

**„Ein elementselektiver Detektor für die Gaschromatographie auf der
Basis eines miniaturisierten kapazitiv stabilisierten Plasmas“**

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplomchemiker Frank Martin

geboren am 25.10.1967 in Karl-Marx-Stadt

Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. Matthias Otto, Freiberg
Herr O. Univ.-Prof. Dr. Ing. Günther Knapp, Graz
Herr Prof. Dr. rer. nat. Helmut Müller, Merseburg

Tag der Verleihung: 19.10.2001

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 3 |
| 2. Grundlagen | 5 |
| 2.1 <i>Plasmen als Anregungsquelle in der Analytischen Chemie</i> | 5 |
| 2.1.1 Allgemeines | 5 |
| 2.1.2.1 Gleichstrombogenplasma..... | 6 |
| 2.1.2.2 Induktiv gekoppeltes Plasma..... | 7 |
| 2.1.2.3 Mikrowellenplasmen | 8 |
| 2.1.2.4 Glimmentladungen | 9 |
| 2.1.2.5 Stabilisiertes kapazitives Plasma..... | 9 |
| 2.1.2.6 μ -ESD..... | 10 |
| 2.2 <i>Plasmen als elementselektive Detektoren in der Gaschromatographie</i> | 11 |
| 2.2.1 Anforderungen an einen GC – Detektor | 11 |
| 2.2.2 Elementselektive Detektoren..... | 12 |
| 2.2.3 ESDs im Vergleich mit anderen GC – Detektoren..... | 16 |
| 2.3 <i>Die optische Erfassung der Atomlinien</i> | 17 |
| 2.3.1 Optische Spektrometer..... | 17 |
| 2.3.2 Strahlungsdetektoren | 22 |
| 2.4 <i>Interferenzen bei der Atomemissionsdetektion</i> | 24 |
| 2.4.1 Chemische Interferenzen..... | 24 |
| 2.4.2 Physikalische Interferenzen..... | 24 |
| 2.4.3 Spektrale Interferenzen | 25 |
| 2.5 <i>Interpretation der Meßdaten und Datenverarbeitung</i> | 25 |
| 2.5.1 Allgemeines | 25 |
| 2.5.2 Glättung von Rohdaten | 26 |
| 2.5.3 Untergrundkorrektur | 29 |
| 2.5.4 Charakterisierung wichtiger analytischer Kenngrößen..... | 31 |
| 3 Experimenteller Teil | 34 |
| 3.1 <i>Charakterisierung des μ-ESDs</i> | 34 |
| 3.1.1 Modell 1..... | 34 |
| 3.1.2 Modell 2..... | 37 |
| 3.2 <i>HP – AED</i> | 39 |
| 3.3 <i>Gaschromatographie</i> | 41 |
| 3.4 <i>Chemikalien</i> | 42 |
| 4 Ergebnisse | 44 |
| 4.1 <i>Atomemissionsspektren der Elemente C, F, Cl, Br und S im nahen Infrarot (NIR)</i> . 44 | |
| 4.2 <i>Optimierung wichtiger Betriebsparameter für den μ-ESD</i> | 48 |
| 4.2.1 Allgemeines | 48 |
| 4.2.2 Plasmagasfluß und Sauerstoff-Zumischung..... | 49 |
| 4.2.3 Wasserstoff-Zumischung | 66 |
| 4.3 <i>Untergrundkorrektur</i> | 68 |
| 4.3.1 Überblick..... | 68 |
| 4.3.2 Einfache Untergrundkorrektur | 69 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3.3 | Korrektur mit Mehrkanalfiltern..... | 75 |
| 4.3.4 | Korrektur chemischer Interferenzen..... | 79 |
| 4.4 | <i>Kohlenstoffdetektion als Möglichkeit zur nichtselektiven Detektion</i> | 82 |
| 4.5 | <i>Bestimmung analytischer Kenngrößen</i> | 83 |
| 4.6 | <i>Vergleich des μ-ESDs mit anderen GC – Detektoren</i> | 87 |
| 4.6.1 | Atomemissionsdetektor von HP..... | 87 |
| 4.6.2 | Elektroneneinfangdetektor | 91 |
| 5 | Praktischer Einsatz: Bestimmung chlorierter Verbindungen in Sedimenten..... | 93 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 100 |
| | Literatur | 102 |

Anhang

| | | |
|-----|---|-------|
| I | Zusammensetzung des AED-Testmixes der Firma Hewlett Packard..... | I-1 |
| II | Berechnung der NWG und BEC für den μ -ESD: zugrunde liegende Daten | II-2 |
| III | Optimierung der Betriebsparameter der μ -ESDs: Residuen | III-4 |
| IV | Vergleich von NWG und Selektivität: Arbeitsbedingungen von HP-AED und μ -ESD..... | IV-7 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|--------|---|----|
| Tab 1 | Betriebsparameter des μ -ESDs (Modell 1) | 35 |
| Tab 2 | Betriebsparameter des μ -ESDs (Modell 2). | 38 |
| Tab 3 | Kenndaten des HP-AEDs | 41 |
| Tab 4 | Beschreibung der verwendeten GC-Säulen..... | 41 |
| Tab 5 | Zusammensetzung der Standardlösung HP-AED 1 (Auszug)..... | 42 |
| Tab 6 | Zusammensetzung der Standardlösung EPA Cl-Pesticide Mix 2 von Ehrenstorfer GmbH (Auszug) | 42 |
| Tab 7 | Auszug aus den NIST-Tabellen für die Elemente Br, C, Cl, F und S..... | 44 |
| Tab 8 | Relative Intensitäten wichtiger Emissionslinien im NIR | 48 |
| Tab 9 | Für die Optimierung von Empfindlichkeit und Selektivität der Brombestimmung variierte Gasflüsse | 49 |
| Tab 10 | Zentral zusammengesetzter Versuchsplan für die Untersuchung von zwei Einflußgrößen..... | 59 |
| Tab 11 | Plasmazusammensetzungen für die Untersuchung des Einflusses von Wasserstoff auf die Detektionseigenschaften des μ -ESDs..... | 66 |
| Tab 12 | Wertetabelle der in Abbildung 40 dargestellten Funktion | 72 |
| Tab 13 | Vergleich der einfachen mit der Mehrkanaluntergrundkorrektur | 78 |
| Tab 14 | Zusammenstellung der untergrundequivalenten Konzentrationen und der Nachweisgrenzen der untersuchten Elemente unter optimalen Bedingungen..... | 84 |
| Tab 15 | Zusammenstellung der untergrundequivalenten Konzentrationen und der Nachweisgrenzen für Cl 837 und C 940 mit Modell 2 unter optimalen Bedingungen | 84 |
| Tab 16 | Unter optimalen Bedingungen erzielbare Selektivitäten gegen Kohlenstoff für Modell 1 | 85 |
| Tab 17 | Unter optimalen Bedingungen erzielbare Selektivität von Cl 837 gegen Kohlenstoff für das Modell 2..... | 87 |
| Tab 18 | Vergleich von μ -ESD und AED hinsichtlich Installationsaufwendungen und Betriebskosten | 90 |
| Tab 19 | Arbeitsbedingungen des GC für die Analyse der Auenbodenextrakte..... | 93 |
| Tab 20 | Zusammenstellung der vier jeweils größten Peaks der Chlorchromatogramme in den Extrakten A2/2C1 und A2/2C2 für den μ -ESD..... | 95 |
| Tab 21 | Zusammenstellung der vier jeweiligen Vergleichspeaks der Chlorchromatogramme in den Extrakten A2/2C1 und A2/2C2 für den HP-AED | 97 |
| Tab 22 | Zusammenstellung der sechs intensivsten Peaks aus A2/2C1 für den ECD | 98 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|--------|---|----|
| Abb 1 | HP-AED der ersten Generation: Schnitt durch das GC-Interface und das MIP..... | 12 |
| Abb 2 | Schematischer Aufbau und Arbeitsprinzip des SCPs | 14 |
| Abb 3 | Czerny-Turner-Monochromator | 18 |
| Abb 4 | Spaltfunktion bei gleich großem Eingangs- und Austrittsspalt | 20 |
| Abb 5 | Echelle-Polychromator | 21 |
| Abb 6 | Auswirkung einer 7-Punkte Mittelwertsglättung auf die Peakform | 27 |
| Abb 7 | Einfluß einer 7-Punkte Savitzky-Golay Glättung auf die Peakform..... | 28 |
| Abb 8a | Verlauf einer FT-Glättungsfunktion | 29 |
| Abb 8b | Glättung mittels 7 Punkte FT-Filter..... | 29 |
| Abb 9 | Querschnitt durch den μ -ESD (schematisch) | 34 |
| Abb 10 | Schematische Darstellung des Prinzips der kapazitiven Leistungseinkopplung beim μ -ESD..... | 35 |
| Abb 11 | Einkopplung des Lichts aus dem μ -ESD in das Spektrometer | 36 |
| Abb 12 | μ -ESD (Modell 2) mit hochgeklapptem Umlenkspiegel..... | 37 |
| Abb 13 | Schematischer Aufbau des Mehrkanal-IFS | 38 |
| Abb 14 | Strahlengang beim HP-AED | 39 |
| Abb 15 | Prinzip der Gegenspülung („Solvent Vent“) zur Verhinderung des Eindringens des Lösungsmittels in das Plasma..... | 40 |
| Abb 16 | Emissionslinien im Fenster 1 von 685 nm bis 746 nm | 46 |
| Abb 17 | Emissionslinien im Fenster 2 von 821 nm bis 883 nm | 47 |
| Abb 18 | Emissionslinien im Fenster 3 von 889 nm bis 946 nm | 47 |
| Abb 19 | Verlauf der Empfindlichkeit bei Variation der Plasmagaszusammensetzung für Br 827 | 50 |
| Abb 20 | Verlauf der Selektivität gegen Kohlenstoff für Br 827..... | 51 |
| Abb 21 | Beispiel einer einfachen Untergrundkorrektur für die Selektivitätsbestimmung..... | 52 |
| Abb 22 | Verlauf der Empfindlichkeit für Br 889 bei Variation der Plasmagaszusammen- setzung | 53 |
| Abb 23 | Verlauf der Selektivität für Br 889 gegen Kohlenstoff..... | 53 |
| Abb 24 | Verlauf der Empfindlichkeit für Cl 837 bei Variation der Plasmagaszusammen- setzung | 55 |
| Abb 25 | Verlauf der Selektivität für Cl 837 gegen Kohlenstoff | 55 |

| | | |
|--------|---|----|
| Abb 26 | Verlauf der Empfindlichkeit für Cl 894 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung | 56 |
| Abb 27 | Verlauf der Selektivität für Cl 894 gegen Kohlenstoff | 57 |
| Abb 28 | Verlauf der Empfindlichkeit für Cl 912 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung | 58 |
| Abb 29 | Verlauf der Empfindlichkeit für Cl 837 (IFS-Version) bei Variation der Plasmagaszusammensetzung | 60 |
| Abb 30 | Verlauf der Selektivität für Cl 837 (IFS-Version) gegen Kohlenstoff | 60 |
| Abb 31 | Verlauf der Empfindlichkeit für F 739 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung | 62 |
| Abb 32 | Form und Größe des Fluorpeaks in Abhängigkeit vom Plasmagasfluß, untergrundkorrigiert | 63 |
| Abb 33 | Verlauf der Selektivität für F 739 gegen Kohlenstoff | 63 |
| Abb 34 | Verlauf der Empfindlichkeit für S 921 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung | 64 |
| Abb 35 | Verlauf der Selektivität für S 921 gegen Kohlenstoff | 65 |
| Abb 36 | Verlauf von Empfindlichkeit und SBR für Cl 837 bei Zumischung von Wasserstoff | 67 |
| Abb 37 | Verlauf von Empfindlichkeit und SBR für S 921 bei Zumischung von Wasserstoff | 67 |
| Abb 38 | Alle zur Verfügung stehenden Datenkanäle beim IFS-Prototypen (Modell 2) des μ -ESDs | 70 |
| Abb 39 | Typische durch Kohlenstoff hervorgerufene Interferenzen | 71 |
| Abb 40 | Abhängigkeit der Stärke der Interferenz von der Masse an Kohlenstoff im Plasma | 71 |
| Abb 41 | Einfache Untergrundkorrektur durch Subtraktion des Untergrundkorrekturkanals | 72 |
| Abb 42 | Experimentell ermittelter Zusammenhang zwischen Interferenz und Kohlenstoffgehalt im Plasma | 73 |
| Abb 43 | Darstellung des Chlorkanals und des mit Hilfe eines dynamischen Faktors korrigierten Chlorsignals | 74 |
| Abb 44 | Spektrale Umgebung der Schwefel-Dreiergruppe während eines chromatographischen Laufes | 75 |
| Abb 45 | Chromatogramm mit einfacher Untergrundkorrektur | 76 |
| Abb 46 | Digitale Filter zur Wichtung der spektralen Daten für die Element- und die Untergrundspur | 77 |

| | | |
|--------|---|----|
| Abb 47 | Ergebnis der Multipunkt-Untergrundkorrektur: Vergleich von Rohdaten mit untergrundkorrigierten Daten | 78 |
| Abb 48 | Verbesserung analytischer Parameter durch die Mehrkanaluntergrundkorrektur | 78 |
| Abb 49 | Bromselektives Chromatogramm des HP-AED Testmixes, auf Br 889 auf-gezeichnet..... | 79 |
| Abb 50 | Ausschnitt der spektralen Umgebung von Br 889 zum Zeitpunkt der Elution des Trichlorbenzols..... | 80 |
| Abb 51 | Verlauf der chemischen Interferenz sowie des Verhältnisses von Bromsignal zu chemischer Interferenz in Abhängigkeit vom Plasmagasfluß | 81 |
| Abb 52 | Br 889-Spur ohne Wasserstoff und mit 41 µL/min Wasserstoff | 81 |
| Abb 53 | Kohlenstoff-Kalibration mit drei Konzentrationsniveaus | 82 |
| Abb 54 | Kombination von verbindungsunabhängiger Kalibration mit klassischer Kalibration auf drei Konzentrationsniveaus | 83 |
| Abb 55 | Auswirkung der Argon-Interferenz auf die Basislinie von Cl 912 | 86 |
| Abb 56 | Gegenüberstellung von Modell 1 bzw. Modell 2 des µ-ESDs und dem AED: Vergleich der Nachweisgrenzen..... | 88 |
| Abb 57 | Gegenüberstellung von Modell 1 bzw. Modell 2 des µ-ESDs und dem AED: Vergleich der Selektivitäten gegen Kohlenstoff..... | 89 |
| Abb 58 | ECD - Chromatogramm des AED-Testmixes | 91 |
| Abb 59 | µ-ESD - Chromatogramm des AED-Testmixes | 92 |
| Abb 60 | Schematische Darstellung einer Soxtech-Extraktionsapparatur..... | 94 |
| Abb 61 | Chlor- und Kohlenstoffchromatogramm des Auenbodens A2/2C1, aufgenommen mit dem µ-ESD..... | 94 |
| Abb 62 | Chlor- und Kohlenstoffchromatogramm des Auenbodens A2/2C2, aufgenommen mit dem µ-ESD..... | 95 |
| Abb 63 | Chlor- (oben) und Kohlenstoffchromatogramm (unten) des Auenbodens A2/2C1, aufgenommen mit dem HP – AED..... | 96 |
| Abb 64 | Chlor- (oben) und Kohlenstoffchromatogramm (unten) des Auenbodens A2/2C2, aufgenommen mit dem HP – AED | 96 |
| Abb 65 | Chromatogramm des Auenbodens A2/2C1, aufgenommen mit dem ECD..... | 97 |
| Abb 66 | Vergleich der SNR für den µ-ESD, den HP-AED und einen µ-ECD..... | 99 |

Abkürzungen

| | |
|--------|--|
| μ-ESD | Mikroplasma, μ-Elementselektiver Detektor |
| AED | Atomemissionsdetektor |
| BEC | Untergrundäquivalente Konzentration, Background equivalent concentration |
| CCD | Charge Coupled Device |
| CMP | Kapazitives Mikrowellenplasma, Capacitive Microwave Plasma |
| DCP | Gleichstromplasma, Direct Current Plasma |
| ECD | Elektroneneinfangdetektor, Electron Capture Detector |
| ESD | Elementselektiver Detektor |
| FCKW | Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff |
| FIA | Fließinjektionsanalyse |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| FT | Fourier-Transformation |
| GC | Gaschromatographie |
| HF | Hochfrequenz |
| HP | Hewlett Packard |
| ICP | Induktiv gekoppeltes Plasma, Inductively Coupled Plasma |
| IFS | Interferenzfilterspektrometer |
| LHKW | Leichtflüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe |
| MIP | Mikrowelleninduziertes Plasma |
| MOS | Metall-Oxid-Halbleiterdiode, Metal Oxide Semiconductor |
| MS | Massenspektrometrie |
| NETCDF | NETwork Common Data Form |
| NIR | Nahes Infrarot |
| NIST | National Institute for Standards and Technology |
| NWG | Nachweisgrenze |
| OES | Optische Emissionsspektrometrie |
| PCB | polychloriertes Biphenyl |
| PDA | Photodiodenarray |
| PMT | Photovervielfacher, Photomultiplier Tube |
| SBR | Signal-zu-Untergrund-Verhältnis, Signal to Background Ratio |
| SCP | Stabilisiertes kapazitives Plasma, Stabilized Capacitive Plasma |
| SEV | Sekundärelektronenvervielfacher |

| | |
|-----|--|
| SNR | Signal-zu-Rausch-Verhältnis, Signal to Noise Ratio |
| UV | Ultraviolett |
| VIS | Sichtbarer Spektralbereich |
| VUV | Vakuum – Ultraviolett |

1. Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich die Bedeutung der analytischen Chemie in unserer Gesellschaft deutlich gewandelt. Gründe dafür sind einerseits die Entwicklung neuer moderner Technologien, die eine leistungsstarke Analytik erfordern und andererseits unsere erhöhte Sensibilität bei der Bewertung von Umweltschäden, die auf das gesteigerte Bewußtsein um die Toxizität von Elementen und Verbindungen zurückzuführen ist.

