3 Einfluss der Beschichtung des Dosierchips auf das Benutzungsverhalten von ablagernden Tropfen innerhalb der Grube

Zur Verringerung der Hydrophilie des Chipmaterials wurde die Oberfläche mit HMDS beschichtet. Die Beschichtung der Chipoberfläche sowie die Verlaufskontrolle der Beschichtung wurde gemäß der Versuchsbeschreibung in Kapitel 6.1.1 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Kontaktwinkelmessung sind in Abbildung 7.32 und Tabelle 7.6 zu sehen.

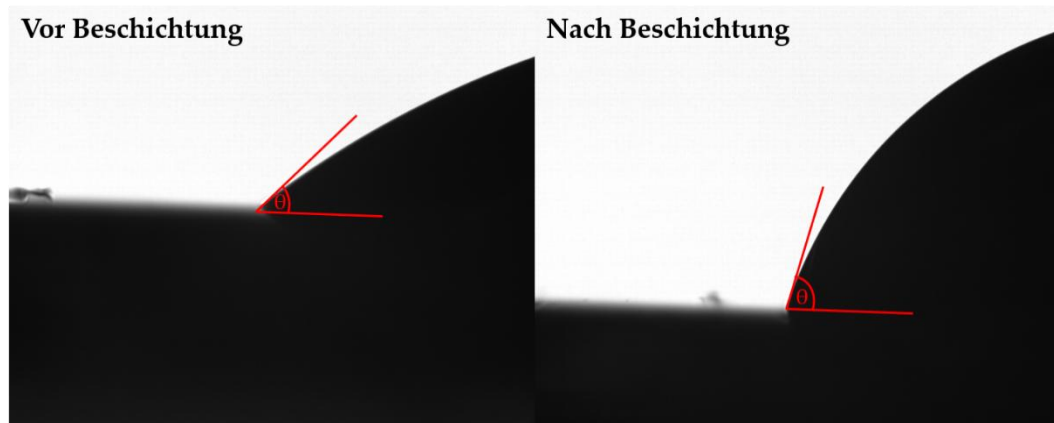


Abbildung 7.32: Wassertropfen auf der Oberfläche des Silicium-Kanalchips. Links: Ausgangszustand auf unbeschichteter Oberfläche; Rechts: Nach Reinigung, Trocknung und Beschichtung mit HMDS.

Tabelle 7.6: Kontaktwinkel eines aufsitzenden Wassertropfens mit der Chipoberfläche. Jeder Kontaktwinkel wurde aus 10 Einzelmessungen bestimmt und die Standardabweichung als Fehler angegeben.

Prozessschritt	Kontaktwinkel $\theta / ^\circ$
Vor Reinigung	45 ± 4
Nach Reinigung + Trocknung	45 ± 1
Nach Silylierung mit HMDS	75 ± 3
Nach mechanischer Einwirkung	70 ± 3

Die Verlaufskontrolle der Beschichtung zeigt, dass durch Reinigung und Trocknung der Chipoberfläche keine Verbesserung des Kontaktwinkels erreicht werden kann. In beiden Fällen sind die experimentell ermittelten Kontaktwinkel unter Berücksichtigung des Fehlers nicht voneinander zu unterscheiden. Damit wird gezeigt, dass die Reinigung mit Aceton und damit verbundener mechanischer Belastung der Oberfläche vermutlich keinen signifikanten Einfluss auf die Benetzung der Oberfläche hat. Die anschließende Behandlung des Chips durch Bedampfen mit HMDS führt jedoch zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels um 30° auf 75° . Es ist somit anzunehmen, dass ein signifikanter Teil der endständigen Hydroxyl-Gruppen mit dem HMDS reagiert hat und so zu einer Verringerung der

Hydrophilie der Oberfläche geführt hat. Infolgedessen sinkt die Adhäsion zwischen Wasser und Festkörperoberfläche, während die Kohäsion des Wassers relativ dazu steigt: Die benetzte Oberfläche wird kleiner und der Kontaktwinkel vergrößert sich.

Um den Einfluss der Beschichtung auf die Aerosolemission zu untersuchen, wurden anschließend Videoaufnahmen der Aerosolproduktion bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen. Beispielhaft werden zwei entscheidende Bildausschnitte der Aerosolproduktion eines beschichteten Chips bei einer Dosierfrequenz von 200 Hz gezeigt (Abbildung 7.33). In der linken Aufnahme ist dabei ein stabiler Aerosolstrahl zu erkennen (Rot markiert). Außerdem ist deutlich zu sehen, wie in der linken oberen Ecke der Düsenvertiefung sowie auf dem Boden der Grube eine Wasserablagerung anwächst. Wenige Sekunden später erreicht diese Wasserablagerung die Düse und führt zu einem Verstopfen der Düse und vollständigen Abbruchs der Aerosolproduktion. Dieses Verhalten wird auch bei anderen Frequenzen beobachtet und entspricht dem bereits diskutierten Verhalten aus 7.4.1. Diese visuelle Bewertung der Aerosolproduktion mit Beschichtung legt nahe, dass eine Reduktion der Ablagerungen von Tropfen innerhalb des Grubenbereichs nur schwer zu erreichen ist.



Abbildung 7.33: Bildausschnitt eines Videos der Aerosolproduktion mit Blick in die Düsegrube. 200 Hz Dosierfrequenz, 35 μm Düse. Links: Aerosolstrahl in Rot markiert. Fortschreitende Wasserablagerung in der Grube; Rechts: Moment, in dem die Wasserablagerung die Düse berührt und Aerosolproduktion einbricht.

Trotz dieser Beobachtungen sollte die Tropfengrößenverteilung der Aerosole eines Chips vor und nach Beschichtung festgestellt werden. Dafür wurden Messungen des Tropfendurchmessers bei den Pulsbreiten 2 μs und 3 μs für die Frequenzen 10 Hz, 50 Hz und 100 Hz durchgeführt. Beim Vergleich des unbeschichteten Chips in Abbildung 7.34 mit dem beschichteten Chip in Abbildung 7.35 sind keine signifikanten Verbesserungen in der

Dispersität des Aerosols erkennbar. Vielmehr wurden die Ergebnisse des unbeschichteten Chips nach Beschichtung weitestgehend reproduziert. Die durchschnittlichen Tropfendurchmesser stimmen vor- und nach Beschichtung unter Berücksichtigung der Fehler überein und das Auftreten der Satellitentropfen für die Pulsbreite 3 μs (Abbildung 7.34, d – f und Abbildung 7.35, d – f) ist ebenfalls vergleichbar.

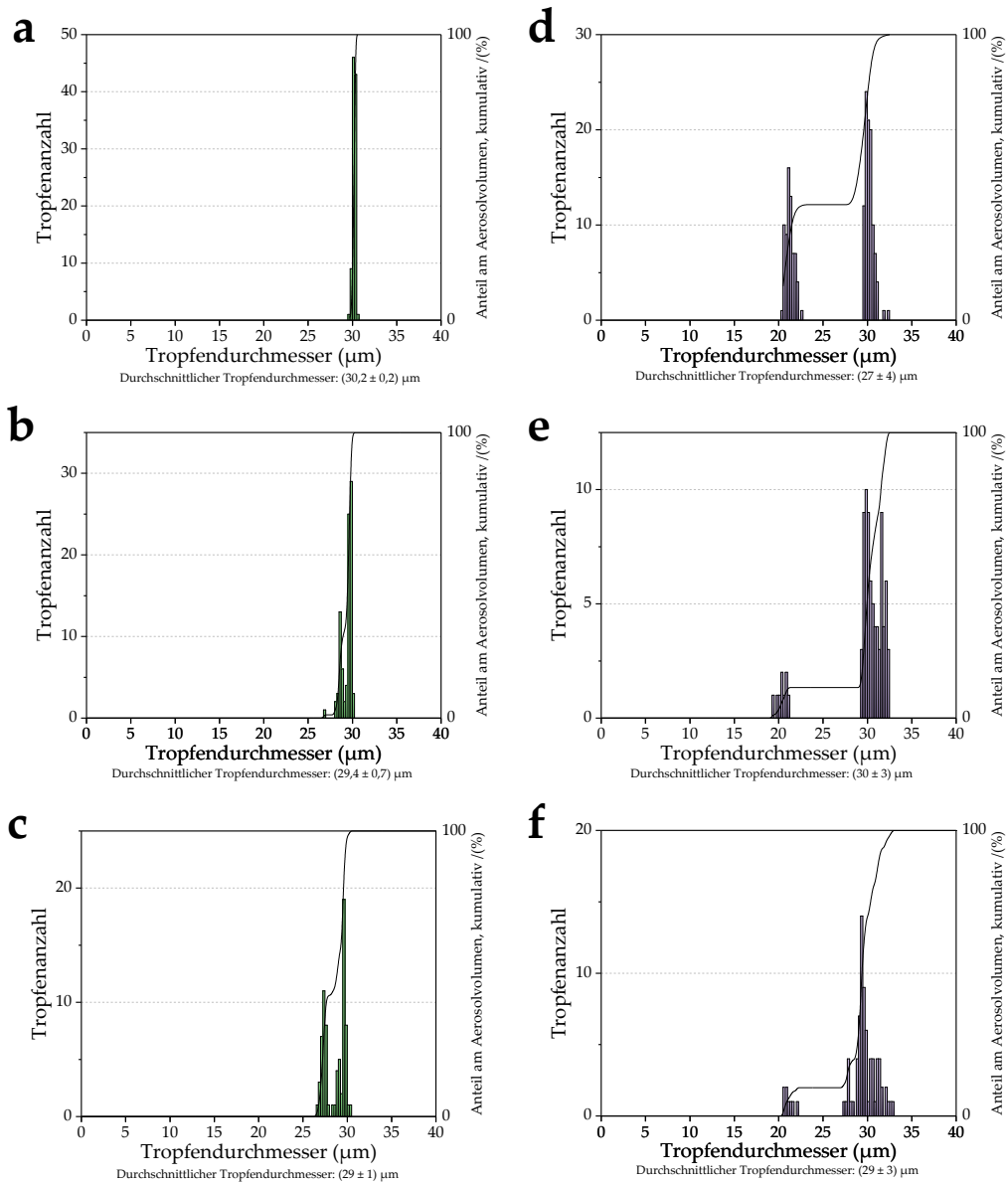


Abbildung 7.34: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen mit Chip ohne Beschichtung bei a) 2 μs , 10 Hz; b) 2 μs , 50 Hz; c) 2 μs , 100 Hz; d) 3 μs , 10 Hz; e) 3 μs , 50 Hz; f) 3 μs , 100 Hz. 35 μm Düse, $Q = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ J}$.