Die Atomspektroskopie, deren Grundlagen bereits 1860 von BUNSEN und KIRCHHOFF beschrieben wurden [1], stellt im Bereich der Elementanalytik Methoden zur schnellen, genauen und nachweisstarken Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Proben aus den Bereichen Umwelt und Industrie zur Verfügung.

Etwa 100 Jahre nach den Arbeiten BUNSENS, zu Beginn der sechziger Jahre, wurden erste Arbeiten zu Plasmen für analytische Anwendungen publiziert [2]. Schon damals wurde das Potential der neuen Technik als Detektor für die Gaschromatographie (GC) erkannt und bereits kurze Zeit später, im Jahre 1965 durch MCCORMACK, TONG und COOKE, die ersten Atomemissionsdetektoren (AED) für die GC vorgestellt [3]. Von allen untersuchten elektrischen Entladungen ermittelten sie für ein Mikrowellenplasma die beste analytische Leistungsfähigkeit.

Im Verlauf der folgenden Jahrzehnte arbeiteten verschiedene Gruppen vor allem mit mikrowelleninduzierten Plasmen (MIP) bei reduziertem Druck [4]. Den bedeutendsten Fortschritt brachte die Entwicklung eines bei Atmosphärendruck betriebenen MIP durch BEENAKKER im Jahre 1977 [5]. Erst 13 Jahre später wurde der AED der Firma Hewlett Packard vorgestellt, der auf einem MIP in Verbindung mit einem Photodiodenarrayspektrometer basierte [6]. Fast zeitgleich arbeiteten in Graz, Österreich, KNAPP und PLATZER zusammen mit SCHALK von der Firma PAAR Physica an einem anderen AED. Dieser basierte auf einem stabilisierten kapazitiven Plasma (SCP) in Verbindung mit einem Dreikanal-Interferenzfilterspektrometer [7].

Von allen bisher entwickelten elementselektiven Detektoren (ESDs) für die GC haben trotz des großen Interesses der Anwender nur wenige den Sprung zum kommerziellen Gerät geschafft. Es handelt sich dabei um wahre „Alleskönner“. Der Preis dafür ist ein außerordentlich komplexer Aufbau, der hochqualifiziertes Fachpersonal nötig macht. Für viele Anwender, die zum Teil sehr spezielle Probleme lösen müssen, sind diese Geräte überdimensioniert und zu teuer.

An dieser Stelle soll die vorliegende Arbeit ansetzen. Gegenstand der Arbeit ist ein neuer AED für die GC, der vom Institut für Analytische, Mikro- und Radiochemie der TU Graz in Zusammenarbeit mit dem Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg und mit maßgeblicher Unterstützung der Firma PAAR Physica entwickelt wurde. Der neue Detektor, der μ -ESD, kann als Weiterentwicklung und Miniaturisierung des SCP aufgefaßt werden. Mit dieser Entwicklung soll ein Schritt weg vom Universaldetektor hin zu einem hoch spezialisierbaren Detektor gegangen werden, der durch eine modulare Bauweise leicht an die Problemstellungen der Anwender angepaßt werden kann.

In dieser Arbeit sollen der Aufbau und das Funktionsprinzip des μ -ESDs vorgestellt werden. Dazu gehört die Untersuchung der Eignung des Detektors für die selektive Bestimmung der Elemente Fluor, Chlor, Brom, Schwefel und Kohlenstoff im Bereich von 700 – 950 nm. Anhand ausgewählter Emissionslinien der genannten Elemente soll eine Charakterisierung des μ -ESDs hinsichtlich wichtiger Detektoreigenschaften wie Selektivität, Empfindlichkeit und dynamischer Bereich erfolgen. Es werden optische Kopplungen sowohl mit Monochromatoren in Verbindung mit einem Photodiodenarray (PDA) als auch mit Mehrkanal-Interferenzfilterspektrometern betrachtet.

Abschließend soll der μ -ESD hinsichtlich seiner analytischen Leistungsfähigkeit, aber auch unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte, in einer kritischen Gegenüberstellung mit anderen selektiven Detektoren in der GC verglichen werden.

2. Grundlagen

2.1 Plasmen als Anregungsquelle in der Analytischen Chemie

2.1.1 Allgemeines

In der Atomemissionsspektroskopie versteht man unter einem Plasma ein teilweise ionisiertes Gas. Dieses besteht aus Atomen, Ionen, Molekülen, Radikalen und Elektronen, wobei die Summe von positiven und negativen Ladungsträgern gleich groß ist [2]. Die Plasmabestandteile können sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand vorliegen. Übergänge zwischen diesen Zuständen sind infolge verschiedener Energieübertragungsvorgänge wie Stoß- und Strahlungsprozesse möglich. Die Besetzung von zwei Zuständen einer Spezies im Plasma kann mit der BOLTZMANN-Verteilung beschrieben werden [8]:

$$\frac{N_q}{N_p} = \frac{g_q}{g_p} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

mit $N_{p,q}$ - Anzahl der Teilchen in den Zuständen p und q , $g_{p,q}$ - statistische Gewichte der Zustände p und q , ΔE - Energiedifferenz zwischen den Zuständen, k - BOLTZMANN-Konstante.

Bei den freien Elektronen im Plasma kann man zwischen energiearmen (langsamen) Elektronen und energiereichen (schnellen) Elektronen unterscheiden. Die langsamen Elektronen sind entscheidend an der Entstehung der Kontinuumstrahlung des Plasmas beteiligt:



mit X - Plasmagasatom.

Schnelle Elektronen sind neben der Erzeugung und Aufrechterhaltung des Plasmas auch an der Anregung der Analyten beteiligt. So ist die Anregung von Analytatomen A oder von Analytionen A^+ durch Stöße mit schnellen Elektronen möglich:



Die direkte Anregung durch Stöße mit schnellen Elektronen spielt jedoch bei mikrowelleninduzierten und hochfrequenten Plasmen nur eine Nebenrolle. Statt dessen kommt es zunächst zu einer Penning-Ionisation und anschließend zu einer Rekombinationsreaktion, bei der die eigentliche Anregung stattfindet [9]. Bei der Penning-Ionisation werden Analytome durch energiereiche Teilchen, z.B. Plasmagasatome, ionisiert:



mit X^m - metastabiles Plasmagasatom.

Diese Reaktion tritt bei energiereichen Teilchen auf, deren Energie vor dem Stoß größer ist als die Summe aus Ionisierungsenergie und Anregungsenergie des Analyten.

Plasmen können anhand des elektrischen Feldes, das zur Erzeugung und Aufrechterhaltung zum Einsatz kommt, klassifiziert werden. In den folgenden Abschnitten sollen kurz einige Gleichstrom-, Radiofrequenz- und Mikrowellenplasmen behandelt werden.

2.1.2.1 Gleichstrombogenplasma

Ein Gleichstromplasma (DCP – **D**irect **C**urrent **P**lasma) wird durch eine Gleichstromentladung zwischen Elektrodenspitzen erzeugt. Die heute meist verwendeten Anordnungen sind stromführende DCP, bei denen der Lichtbogen zwischen zwei Anoden aus Graphit und einer Kathode aus Wolfram erzeugt wird. Die Probelösungen werden in der Regel als Aerosol mittels eines Trägergases ins Plasma eingebracht. Die Empfindlichkeit für die Bestimmung der meisten Elemente ist mit dem ICP vergleichbar.

Trotz einiger Vorteile bei der Bestimmung von As, B und P [10] weist das DCP einige bedeutende Nachteile gegenüber anderen Plasmen auf. So führt das Einbringen von leicht ionisierbaren Elementen aufgrund der Veränderung der Leitfähigkeit des Plasmas zu ausgeprägten Matrixeffekten, die durch das spektroskopische Puffern von Analysenproben und Kalibrationsstandards mit elektronenliefernden Elementen reduziert werden können. Ein weiterer Nachteil ist konstruktionsbedingt: Die analytisch brauchbare Beobachtungszone ist sehr klein. Dadurch ergeben sich hohe Anforderungen an die Präzision der Fokussierung auf den Eintrittsspalt des Monochromators. Durch den Einsatz von Elektroden entstehen sowohl Probleme mit dem Abbrand als auch durch mögliche Verunreinigungen im Elektrodenmaterial.

2.1.2.2 Induktiv gekoppeltes Plasma

Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP – **I**nductively **C**oupled **P**lasma) ist heute ohne Zweifel die populärste Anregungsquelle für die AES, findet aber auch als Ionenquelle für die Massenspektrometrie (MS) breite Anwendung. Das Haupteinsatzgebiet des ICPs ist, ähnlich wie beim DCP, die Analytik von Metallen.

Mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators wird ein elektromagnetisches Feld über eine Induktionsspule auf das Plasmagas, meist Argon, übertragen. Um eine Drift der analytischen Eigenschaften des ICP zu vermeiden, werden hohe Anforderungen an den Hochfrequenzgenerator gestellt. So muß er über eine ausreichende Flexibilität verfügen, um jegliche Impedanzänderung des Plasmas infolge der Probenzufuhr zu kompensieren. Bei den Generatoren der neuen Generation, den freischwingenden Generatoren, wird das durch ein Auspendeln der Arbeitsfrequenz realisiert.

Trotz einiger Versuche, die Plasmagasflüsse mit speziellen Quarzbrennern zu minimieren [11], verwenden die in der Praxis eingesetzten Geräte in der Regel Plasmabrenner mit Gasflüssen über 12 L/min. Die daraus resultierenden hohen Betriebskosten sind oft problematisch. Dem gegenüber stehen jedoch die ausgezeichneten Fähigkeiten des ICPs in der Multielementanalytik, besonders in Verbindung mit Simultanspektrometern.

Verwendet man Argon als Plasmagas, beschränkt sich das Einsatzgebiet weitgehend auf die Analytik von Metallen. Hier gibt es unter anderem auch zahlreiche Beispiele für die erfolgreiche Anwendung des ICPs als Detektor in der Flüssigkeitschromatographie [12, 13]. Beim Einsatz von Helium, das aufgrund seiner höheren Ionisierungsenergie besser zur Anregung von Nichtmetallen geeignet ist, stößt man schnell an Grenzen. Eine Ursache dafür ist die im Vergleich zum Argon hohe Wärmeleitfähigkeit des Heliums. Die erzeugte Hitze wird so schnell an die Umgebung abgegeben, daß sich kein toroidales Plasma ausbilden kann. Statt dessen bilden sich Filamente mit schwer definierbaren Eigenschaften. Trotz Forschung auf diesem Gebiet [14] ist es noch nicht gelungen, ein He-ICP mit moderater analytischer Leistungsfähigkeit und vertretbaren Betriebskosten zu entwickeln.

2.1.2.3 Mikrowellenplasmen

Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP)

Das CMP wird durch ein Mikrowellenfeld an einer Elektrodenspitze in einem koaxialen Wellenleiter erzeugt. Als Mikrowellengenerator dient ein Magnetron. Die flammenartige Entladung wird bei Atmosphärendruck betrieben.

Aufgrund der Plasmageometrie ist die Untergrundintensität in der zentralen Plasmazone hoch. Deshalb ist die Empfindlichkeit des CMPs deutlich schlechter als die des ICPs [15]. Auch wird durch die Anwesenheit von Alkalielementen die Form und die Temperaturverteilung des Plasmas wesentlich verändert. Deshalb ist der Einsatz von Alkalipuffern zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit erforderlich. Trotz allem erreicht das CMP keine so gute Reproduzierbarkeit der Analysensignale wie das ICP.

Das Einsatzgebiet des CMP ist die anorganische Metallanalyse. In Verbindung mit geeigneten Probenzuführungstechniken wie der elektrothermischen Verdampfung [16] stellt es für einige analytische Problemstellungen eine interessante und kostengünstige Alternative zum ICP dar. Bei der Verwendung von Helium als Plasmagas kann das CMP aber auch zur Analytik von Nichtmetallen wie den Halogenen eingesetzt werden [17].

Mikrowelleninduziertes Plasma (MIP)

Mikrowellenplasmen mit induktiver Leistungsübertragung werden in einem Rohr von einigen Millimetern Durchmesser, das sich in einem Hohlraumresonator befindet, erzeugt. Eine heute häufige Bauart verwendet den Resonator nach BEENAKKER [5], mit dessen Hilfe sich aufgrund der hohen Energiedichte ein stabiles Argon- oder Heliumplasma bei Atmosphärendruck betreiben läßt. Der kommerziell verfügbare AED der Firma HP stellt die bisher erfolgreichste Anwendung des Beenakker-MIPs dar [6].

In den achtziger Jahren erlangte das sogenannte Surfatron-MIP einige Beachtung. Bei diesem MIP wird die Energie durch Erzeugung einer Oberflächenwelle („surface wave“) an der Grenzschicht des Plasmagases eingekoppelt. Dabei entsteht eine intensive Entladung in der Nähe oder direkt an der Rohrwandung. Das Surfatron-MIP ist ein robustes Plasma und in seinen analytischen Leistungsdaten dem Beenakker-MIP überlegen [18]. Durch seine Nähe zur Rohrwandung findet jedoch eine verstärkte Korrosion statt, welche die Lebensdauer des Entladungsrohres deutlich verkürzt.

MIPs verfügen über eine gute Anregungseffizienz für Analyten, haben jedoch aufgrund der relativ niedrigen Gastemperaturen schlechte Atomisierungseigenschaften. Daher sind diese Plasmen nicht für die Einbringung flüssiger Aerosole geeignet. Aufgrund der Dimensionen des Entladungsrohres eignen sie sich aber gut als Detektoren für die GC. Bei der Verwendung von Helium als Plasmagas können sowohl Metalle als auch Nichtmetalle bestimmt werden.

2.1.2.4 Glimmentladungen

Eine Glimmentladung ist eine stille, leuchtende Entladung, die ohne Funkenbildung in einem Gas stattfindet [19]. Im einfachsten Fall kann eine Glimmentladung durch einen elektrischen Strom, der zwischen zwei Elektroden durch ein Gas fließt, erzeugt werden.

Glimmentladungen sind bereits seit langem bekannte Anregungsquellen für die Atomemissionsspektroskopie und Ionenquellen für die Massenspektroskopie. Die auch heute noch überwiegend verwendete Konstruktion geht auf GRIMM zurück [20].

Heute werden Glimmentladungen mit Gleichstrom oder mit einem Radiofrequenz-Generator betrieben. Prinzipiell ist die Leistungscharakteristik für beide Varianten ähnlich [21]. Für Untersuchungen nichtleitender Proben sind jedoch nur mit Radiofrequenz betriebene Glimmentladungen geeignet.

Generell können Glimmentladungen auch zur Analyse von Gasen oder Dämpfen, z.B. in Verbindung mit Hydridgeneratoren oder der GC, verwendet werden [22]. Die Empfindlichkeiten für die Bestimmung von Chlor und Kohlenstoff können denen eines MIPs nahekommen [23], aber der dynamische Bereich der Kalibration ist mit meist ein bis zwei Dekaden für die AES relativ klein.

Im Jahre 1985 stellten RICE et al. einen GC-Detektor vor, der auf einem modifizierten Glimmentladungs-Plasma basierte [24]. Durch das Anbringen einer Elektrode am Ende des Entladungsrohres wurde die Glimmentladung in eine kapazitive Entladung umgewandelt, die gegenüber dem Original deutlich höhere Emissionsintensitäten aufwies.

2.1.2.5 Stabilisiertes kapazitives Plasma

Das SCP ist ein Niederleistungsplasma, das durch die Wechselwirkung eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes mit einem Gas erzeugt wird. Es geht auf Arbeiten von PLATZER et al. zurück [25].

Das Plasma wird zwischen zwei Ringelektroden in einer Quarzkapillare bei Normaldruck erzeugt und mit einer Leistung von 100 bis 150 W betrieben. Die Arbeitsfrequenz beträgt 27,12 MHz. Als Plasmagase können Helium, Argon, Neon und Stickstoff eingesetzt werden [7]. Ähnlich wie das MIP verträgt das SCP keine Aerosole. Für die Analyse gasförmiger Proben ist es jedoch sehr gut geeignet. So wurde das SCP in Kopplung mit einer Fließinjektionsanalyse (FIA) erfolgreich zur Bestimmung von halogenhaltigen Verbindungen in Wasser eingesetzt [26]. Dabei werden die Verbindungen oxidiert, mit Helium ausgetrieben und nach einem Trocknungsschritt mit dem Trägergasstrom ins Plasma gebracht.

Das wichtigste Einsatzgebiet des SCPs ist die elementselektive Detektion in der GC. Hier liegen seine Stärken vor allem in der selektiven Bestimmung der Halogene, des Schwefels, Phosphors, Stickstoffs und des Kohlenstoffs. In Verbindung mit einem Vierkanal-Interferenzfilterspektrometer (IFS) konnten u.a. Pestizide anhand der gefundenen Elementverhältnisse identifiziert und quantitativ bestimmt werden [27]. Die erreichten Nachweisgrenzen lagen im pg/s – Bereich.

2.1.2.6 μ -ESD

Der μ -ESD, Gegenstand der vorliegenden Arbeit, ist eine Weiterentwicklung des SCPs. Der Detektor wurde mit dem Ziel entwickelt, einen kleinen und möglichst einfach aufgebauten elementselektiven Detektor für die GC zu schaffen. Das Plasma wird zwischen zwei Ringelektroden erzeugt und bei 27,12 MHz oder 48,68 MHz betrieben. Als Plasmagas kommt Helium zum Einsatz. Aufgrund der kleinen Abmessungen konnte auf eine Wasserkühlung verzichtet werden. Dadurch gelang es, die Leistungsaufnahme drastisch zu reduzieren.

In seinen analytischen Eigenschaften gleicht der μ -ESD dem SCP. Dank der kleinen Abmessungen und dem daraus resultierenden kleinen Totvolumen besitzt es hervorragende Voraussetzungen für den Einsatz als Detektor in der Kapillar-GC. Hier kann es vor allem zur selektiven Bestimmung verschiedener Nichtmetalle eingesetzt werden. Eine detaillierte Beschreibung des μ -ESDs erfolgt in Kapitel 3.1.

2.2 Plasmen als elementselektive Detektoren in der Gaschromatographie

2.2.1 Anforderungen an einen GC – Detektor

In der Elutionschromatographie versteht man unter Detektoren am Säulenende sitzende Einrichtungen, mit deren Hilfe physikalisch-chemische Eigenschaften des Trägergases und der darin enthaltenen Analyten gemessen werden können. Es werden entweder Unterschiede in den Eigenschaften der mobilen Phase oder direkt von Analyteigenschaften registriert und in eine geeignete Meßgröße überführt. Man kann anhand des Ansprechverhaltens zwischen unspezifischen und spezifischen bzw. selektiven Detektoren unterscheiden. Daneben ist eine Unterscheidung nach dem Detektionsprinzip möglich.

Detektoren müssen einer Reihe von Anforderungen gerecht werden [28], die im folgenden aufgelistet sind:

- niedriger Rauschpegel als Grundvoraussetzung für niedrige Nachweisgrenzen
- hohe Empfindlichkeit
- geringe Basisliniendrift
- kein Einfluß von GC-Parametern wie Trägergasfluß, Temperatur und Druck auf die Anzeige
- großer dynamischer Bereich der Kalibration
- kein Beitrag zur Peakverbreiterung und keine zeitliche Verzögerung der Anzeige

Ein Schlüssel zu einem leistungsfähigen Detektor ist die Größe der Durchflußzelle. In einer zu großen Zelle kommt es z.B. durch die notwendige Zumischung von Reaktant- oder Makeup-Gasen zu einer größeren Verdünnung der Analyten, die sich in niedrigeren Empfindlichkeiten äußert. Darüber hinaus liefern große Zellen einen signifikanten Anteil zur Peakverbreiterung. Dieser Effekt ist besonders bei Substanzen mit kurzen Nettoretentionszeiten von Bedeutung.

Bei spezifischen bzw. selektiven Detektoren kommt als wichtiger Qualitätsparameter die Selektivität für ein bestimmtes Merkmal der Analyten hinzu. So zeigt z.B. ein Elektroneneinfangdetektor (ECD – **E**lectron **C**apture **D**etector) ein spezifisches Ansprechverhalten für organische Verbindungen mit elektronegativen Heteroelementen oder mit konjugierten Elektronensystemen [29]. Ein AED hingegen reagiert in Abhängigkeit von der ausgewählten Wellenlänge selektiv auf ein bestimmtes Element.

2.2.2 Elementselektive Detektoren

Der Atomemissionsdetektor von HP

Dieser AED wurde 1990 von SULLIVAN und QUIMBY vorgestellt [6], [30] und gehört zu den bislang erfolgreichsten Detektoren dieser Art. Er besteht aus einem BEENAKKER-MIP als Anregungsquelle und einem Spektrometer, das die Atomemission ausgewählter Elemente als Funktion von der Zeit aufzeichnet. Der Aufbau des MIPs ist in Abbildung 1 dargestellt.

Das Plasma wird mit Helium bei einer Leistung von etwa 150 W betrieben. Die Einkopplung der Mikrowellen aus dem Generator in den Hohlraumresonator (Cavity) erfolgt über einen Metallblock (Waveguide). Als Zuzugschichten dienen je nach Anwendung Sauerstoff, Wasserstoff bzw. eine Stickstoff-Methan Mischung. Die Entladung findet in einer Quarzkapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm statt, die von außen mit Wasser gekühlt

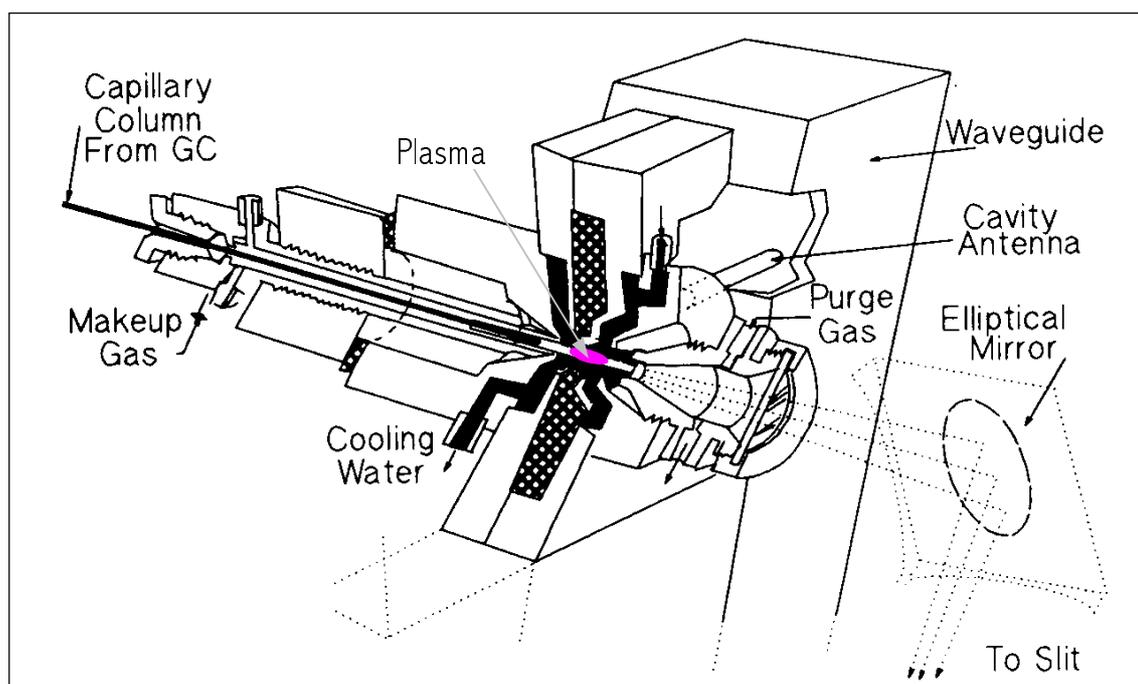


Abb 1. HP-AED der ersten Generation: Schnitt durch das GC-Interface und das MIP. Quelle: HP

wird. Das Spektrometer besitzt ein Photodiodenarray (PDA) und kann so im Rahmen des spektralen Fensters zur simultanen Aufzeichnung mehrerer Elementspuren genutzt werden. Die genutzten Atomlinien liegen im Vakuum-UV und im UV/VIS.

Prinzipiell ist es möglich, durch das Aufzeichnen aller wichtigen Elementspuren die Summenformel der untersuchten Substanz zu bestimmen [31]. Dies erweist sich jedoch als zeitaufwendig, da aufgrund des schmalen spektralen Fensters des PDAs sowie von unter-

schiedlichen Betriebsparametern für die Erfassung aller wichtigen Elemente mehrere Injektionen derselben Probe erforderlich sind. Dieser Umstand erschwert auch schnelle Übersichtsanalysen, z.B. auf halogenierte Verbindungen. Zwar können in einem spektralen Fenster die Atomlinien von Chlor (479,5 nm), Brom (478,6 nm) und Kohlenstoff (495,8 nm) simultan registriert werden, die Intensität dieser Kohlenstoff-Linie ist jedoch so gering, daß zur sicheren Erfassung der Kohlenstoffgehalte eine weitere Injektion mit Aufzeichnung des Chromatogrammes bei der Wellenlänge von 193 nm erforderlich ist.

Mit Hilfe aufwendiger und ausgeklügelter Echtzeit-Datenverarbeitung ist es HP gelungen, aus dem von ausgeprägten spektralen Interferenzen geplagten UV/VIS – Spektralbereich ein Maximum an analytischer Information zu gewinnen [32]. So werden die absoluten Nachweisgrenzen mit einigen pg und die Selektivitäten gegen Kohlenstoff mit etwa 10.000 angegeben.

Der elementselektive Detektor von PAAR Physica

Dieser Detektor basiert auf dem SCP, das von KNAPP [27] und PLATZER [25] 1990 vorgestellt wurde. Das bei 27,12 MHz und 100 bis 150 W betriebene SCP erreicht mit dem MIP des HP-AEDs vergleichbare Leistungen bei der Detektion der Halogene. Die Radiofrequenz wird kapazitiv in das Plasma eingekoppelt. Der schematische Aufbau und das Arbeitsprinzip des SCPs sind in Abbildung 2 dargestellt.

Das Plasma wird bei Normaldruck zwischen zwei ringförmigen Elektroden in einer Quarzkapillare gebildet, die von außen mit Wasser gekühlt wird. Die eigentliche emittierende Region ist ein diffuses Filament im Zentrum der Kapillare. Das emittierte Licht wird axial auf ein Glasfaserkabel fokussiert und einem Vierkanal-Interferenzfilterspektrometer (IFS) zugeführt. Damit können je nach eingelegten Interferenzfiltern je zwei Elemente simultan bestimmt werden, während die beiden anderen Kanäle der Untergrundkorrektur vorbehalten sind.

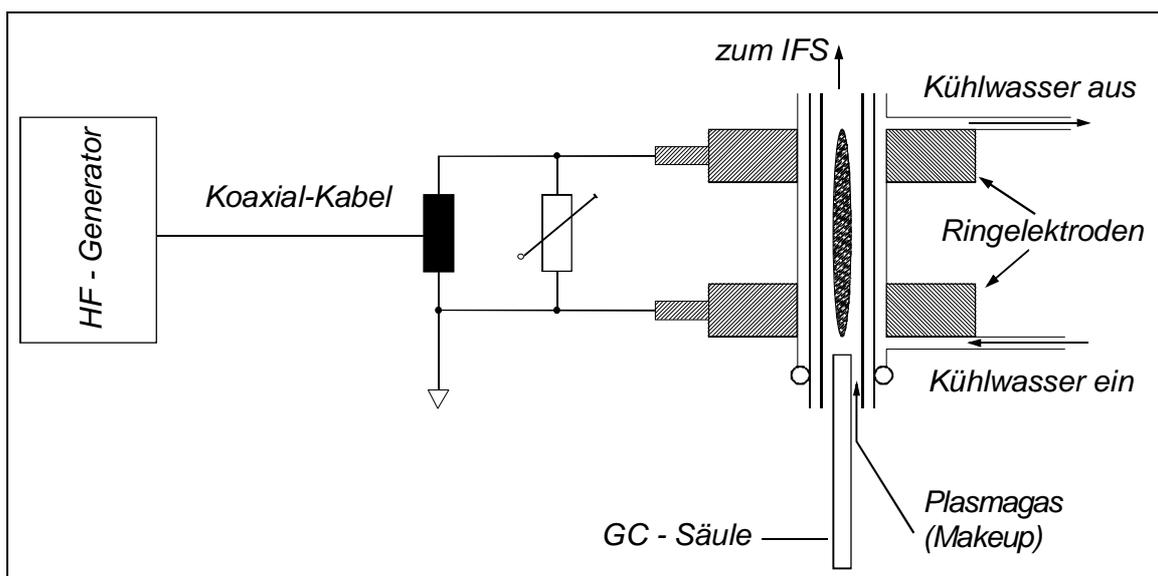


Abb 2. GC-ESD von PAAR Physica: schematischer Aufbau und Arbeitsprinzip des SCPs

Die vom Detektor genutzten Atomlinien befinden sich im NIR. Dieser Spektralbereich hat gegenüber dem UV/VIS den Vorteil, daß im Heliumplasma dort bedeutend weniger spektrale Interferenzen auftreten, die durch Zumischung sogenannter Dopantgase wie Wasserstoff und Sauerstoff noch weiter vermindert werden können [33]. Damit reduziert sich der Aufwand für die Untergrundkorrektur.

Insgesamt besitzt der ESD von PAAR Physica mit dem SCP eine sehr robuste Strahlungsquelle, hat gegenüber dem HP-AED einen deutlich einfacheren Aufbau und ist auch im Routinebetrieb einfacher und sicherer zu bedienen. Dem gegenüber stehen jedoch die unzureichenden Multielementfähigkeiten. Auch weisen die im NIR zur Verfügung stehenden Emissionslinien des Schwefels und des Kohlenstoffs eine geringere Intensität auf als die entsprechenden Linien im VUV.

Andere ESDs

Neben dem MIP und dem SCP fanden in der Vergangenheit zahlreiche andere Konstruktionen Verwendung als ESD für die GC. Dabei wurden und werden meist bei Normaldruck arbeitende Plasmen bevorzugt. Für spezielle Anwendungen wie die Vakuumauslaß-GC oder Hochgeschwindigkeits-GC sind diese Plasmen weniger geeignet, da sie meist über ein zu großes Zellvolumen verfügen und damit einen großen Beitrag zur Peakverbreiterung leisten. Dieses Problem kann mit Niederdruckplasmen umgangen werden.

So beschrieben SACKS et al. 1992 eine Hohlkathoden-Glimmentladung als elementselektiven Detektor für die Niederdruck-GC [34]. Das Zellvolumen dieses Detektors betrug etwa

10 μl . Zur Detektion der emittierten Strahlung wurde ein Monochromator in Verbindung mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt. Die mit dieser Anordnung durchgeführten Experimente mit fluorierten Substanzen zeigten jedoch stets ein ausgeprägtes Peaktailing, dessen Stärke sowohl von verschiedenen Betriebsparametern wie Plasmastrom und Plasmadruck, als auch vom injizierten Probenvolumen abhing.

Auf dem Gebiet der Radiofrequenz-Plasmen mit ca. 350 kHz wurde 1989 eine Konstruktion von SKELTON, CHANG, FARNSWORTH, MARKIDES und LEE vorgestellt, die der schwefelselektiven Detektion in der GC diente [35]. Der Detektor wurde von den Autoren als relativ robust und empfindlich beschrieben.

Die Arbeitsgruppe von PEDERSEN-BJERGAARD präsentierte 1993 ein bei 350 kHz betriebenes Plasma, welches das obere Ende einer GC-Säule selbst als Entladungsrohr nutzte [36, 37]. Die Entladung wurde lateral durch die Wandung der unbeschichteten Kapillare mit einem niedrigauflösenden Monochromator in Verbindung mit einem SEV beobachtet. Als Plasmagas diente das Trägergas selbst, so daß die notwendige Zumischung von Sauerstoff bereits vor der GC-Säule erfolgen mußte. Darüber hinaus wurde besonders bei der Detektion von Fluor und Schwefel ein beträchtliches Tailing festgestellt, das durch Wechselwirkung der Analyten mit der heißen Wandung der Kapillare hervorgerufen wurde. Entsprechend der thermischen Beanspruchung der Kapillare durch das Plasma betrug die Nutzungsdauer lediglich einige Tage.

Die gleiche Arbeitsgruppe beschrieb 1997 eine Konstruktion zur EOX-Bestimmung, die auf zwei hintereinander geschalteten 350 kHz-Plasmen besteht [38]. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurden die Plasmen in Quarzkapillaren mit einem Innendurchmesser von ca. 1 mm betrieben. Das erste Plasma diente zum Verdampfen der Probe. Im zweiten Plasma erfolgte die Atomisierung und Anregung der Analytatomte. Die Emission von Brom und Chlor wurde lateral mit einem niedrigauflösendem NIR-Spektrometer erfaßt. Die erreichte Nachweisgrenze von ca. 120 pg und die Selektivität gegen Kohlenstoff von etwa 1000 sind bestenfalls befriedigend.

Die in den letzten Jahren immer weiter fortschreitende Miniaturisierung im Bereich der Mikroelektronik spiegelt sich auch in aktuellen Konstruktionen wider. So beschreiben EIJKEL, STOERI und MANZ ein auf einem Chip von 2 cm \times 3 cm installiertes Mikroplasma auf der Basis einer Gleichstrom-Glimmentladung [39]. Mit diesem Plasma wurden bei Makeup-Gasflüssen um 20 mL/min Kohlenwasserstoffe untersucht. Die erhaltenen Peaks

wiesen jedoch eine merkliche Verbreiterung und Tailing auf, was auf eine nicht optimale Verbindung des Detektors mit dem GC über eine unbeschichtete Quarzkapillare zurückgeführt wurde.

Eine weitere interessante Konstruktion wurde von BROEKAERT et. al. 2000 vorgestellt. Es handelt sich um ein MIP, welches auf der von den Autoren entwickelten Streifenleitungstechnologie basiert [40]. Die Leistung von einigen Watt wird von einem Halbleiter-Mikrowellengenerator bereitgestellt. Das Plasma kann sowohl mit Ar als auch mit He betrieben werden. Erste Versuche zur Metallbestimmung [41] und zur Halogen- und Chalkogenbestimmung [42] zeigen vielversprechende Ergebnisse. Die Detektion der Nichtmetalle erfolgte im NIR.

Von allen in der Literatur vorgestellten ESDs fand bisher nur der HP-AED eine größere kommerzielle Verbreitung. Trotz einiger vielversprechender Ansätze hatten die meisten anderen Konstruktionen mit schlechten analytischen Eigenschaften, u.a. unzureichender Reproduzierbarkeit der Ergebnisse oder zu kurzen Nutzungszeiträumen zu kämpfen.

2.2.3 ESDs im Vergleich mit anderen GC – Detektoren

Eine große Stärke der elementselktiven Detektoren ist ohne Zweifel ihre Selektivität, die im Gegensatz zu Spezialdetektoren wie den Stickstoff-Phosphor-Detektoren nicht auf einzelne Elemente beschränkt bleibt, sondern durch Anpassung der optischen Komponenten auf eine große Anzahl chemischer Elemente erweitert werden kann. Durch die Wahl geeigneter bzw. interessierender Elemente können so komplexe analytische Aufgaben gezielt vereinfacht werden. Damit werden die ESD zu vielseitigen Universaldetektoren, die durchaus das analytische Potential besitzen, mit einfachen, nicht selektiven Systemen wie dem FID zu konkurrieren.