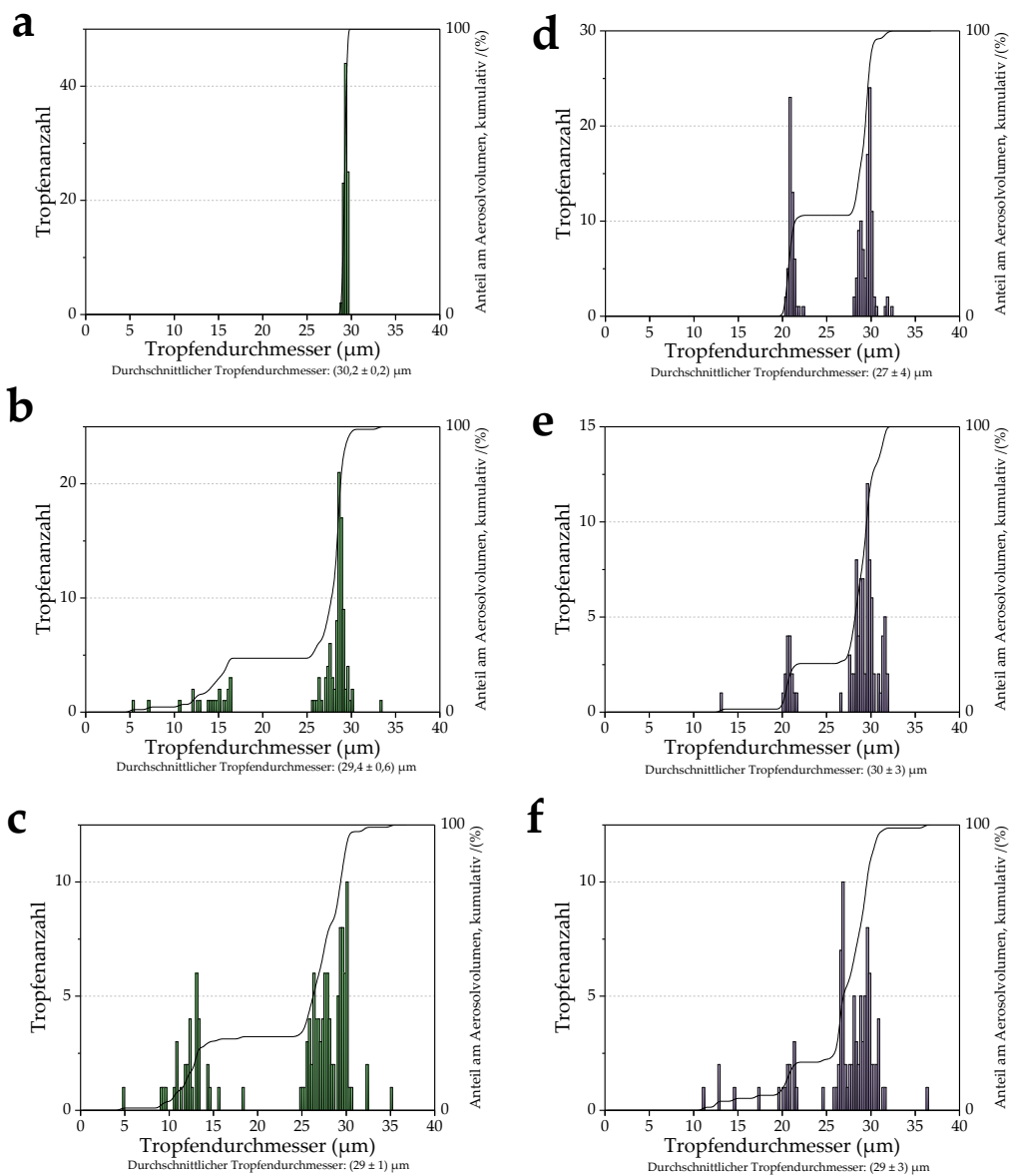


Abbildung 7.35: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen mit Chip mit Beschichtung bei a) 2 μs , 10 Hz; b) 2 μs , 50 Hz; c) 2 μs , 100 Hz; d) 3 μs , 10 Hz; e) 3 μs , 50 Hz; f) 3 μs , 100 Hz. 35 μm Düse, $Q = 2,7 \cdot 10^{-5}$ J.

Ob es sich beim leicht vermehrten Auftreten von Satellitentropfen in Abbildung 7.35 b und e um eine Folge der Beschichtung handelt, lässt sich nur schwer einordnen. Es könnte sich hierbei auch um zufällig auftretende Fluktuationen in der emittierten Tropfenanzahl handeln. Insgesamt zeigen diese Versuche, dass trotz einer erfolgreichen Beschichtung der Oberfläche keine Verbesserung der Aerosoldispersion erreicht werden kann.

7.5.4 Einfluss der Kühlung des Dosierchips

Eine Hypothese, die auf den Ergebnissen der vorherigen Messungen basiert, lautet, dass der Heizwiderstand zwischen zwei Heizpulsen nicht vollständig abkühlt. Dies könnte zu einem unkontrollierten Verdampfen der Probenflüssigkeit führen, wodurch die maximale Intensität der Heizpulse abgeschwächt wird und vermehrt Satellitentropfen entstehen.

Um zu untersuchen, ob eine Kühlung einen Einfluss auf das erzeugte Aerosol hat, wurde der in Kapitel 6.1.1 beschriebene Haltebalken samt Peltier-Kühlelement, Radiator und Lüfter verwendet. Das Peltier-Element wurde mit etwa 20% der maximalen Stromstärke betrieben, um einen möglichst effizienten Betrieb zu gewährleisten. Höhere Ströme können auf Seiten des Kühlers zu elektrischen Verlusten und damit folglich zu zusätzlicher Joulescher Wärme führen. Das kann dazu führen, dass trotz erhöhter Stromzufuhr ein geringerer Temperaturgradient zwischen Chip und Kühler vorliegt, was die Kühlleistung insgesamt mindern würde.

Die Tropfengrößenverteilung der mit und ohne Kühlung emittierten Aerosole sind in Abbildung 7.36 und Abbildung 7.37 dargestellt. Im Falle des ungekühlten Chips in Abbildung 7.36 werden vergleichbare Ergebnisse erhalten wie aus den vorangegangenen Experimenten: Bei einer niedrigen Tropfenerzeugungsfrequenz von 10 Hz wird ein weitestgehend monodisperses Aerosol erhalten (Abbildung 7.36, a). Diese Monodispersität geht mit steigender Frequenz verloren (Abbildung 7.36, b – f). Für die Frequenz 100 Hz kann deutlich das Auftreten von Tropfen zweier unterschiedlicher Durchmesser beobachtet werden. Mit dem gleichen Chip wurde anschließend mit den gleichen Betriebsparametern der Einfluss der rückseitigen Kühlung untersucht (Abbildung 7.37). Dabei ist, im Gegensatz zum ungekühlten Chip, für eine Frequenz von 10 Hz kein monodisperses Aerosol erzeugt worden (Abbildung 7.37, a). Für die Frequenzen 50 – 200 Hz kann ebenfalls keine Verbesserung erzielt werden. Zusätzlich ist die Anzahl an detektierten Tropfen geringer. Betrachtet man jedoch das Aerosol, welches bei einer Frequenz von 200 Hz erzeugt wird, erkennt man eine deutliche Verbesserung. Im Gegensatz zum ungekühlten Chip wird in Abbildung 7.37, e Aerosol mit geringerer Dispersität erzeugt. Diese Ergebnisse stützen die anfangs aufgestellte Hypothese, dass die erzeugte Wärme nur durch eine aktive Kühlung schnell genug vom Aerosolgenerator abgeführt werden kann. Im Falle der Tropfenerzeugungsfrequenz von 300 Hz könnten durch die Kühlung klar voneinander getrennte Heizpulse entstanden sein und zu einer definierteren Tropfenemission geführt haben. Auch die erhöhte Dispersität und verringerte Tropfenanzahl für die Frequenzen 10 Hz

bis 200 Hz scheint nachvollziehbar: Durch die Kühlung könnte es sein, dass die Energie am Heizwiderstand nicht mehr ausreichend groß ist, um reproduzierbar gleichgroße Tropfen zu emittieren. Auch denkbar wären Veränderungen der Viskosität der Probenlösung durch eine Verringerung der Temperatur im Flüssigkeitskanal. Erst ab einem bestimmten Schwellenwert, welcher in diesem Versuch bei einer Frequenz um 300 Hz liegen könnte, steht die Wärmeabfuhr und die benötigte Energie zur Tropfenemission in einem Verhältnis, welches eine monodisperse Aerosolproduktion begünstigt. Dieser Versuch deutet an, dass das Aerosol in seiner Charakteristik durch eine Kühlung beeinflusst werden und für bestimmte Fälle sogar verbessert werden kann. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass für eine Frequenz von 400 Hz bei diesen Parametern mit aktiver Kühlung kein Aerosol erzeugt wird. Ob es sich hierbei um einen Zusammenhang zwischen Kühlung und Heizpuls handelt, lässt sich durch diesen Versuch nicht belegen.

Weiterhin stellt das Histogramm in Abbildung 7.37, e ein Problem des Prozesses nicht dar und verleitet deshalb zu einer positiven Interpretation des Ergebnisses. Während das erzeugte Aerosol zwar weitestgehend monodispers ist, wird nicht bei jedem Tropfenerzeugungsevent genau ein Tropfen gebildet. Diese Abweichung vom Idealzustand ist in Abbildung 7.38 anhand der Bilderfolge der ersten 35 Tropfenerzeugungsevents gezeigt, welche zur Erstellung des Histogramms für Abbildung 7.37, e verwendet wurden. Dabei zeichnet sich ab, dass für den Großteil der Tropfenerzeugungsevents eine von 1 abweichende Tropfenzahl detektiert wurde. Während dieser Zustand hier keinen Effekt auf die Tropfengrößenverteilung hat, wird dadurch trotzdem ein Einsatz des Systems als Aerosolgenerator für die ICP-MS unmöglich, da dies starke Schwankungen im Signal auslösen wird.