Mehrkanalfähige Systeme bieten außerdem die Möglichkeit, mehrere elementselktive Signale bereits während eines chromatographischen Laufes aufzuzeichnen. Neben der verkürzten Analysenzeit ergibt sich daraus auch die Möglichkeit qualitativer Aussagen über unbekannte Substanzen. Die damit gewonnenen analytischen Informationen genügen aber bestenfalls zur Ermittlung von Summenformeln [43], so daß die Strukturaufklärung unbekannter Analyten auch weiterhin den MS – Detektoren vorbehalten bleibt.

Einen weiteren Vorteil bieten die ESD durch die verbindungsunabhängige Kalibration [31]. Der Analytiker kann z. B. bei der Bestimmung von halogenierten Kohlenwasserstoff-

fen im Prinzip auf nahezu jede beliebige Testsubstanz, die das entsprechende Halogen enthält, zurückgreifen, während sich eine Analyse der gleichen Substanzen mit dem ECD aufgrund der starken Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Struktur der Verbindung deutlich schwieriger und zeitaufwendiger gestaltet. In der Praxis wurde jedoch gezeigt, daß die verbindungsunabhängige Kalibration bei größeren Konzentrations- und Strukturunterschieden zwischen Analyt und Referenzsubstanz an ihre Grenzen stößt [43].

2.3 Die optische Erfassung der Atomlinien

2.3.1 Optische Spektrometer

Ein optisches Spektrometer ist ein Gerät, mit dessen Hilfe von einer Strahlungsquelle ausgesandtes Licht räumlich aufgetrennt wird. Im optischen Spektralbereich (UV/VIS/NIR) erfolgt diese Dispersion meist mit Monochromatoren oder Polychromatoren. Einfache Bauarten enthalten Kombinationen aus Interferenz- und Cutoff-Filtern, um bestimmte spektrale Bereiche zu isolieren. Die Messung der Strahlungsintensitäten erfolgt mit Strahlungsdetektoren.

Monochromatoren

Monochromatoren erzeugen aus polychromatischem Licht monochromatisches Licht, d.h. Licht einer bestimmten Wellenlänge. Die Dispersionselemente von Monochromatoren sind heute meist Gitter, wobei fast ausschließlich Reflexionsgitter eingesetzt werden [2]. Weiterhin enthalten Monochromatoren einen Eingangs- und einen Austrittsspalt sowie kollimierende und fokussierende Elemente (Spiegel, Linsen). Eine typische Bauform, die Czerny-Turner-Aufstellung, ist in Abbildung 3 zu sehen. Eine andere, in der Atomspektroskopie oft genutzte Bauform ist der Ebert-Monochromator.

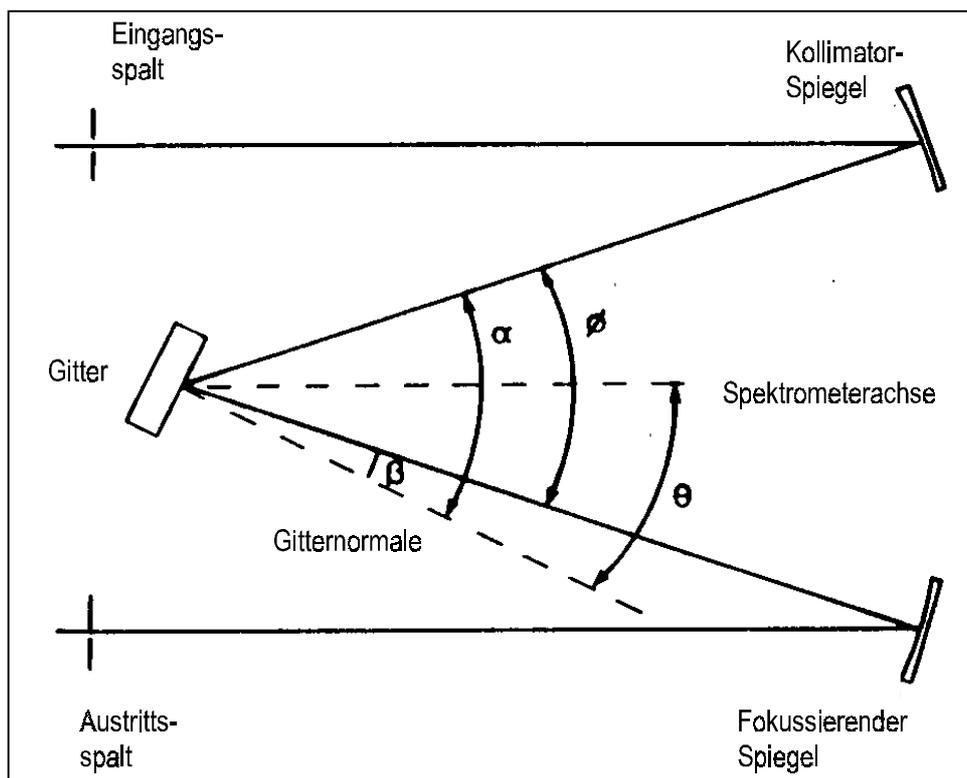


Abb 3. Czerny-Turner-Monochromator

Das über den Eingangsspalt in den Monochromator eintretende Licht wird mit einem parabolischen Kollimatorspiegel auf das Gitter abgebildet. Der Eingangsspalt befindet sich genau auf dem Brennpunkt des Spiegels und wirkt als Punktlichtquelle. Das nunmehr kohärente Licht wird am Gitter reflektiert, wobei in Abhängigkeit von der Gitterstellung eine bestimmte Wellenlängenfraktion gemäß Gleichung (6) konstruktive Interferenz erfährt. Diese Fraktion wird über einen parabolischen Kameraspiegel auf den Austrittsspalt abgebildet, hinter dem sich der Strahlungsdetektor befindet.

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m \lambda \tag{6}$$

mit d - Gitterkonstante, α - Einfallswinkel der Strahlung in Bezug zur Gitternormalen, β - Beugungswinkel in Bezug zur Gitternormalen, m - Beugungsordnung, λ - Wellenlänge.

Das Auflösungsvermögen eines Monochromators hängt unter anderem von der Dispersion, D_a , des Gitters ab. Diese kann durch Ableitung der Gittergleichung (6) nach der Wellenlänge berechnet werden.

$$D_a = \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{|m|}{d \cos \beta} = \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\lambda \cos \beta} \tag{7}$$

Für die Charakterisierung eines Monochromators unter Einbeziehung seiner Brennweite, f , ist jedoch die Lineardispersion in der Fokalebene D_l bzw. deren reziproker Wert, die reziproke Lineardispersion, R_d , von größerer Bedeutung. Sie gibt an, in welchem Abstand auf der Fokalebene, x , eine bestimmte Wellenlängenänderung beobachtet wird. Die Angabe erfolgt in nm/mm.

$$R_d = \frac{d\lambda}{dx} = \frac{\lambda \cos \beta}{f(\sin \alpha + \sin \beta)} \quad (8)$$

Die reziproke Lineardispersion ist ebenso wie D_a etwas von der Wellenlänge abhängig; mit zunehmender Wellenlänge nimmt R_d ab. Die Ursache dafür ist das sich verändernde Verhältnis von λ zur Gitterkonstante d .

Eine weitere wichtige Kenngröße von Monochromatoren ist die spektrale Bandbreite, $\Delta\lambda_s$. Sie ergibt sich aus der Spaltbreite, W , und R_d :

$$\Delta\lambda_s = W R_d \quad (9)$$

Dieser Zusammenhang gilt aber nur für Spalten mit $W \geq 50 \mu\text{m}$, da bei kleineren Spaltbreiten die Aberrations- und Beugungseffekte, die beim Passieren des Spaltes durch das Licht auftreten, nicht mehr vernachlässigt werden können [44].

Die spektrale Bandbreite entspricht genau der Halbwertsbreite der Spaltfunktion (Abbildung 4). Unter der Voraussetzung, daß Eingangs- und Austrittsspalt gleich groß sind, ist dies eine Dreiecksfunktion, die entsteht, wenn das Abbild des Eingangsspaltes durch Drehen des Gitters über den Austrittsspalt geschoben wird. Daraus folgt, daß das mit dem Strahlungsdetektor registrierte Spektrum eine Mischfunktion aus der eigentlichen Spektrallinie und der Spaltfunktion ist. Die Basis des Dreiecks ist genau $2\Delta\lambda_s$ breit und wird als Auflösung des Spektrometers bezeichnet. Sie beschreibt, wie weit voneinander entfernt sich zwei Spektrallinien befinden müssen, um gerade noch getrennt zu werden.

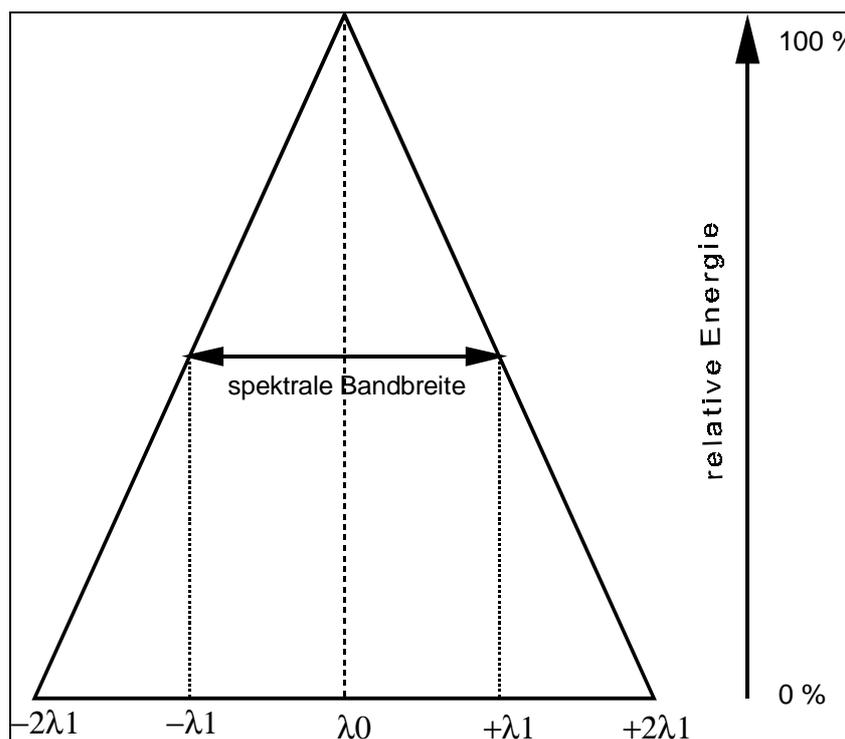


Abb 4. Spaltfunktion bei gleich großem Eingangs- und Austrittsspalt.

In der Atomspektroskopie werden besonders hohe Anforderungen an das Auflösungsvermögen von Monochromatoren gestellt. Dies gilt besonders für den UV/VIS - Bereich, da hier eine im Vergleich zum NIR hohe Liniendichte sowie zahlreiche Molekülbanden für spektrale Interferenzen sorgen, die zumindest teilweise mit leistungsfähigen Spektrometern vermieden werden können.

Polychromatoren

Während in Monochromatoren ebene Gitter eingesetzt werden, verwendet man in Polychromatoren in erster Linie konkave Gitter. Solche Konkavgitter besitzen abbildende Eigenschaften, so daß sie die Aufgaben von Eingangs- und Ausgangskollimator ganz oder teilweise übernehmen können. Der Eingangsspalt wird bei verschiedenen Wellenlängen nebeneinander auf einem Kreis, dem Rowland-Kreis, abgebildet. Polychromatoren, die auf dem Rowland-Kreis basieren, haben mehrere Ausgangsspalte und Detektoren und erlauben die simultane Aufzeichnung von bis zu 50 Spektrallinien.

Eine andere Art von Polychromatoren bedient sich sogenannter Echelle-Gitter (Abbildung 5). Dieser spezielle Gittertyp hat eine sehr geringe Strichdichte (etwa 100 l/mm) und nutzt überwiegend höhere Ordnungen aus. Die Dispersion des Lichtes erfolgt horizontal nach der Wellenlänge und vertikal nach der Ordnung. Dafür wird ein Postdispenser in Form eines Prismas benötigt, das sich im Strahlengang nach dem Echelle-Gitter befindet.

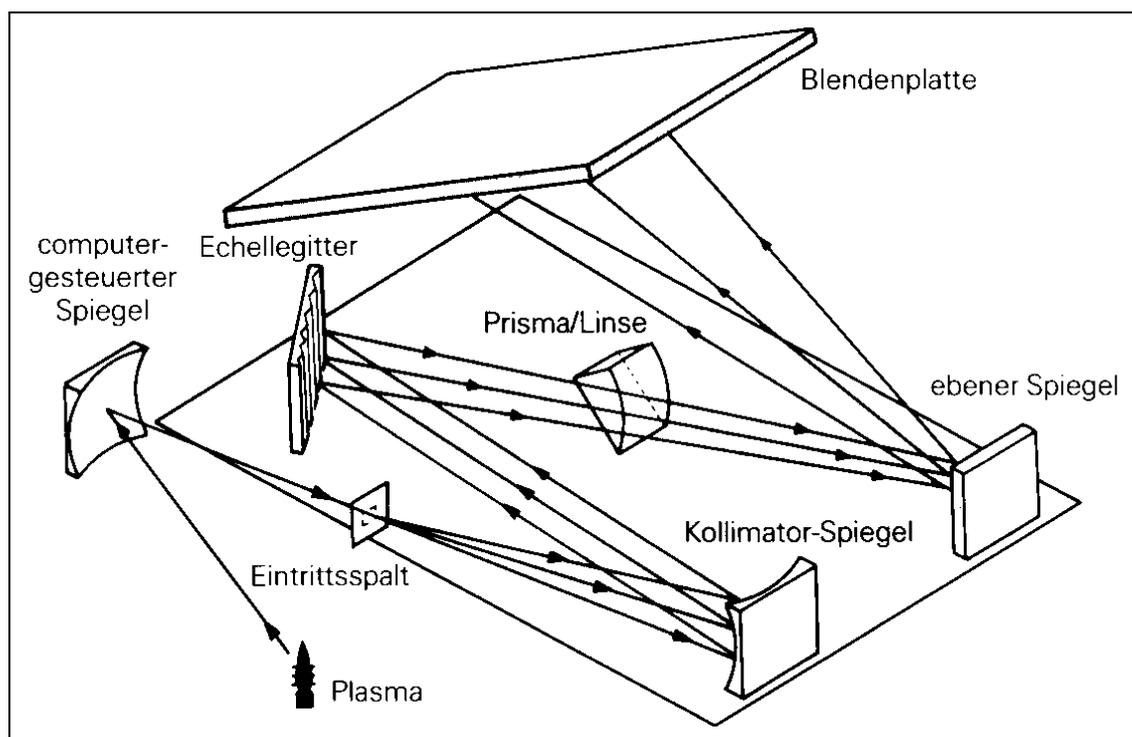


Abb 5. Echelle-Polychromator, wie er z.B. in ICP-Spektrometern der Firma Perkin Elmer zum Einsatz kommt.

Beide Polychromator-Arten finden in der Atomspektroskopie Verwendung. Mit ihrer Hilfe können sehr viele Elemente, deren Emissionslinien sich in weit voneinander entfernten Spektralbereichen befinden, simultan bestimmt werden. Damit verkürzen sich die Zeiten für Multielementanalysen im Vergleich zu sequentiell arbeitenden Spektrometern drastisch.

Interferenzfilterspektrometer

Bei den IFS übernehmen die sogenannten Interferenzfilter die Selektion der interessierenden Wellenlängen bzw. Wellenlängenbereiche aus dem Kontinuum. Diese sind so konstruiert, daß nur ein relativ schmaler Bereich um eine Zentralwellenlänge, λ_m , passieren kann, während die anderen Wellenlängen destruktive Interferenz erfahren. Trifft der kollimierte Strahl senkrecht auf die Filteroberfläche, kann die Bedingung für die konstruktive Interferenz der Zentralwellenlänge wie folgt beschrieben werden:

$$\lambda_m = \frac{2dn}{m} \quad (10)$$

mit d - Dicke der dielektrischen Schicht; n - Brechungsindex dieser Schicht; m - Interferenzordnung. Häufig für die dielektrischen Schichten verwendete Materialien sind z.B. CaF_2 , MgF_2 , ZnS , ThF_4 oder Saphir.

Durch Verändern des Einfallswinkels, θ , des Lichts auf die Filteroberfläche hat man die Möglichkeit, die Wellenlänge der größten Transmission nach kleineren Wellenlängen zu verschieben. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\lambda = \lambda_m \left(1 - \sin^2 \frac{\Theta}{n^2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Die heute eingesetzten Interferenzfilter bestehen meist aus mehreren alternierenden Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex, die mit Cutoff- oder Breitbandfiltern kombiniert sind. Der nutzbare Spektralbereich erstreckt sich von 220 nm bis 1000 nm [45]. Die erreichbaren Halbwertsbreiten liegen bei ≤ 1 nm bei einer Transmission von 50%.

2.3.2 Strahlungsdetektoren

Photomultiplier

Photomultiplier, die häufigsten Detektoren im UV/VIS, enthalten evakuierte Photozellen und Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). In der Photozelle werden Photonen durch den äußeren lichtelektrischen Effekt in Photoelektronen umgewandelt. Im nachgeschalteten SEV, der mehrere in Reihe geschaltete Dynoden enthält, lösen die primären Photoelektronen eine Sekundärelektronenemission aus, deren Intensität von der Anzahl der Dynoden und der angelegten Beschleunigungsspannung abhängt. Den Abschluß der Anordnung bildet eine Anode, an welcher der Photostrom abgegriffen wird. Dieser Photostrom ist der Anzahl der registrierten Photonen proportional.

Die spektrale Empfindlichkeit der Photomultiplier hängt von dem verwendeten Kathodenmaterial ab [45]. So weisen etwa CsTe-Photomultiplier bei ca. 200 nm ein Empfindlichkeitsmaximum auf, sind jedoch ab ca. 300 nm praktisch wirkungslos. Demgegenüber können GaAs-Photomultiplier von ca. 190 nm bis etwa 850 nm eingesetzt werden. Zwischen 200 nm und 800 nm ist die Empfindlichkeit nahezu konstant.

Photodioden

Im Zuge der Verbreitung von Halbleiterelementen haben sich die Photodioden zur quantitativen Lichtmessung im UV/VIS und NIR etabliert. Es handelt sich um elektronische Bauelemente, die auf dem Sperrschichtphotoeffekt, auch innerer lichtelektrischer Effekt genannt, basieren. Betreibt man eine Photodiode bei Abwesenheit von Photonen in Sper-

richtung, fließt nur ein sehr geringer Sperrstrom, der sogenannte Dunkelstrom. Auftreffende Photonen erzeugen zusätzliche Ladungspaare, die als Photostrom meßbar sind.

In Abhängigkeit vom verwendeten Halbleitermaterial können Photodioden über einen großen spektralen Bereich von etwa 200 nm bis 1600 nm eingesetzt werden, wobei allerdings eine recht ausgeprägte Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Wellenlänge besteht. Sie stellen eine technisch unkomplizierte und preiswerte Möglichkeit der Intensitätsmessung in einem großen Spektralbereich dar.

Photodiodenarray (PDA) und Charge Coupled Device (CCD)

Ein PDA besteht aus zahlreichen miniaturisierten Photodioden, die in einer Zeile angeordnet sind. Es ermöglicht damit in Verbindung mit einem geeigneten Dispersionselement eine simultane Erfassung eines spektralen Fensters, dessen Größe von der Länge des PDAs und der reziproken Lineardispersion des Dispersionselements abhängt.

Auf dem Chip eines PDAs sind neben den Photodioden winzige Kondensatoren angebracht, die vor Meßbeginn auf eine definierte Ausgangsspannung aufgeladen werden. Der während der Belichtungszeit erzeugte Photostrom entlädt diese Kondensatoren. Die Differenz der Ausgangsspannung von der nach der Messung gemessenen Spannung wird als Spektrum dargestellt.

Gemäß der Leistungscharakteristik der p-n-Photodioden besitzen PDAs einen großen dynamischen Meßbereich. Ihre Empfindlichkeit ist jedoch begrenzt. Diesem Problem kann mit einer Verlängerung der Belichtungszeit begegnet werden. Dabei wird aber auch der Dunkelstrom pro Diode verstärkt, was wiederum zu einer Verringerung des dynamischen Meßbereiches führt. Hochwertige PDAs sind aus diesem Grund mit einer aufwendigen Peltierkühlung versehen, da der Dunkelstrom der Temperatur proportional ist.

Bei den CCDs handelt es sich im Prinzip um eine Weiterentwicklung der PDAs, die mit anderen Photodioden, den sogenannten Metall-Oxid-Halbleiterdioden (MOS) arbeiten. Die Ladungen werden hier direkt unter der Halbleiteroberfläche der MOS-Dioden gespeichert [46]. Wenn die Kapazität von etwa 10^5 Elektronen für ein Pixel erreicht ist, fließen die Elektronen in das benachbarte Element um. Die MOS-Dioden zeichnen sich gegenüber den einfacheren p-n-Dioden durch eine höhere Quantenausbeute und ein geringeres elektrisches Untergrundrauschen und damit eine größere Empfindlichkeit aus [47]. Jedoch ist der dynamische Bereich eines CCDs geringer als der eines PDAs.

Ein weiteres Merkmal der CCDs ist der zweidimensionale Aufbau. Die MOS-Dioden sind typischerweise in einer Matrix mit mehr als 1.024 Spalten und 256 Zeilen angeordnet. Dadurch wird es möglich, ein Spektralbild zweidimensional aufgelöst zu registrieren, ein Umstand, der in Verbindung mit Echelle-Spektrometern genutzt wird.

Neben wissenschaftlichen Anwendungen haben CCDs vor allem im kommerziellen Sektor eine große Verbreitung gefunden. Sie sind u.a. in Scannern und Camcordern und neuerdings auch in Digitalkameras im Einsatz.

2.4 Interferenzen bei der Atomemissionsdetektion

2.4.1 Chemische Interferenzen

Unter dem Begriff „Chemische Interferenz“ kann man alle Vorgänge zusammenfassen, durch welche die Anzahl der freien Atome eines Analyten im Plasma beeinflusst wird. Im allgemeinen sind diese Prozesse temperaturabhängig; ihre Bedeutung nimmt mit steigender Atomisierungstemperatur ab.

Elemente, deren freie Atome besonders reaktiv sind, werden naturgemäß stärker von chemischen Interferenzen betroffen. Dabei können sowohl Reaktionen mit anderen Plasmabestandteilen [33] als auch mit der Wand [32] bzw. mit den Elektroden (falls diese zugänglich sind) stattfinden.

Chemische Interferenzen führen zunächst zu einem gewissen Empfindlichkeitsverlust bei der Detektion. Treten Wandreaktionen auf, kommt es zudem noch zu Memoryeffekten, die sich im Chromatogramm durch „Geisterpeaks“ oder Tailing äußern. Bei den Geisterpeaks handelt es sich um echte chromatographische Peaks, die auf eine tatsächliche Atomemission des Analytelementes zurückzuführen sind. Dabei werden Spuren einer Verbindung des betreffenden Elementes, die sich in der Plasmazelle abgelagert haben, durch das Passieren einer anderen Substanz remobilisiert. In solchen Fällen liegt also auch eine Beeinflussung der Selektivität vor.

2.4.2 Physikalische Interferenzen

Jeder Prozeß, der die Energieverteilung der Teilchen eines Plasmas beeinflusst, kann als physikalische Interferenz bezeichnet werden. Dies geschieht sowohl direkt durch Kollisionen als auch indirekt durch die Veränderung der Teilchendichte einer aktiven Spezies. Darüber hinaus spielen auch thermische Effekte, wie sie bei der Verdampfung eines Lö-

sungsmittels oder bei hohen Wasserstoffkonzentrationen im Plasma auftreten, eine gewisse Rolle.

2.4.3 Spektrale Interferenzen

Spektrale Interferenzen treten immer dann auf, wenn die Umgebung einer Spektrallinie entweder ganz oder teilweise von einem spektralen Untergrund überlagert wird. Der Ursprung dieses Untergrundes können die Emissionslinie eines anderen Atoms, Molekülbanden oder Streulicht sein. Vor allem Molekülbanden spielen eine überaus wichtige Rolle in der Atomemissionsdetektion; sie sind die Hauptinterferenz.

Die Ursachen für Molekülemissionen liegen oft in der Analysesubstanz selbst. So bildet ein einfacher Kohlenwasserstoff im Plasma neben den Atomen auch die Moleküle CH, CO und C₂ [25]. Liegt außerdem Stickstoff vor, kommt es zur Bildung von CN. Überdies verursacht Stickstoff eine starke Verminderung der Anregungstemperatur und damit ein ausgeprägtes Quenching aller Atomlinien [48].

Spektrale Interferenzen führen im Chromatogramm zu einer schlechten Basislinie bis hin zu Störpeaks und wirken sich so vor allem auf die Selektivität aus. Obwohl man sie nicht ganz vermeiden kann, lassen sie sich durch Zugabe von Reaktantgasen reduzieren [33]. Eine weitere, ergänzende Möglichkeit besteht darin, das Analytsignal mit chemometrischen Methoden aus dem Untergrund zu extrahieren. Dafür muß jedoch die Ursache der Interferenz bekannt und diese mittels eines Korrektursignals zugänglich sein.

2.5 *Interpretation der Meßdaten und Datenverarbeitung*

2.5.1 Allgemeines

Wie bereits in Kapitel 2.4. angesprochen, wird ein Analytsignal in der Regel durch zahlreiche verschiedene Interferenzen überlagert und verändert. Daher würde eine Interpretation dieser Rohdaten unweigerlich zu mehr oder weniger falschen Ergebnissen führen. Das Ziel einer Datenverarbeitung besteht also darin, die analytische Information zu isolieren und wichtige analytische Parameter zu verbessern. Dazu müssen Interferenzen als solche erkannt werden.

Bei der Verwendung eines PDAs als Detektor erhält man z.B. ein Chromatogramm, welches durch das Ausleserauschen des PDAs überlagert wird. Dies hat eine direkte Auswirkung auf die Nachweisgrenze. Hier schafft ein Glättungsalgorithmus Abhilfe. Ein anderes

Beispiel ist das Aufspalten eines chromatographischen Signals in scheinbar zwei Peaks, wenn eine Substanz mit sehr hoher Konzentration das Plasma passiert. Die Unterscheidung zwischen dem Signal zweier unvollständig getrennter Substanzen und einem Plasmaeinbruch infolge Überladung kann durch Hinzunahme einer weiteren Informationsquelle, z.B. der Gesamtlichtmessung, erfolgen.

Im folgenden sollen einige Algorithmen zur Datenverarbeitung, die in der Arbeit zum Einsatz gekommen sind, sowie Alternativen dazu vorgestellt werden.

2.5.2 Glättung von Rohdaten

Die Notwendigkeit der Glättung von Rohdaten wurde im vorhergehenden Kapitel bereits kurz angesprochen. Neben dem Ausleserauschen des Detektors können auch andere Gerätekomponten einen Beitrag zum Untergrundrauschen liefern. So besteht die Möglichkeit einer hochfrequenten Überlagerung des Chromatogrammes durch den HF-Generator des Plasmas. Trotz Minimierung dieser Probleme mit apparativen Mitteln können Glättungsalgorithmen einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung analytischer Parameter leisten.

Gleitender Mittelwert

Dieses Filter arbeitet auf der Basis gleitender Mittelwerte. Innerhalb eines durch die Filterbreite definierten Fensters wird aus allen Datenpunkten der Mittelwert gebildet. Bei spektralen Banden mit geringer Halbwertsbreite und chromatographischen Peaks führt diese Methode jedoch oft zu unbefriedigenden Ergebnissen, da in Abhängigkeit von der Filterbreite eine mehr oder weniger ausgeprägte Deformation der Originaldaten erfolgt. Dieser Effekt ist in Abbildung 6 dargestellt.

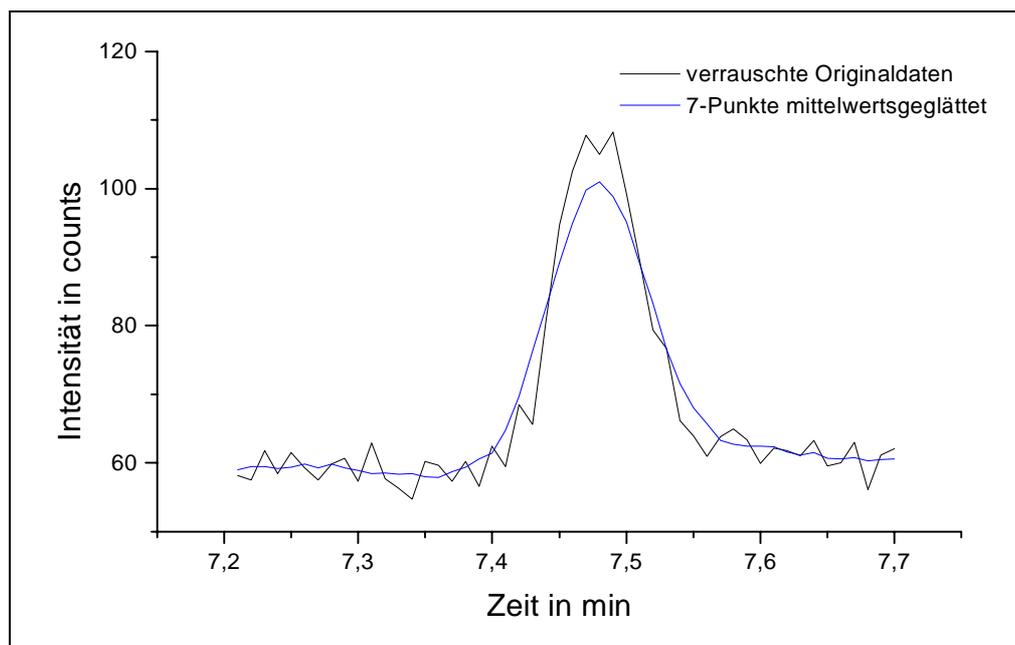


Abb. 6. Auswirkung einer 7-Punkte Mittelwertsglättung auf die Peakform

Savitzky-Golay-Filter

Während beim gleitenden Mittelwert alle Datenpunkte gleich gewichtet werden, erfolgt beim Savitzky-Golay-Filter eine Differenzierung durch Anpassung der Daten an ein Polynom zweiten oder dritten Grades. Für eine Filterbreite m läßt sich der gefilterte Wert für den k -ten Datenpunkt wie folgt berechnen [49]:

$$y_k^* = \frac{1}{NORM} \sum_{j=-m}^{j=m} c_j y_{k+j} \quad (12)$$

$NORM$ ist ein Normalisierungsfaktor, der sich aus der Summe der Koeffizienten c_j ergibt. Diese sind für verschiedene Filterbreiten tabelliert [49].

Aufgrund seines Polynomcharakters ist ein Savitzky-Golay-Filter wesentlich besser als ein Mittelwertfilter zum Glätten von spektralen Banden oder chromatographischen Peaks geeignet, da die Peakform praktisch unverändert bleibt. Dies geht auch aus Abbildung 7 hervor (vergl. Abbildung 6).

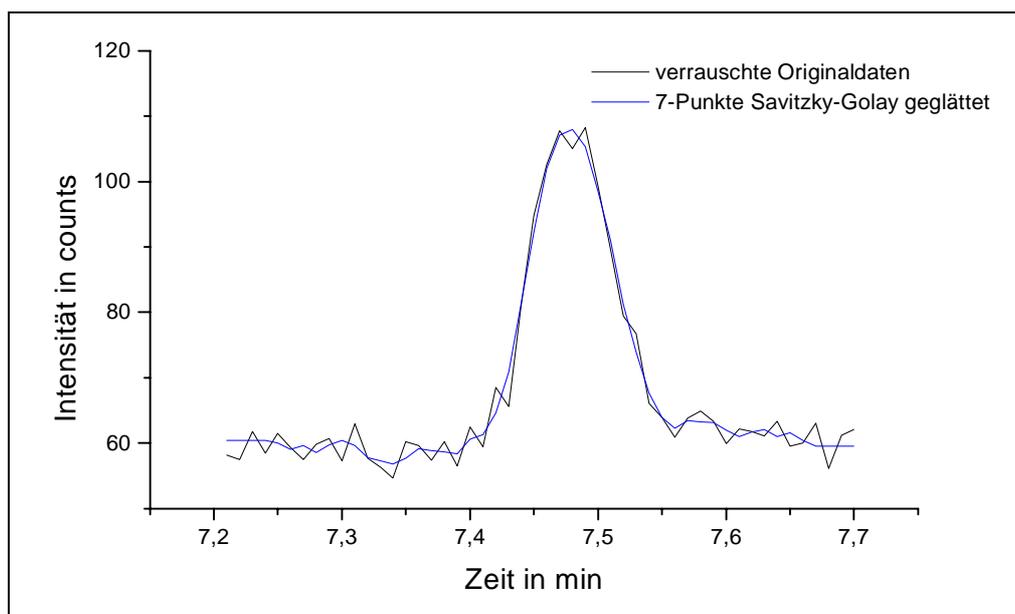


Abb 7. Einfluß einer 7-Punkte Savitzky-Golay Glättung auf die Peakform.

Fourier-Transformation (FT)

Die FT kann als Filter zum Glätten von Signalen genutzt werden. Dazu werden die Daten zunächst mittels FT aus der Zeitdomäne $f(t)$ in die Frequenzdomäne $F(\nu)$ überführt. Nun erfolgt eine Multiplikation mit einer Filterfunktion, an die sich die inverse FT zur Rückführung der Daten in die Zeitdomäne anschließt.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, ein Tiefpass-Filter (für Rauschen) oder ein Hochpass-Filter (für Signaldriften) zu verwenden. Ein Tiefpass-Filter mit der Filterbreite m entfernt z.B. alle Fourier-Komponenten mit einer Frequenz $>1/(m\Delta x)$, wobei Δx der Punktabstand auf der Abszisse ist. Dem Filter liegt eine parabolische Funktion zugrunde, deren Maximum bei einer Frequenz von 0 liegt und die bei der oben definierten Frequenz Null wird (Abbildung 8a). Die Parameter der Funktion sind durch die Gesamtzahl an Datenpunkten und die Filterbreite vorgegeben. Je größer die Filterbreite, um so besser ist der Glättungseffekt. Ebenso wie beim Savitzky-Golay-Filter wird beim Glättungsvorgang die Peakform praktisch kaum verändert (Abbildung 8b).

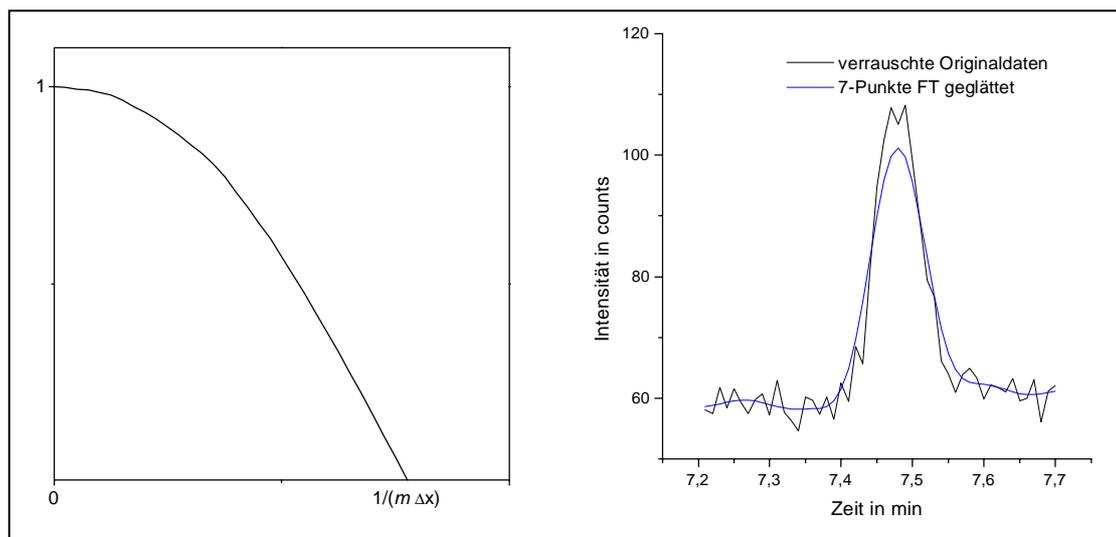


Abb 8a. Verlauf einer FT-Glättungsfunktion

Abb 8b. Die Glättung mittels 7 Punkte FT-Filter beeinflusst die Peakform nur gering.