Zusammenfassend zeigen diese Versuche, dass eine Beeinflussung der Aerosolqualität durch eine Verringerung der Temperatur des Chips prinzipiell möglich ist und zu einer verringerten Dispersität führen kann. Vermutlich bedarf es jedoch einer weiteren Optimierung der Temperatur des Kühlelements, womöglich sogar für jede Betriebsfrequenz des Aerosolgenerators. Die exakte Bestimmung der Temperatur mittels eines Thermometers ist jedoch aufgrund der kleinen Abmessungen des Systems nur unter hohem Aufwand möglich, weshalb für diese Versuche lediglich im theoretischen Optimum eines Peltier-Elements dieser Abmessungen gearbeitet wurde. Durch weitere Optimierung kann möglicherweise eine monodisperse Aerosolemission für jede Frequenz erreicht werden.

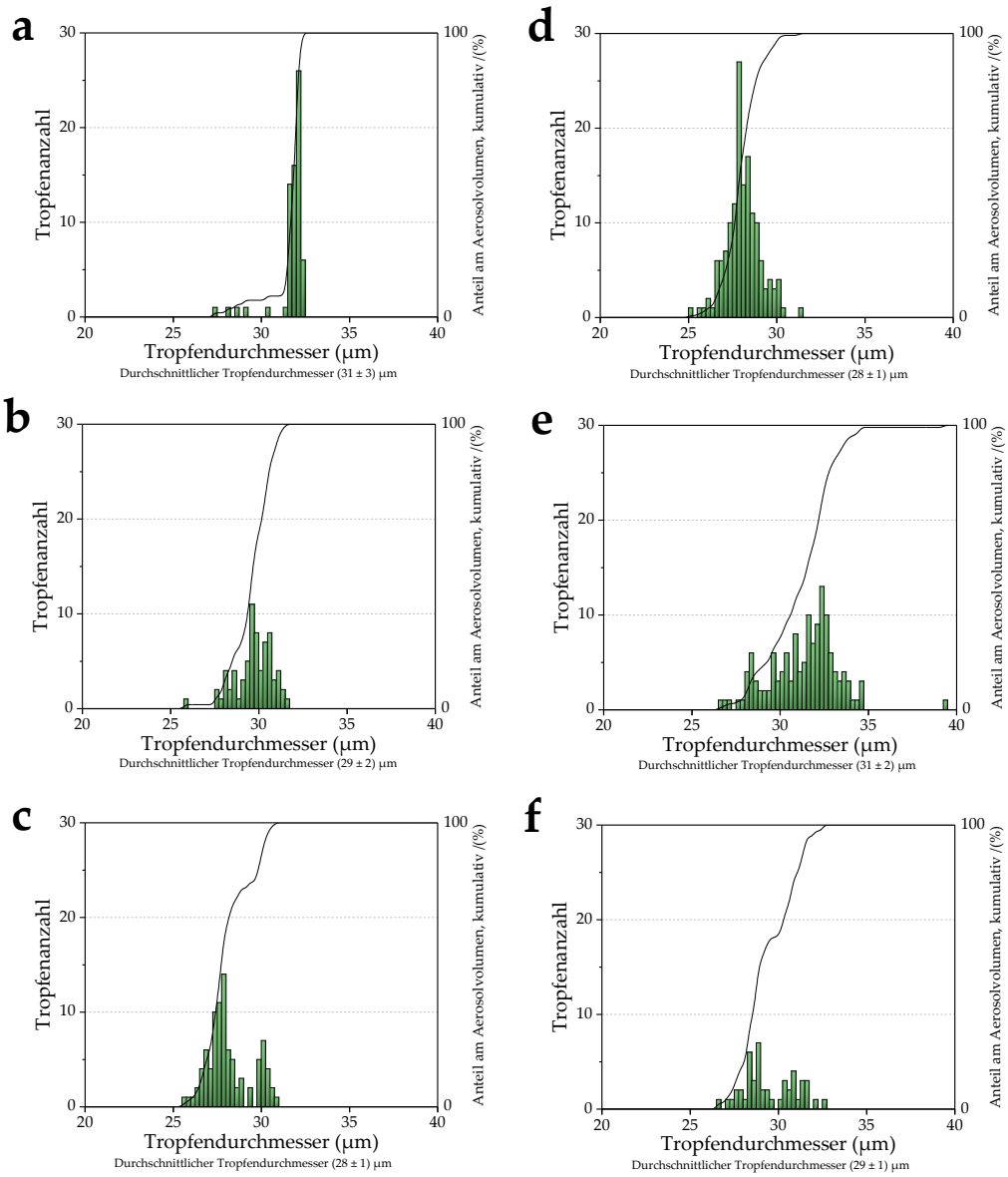


Abbildung 7.36: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen ohne Kühlung bei a) 10 Hz; b) 50 Hz; c) 100 Hz; d) 200 Hz; e) 300 Hz; f) 400 Hz. 30 μm Düse, 3 μs Pulsbreite; 14,5 V.

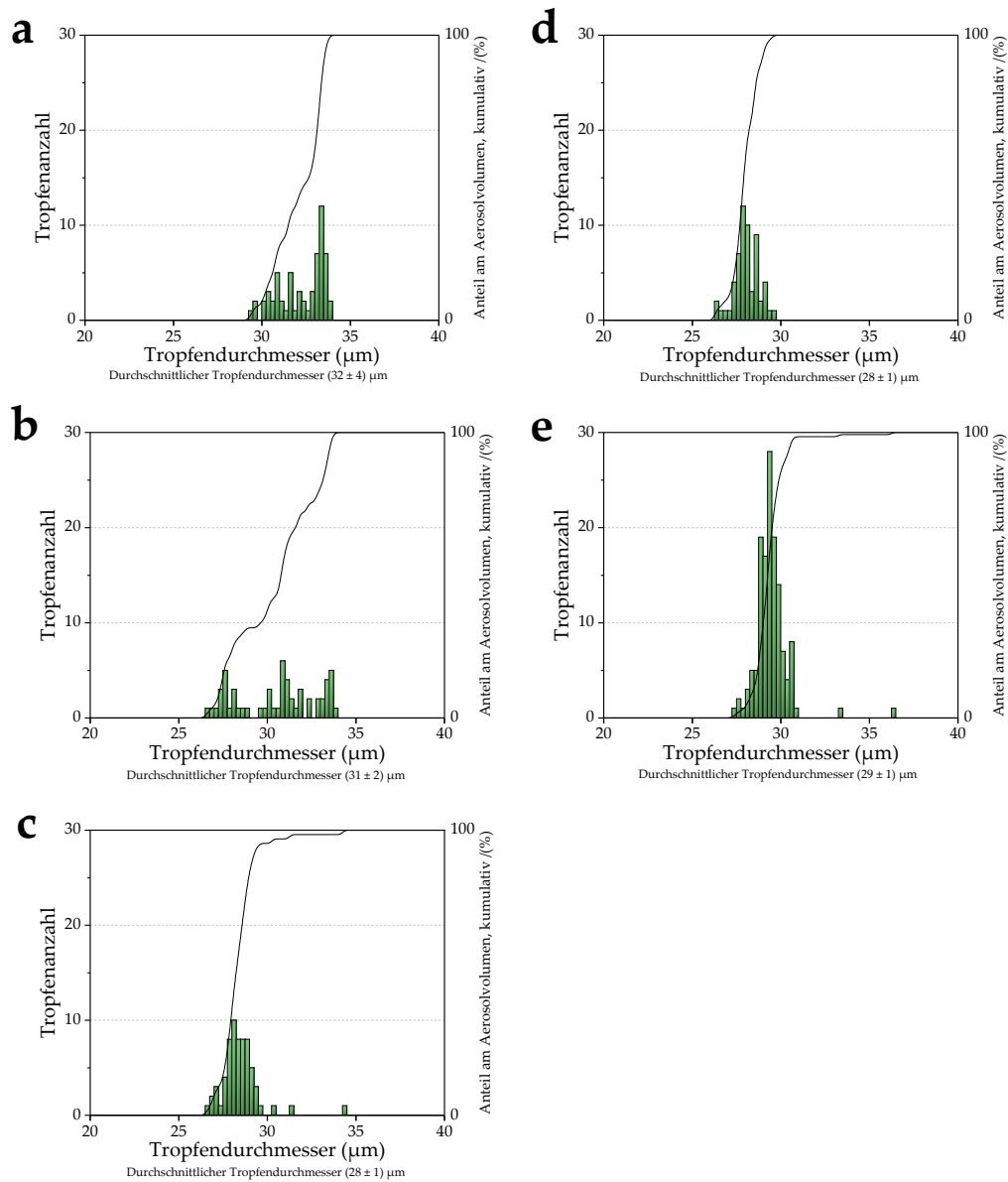


Abbildung 7.37: Tropfengrößenverteilung von Aerosolen mit rückseitiger Kühlung des Chips bei a) 10 Hz; b) 50 Hz; c) 100 Hz; d) 200 Hz; e) 300 Hz; f) 400 Hz. 30 μm Düse, 3 μs Pulsbreite; 14,5 V. Für $f = 400$ Hz konnte keine Aerosolproduktion erreicht werden.