2.5.3 Untergrundkorrektur

Das im Maximum einer Atomlinie gemessene Signal enthält neben dem vom Analyten stammenden Atomemissionsanteil im Allgemeinen einen Kontinuumteil und häufig einen von Interferenzen stammenden Emissionsanteil. Das Kontinuum des Plasmas entsteht hauptsächlich durch in Gleichung (2) geschilderte Rekombinationen von Plasmagasionen mit langsamen Elektronen. Dieses Kontinuum ist keineswegs konstant, sondern von zahlreichen physikalischen Parametern abhängig, die wiederum in direktem Zusammenhang mit der Analysenzusammensetzung und –konzentration stehen. So resultiert z.B. aus der Zufuhr von großen Mengen eines Alkans u.a. eine Verminderung der Gastemperatur und der Elektronendichte des Plasmas sowie ein damit verbundener Einbruch des Kontinuums (Quenching). Dieser Effekt kann anhand der Beobachtung einer Plasmagas-Emissionslinie mitverfolgt und intern standardisiert werden.

Neben dem Plasma kann auch Streulicht einen signifikanten Beitrag zum Kontinuum liefern. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn unverdampfte, feste Partikel im Plasma vorliegen. Bei der Zuführung gasförmiger Proben spielt Streulicht jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Für die Interpretation des Analysensignals sind jene Anteile des Untergrundes von großer Bedeutung, die auf die Emission von Interferenzen, wie Molekülen oder Atomen, zurückzuführen sind. Vor allem die breitbandigen Molekülemissionen können eine massive Beeinträchtigung der Selektivität der Analyse darstellen und zu Fehlinterpretationen und

Fehlbefunden führen. Sie entstehen in erster Linie aus Bestandteilen des Plasmas und der Analyse. Aus den in organischen Proben stets vorliegenden Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff sowie aus dem Sauerstoff des Plasmas und Stickstoff als Verunreinigung bilden sich u.a. die Spezies C_2 , CN, CH, CO, NH und OH aus, von denen im NIR alle Moleküle ohne Wasserstoffbeteiligung eine Rolle spielen [33].

Die Korrektur von Untergrundstörungen kann sowohl auf chemischem Wege als auch auf rechnerischem Wege erfolgen. Bei der chemischen Korrektur wird das Plasmagas so dotiert, daß die sich aus dem Dopantgas und den Interferenten bildenden Moleküle bzw. Radikale in einem anderen spektralen Bereich emittieren. Versuche mit Wasserstoff als Dopantgas sind dazu bereits durchgeführt worden [33]. Neben einigen anderen Effekten wie der Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des Plasmas [32] werden anstatt der im NIR emittierenden Spezies CN, CO und C_2 bevorzugt CH, NH und OH gebildet, die im VIS emittieren. Allerdings scheint eine chemische Korrektur von Molekülbanden allein nicht ausreichend für gute Ergebnisse zu sein [50].

Um Molekülemissionen und andere spektrale Interferenzen numerisch korrigieren zu können, muß ihr Anteil am gemessenen Analysensignal bekannt sein. Bei Überlagerung verschiedener Interferenten muß dementsprechend der Anteil jeder einzelnen Komponente am Gesamtsignal bekannt sein. Zur Berechnung der Interferenzanteile am Analytsignal können sowohl *off-peak*- als auch *on-peak*-Algorithmen eingesetzt werden.

Bei der *off-peak*-Korrektur wird die Untergrundintensität an einer ausgewählten Stelle im Spektrum, im Allgemeinen unmittelbar neben der Analytlinie, simultan oder sequentiell mit der Analytlinie mitgemessen und zur Korrektur an der Stelle der Analytlinie herangezogen. Dabei wird ein spektral konstanter oder gleichförmiger Untergrund vorausgesetzt. Daher liefert diese Methode bei stark strukturierten Interferenzen keine befriedigenden Ergebnisse.

Die *on-peak*-Korrektur wird bei Linienüberlappung der Analytlinie mit Interferenten angewendet. Dazu ist die simultane oder sequentielle Mitmessung einer ungestörten Interferenzlinie oder -bande notwendig. Aus dem (bekannten) Verhältnis V_n der zwei Signale für die Interferenz n kann auf die Größe der Störung des Analytsignals geschlossen werden. Für die korrigierte Intensität des Analyten I_{korr} ergibt sich:

$$I_{korr} = I_{roh} - \frac{I_{Interferent1}}{V_1} - \frac{I_{Interferent2}}{V_2} - \dots = I_{roh} - \sum_{i=1}^n f_n I_{Interferent\ n} \quad (13)$$

mit $f_n = 1/V_n$ – Korrekturkoeffizient für die Interferenz n . Mit dieser Methode kann man neben Störelementen auch Molekülbanden korrigieren, soweit sie in einem beliebigen, spektral zugänglichen Bereich erfaßbar sind.

Eine sehr spezielle Art der *on-peak*-Korrektur in Verbindung mit einem PDA wurde von SULLIVAN und QUIMBY 1992 vorgestellt [32]. Aus den anfallenden spektralen Daten wurden mittels digitaler Filter ein Rohdatenkanal und zwei Untergrundkanäle pro Analytelement erzeugt und mit deren Hilfe das Chromatogramm des Analytelementes berechnet.

Eine weitere, leistungsstarke Möglichkeit zur Untergrundkorrektur stellt der Einsatz eines rekursiven, digitalen Filters wie des KALMAN - Filters dar. Dieses Filter, von KALMAN in den frühen sechziger Jahren formuliert, wurde zunächst von der NASA zur Raketensteuerung eingesetzt [51]. Neben dem ursprünglichen Einsatzbereich des KALMAN - Filters, dem schnellen Glätten von Echtzeitprozessen, sind mittlerweile zahlreiche andere Anwendungen bekannt, wie z.B. in der Multikomponentenanalyse und zur Driftkorrektur [52].

2.5.4 Charakterisierung wichtiger analytischer Kenngrößen

Die in der Analytik erhaltenen Daten bzw. Meßwerte sind stochastischer Natur, d.h. sie sind mit verschiedenen, zufälligen und systematischen, Fehlern behaftet. Zufällige Fehler spiegeln sich in der *Präzision* einer Messung wieder. Die zufallsfehlerbehafteten Daten lassen sich durch eine statistische Verteilung, meist eine Gauss-Verteilung, charakterisieren. Die Präzision ist dann die Schätzung der Standardabweichung s vom Mittelwert \bar{x} der Gauss-Verteilung gemäß:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (14)$$

Aus Gleichung (14) geht hervor, daß eine Erhöhung der Wiederholungsmessungen n zu einer besseren Präzision führt. Die Standardabweichung ist ebenso wie das Quadrat davon, die *Varianz* s^2 , ein Maß für die Streuung der Meßwerte um den Mittelwert. Häufig wird auch die relative Standardabweichung oder *Variationskoeffizient*, s_r , angegeben:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (15)$$

Eine weiterführende Beschreibung der Streuung erhält man durch das *Vertrauensintervall*, Δx . Es umfaßt den Bereich um den Mittelwert einer Zufallsgröße, \bar{x} , in dem ein Meßwert mit einer definierten Wahrscheinlichkeit P bzw. einer Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 1-P$ erwartet wird. Für f Freiheitsgrade wird das Vertrauensintervall wie folgt berechnet:

$$\Delta x = t(1 - \alpha/2; f)s \quad (16)$$

Der in Gleichung (16) auftauchende t -Wert ist das Quantil der STUDENT- t -Verteilung für eine Irrtumswahrscheinlichkeit α und f Freiheitsgrade [53].

Sollen quantitative Beziehungen zwischen einer Meßgröße und der Konzentration eines Analyten ausgewertet werden, ist eine Kalibration erforderlich. Ist die resultierende Kalibrationsfunktion in einem bestimmten Konzentrationsintervall linear, kann für diesen Bereich die *Empfindlichkeit*, b , der Methode als Anstieg der Kalibrationsfunktion definiert werden. Für nichtlineare Zusammenhänge kann die Empfindlichkeit nur jeweils für ein sehr kleines Konzentrationsintervall $\Delta c \rightarrow 0$ angegeben werden.

Direkt im Zusammenhang mit der Empfindlichkeit einer Methode steht die *Nachweisgrenze* (NWG). Sie beschreibt die mit der Methode gerade noch bestimmbare Analytkonzentration. Unter Einbeziehung der Empfindlichkeit, ergibt sich für die Konzentration an der Nachweisgrenze, c_{NWG} , folgender Zusammenhang:

$$c_{NWG} = z(\alpha) \sqrt{2} \frac{s_B}{b} \quad (17)$$

mit s_B - Standardabweichung des Blindwertes. Der statistische Faktor $z(\alpha)$ bezieht sich auf das Risiko α für einen Fehler 1. und repräsentiert die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Untergrundsignal fälschlicherweise als Analysensignal interpretiert wird. In der Praxis wird $z(\alpha) = 3$ gesetzt. Der Ausdruck $\sqrt{2}$ wird unter der Voraussetzung eingefügt, daß bei sehr kleinen Konzentrationen die Standardabweichungen von Untergrundsignal und Analysensignal gleich groß sind. Zu beachten ist, daß in Gleichung (17) keine Berücksichtigung von Kalibrationsfehlern erfolgt.

In der Chromatographie wird die NWG jedoch meist mit Hilfe des *Signal-zu-Rausch-Verhältnisses* (SNR, Signal to Noise Ratio) berechnet. Das SNR repräsentiert das Verhältnis der Höhe eines chromatographischen Peaks zum Rauschen der Basislinie. Zur Bestimmung des SNR muß ein (schmaler) Bereich der Basislinie gewählt werden, der sicher frei von chromatographischen Peaks ist. Die Berechnung erfolgt gemäß der Formel

$$SNR = \frac{h_{Peak}}{6s} \quad (18)$$

mit s als Standardabweichung analog Gleichung (14) und h_{Peak} als Peakhöhe einer Substanz bei einer bekannten Konzentration, c . Unter Einbeziehung von c erhält man dann die Konzentration an der NWG mit

$$c_{NWG} = \frac{c}{SNR} \quad (19)$$

Eine weitere wichtige analytische Kenngröße in der Chromatographie ist die *Selektivität*, S . Sie kennzeichnet die Fähigkeit einer Analysenmethode, den Analyten in Gegenwart von Störkomponenten (Interferenten) zu erfassen. Ein Detektor ist für einen Analyten selektiv, wenn der Analyt mit einer größeren Empfindlichkeit erfaßt wird als die Interferenten. Im Falle der Chromatographie mit elementselektiver Detektion bezieht man sich meist auf Interferenzen, die durch Kohlenstoff induziert werden. Zur Berechnung von S müssen die Konzentrationen des Analyten, c_{Analyt} , und der Interferenten, $c_{Interferent}$, beziehungsweise deren Detektorempfindlichkeiten bekannt sein [54]:

$$S = \frac{c_{Interferent} h_{Analyt}}{c_{Analyt} h_{Interferent}} \quad (20)$$

Es bedeuten h_{Analyt} - Peakhöhe des Analyten; $h_{Interferent}$ - Peakhöhe der Interferenz.

3 Experimenteller Teil

3.1 Charakterisierung des μ -ESDs

3.1.1 Modell 1

Bei der Entwicklung des μ -ESDs wurde das Ziel verfolgt, die Leistungsfähigkeit des als Grundlage dienenden SCPs weiter zu verbessern. Die angestrebte Miniaturisierung erforderte eine grundlegende Neukonstruktion der Plasmazone und aller Peripheriegeräte. Die Entwicklung erfolgte in mehreren Stufen, von denen die beiden bedeutendsten Entwicklungsstufen, im folgenden Modell 1 und Modell 2 genannt, vorgestellt werden.

Der eigentliche Kernbereich des μ -ESDs (Abbildung 9) befindet sich im direkten Kontakt zum Plasma und muß daher chemisch weitgehend inert sein. Dies hängt nicht nur vom verwendeten Material, sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit des Materials ab. Als besonders geeignete Elektrodenmaterialien wurden Tantal und Platin ermittelt. Zwischen den Elektroden befindet sich eine Saphir- oder Rubinscheibe, deren Bohrung die Größe der Entladung bestimmt und bei Modell 1 einen Durchmesser von etwa $110\ \mu\text{m}$ aufweist.

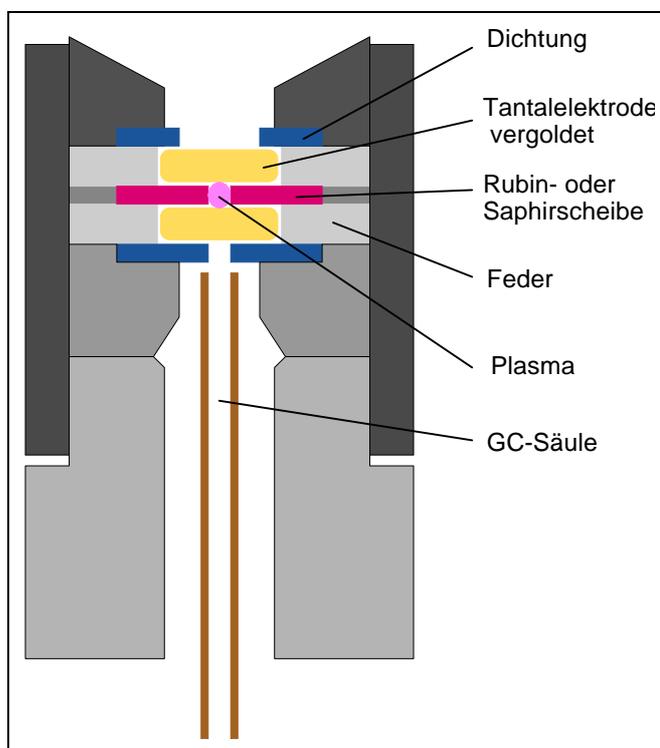


Abb 9. Querschnitt durch den μ -ESD (schematisch)

Bei herkömmlichen ESDs wird ein großer Teil der Generatorleistung in überschüssige Wärme umgewandelt, die mit einem Kühlwassersystem abgeführt werden muß. Durch die Verkleinerung des Gerätes kann die Generatorleistung jedoch so weit reduziert werden,

daß die anfallende Wärme durch ein einfaches Kühlsystem in Form eines Kühlkörpers mit Unterstützung eines Lüfters abgeführt werden kann. Die Bauart des Generators entspricht etwa der des SCP-Generators und ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

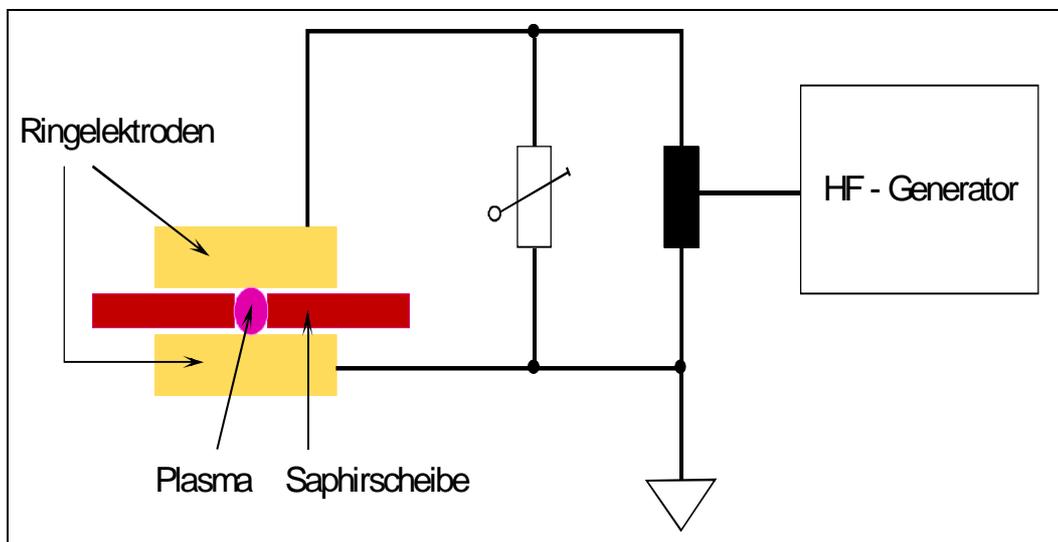


Abb 10. Schematische Darstellung des Prinzips der kapazitiven Leistungseinkopplung beim μ -ESD.

Durch die modulare Bauweise wird es erforderlich, den Elektrodenraum mit Sauerstoff zu spülen („electrode purge“), um einen Kontakt mit der Umgebungsluft zu vermeiden. Darüber hinaus verhindert die mit Sauerstoff angereicherte äußere Umgebung der Elektroden eine Fehlentladung („bad discharge“) außerhalb des eigentlichen Entladungsraumes. Ebenso wie der Elektrodenraum muß auch der optische Weg gespült werden („optics purge“). Dafür wird Helium verwendet. Auf diese Weise werden sowohl die störende Luft und Wasserdampf aus dem Strahlengang entfernt als auch einer Überhitzung der montierten Optik vorgebeugt. In der folgenden Tabelle sind alle wichtigen Betriebsparameter des Plasmas zusammengefaßt.

Tab 1. Betriebsparameter des μ -ESDs (Modell 1).

| | |
|---------------------------|--|
| HF - Generatorleistung | 10 ... 15 W |
| Arbeitsfrequenz | 27,12 MHz |
| Leistungseinkopplung | kapazitiv |
| Plasmagas | Helium, mit Sauerstoff dotiert |
| Gasflüsse | Plasmagas: 5 ... 35 mL/min O ₂ - Zumischung: 25 ... 75 μ L/min Elektrodenpülung (O ₂): 20 mL/min Spülung des optischen Weges (He): 40 mL/min |
| Durchmesser der Entladung | 110 μ m |

Zur Auswertung der Emissionsstrahlung wurde das Plasma im Verlaufe der Entwicklung mit verschiedenen Spektrometervarianten gekoppelt. In der ersten Version erfolgte die Kopplung an einen Czerny-Turner-Monochromator (Kontron KLM 320), auf dessen Austritts-Fokalebene ein Diodenarray der Firma Karger KG mit 1.024 Pixeln saß. Das Emissionslicht wurde in diesem Fall mit einem Umlenkspiegel auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. In der Abbildung 11 ist die Anordnung des Spektrometers dargestellt.

Das verwendete Blazegitter besitzt 1.200 Linien pro mm und macht den Spektralbereich von etwa 650 nm bis 1.000 nm zugänglich. Im Zusammenhang mit der Brennweite von 320 mm und der Spaltbreite von 120 μm ergibt sich eine Auflösung von ca. 0,6 nm und eine reziproke Lineardispersion von ungefähr 2,5 nm/mm.

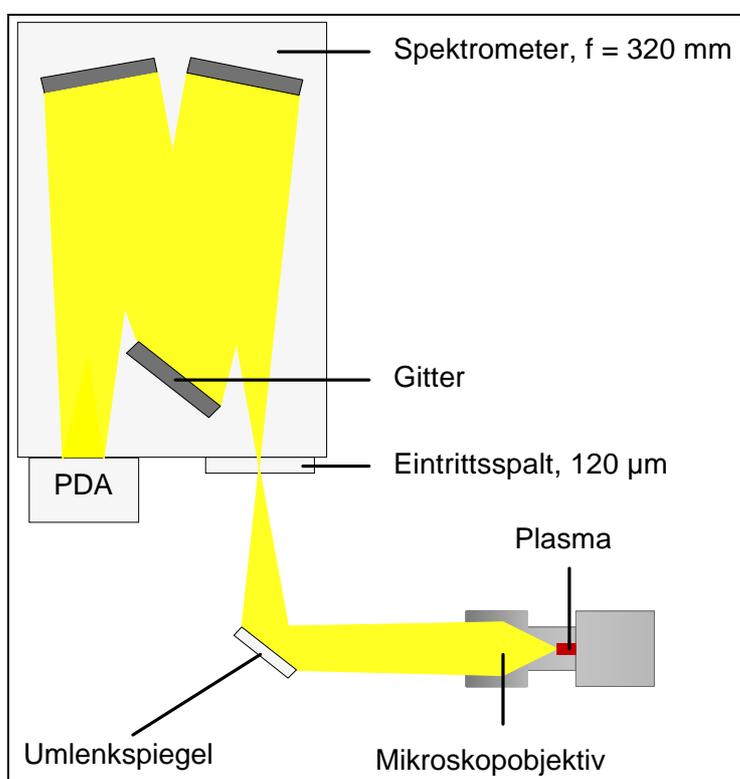


Abb 11. Einkopplung des Lichts aus dem μ -ESD in das Spektrometer. Alle Komponenten sind auf einer optischen Bank angeordnet.

Die erhaltenen Daten wurden über den zum PDA gehörenden A/D-Wandler in einen PC übertragen und mit der PDA-Software OMS-WIN[®] (Karger KG) aufgezeichnet. Aus den so gewonnenen Daten-Matrices mit je 1.024 Spalten (Wellenlänge) und bis zu 1.408 Zeilen (Zeit) konnten mit einem von R. GROSS freundlicherweise zur Verfügung gestellten Programm „Multextr“ beliebig große Unter-Matrices extrahiert werden, die mit Microcal Origin[®] weiterverarbeitet wurden.

3.1.2 Modell 2

Im weiteren Verlauf der Entwicklung erfolgte eine gründliche Überarbeitung des gesamten Detektors, die im ersten Prototyp (Modell 2) resultierte. Die Entladungszone erhielt ein kompaktes Design, welches ein schnelles Austauschen der Elektrodeneinheit ohne aufwendige Justagearbeiten ermöglichte. Darüber hinaus konnte die Dichtheit des Detektors weiter verbessert werden. Der HF-Generator wurde ebenfalls stark überarbeitet und miniaturisiert sowie auf die Arbeitsfrequenz von 40,68 MHz umgestellt. Die folgende Abbildung zeigt eine Illustration des Modells 2.

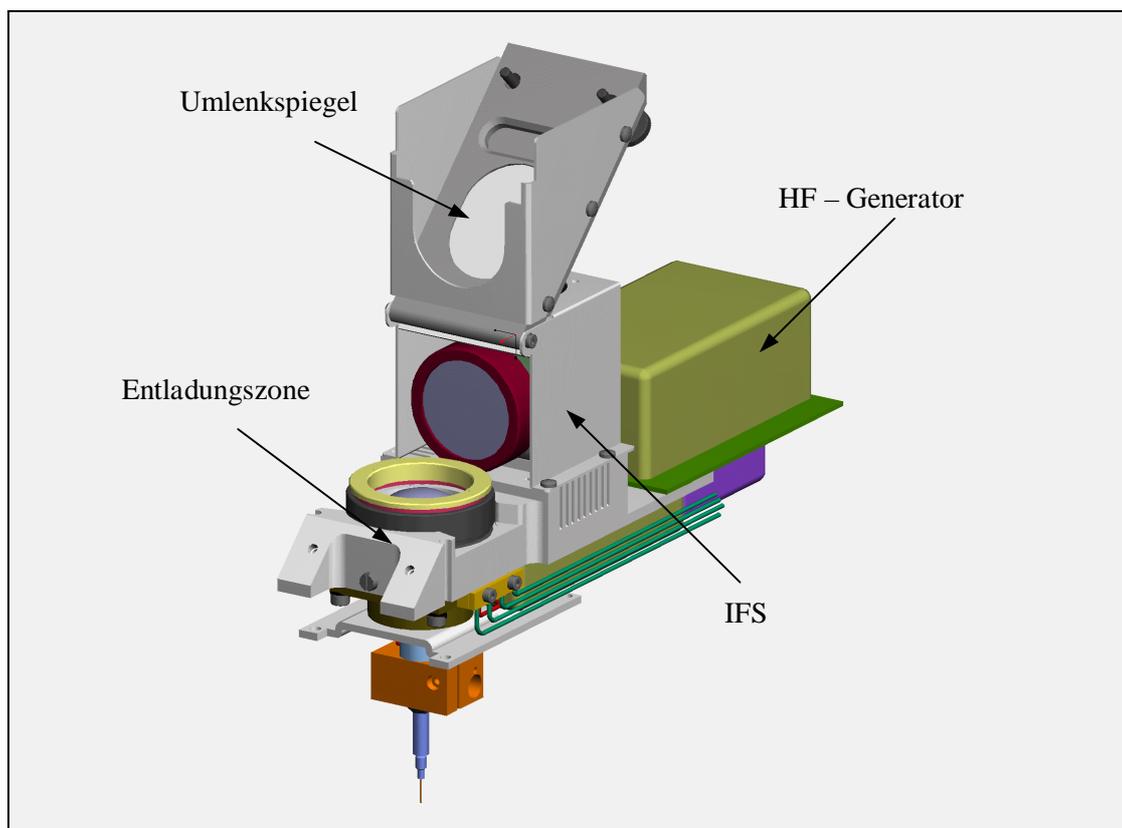


Abb 12. μ -ESD (Modell 2) mit hochgeklapptem Umlenkspiegel. Quelle: PAAR Physica

Mit dem Modell 2 kam ein von PAAR Physica in Zusammenarbeit mit der TU Graz entwickeltes Mehrkanal-IFS zum Einsatz. Neben vier optischen Kanälen für Chlor, Kohlenstoff, die Chlor-Untergrundkorrektur und das Gesamtlicht waren in dieser Ausführung auch drei elektrische Kanäle für die HF-Generatorleistung, die Feldstärke und ein weiteres Generatorsignal („Ion“) vorhanden. Zwar waren diese vor allem Diagnosezwecken vorbehalten, enthielten aber auch auswertbare Informationen.

Der schematische Aufbau des verwendeten IFS ist in Abbildung 13 dargestellt. Der Untergrundkorrektur-Kanal für Chlor wurde durch das Ankippen eines Chlor-Interferenzfilters,

durch die eine Wellenlängenverschiebung gemäß Gleichung (11) auf etwa 836,5 nm erzeugt wird, umgesetzt.

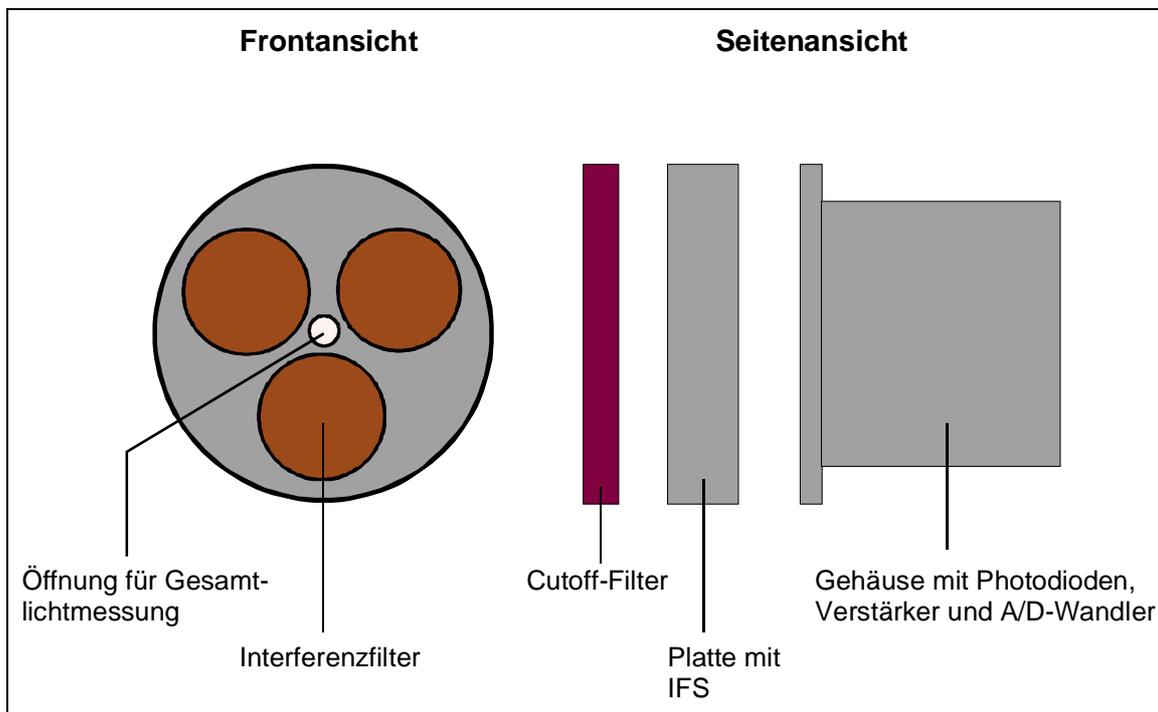


Abb 13. Schematischer Aufbau des Mehrkanal-IFS. Das Interferenzfilter für den Cl837 – Untergrund ist ein leicht gekippt montiertes Cl837 – Interferenzfilter.

Die vom IFS erzeugten Daten wurden über den 16-Bit-A/D-Wandler und eine RS/232-Schnittstelle in einen PC übertragen. Die Aufzeichnung der in acht Kanälen anfallenden Daten erfolgte zunächst mit dem Windows™- Programm „Hyperterminal“ im Hexadezimal-System. Nach einer Konvertierung in das Dezimalsystem erfolgte die weitere Verarbeitung mit Microcal Origin®.

Tab 2. Betriebsparameter des μ -ESDs (Modell 2).

| | |
|---------------------------|--|
| HF - Generatorleistung | 10 ... 15 W |
| Arbeitsfrequenz | 40,68 MHz |
| Leistungseinkopplung | kapazitiv |
| Plasmagas | Helium, mit Sauerstoff dotiert |
| Gasflüsse | Plasmagas: 5 ... 35 mL/min O ₂ – Zumischung: 20 ... 40 μ L/min Elektrodenpülung (O ₂): 20 mL/min Spülung des optischen Weges (He): 40 mL/min |
| Durchmesser der Entladung | 150 μ m |

3.2 HP – AED

Der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte AED der Firma HP (jetzt Agilent Technologies) ist eine Weiterentwicklung des zu Beginn der 90er Jahre eingeführten Modells. Zur Verbesserung der Flexibilität und der Bedienerfreundlichkeit, aber auch aus Kostengründen, wurde das Modell der ersten Generation gründlich überarbeitet. Die tiefgreifendsten Änderungen erfuhr der Spektrometerbereich. Hier trennte sich HP von dem selbst entwickelten Spektrometer mit fest eingebautem Gitter und linear verschiebbarem PDA zugunsten eines klassischen Monochromators der Firma Oriol. Der Strahlengang ist in der Abbildung 14 dargestellt.

Der nutzbare Spektralbereich wurde in den NIR ausgedehnt, um auf die analytisch wertvollen Emissionslinien von Chlor und Brom bei 837 bzw. 829 nm zugreifen zu können. Einige kleinere Änderungen erfuhr auch der Hohlraumresonator (Cavity). Völlig neu wurde die Datenaufnahme und –auswertung gestaltet. Eine Zusammenstellung der Unterschiede vor allem hinsichtlich der analytischen Leistungsfähigkeit wurde von HP in einer Application Note [55] veröffentlicht.

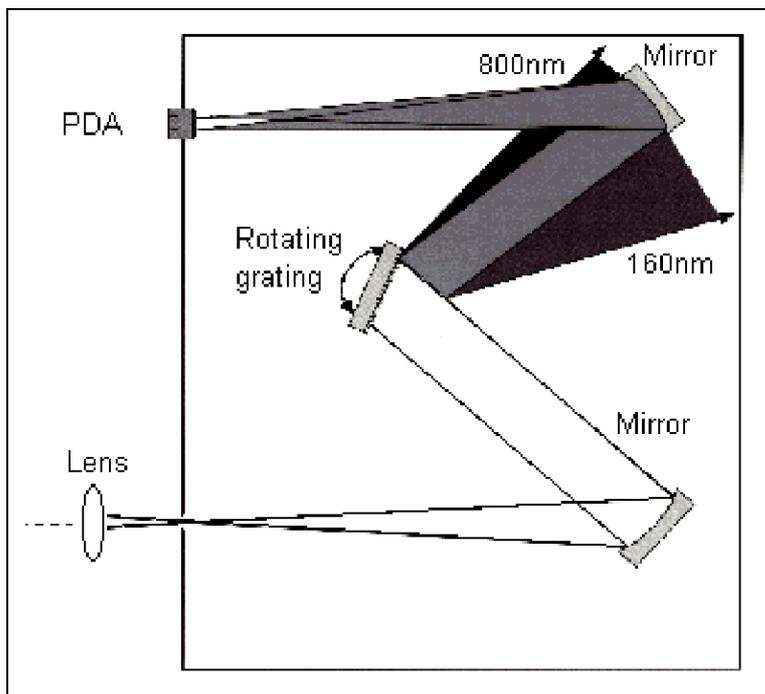


Abb 14. Strahlengang beim HP-AED. Quelle: Dokumentation zum HP-AED.

Das mikrowelleninduzierte Plasma ist mit einem Durchmesser von ca. 0,7 mm und einer Länge von einigen Millimetern deutlich größer als die Entladung des μ -ESDs und wird in einer Quarzkapillare betrieben. Dies bringt gegenüber der offenen Bauweise Vorteile hinsichtlich der Dichtigkeit. Jedoch kommt es bei den hohen Temperaturen an der Kapillarin-

nenwandung leicht zu Reaktionen zwischen der Rohrwandung und den Analyten. Diese chemischen Interferenzen äußern sich in einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Peak-tailing. Verbindungen, die Fluor, Phosphor oder Schwefel enthalten, sind für diese chemischen Interferenzen besonders anfällig. Durch die Zumischung geeigneter Dopantgase bzw. durch die Erhöhung des Makeup-Gasflusses können diese Probleme minimiert werden [32].

Bei der Ausblendung des Lösungsmittelsignals geht HP den interessanten Weg einer Plasmagegenspülung. In einem frei wählbaren Zeitintervall wird ein starker He-Strom von der Optikseite her durch das Entladungsrohr geleitet (Abbildung 15). Der Trägergasstrom kann so nicht durch das Quarzrohr fließen und wird über ein gleichzeitig geöffnetes Ventil nach außen abgeleitet. Auf diese Weise werden durch das Lösungsmittel verursachte Rußablagerungen vermieden.