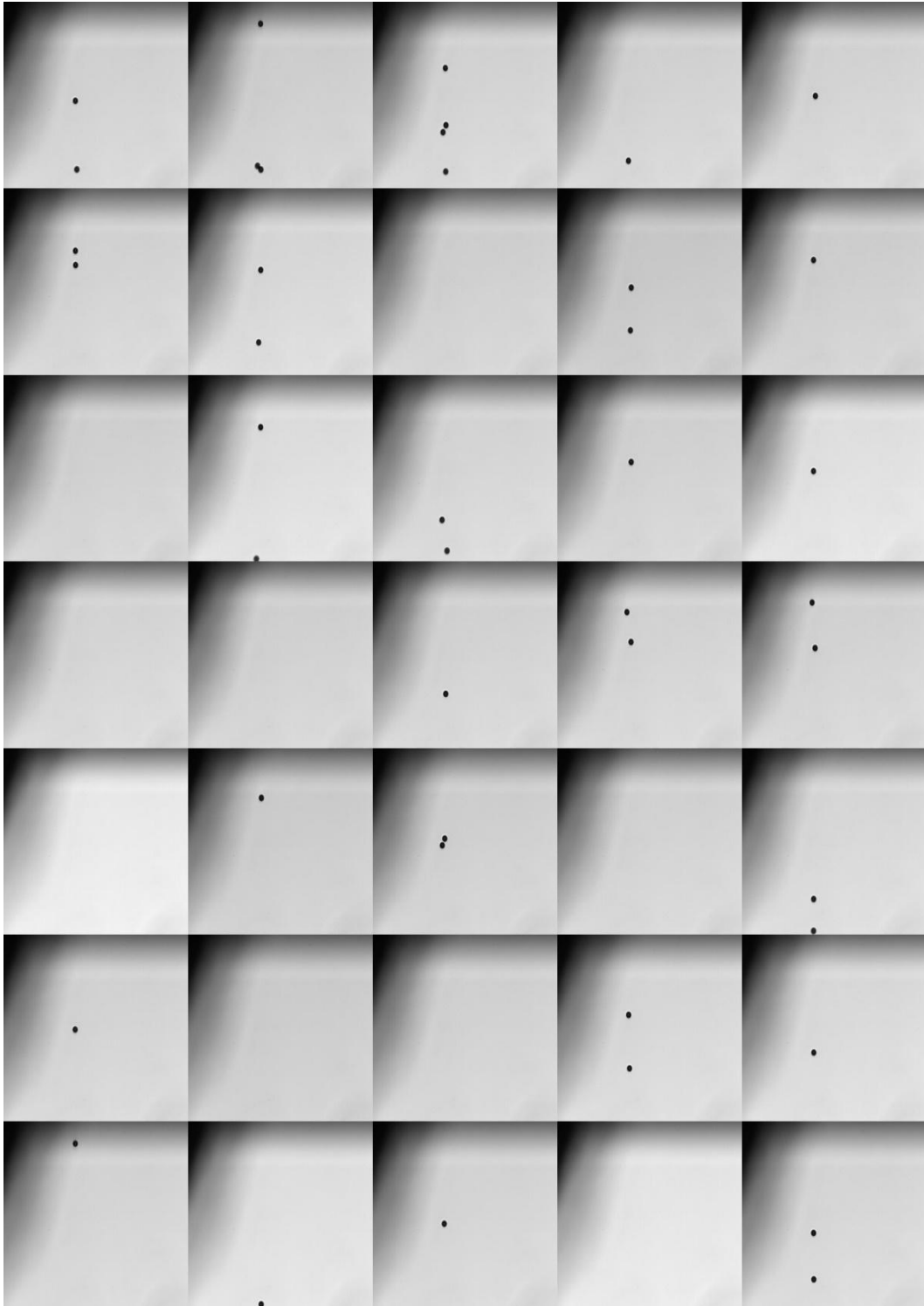


Abbildung 7.38: Ausschnitt der Bilderfolge die zum Erstellen von Abbildung 7.37, e verwendet wurde. Es sind Abweichungen vom Idealzustand von einem Tropfen pro Bild erkennbar.

7.5.5 Ausstoßgeschwindigkeit der Tropfen

Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung des Aerosols ist die Ausstoßgeschwindigkeit der Tropfen aus der Düse. Bei einer herkömmlichen Druckerpatrone kann diese Messung unproblematisch durch die vom Tropfen zurückgelegte Distanz und der Verzögerung der Kamerabelichtung berechnet werden, da Tropfen und Düse auf einem Foto abgebildet werden können. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten *on-chip*-Aerosolgenerator gestaltet sich diese Messung aufgrund der Vertiefung der Düsengrube als weitaus umständlicher. Um diese Messungen zu realisieren, wurden die seitlichen Ränder der Grube mit einer Microchipsäge so nah wie möglich auf die Stufe des Grubenbodens gefräst. Mit einem Sägeblatt der Breite 200 μm wurde mit 10 parallelen Schnitten die Sicht auf die Düsenregion bestmöglich freigelegt. Um den Kanal vor Sägesplittern zu schützen, wurde die Düse mit einem Epoxidharz verschlossen und in einem Reinigungsschritt wieder geöffnet. Das Ergebnis dieses Schrittes ist in Abbildung 7.39 zu sehen.

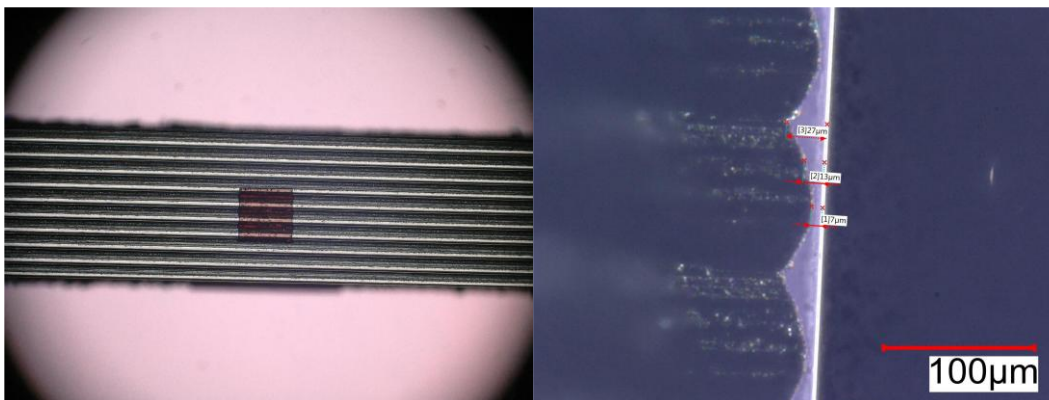


Abbildung 7.39: Aufgesägter Chip. Links: 10 parallele Furchen mit verschlossener Düse. Rechts: Seitenaufnahme der Furchen mit Höhe am Furchenminimum (7 μm), Mittel (13 μm) und Maximum (27 μm).

In Abbildung 7.39, links sind die 10 parallel platzierten Sägebahnen zu erkennen. Die Messung der verbleibenden Schichtdicke des Siliciums in Abbildung 7.39, rechts bildet die Grundlage der Schätzung der verbleibenden Tiefe der Düse. Da das Sägeblatt aufgrund der Form kein flaches Sägebild ermöglicht, wurde eine Messung an drei Stellen des Siliciums durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Düsenposition, welche fast im Tal dieser Furchen liegt, wurde die Resttiefe bis zur Düse als $l = 10 \mu\text{m} \pm 15 \mu\text{m}$ angenommen. Die Berechnung der Tropfengeschwindigkeit basiert auf der Messung des Abstands eines Tropfens zur Düse bei einer gegebenen Belichtungsverzögerung der Kamera. Für jede Belichtungsverzögerung wurde der Abstand 10 mal bei verschiedenen Aufnahmen gemessen und die

Standardabweichung als Fehler angegeben. Die Berechnung der Tropfengeschwindigkeit erfolgt mit Formel 7.2 wobei $l_{\text{Abschnitt}}$ die Flugweite des Tropfens im jeweils betrachteten Abschnitt in μm unter Berücksichtigung der vermuteten verbliebenen Grubentiefe darstellt. $t_{\text{Abschnitt}}$ stellt die Aufenthaltsdauer eines Tropfens im jeweils betrachteten Abschnitt in μs dar.

$$v = \frac{l_{\text{Abschnitt}}}{t_{\text{Abschnitt}}} \quad 7.2$$

Der zugehörige Fehler Δv wird mithilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet.

Tabelle 7.7: Berechnung der Tropfengeschwindigkeit zugrunde liegende Werte.

t (μs)	$t_{\text{Abschnitt}}$ (μs)	l (μm)	$l_{\text{Abschnitt}}$ (μm)	Δl (μm)	v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Δv ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
4	4	55	55	6	16,2	4
100	96	152	97	6	0,97	0,09
200	100	258	106	11	1,1	0,1
300	100	390	132	9	1,3	0,1
400	100	446	56	16	0,6	0,2
500	100	560	114	23	1,1	0,3
600	100	611	51	48	0,5	0,5

In Abbildung 7.40 ist das aus 7 Tropfen zusammengesetzte Bild des aufgesägten Chips zu sehen. Für jeden Tropfen wurde dabei die zugehörige Belichtungsverzögerung, zurückgelegte Gesamtdistanz und Tropfengeschwindigkeit im jeweiligen Abschnitt aufgetragen. Dabei wird für einen *exposure delay* von $4 \mu\text{s}$ eine Tropfengeschwindigkeit von $(16,2 \pm 4) \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ festgestellt. Bereits im nächsten Abschnitt bei einem *exposure delay* von $100 \mu\text{s}$ wird der Tropfen auf seine endgültige Geschwindigkeit von ungefähr $1 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ abgebremst. Diese Geschwindigkeit ändert sich in den darauffolgenden Abschnitten unter Berücksichtigung der Fehler kaum noch. Analog zu diesem Vorgehen wurde die Geschwindigkeit der Tropfen für drei weitere Heizspannungen bestimmt und in Tabelle 7.8 aufgetragen.

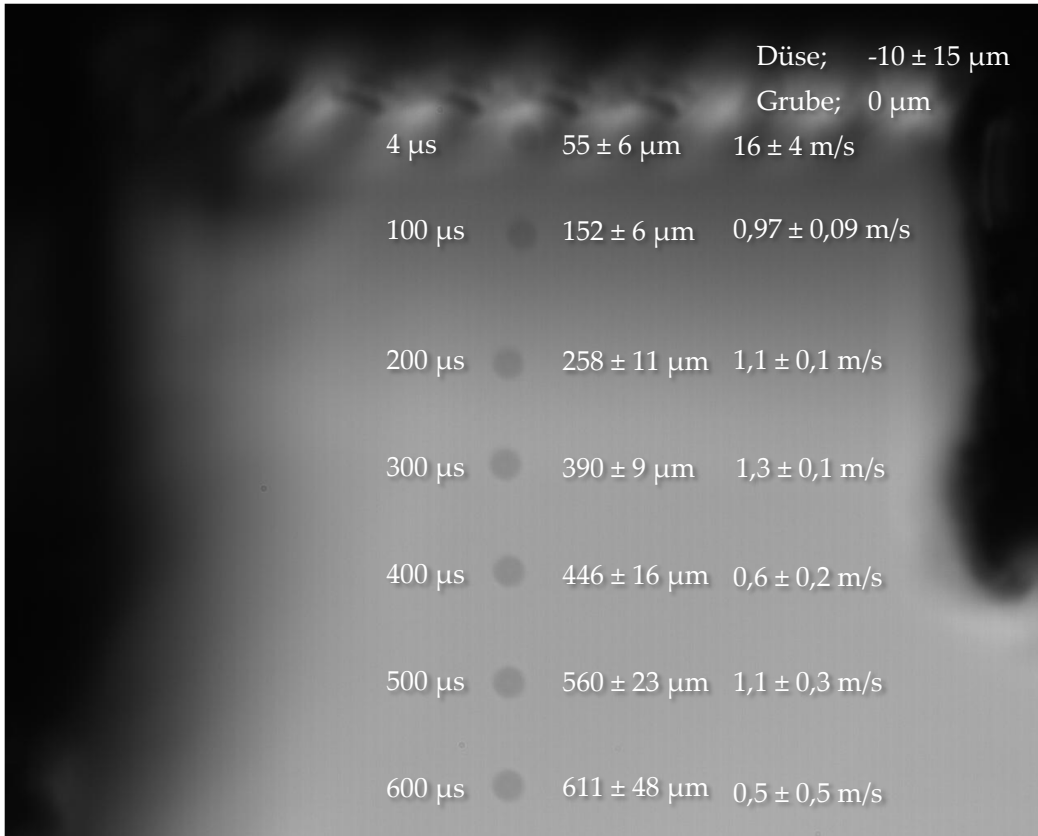


Abbildung 7.40: Zusammengesetzte Abbildung aus 7 Tropfen bei verschiedenen Verzögerungen der Belichtungszeit in μs . Abstand des Tropfens zur Düse in μm und durchschnittliche Tropfengeschwindigkeit für jeden Abschnitt in m/s . Heizspannung 14,4 V, Düse 30 μm , Frequenz 10 Hz.

Tabelle 7.8: Tropfengeschwindigkeiten für die Heizspannungen 14,4 V; 14,8 V; 15,3 V und 15,8 V.

t (μs)	$v_{14,4\text{V}}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$v_{14,8\text{V}}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$v_{15,3\text{V}}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$v_{15,8\text{V}}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
4	16 ± 4	22 ± 4	31 ± 4	33 ± 4
100	$0,97 \pm 0,09$	$1,1 \pm 0,1$	$1,67 \pm 0,08$	$1,8 \pm 0,2$
200	$1,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,4$
300	$1,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,4$

Beim Betrachten der berechneten Tropfengeschwindigkeiten für die höheren Heizspannungen bestätigt sich die Beobachtung, dass der Tropfen bereits nach 100 μs auf seine Endgeschwindigkeit abgebremst wird. Zusätzlich ist eine Zunahme der Tropfengeschwindigkeit mit steigender Heizspannung zu beobachten. Dieser Zusammenhang ist nachvollziehbar, da durch die erhöhte Spannung eine größere Gasblase gebildet wird und ein emittierter Tropfen durch den gesteigerten räumlichen Bedarf der Gasblase mit einer größeren Kraft aus der Düse emittiert wird.

Die Folge der Abhängigkeit der Tropfengeschwindigkeit von der Heizspannung könnte sich in zukünftigen Optimierungen des Systems als relevant herausstellen, sollten für unterschiedliche Tropfenemissionsfrequenzen abweichende Spannungen nötig sein, um eine reproduzierbare, monodisperse Aerosolproduktion zu erreichen. Die dabei resultierenden, unterschiedlichen Tropfengeschwindigkeiten könnten dann trotz Monodispersität des Aerosols einen Einfluss auf die Transporteffizienz und damit ein mögliches Signal im ICP-MS nehmen.

Eine weitere Beobachtung der Messung der Tropfengeschwindigkeit gibt Hinweise auf die Zugehörigkeit der Tropfen zu einem bestimmten Tropfenerzeugungsereignis in der Bilderfolge von Abbildung 7.38. Hier wurde mit einer Frequenz von 300 Hz gearbeitet, was einem Abstand zwischen jedem Tropfenevent von 3333 μs bedeutet. Laut den Beobachtungen aus dem Versuch und Abbildung 7.40 benötigt ein einzelner Tropfen jedoch lediglich 600 μs , um nahezu den gesamten Bildabschnitt zu durchqueren. Es kann daher nahezu ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Bildern mit Auftreten mehrerer Tropfen in Abbildung 7.38 um Tropfen aus aufeinander folgenden Tropfenevents handelt.

7.5.6 Zwischenfazit

In diesem Kapitel konnte die Funktionsfähigkeit des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Tropfendurchmessers erfolgreich nachgewiesen werden. Der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf den Tropfendurchmesser wurde systematisch untersucht. Zusammenfassend zeigt sich, dass eine Erhöhung der Spannung und der damit verbundenen Stromwärme generell zu einer geringeren Dispersität sowie zu einem selteneren Auftreten von Satellitentropfen führt.

Es wurde außerdem festgestellt, dass höhere Tropfenerzeugungsfrequenzen die Dispersität des Aerosols erhöhen und einen unregelmäßigen Aerosolstrahl begünstigen. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung aus den ICP-MS-Experimenten, dass chipseitige Probleme maßgeblich für die schlechte Signalqualität verantwortlich sind.

Versuche, die Dispersität des Aerosols durch eine HMDS-Beschichtung zu verringern, blieben weitgehend erfolglos. Erste Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, dass das Kühlen des Aerosolgenerators positive Effekte auf die Aerosolqualität haben könnte. Abschließend konnte bei der Untersuchung der Aerosolausstoßgeschwindigkeit nachgewiesen werden, dass die auf fotografischen Aufnahmen erkennbaren Tropfen bei einem Tropfenerzeugungsereignis gebildet werden.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat sich der Weiterentwicklung eines mikrochipbasierten Systems zur diskreten Tropfenerzeugung gewidmet, das eine präzise und effiziente Probenzuführung in das ICP-MS ermöglichen soll. Angesichts der bekannten Schwächen der pneumatischen Zerstäubung und der mit ihr verbundenen Einschränkungen in der analytischen Chemie, wurde ein Ansatz verfolgt, der die Dispersität des Aerosols bereits bei der Erzeugung minimiert und damit auf den Einsatz von Sprühkammern verzichtet soll. Ziel war es, dieses mikrochipbasierte System zu optimieren und die Kopplung mit dem ICP-MS erstmals zu realisieren.

Dafür wurde eine Transportkammer in Form eines beheizbaren Trockenrohres konzipiert, um die Verdampfung von Probenlösungsmittel aus den Tropfen des Aerosols zu unterstützen und so die Transporteffizienz zu verbessern. Somit konnte in dieser Arbeit erstmals eine Kopplung des *on-chip*-DOD-Aerosolgenerators mit dem ICP-MS realisiert werden. Während die Reproduzierbarkeit der Tropfenerzeugung für niedrige Frequenzen bis 60 Hz gegeben war, stellten sich vor allem höhere Frequenzen als problematisch heraus. Für diese Frequenzen wurde kein reproduzierbarer, linearer Zusammenhang zwischen Aerosolerzeugungsfrequenz und Messsignal festgestellt.

Die Ursache für dieses Verhalten wird mit den Erkenntnissen der Bestimmung des Tropfendurchmesser und der Dispersität des Aerosols mithilfe des optischen Kameraaufbaus begründet. Hierbei wurde festgestellt, dass das erzeugte Aerosol vor allem bei Frequenzen ab 100 Hz und aufwärts an Dispersität zunimmt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass sich eine Erhöhung der Pulsbreite ebenfalls negativ auf die Dispersität des Aerosols auswirkt. Zusätzlich beobachtet wurde außerdem, dass eine Erhöhung der Stromwärme eine Verringerung der Dispersität bedingt. Das zentrale und gravierendste Problem zeigt sich, neben der gesteigerten Dispersität, in der Inkonsistenz der Aerosolerzeugung bei hohen Frequenzen, wobei eine signifikante Anzahl an Heizpulsen entweder keine oder eine übermäßige Anzahl an Tropfen emittiert.

Um die Geschwindigkeit der Tropfen bestimmen zu können und einen Blick auf die Düse zu ermöglichen, wurde ein mikrochipbasierter Aerosolgenerator mit einer spezialisierten Säge bis auf Grubentiefe aufgefräst. Durch optische Aufnahmen konnte damit die Ausstoßgeschwindigkeit der Tropfen berechnet werden. Dabei wurde festgestellt, dass das Auftreten mehrerer Tropfen in einem Bild mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem

einzigsten Tropfenerzeugungsevent stammen. Somit wurde bestätigt, dass die Tropfenerzeugung bei höheren Frequenzen hochgradig inkonsistent abläuft – zum einen durch eine gesteigerte Dispersität, zum anderen durch das unregelmäßige Ausstoßverhalten.

Zur Verbesserung der Haltbarkeit des Heizelements wurde die Aufbringung einer SiO₂-Schicht über dem Heizwiderstand erstmals im Herstellungsprozess aufgenommen. Damit konnte eine Verbesserung der Langzeithaltbarkeit des Chips erreicht werden, wodurch erstmals die Möglichkeit ausgedehnter Messreihen gegeben war. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Haltbarkeit des Widerstands weiterhin einen limitierenden Faktor darstellt und den Einsatz kürzerer Pulsbreiten bei erhöhter Stromwärme verhindert.

Abschließend befindet sich der *on-chip*-DOD-Aerosolgenerator in einem vielversprechenden, jedoch noch nicht vollständig optimierten Entwicklungszustand. Es konnte prinzipiell nachgewiesen werden, dass das System ein Aerosol erzeugen kann, das sich für die Probenzuführung in ein ICP-MS eignet. Die erstmalige stabile und reproduzierbare Kopplung des mikrochipbasierten Systems mit der ICP-MS, stellt einen bedeutenden Fortschritt dar. Dennoch bestehen weiterhin Herausforderungen, insbesondere bei höheren Frequenzen, die die Anwendbarkeit des Systems derzeit einschränken. Die gewonnenen Erkenntnisse schaffen jedoch eine solide Grundlage für zukünftige Optimierungen und eröffnen dem System vielversprechende Einsatzmöglichkeiten als Probenzuführungssystem in der analytischen Chemie.

9 Ausblick

Zukünftige Arbeiten sollten weiterhin einen Einsatz des *on-chip*-DOD-Aerosolgenerators als Probenzuführungssystem anstreben. Dafür essentiell ist die Verbesserung der Aerosolcharakteristik und Reproduzierbarkeit, vor allem bei erhöhten Frequenzen. Zum Erreichen dieses Ziels kann der Aerosolgenerator an verschiedenen Stellen optimiert werden.

Optimierung des Heizerdesigns In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das Heizelement weiterhin einen limitierenden Faktor beim Erreichen höherer Temperaturen und somit kürzerer Heizpulse darstellt. Es wäre denkbar, ein anderes Heizmaterial als Platin zu verwenden. Damit könnte eine Verbesserung von Eigenschaften wie dem linearen thermischen Expansionskoeffizienten, Schmelzpunkt und Leitfähigkeit erreicht werden. Ein mögliches Material dafür wäre TaN, was bereits erfolgreich als Heizelement für den thermischen Tintenstrahldruck eingesetzt wird.⁹²⁻⁹⁴ So wäre eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 1768 °C für Platin auf 3090 °C für TaN möglich. Das könnte die Widerstandsfähigkeit des Heizmaterials gegenüber Temperaturspitzen erhöhen. Einen weiteren Vorteil gegenüber Platin bietet TaN in seiner geringeren thermischen linearen Ausdehnung. Platin besitzt einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{Pt}, 600\text{ °C}} = 9,71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ während der von TaN mit $\alpha_{\text{Pt}, 608\text{ °C}} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ darunter liegt.^{121,125} Dadurch könnten thermische Spannungen zwischen TaN und dem Substrat SiO₂ minimiert werden. Zusätzlich sollte über weitere passivierende Schichten zwischen Substrat und Heizer nachgedacht werden. Es könnten Materialien eingesetzt werden, die thermische lineare Expansionskoeffizienten zwischen denen von TaN oder SiO₂ haben, um so thermische Spannungen weiter zu reduzieren. Weiterhin besitzt TaN eine sehr hohe thermische Schockresistenz, was beim rapiden Wechsel zwischen heißen und kalten Zuständen zu einer Verlängerung der Lebensdauer des Widerstands führen sollte.¹²⁶

Zusätzlich sollten zukünftige Arbeiten den Aufbau des Heizers optimieren. Zu Beginn der Entwicklungen war die geplante Funktion des aktuellen Aufbaus, dass an jedem Heizstrang eine einzelne Gasblase erzeugt wird.²⁸ In Kapitel 7.4.2 sowie in früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass dieses Ziel nicht erreicht wird.^{29,31,123} Der aktuelle Aufbau entspricht also nicht dem optimalen Zustand und kann vereinfacht werden, was zumindest seine Anfälligkeit für Beschädigung verringern sollte. Es wäre außerdem denkbar, symmetrische Heizstränge zu verwenden und somit die Belastung der Heizwiderstände durch den zeitweise hohen Strom zu reduzieren.⁹³

Optimierung des Düsendesigns Ein weiterer Ansatz zur Optimierung des Aerosolgenerators ist die Veränderung der Düse. Der aktuelle Aufbau verwendet eine zylindrische Düse bei einer Tiefe von 60 μm . In der Literatur werden jedoch überwiegend konisch und halbsphärisch geformte Düsen verwendet.^{127–130} Auch eine Verringerung der Tiefe der Düse ist denkbar. Damit könnten Kapillarkräfte verringert werden, was ein Ausstoßen der Tropfen erleichtern würde. Die aktuelle Düsentiefe von 60 μm ist prozessbedingt gegeben. Mit speziellen mehrstufigen Ätzprozessen ist jedoch das Erreichen von Schichtdicken bis unter 1000 nm möglich.¹³¹

Der Einfluss des Düsendurchmessers sollte in umfangreicheren Studien weiter untersucht werden. Eine Verringerung des Düsendurchmessers könnte das Düsenvolumen reduzieren und somit kleinere Tropfendurchmesser begünstigen. In Kapitel 7.5.2 wurde bereits gezeigt, dass der Düsendurchmesser einen Einfluss auf den Tropfendurchmesser hat. Allerdings ist es entscheidend, das genaue Ausmaß dieses Effekts zu bestimmen und zu klären, ob eine reproduzierbare Modulation der Tropfengröße durch den Düsendurchmesser möglich ist.

Reproduzierbarer Fertigungsprozess Ein weiteres Problem liegt im schwer reproduzierbaren Fertigungsprozess der Chips. Da die beiden Komponenten des Aerosolgenerators manuell unter dem Mikroskop zusammengesetzt werden, ist es äußerst schwierig, den Heizwiderstand präzise und reproduzierbar über der Düse zu positionieren. Dies führt zu den in Abschnitt 7.4 beschriebenen Beobachtungen, dass zwischen verschiedenen Aerosolgeneratoren erhebliche Unterschiede in Haltbarkeit und Funktionsfähigkeit bestehen. Daher sollte eine Optimierung des Produktionsprozesses angestrebt werden, um die Qualität und Konsistenz der Aerosolgeneratoren zu verbessern. Ein Lösungsansatz wäre das Formen des Kanals und der Düse durch das Aufbringen mehrerer Schichten Fotolack. Dieser Prozess wurde bereits erfolgreich für Kammern thermischer Tintenstrahldruckköpfe angewendet.^{93,128} Ein weiterer denkbarer Schritt wäre das Integrieren des Chemischen Bondings der beiden Chiphälften.¹³² Neben einer Erhöhung der Reproduzierbarkeit könnte dadurch außerdem der beim Kleben anfallende Ausschuss verringert werden und im Hinblick auf die Kopplung mit chromatographischen Trenntechniken die Widerstandsfähigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln verbessert werden.

Optimierung der Betriebsparameter des Aerosolgenerators Neben der Anpassung des Aufbaus des Aerosolgenerators bietet auch die Optimierung der elektronischen Parameter ein erhebliches Verbesserungspotential. Dazu zählen zum einen die weitere Verringerung der Pulsbreite und zum

anderen die Erhöhung der Betriebsspannung. In dieser Arbeit konnte mit beiden Parametern unter bestimmten Bedingungen eine Verbesserung der Tropfencharakteristik erreicht werden und sollten auch in zukünftigen Optimierungen im Vordergrund stehen. Außerdem konnte bereits mit der ersten Generation des Aerosolgenerators gezeigt werden, dass eine Modulation der Tropfen mithilfe von Vorpulsen zuträglich sein kann.²⁷ Auch in der Literatur wird beschrieben, dass durch Verwendung von Vorpulsen ungewollte Oszillationen des Meniskus unterdrückt werden.¹³³ Bevor die Optimierung der elektronischen Parameter stattfinden kann, muss jedoch die Belastbarkeit des Heizwiderstands erhöht werden.

Verwendung als Probenzuführungssystem Sobald die chipseitigen Herausforderungen gelöst sind und mit dem System ein reproduzierbares, monodisperses Aerosol erzeugt werden kann, sollte weiter eine Kopplung mit dem ICP-MS angestrebt werden. Das dafür entwickelte Transportsystem mit beheizbarem Trockenrohr könnte hierbei zur Unterstützung verwendet werden. Unter der Annahme, dass durch die bis hierhin angesprochenen Verbesserungsvorschläge eine Verbesserung der Aerosoleigenschaften erreicht werden kann, ist die Verwendung eines simpleren Transportsystems ebenfalls denkbar. Mit einem verbesserten Aerosolgenerator sollten vergleichende Versuche mit der Transportkammer nach ORLANDINI durchgeführt werden. Ziel der Kopplung des Aerosolgenerators sollte weiterhin die Verwendung zur dosierfrequenz-basierten Kalibrierung darstellen.

Falls mit dem Aerosolgenerator ein Betrieb auch bei hohen Frequenzen möglich wird, sollte ein Aufbau des Systems angestrebt werden, der die Verwendung eines entgegengesetzten Dosierfrequenzgradienten durch Einsatz einer zweiten, unabhängigen Düse ermöglicht. Dadurch könnte der Gesamttransport feuchten Aerosols und damit die Lösungsmittelfracht in das ICP konstant gehalten werden. Es könnten hierfür entweder zwei zunächst unabhängige Aerosolgeneratoren verwendet werden oder im Chipdesign werden zwei Heizelemente mit simultaner Ansteuerung und unabhängigen Fluidkanälen über einen Controller implementiert.

Sobald der Aerosolgenerator erfolgreich zur dosierfrequenzbasierten Kalibrierung eingesetzt wurde, könnte mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse ein komplexeres System entwickelt werden, welches die Kopplung mit Durchflusssystemen wie HPCL oder CE ermöglicht. Dieser Schritt würde eine grundlegende Überarbeitung aller beteiligten Komponenten beinhalten, den *on-chip-drop-on-demand*-Aerosolgenerator jedoch auch einer Kommerzialisierung näherbringen.

10 Literaturverzeichnis

- 1 G. Schlemmer, L. Balcaen, J. L. Todolí and M. Hinds, *Elemental Analysis: An Introduction to Modern Spectrometric Techniques. An Introduction to Modern Spectrometric Techniques*, Walter de Gruyter, Berlin, 1st edn., 2019.
- 2 S. Pedersen-Bjergaard, B. Gammelgaard and T. G. Halvorsen, *Introduction to pharmaceutical analytical chemistry*, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, 2nd edn., 2019.
- 3 C. S. James, *Analytical Chemistry of Foods*, Blackie Academic & Professional, London, 1st edn., 1995.
- 4 S. Bell, *Forensic chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 3rd edn., 2022.
- 5 W. Müller and J. Fietzke, The Role of LA-ICP-MS in Palaeoclimate Research, *Elements*, 2016, **12**, 329–334.
- 6 M. Vogeser and C. Seger, A decade of HPLC-MS/MS in the routine clinical laboratory-goals for further developments, *Clinical biochemistry*, 2008, **41**, 649–662.
- 7 T. Pettke, F. Oberli, A. Audétat, M. Guillong, A. C. Simon, J. J. Hanley and L. M. Klemm, Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS, *Ore Geology Reviews*, 2012, **44**, 10–38.
- 8 D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, McGraw-Hill, Boston, 2000.
- 9 D. A. Skoog and J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.
- 10 R. Bunsen and G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der Chemischen Elemente, *Abhandlungen der köngl. Akademie der wissenschaften zu Berlin*, 1861.
- 11 S. Greenfield, I. L. Jones and C. T. Berry, High-pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources, *Analyst*, 1964, **89**, 713–720.
- 12 V. A. Fassel and R. H. Wendt, Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source., *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 920–922.
- 13 R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch and H. J. Svec, Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 2283–2289.
- 14 A. R. Date and A. L. Gray, Plasma Source Mass Spectrometry Using an 1255 Inductively Coupled Plasma and a High Resolution Quadrupole Mass Filter, *Analyst*, 1981, **106**, 1255–1267.
- 15 A. L. Gray and A. R. Date, Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction, *Analyst*, 1983, **108**, 1034–1050.

- 16 D. P. Myers and G. M. Hieftje, Preliminary Design Considerations and Characteristics of an Inductively Coupled Plasma-Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Microchemical Journal*, 1993, **48**, 259–277.
- 17 G. D. Schilling, F. J. Andrade, J. H. Barnes, R. P. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal and G. M. Hieftje, Continuous simultaneous detection in mass spectrometry, *Analytical chemistry*, 2007, **79**, 7662–7668.
- 18 N. Bradshaw, E. F. H. Hall and N. E. Sanderson, Inductively Coupled Plasma as an Ion Source for High-resolution Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, **4**, 801–803.
- 19 A. Gundlach-Graham, E. A. Dennis, S. J. Ray, C. G. Enke, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal and G. M. Hieftje, First inductively coupled plasma-distance-of-flight mass spectrometer: instrument performance with a microchannel plate/phosphor imaging detector, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1385.
- 20 G. M. Hieftje and H. V. Malmstadt, New approach to flame spectrometric analysis utilizing isolated droplets of sample solution, *Anal. Chem.*, 1968, **41**, 1735–1744.
- 21 G. M. Hieftje and H. V. Malmstadt, Unique system for studying flame spectrometric processes, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 1860–1867.
- 22 R. F. Browner and A. W. Boorn, The Achilles'Heel of Atomic Spectroscopy?, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 786–798.
- 23 R. H. Scott, V. A. Fassel, R. N. Kniseley and D. E. Nixon, Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectrometry, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 75–80.
- 24 R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS*, Marcel Dekker Inc., New York, NY, 1st edn., 2004.
- 25 J. O. Orlandini v. Niessen, J. N. Schaper, J. H. Petersen and N. H. Bings, Development and characterization of a thermal inkjet-based aerosol generator for micro-volume sample introduction in analytical atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1781.
- 26 J. O. O. v. Niessen, J. H. Petersen, J. N. Schaper and N. H. Bings, Comparison of novel and conventional calibration techniques for the analysis of urine samples using plasma source mass spectrometry combined with a new dual-drop-on-demand aerosol generator, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1234.
- 27 J. O. Orlandini v. Niessen, K. M. Krone and N. H. Bings, Effect of operation conditions of the drop-on-demand aerosol generator on aerosol characteristics: Pseudo-cinematographic and plasma mass spectrometric studies, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **92**, 51–59.

- 28 I. C. Marutschke, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, in Arbeit.
- 29 J.-G. Deichmann, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, in Arbeit.
- 30 J.-G. Deichmann, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, 2017.
- 31 D. Paszek, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, 2020.
- 32 L. Telgmann, U. Lindner, J. Lingott and N. Jakubowski, Analysis and Speciation of Lanthanoides by ICP-MS, *Physical Sciences Reviews*, 2016, **1**, 1–14.
- 33 S. J. Hill, *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2nd edn., 2007.
- 34 V. A. Fassel and G. W. Dickinson, Emission-spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction-coupled plasma excitation, *Analytical chemistry*, 1969, **8**, 1021–1024.
- 35 J. W. Lam and G. Horlick, A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1990, **45B**, 1313–1325.
- 36 J. W. Lam and J. W. McLarent, Use of Aerosol Processing and Nitrogen - Argon Plasmas for Reduction of Oxide Interference in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 419–424.
- 37 A. Montaser and D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH Publishers, New York, 1st edn., 1992.
- 38 H. Niu and R. S. Houk, Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1996, **51**, 779–815.
- 39 F. Vanhaecke and R. Dams, 'Zone Model' as an Explanation for Signal Behaviour and Non-spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 433–438.
- 40 D. J. Douglas and J. B. French, Gas Dynamics of the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry In te dace, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 743–747.
- 41 D. J. Douglas, An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1986, **3**, 197–204.
- 42 S. D. T. Axford and A. N. Hayhurst, Electrical effects during the mass spectrometric sampling of ions from hot flame gases at atmospheric pressure, *international journal of mass spectrometry and ion processes*, 1991, **110**, 31–65.
- 43 N. Jakubowski, B. J. Raeymaekers, J. A. C. Broekaert and D. Stuewer, Study of plasma potential effects in a 40 MHz inductively coupled

- plasma mass spectrometry system, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1989, **44B**, 219–228.
- 44 K. Sakata and K. Kawabata, Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1994, **49B**, 1027–1038.
- 45 W. Paul and M. Raether, Das elektrische Massenfilter., *Zeitschrift für Physik*, 1955, **140**, 262–273.
- 46 P. H. Dawson, *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier, New York, NY, 1976.
- 47 D. Clases, Swimming against the current – sacrificing unit mass resolution in ICP-MS to improve figures of merit, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2023, **38**, 2518–2527.
- 48 A. J. Walder and P. A. Freedman, Isotopic Ratio Measurement Using a Double Focusing Magnetic Sector Mass Analyser With an Inductively Coupled Plasma as an Ion Source, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 571–575.
- 49 S. H. Tan and G. Horlick, Background Spectral Features in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 1986, **40**, 445–460.
- 50 J. Vrijens, P. Couck, C. Schroijs, W. Baeyens and M. Leermakers, Spectral interferences in the analysis of cadmium in human blood by ICP-MS: comparison between high resolution sector field ICP-MS and quadrupole ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1819.
- 51 D. W. Koppenaal, G. C. Eiden and C. J. Barinaga, Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 561.
- 52 S. D. Tanner, V. I. Baranov and D. R. Bandura, Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**, 1361–1452.
- 53 G. L. Gouy, Photometric research on colored flames, *Ann. Chim.*, 1897, 5–101.
- 54 N. H. Bings, J. O. Orlandini von Niessen and J. N. Schaper, Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry – Critical review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **100**, 14–37.
- 55 J.-M. Mermet and J.-L. Todoli, *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. A Practical Guide*, Elsevier, 1st edn., 2008.
- 56 J. L. Todolí and J. M. Mermet, *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam, 2008.

- 57 K. Niemax, Considerations about the detection efficiency in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, **76**, 65–69.
- 58 B. L. Sharp, Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 1. Nebulisers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 613.
- 59 C. Rivas, L. Ebdon and S. J. Hill, Effect of Different Spray Chambers on the Determination of Organotin Compounds by High-performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**.
- 60 S. Maestre, J. Mora, J.-L. Todolí and A. Canals, Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 61–67.
- 61 L. Ebdon and A. R. Collier, Particle size effects on kaolin slurry analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1988, **43B**, 355–369.
- 62 J. W. Novak, D. E. Lilli, A. W. Boorn and R. F. Browner, Fixed crossflow nebulizer for use with inductively coupled plasmas and flames, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 576–579.
- 63 *United States Pat.*, US3421692A, 1969.
- 64 R. F. Suddendorf and K. W. Boyer, Nebulizer for analysis of high salt content samples with inductively coupled plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 1769–1771.
- 65 *United States Pat.*, US5411208A, 1995.
- 66 E. G. Yanes and N. J. Miller-Ihli, Parallel path nebulizer: Critical parameters for use with microseparation techniques combined with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**, 555–561.
- 67 V. A. Fassel and B. R. Bear, Ultrasonic nebulization of liquid samples for analytical inductively coupled plasma-atomic spectroscopy: an update, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1986, **41B**, 1089–1113.
- 68 Teledyne CETAC Technologies, *Improved Trace Element Detection Limits for Water Analysis using Ultrasonic Nebulization with ICP-OES Detection*.
- 69 M. A. Tarr, R. F. Browner and Z. Guangxuan, Microflow ultrasonic nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1689–1695.
- 70 M. A. Tarr, Z. Guangxuan and R. F. Browner, Transport Effects With Dribble and Jet Ultrasonic Nebulizers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 813–817.

- 71 T. L. Taylor and A. Gundlach-Graham, Integration of capillary vibrating sharp-edge spray ionization as a nebulization device for ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2023, **38**.
- 72 J. A. McLean, H. Zhang and A. Montaser, A Direct Injection High-Efficiency Nebulizer for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 1012–1020.
- 73 J.-L. Todolí and J.-M. Mermet, Evaluation of a direct injection high-efficiency nebulizer (DIHEN) by comparison with a high-efficiency nebulizer (HEN) coupled to a cyclonic spray chamber as a liquid sample introduction system for ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 514–520.
- 74 K. Kahen, K. Jorabchi, C. Gray and A. Montaser, Spatial mapping of droplet velocity and size for direct and indirect nebulization in plasma spectrometry, *Analytical chemistry*, 2004, **76**, 7194–7201.
- 75 A. Montaser, M. G. Minnich and J. A. McLean, Spatial aerosol characteristics of a direct injection high efficiency nebulizer via optical patterning, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, **56**, 1113–1126.
- 76 D. Schaumlöffel and A. Prange, A new interface for combining capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius J Anal Chem*, 1999, **364**, 452–456.
- 77 H. Dong, W. W. Carr and J. F. Morris, Visualization of drop-on-demand inkjet: Drop formation and deposition, *Review of Scientific Instruments*, 2006, **77**, 85101.
- 78 T. T. Hoang, S. W. May and R. F. Browner, Developments with the oscillating capillary nebulizer—effects of spray chamber design, droplet size and turbulence on analytical signals and analyte transport efficiency of selected biochemically important organoselenium compounds, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1575–1581.
- 79 R. E. Russo, R. Withnell and G. M. Hieftje, Simple and Inexpensive Design for an Isolated Droplet Generator Useful in Studies of Atomization in Flames, *Appl Spectrosc*, 1981, **35**, 531–536.
- 80 J. B. French, B. Etkin and R. Jong, Monodisperse Dried Microparticulate Injector for Analytical Instrumentation, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 685–691.
- 81 A. C. Lazar and P. B. Farnsworth, Investigation of the Analytical Performance of an MDMI-ICP-AES System, *Appl Spectrosc*, 1997, **51**, 617–624.
- 82 H. Kawaguchi, N. Fukasawa and A. Mizuike, Investigation of airborne particles by inductively coupled plasma emission spectrometry calibrated with monodisperse aerosols, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1986, **12**, 1277–1286.

- 83 C. Degueldre, P.-Y. Favarger and C. Bitea, Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2004, **518**, 137–142.
- 84 S. Gschwind, L. Flamigni, J. Koch, O. Borovinskaya, S. Groh, K. Niemax and D. Günther, Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the detection of nanoparticles carried by monodisperse microdroplets, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1166.
- 85 S. Gschwind, H. Hagendorfer, D. A. Frick and D. Günther, Mass Quantification of Nanoparticles by Single Droplet Calibration Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 5875.
- 86 O. Borovinskaya, B. Hattendorf, M. Tanner, S. Gschwind and D. Günther, A prototype of a new inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer providing temporally resolved, multi-element detection of short signals generated by single particles and droplets, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 226–233.
- 87 J. Koch, L. Flamigni, S. Gschwind, S. Allner, H. Longerich and D. Günther, Accelerated evaporation of microdroplets at ambient conditions for the on-line analysis of nanoparticles by inductively-coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1707.
- 88 T. Vonderach and D. Günther, Fundamental studies on droplet throughput and the analysis of single cells using a downward-pointing ICP-time-of-flight mass spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2021, **36**, 2617–2630.
- 89 T. Vonderach, B. Hattendorf and D. Günther, New Orientation: A Downward-pointing Vertical Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer for the Analysis of Microsamples, *Analytical chemistry*, 2021, **93**, 1001–1008.
- 90 S. J. Aden, J. H. Bohórquez, D. M. Collins, D. M. Crook, A. García and U. E. Hess, The Third-Generation HP Thermal InkJet Printhead, *Hewlett-Packard Journal*, 1994.
- 91 J. Courbat, D. Briand and N. F. de Rooij, Reliability improvement of suspended platinum-based micro-heating elements, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2008, **142**, 284–291.
- 92 K.-Y. Liu, J.-W. Lee and F.-B. Wu, Fabrication and tribological behavior of sputtering TaN coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2014, **259**, 123–128.
- 93 A. Lu, X. Peng, Q. Sun, J. Cheng, N. Xu, Y. Xie, J. Ding, P. Li, J. Long and J. Wu, Design of Chopsticks-Shaped Heating Resistors for a Thermal Inkjet: Based on TaN Film, *Micromachines*, 2022, **13**, 1–17.

- 94 S. Shibata, T. Kanamori and T. Tsuruoka, Development of heating resistor for versatile thermal print heads Manufacturing Technology, IEEE Transactions on, *Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, 1989, **12**, 358–364.
- 95 U. E. A. Fittschen, S. Hauschild, M. A. Amberger, G. Lammell, C. Streli, S. Förster, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Pepponi, G. Falkenberg and J. A. C. Broekaert, A new technique for the deposition of standard solutions in total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) using pico-droplets generated by inkjet printers and its applicability for aerosol analysis with SR-TXRF, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, **61**, 1098–1104.
- 96 U. E. A. Fittschen, N. H. Bings, S. Hauschild, S. Förster, A. F. Kiera, E. Karavani, A. Frömsdorf, J. Thiele and G. Falkenberg, Characteristics of picoliter droplet dried residues as standards for direct analysis techniques, *Analytical chemistry*, 2008, **80**, 1967–1977.
- 97 F. Kuczelinis, P. Weis and N.-H. Bings, Forensic comparison of PVC tape backings using time resolved LA-ICP-MS analysis, *Forensic Chemistry*, 2019, **12**, 33–41.
- 98 G. J. Bastiaans and G. M. Hieftje, Evaluation and application of a new high precision null point analytical technique in flame spectrometry, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 1994–2001.
- 99 S. Celik, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, 2016.
- 100 K. U. Kögler, Dissertation, in Arbeit.
- 101 L. Fahrmeir, C. Heumann, R. Künstler, I. Pigeot and G. Tutz, *Statistik*, Springer, Berlin, Heidelberg, 8th edn., 2016.
- 102 D. C. Harris, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 8th edn., 2014.
- 103 A. Steland, *Basiswissen Statistik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- 104 F. W. Küster and A. Thiel, *Analytik. Daten, Formeln, Übungsaufgaben*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2023.
- 105 D. A. Skoog and J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer, Berlin Heidelberg, 1996.
- 106 PerkinElmer Inc., *Sensitivity, Background, Noise, and Calibration in Atomic Spectroscopy: Effects on Accuracy and Detection Limits*, Waltham, 2017-2018.
- 107 G. Barillaro, A. Nannini and M. Piotta, Electrochemical etching in HF solution for silicon micromachining, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, **102**, 195–201.
- 108 J. Hennekes, Masterarbeit, TH Bingen, 2019.

- 109 Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM (nicht öffentlich zugänglich).
- 110 M. S. Haque, H. A. Naseem and W. D. Brown, Characterization of High Rate Deposited PECVD Silicon Dioxide Films for MCM Applications, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3864–3869.
- 111 Arduino Uno Rev3 Full Pinout, <https://content.arduino.cc/assets/A000066-full-pinout.pdf>, (accessed 11 July 2025).
- 112 Teledyne Dalsa, *Genie Nano Series™. Camera User's Manual*.
- 113 J. O. Orlandini von Niessen, Johannes Gutenberg-Universität, 2013.
- 114 Polytec GmbH, *BVS-II Wotan. Stroboskop für die industrielle Bildverarbeitung*.
- 115 J. Sauvola and M. Pietikäinen, Adaptive document image binarization, *Pattern Recognition*, 2000, **33**, 225–236.
- 116 C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature methods*, 2012, **9**, 671–675.
- 117 W. Hertl and M. L. Hair, Reaction of hexamethyldisilazane with silica, *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, **75**, 2181–2185.
- 118 D. Y. Kwok and A. W. Neumann, Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, **81**, 167–249.
- 119 J. Drelich, Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique, *Surface Innovations*, 2013, **4**, 248–254.
- 120 C. Tsou, Y.-S. Huang, H.-C. Li and T.-H. Lai, Determination of Thermal Expansion Coefficient of Thermal Oxide, *Sensor and Materials*, 2005, **17**, 441–451.
- 121 J. W. Arblaster, Crystallographic Properties of Platinum, *Platinum Metals Rev.*, 1997, **41**, 12–21.
- 122 J. Lim, K. Kuk, S. Shin, S. Baek, Y. Kim, J. Shin and Y. Oh, Failure mechanisms in thermal inkjet printhead analyzed by experiments and numerical simulation, *Microelectronics Reliability*, 2005, **45**, 473–478.
- 123 D. Paszek, Forschungsmodulbericht, Johannes Gutenberg-Universität, 2020.
- 124 M. Einat and M. Grajower, Microboiling Measurements of Thermal-Inkjet Heaters, *J. Microelectromech. Syst.*, 2010, **19**, 391–395.
- 125 M. K. Lenox, C. H. Skidmore, A. Salanova, J.-P. Maria and I. Jon F., Temperature Dependent Lattice Parameters and Coefficient of Thermal Expansion for Tantalum Nitride, *University of Virginia Dataverse*, 2024.
- 126 T. Elangovan, S. Murugesan, D. Mangalaraj, P. Kuppusami, S. Khan, C. Sudha, V. Ganesan, R. Divakar and E. Mohandas, Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared

- by reactive pulsed dc magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**, 6400–6407.
- 127 X. Peng, A. Lu, P. Li, Z. Chen, Z. Yu, J. Lin, Y. Wang, Y. Zhao, J. Yang and J. Cheng, Simulation of a Hemispherical Chamber for Thermal Inkjet Printing, *Micromachines*, 2022, **13**.
- 128 X. Peng, A. Lu, Q. Sun, N. Xu, Y. Xie, J. Wu and J. Cheng, Design of H-Shape Chamber in Thermal Bubble Printer, *Micromachines*, 2022, **13**.
- 129 *United States Pat.*, USOO5946O12A, 1998.
- 130 A. Fulton, Masterarbeit, Purdue University, 2015.
- 131 H. Ni, H.-J. Lee and A. G. Ramirez, A robust two-step etching process for large-scale microfabricated SiO₂ and Si₃N₄ MEMS membranes, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2005, **119**, 553–558.
- 132 J. B. Lasky, Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies, *Applied Physics Letters*, 1986, **48**, 78–80.
- 133 M. A. Shah, D.-G. Lee, B.-Y. Lee and S. Hur, Classifications and Applications of Inkjet Printing Technology: A Review, *IEEE Access*, 2021, **9**, 140079–140102.