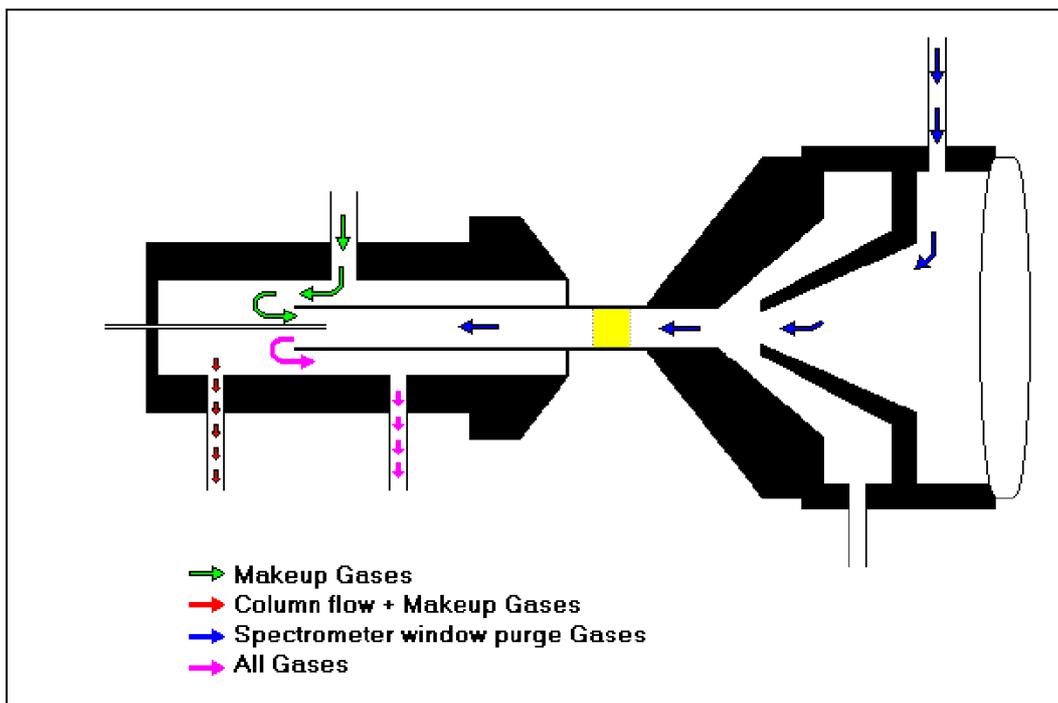


Abb 15. Prinzip der Gegenspülung („Solvent Vent“) zur Verhinderung des Eindringens des Lösungsmittels in das Plasma. Quelle: Dokumentation zum HP-AED.

Die Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgt über sogenannte „Recipes“. In diesen „Rezepten“ sind alle relevanten Parameter wie Wellenlänge, Art der Zumischgase, Makeup-Gasfluß und Untergrundkorrektur verankert. Elemente mit untereinander kompatiblen „Rezepten“ werden in Gruppen zusammengefaßt und können simultan bestimmt werden. Tabelle 3 enthält eine Liste einiger wichtiger Betriebsparameter des AEDs.

Tab 3. Einige wichtige Kenndaten des HP-AEDs. Die jeweils optimalen Betriebsparameter für die Elemente sind in Kapitel 4 aufgeführt.

| | |
|---------------------------|---|
| Plasmaleistung | ca. 70 W |
| Leistungseinkopplung | induktiv |
| Plasmagas | He, wahlweise mit O ₂ , H ₂ , N ₂ oder CH ₄ /N ₂ dotiert |
| Gasflüsse | Plasmagas (He): 25 ... 180 mL/min |
| | Spülung des optischen Weges: (He): 40 ... 50 mL/min |
| | Dopantgase: 50 ... 200 µL/min |
| Größe der Entladung | ca. 0,7 mm i.D., 2 – 3 mm Länge |
| Ausgewählte Elementlinien | Chlor: 479 nm, 837 nm |
| | Brom: 478 nm, 827 nm |
| | Schwefel: 181 nm |
| | Phosphor: 178 nm, 184 nm |
| | Kohlenstoff: 193 nm, 496 nm, 834 nm |

3.3 Gaschromatographie

Bei den Experimenten kamen insgesamt drei Gaschromatograph - Modelle zum Einsatz. Während die älteren Modelle von Carlo Erba (Mega 5160) und HP (HP 5890) noch nicht über eine elektronische Druckkontrolle verfügten, ist das Modell HP 6890, an dem der HP-AED und in der letzten Phase auch der µ-ESD betrieben wurde, mit einer solchen ausgerüstet. Bei allen Experimenten wurde im druckkonstanten Modus gearbeitet. Die verwendeten Säulen waren entsprechend der Problemstellung unpolar (HP 1 bzw. HP 5). In Tabelle 4 sind alle wichtigen Parameter zusammengefaßt, während sich die diversen Temperaturprogramme zusammen mit den Chromatogrammen im Ergebnisteil befinden.

Tab 4. Beschreibung der verwendeten GC-Säulen.

| | |
|----------------------------------|--|
| Säule Typ HP 1 (Hewlett Packard) | Länge: 30 m |
| | Innendurchmesser: 0,32 mm |
| | Filmdicke: 0,17 µm |
| | Beschichtung: quervernetztes Polymethylsiloxan |
| Säule Typ HP 5 (Hewlett Packard) | Länge: 30 m |
| | Innendurchmesser: 0,25 mm |
| | Filmdicke: 0,25 µm |
| | Beschichtung: quervernetztes Polymethylsiloxan, 5 % der Methylgruppen durch Phenylgruppen substituiert |

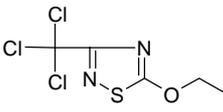
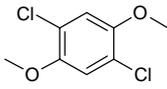
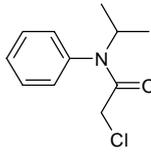
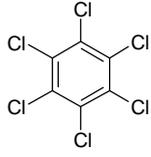
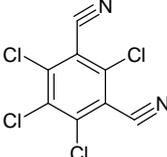
3.4 Chemikalien

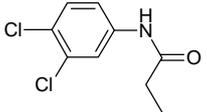
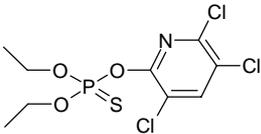
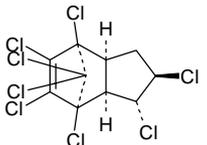
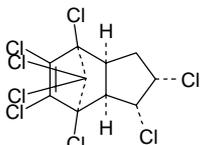
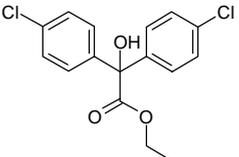
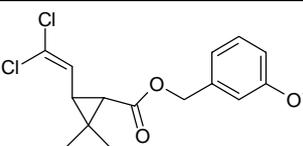
Im Verlauf der Arbeit wurden verschiedene Standardmischungen eingesetzt. Verdünnungen dieser Standards erfolgten mit Lösungsmitteln der Qualitätsstufen „Suprapur“ bzw. „Zur Analyse“. In den folgenden Tabellen wird sich auf den Gehalt der für die Experimente relevanten Verbindungen beschränkt. Die vollständigen Listen befinden sich im Anhang.

Tab 5. Zusammensetzung der Standardlösung HP-AED 1 (Auszug). Die Substanzen sind in i-Octan gelöst.

| Name | Formel | Molmasse | Gehalt in ng/μL |
|----------------------|---|----------|-----------------|
| n-Octan | C ₈ H ₁₈ | 114,26 | 27875,53 |
| 1-Bromhexan | C ₆ H ₁₃ Br | 165,09 | 482,99 |
| Tert-Butyldisulfid | C ₈ H ₁₈ S ₂ | 178,38 | 344,99 |
| 1,2,4-Trichlorbenzol | C ₆ H ₃ Cl ₃ | 181,44 | 551,99 |
| n-Dodecan | C ₁₂ H ₂₆ | 170,38 | 29669,50 |
| n-Tridecan | C ₁₃ H ₂₈ | 184,41 | 2966,95 |
| n-Tetradecan | C ₁₄ H ₃₀ | 198,58 | 896,98 |

Tab 6. Zusammensetzung der Standardlösung EPA Cl-Pestizid Mix 2 von Ehrenstorfer GmbH (Auszug). Die Substanzen sind in Methyl-tert-butylether gelöst.

| Name | Formel | Molmasse | Gehalt in ng/μL | Struktur |
|-----------------|---|----------|-----------------|---|
| Etridiazol | C ₅ H ₅ Cl ₃ N ₂ OS | 247,53 | 1000,0 |  |
| Chloroneb | C ₈ H ₈ Cl ₂ O ₂ | 207,06 | 1000,0 |  |
| Propachlor | C ₁₁ H ₁₄ ClNO | 211,10 | 1000,0 |  |
| Hexachlorbenzol | C ₆ Cl ₆ | 284,76 | 1000,0 |  |
| Chlorothalonil | C ₈ Cl ₄ N ₂ | 265,90 | 1000,0 |  |

| | | | | |
|----------------------|-----------------------|--------|--------|---|
| Propanil (Chlorthal) | $C_{10}H_6Cl_4O_4$ | 329,90 | 1000,0 |  |
| Chloropyriphos | $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ | 350,59 | 1000,0 |  |
| trans-Chlordan | $C_{10}H_6Cl_8$ | 409,76 | 999,8 |  |
| cis-Chlordan | $C_{10}H_6Cl_8$ | 409,76 | 1000,3 |  |
| Chlorobenzilat | $C_{16}H_{14}Cl_2O_3$ | 325,20 | 1000,0 |  |
| cis-Permethrin | $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$ | 391,31 | 500,0 |  |
| trans-Permethrin | $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$ | 391,31 | 1500,0 | |

4 Ergebnisse

4.1 Atomemissionsspektren der Elemente C, F, Cl, Br und S im nahen Infrarot (NIR)

Alle untersuchten Elementlinien befinden sich im NIR bzw. im oberen Bereich des VIS. Konkret umspannt dies den Bereich von ca. 739 nm (Fluor) bis zu ca. 940 nm (Kohlenstoff). Tabelle 6 enthält einen Auszug der Linientabellen für die Elemente C, F, Cl, Br und S in diesem Spektralbereich, wie sie vom NIST (National Institute of Standards and Technology) veröffentlicht wird [56]. Freigelassene Konfigurationen bzw. Terme entsprechen fehlenden Eintragungen in den NIST-Linientabellen.

Tab 7. Auszug aus den NIST-Tabellen für die Elemente Br, C, Cl, F und S. Die Konfigurationen bzw. Terme im Grund- und im angeregten Zustand sind durch einen Bindestrich getrennt. Die römischen Ziffern kennzeichnen die Linienart und bedeuten: I – Atomlinie; II – Ionenlinie A^+ ; III – Ionenlinie A^{2+} .

| Linienart | Wellenlänge (nm) | relative Intensität | Konfiguration | Term |
|--------------|------------------|---------------------|---------------------------|---------------|
| Br I | 813,152 | 40 | | |
| Br I | 815,375 | 13,3 | | |
| Br I | 815,400 | 33,3 | | |
| Br I | 826,496 | 20 | | |
| Br I | 827,244 | 100 | | |
| Br I | 833,470 | 26,7 | | |
| Br I | 834,370 | 13,3 | | |
| Br I | 844,655 | 53,3 | | |
| Br I | 863,866 | 26,7 | | |
| Br I | 879,347 | 13,3 | | |
| Br I | 881,996 | 20 | | |
| Br I | 882,522 | 33,3 | | |
| Br I | 889,762 | 40 | | |
| Br I | 916,606 | 40 | | |
| Br I | 917,363 | 20 | | |
| Br I | 917,816 | 26,7 | | |
| Br I | 926,542 | 53,3 | | |
| Br I | 932,086 | 20 | | |
| C I | 805,862 | 25 | $2s^2 2p 3p - 2s^2 2p 5s$ | $^3P - ^3P^o$ |
| C III | 819,648 | 37,5 | | |

| | | | | |
|-------------|----------------|-------------|---|-------------------------------------|
| C III | 833,299 | 18,8 | 2s 4d - 2p 3d | $^3D - ^3F^\circ$ |
| C I | 833,515 | 65 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^1P^\circ - ^1S$ |
| C III | 850,032 | 37,5 | 2s 3s - 2s 3p | $^1S - ^1P^\circ$ |
| C I | 906,144 | 31,3 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^3P^\circ - ^3P$ |
| C I | 906,249 | 25 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^3P^\circ - ^3P$ |
| C I | 907,829 | 25 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^3P^\circ - ^3P$ |
| C I | 908,851 | 31,3 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^3P^\circ - ^3P$ |
| C I | 909,483 | 56,3 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^3P^\circ - ^3P$ |
| C I | 911,181 | 37,5 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^3P^\circ - ^3P$ |
| C I | 940,573 | 100 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | $^1P^\circ - ^1D$ |
| C II | 821,204 | 18 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| C II | 822,174 | 20 | | |
| C II | 833,331 | 18 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| C II | 837,594 | 100 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| C II | 842,825 | 15 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| C II | 857,525 | 20 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| C II | 858,598 | 75,1 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| C II | 894,806 | 3 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4P^\circ$ |
| C II | 912,114 | 7,5 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4P^\circ$ |
| C II | 919,173 | 3 | $3s^2 3p^4 4s - 3s^2 3p^4 4p$ | $^4P - ^4P^\circ$ |
| F I | 685,603 | 100 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| F I | 690,247 | 30 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^4P - ^4D^\circ$ |
| F I | 703,746 | 90 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^2P - ^2P^\circ$ |
| F I | 712,789 | 60 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^2P - ^2P^\circ$ |
| F I | 720,236 | 30 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^2P - ^2P^\circ$ |
| F I | 731,102 | 30 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^2P - ^2S^\circ$ |
| F I | 739,868 | 20 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^4P - ^4P^\circ$ |
| F I | 775,469 | 36 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^2P - ^2D^\circ$ |
| F I | 780,021 | 30 | $2s^2 2p^4 3s - 2s^2 2p^4 3p$ | $^2P - ^2D^\circ$ |
| S I | 921,286 | 100 | $3s^2 3p^3 4s - 3s^2 3p^3 4p$ | $^5S^\circ - ^5P$ |
| S I | 922,809 | 70 | $3s^2 3p^3 4s - 3s^2 3p^3 4p$ | $^5S^\circ - ^5P$ |
| S I | 923,754 | 54 | $3s^2 3p^3 4s - 3s^2 3p^3 4p$ | $^5S^\circ - ^5P$ |
| S I | 941,346 | 13,3 | $3s^2 3p^3 4s - 3s^2 3p^3 4p$ | $^3D^\circ - ^3F$ |
| S I | 942,193 | 13,3 | $3s^2 3p^3 4s - 3s^2 3p^3 4p$ | $^3D^\circ - ^3F$ |
| S I | 943,713 | 13,3 | $3s^2 3p^3 4s - 3s^2 3p^3 4p$ | $^3D^\circ - ^3F$ |

In der Spalte „Konfiguration“ sind die Konfigurationen der Valenzelektronen im Ausgangs- und angeregten Zustand, getrennt durch einen Bindestrich, dargestellt. Die dazuge-

hörigen Terme befinden sich in der Nachbarspalte. Das Termsymbol lautet in allgemeiner Form $^{2S+1}L_J$. Die Bahndrehimpulsquantenzahl, L , legt den Termcharakter des jeweiligen Atoms oder Ions fest. Bei Werten von $L = 0, 1, 2, 3$ spricht man von S-, P-, D-, F-Termen. Links oben am Termsymbol steht die Multiplizität des Terms, die von der Spinquantenzahl, S , bestimmt wird. Die Angabe der inneren Quantenzahl bzw. Gesamtdrehimpulsquantenzahl, J , welche rechts unten an das Termsymbol geschrieben wird, fehlt in dieser Tabelle. Eine hochgestellte Null ($^{\circ}$) symbolisiert eine ungerade Parität des Terms.

Der betrachtete Spektralbereich wurde auszugsweise über spektrale Fenster um eine Zentralwellenlänge aufgezeichnet. Dazu kam das in Kapitel 3.2 beschriebene Kontron KLM 320 mit einem Diodenarray der Firma Karger KG zum Einsatz. Die Breite des spektralen Fensters, B , hängt von der in Gleichung (8) beschriebenen reziproken Lineardispersion, R_d , und der Länge des Diodenarrays auf der Fokalebene, L , ab:

$$B = R_d L \quad (21)$$

Insgesamt erfolgte die Spektrenaufnahme in drei spektralen Fenstern, im folgenden als Fenster 1, Fenster 2 und Fenster 3 bezeichnet. Die Spektren wurden als transientes chromatographisches Signal aufgezeichnet, wobei jeweils das Spektrum im Maximum des chromatographischen Peaks dargestellt ist. In den folgenden Abbildungen sind die Emissionslinien der betrachteten Elemente in den entsprechenden spektralen Fenstern dargestellt.

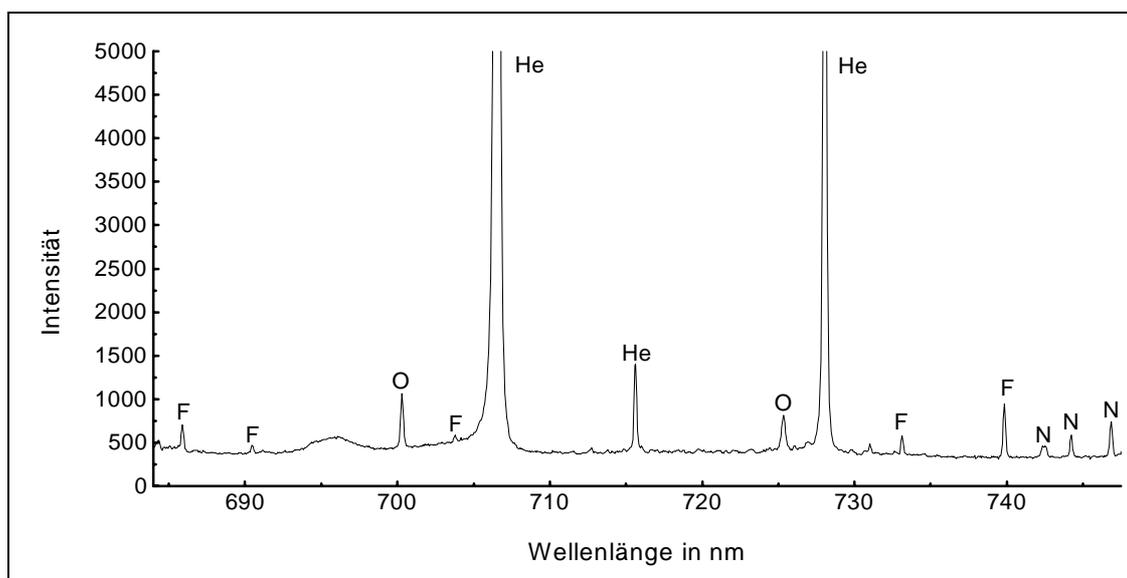


Abb 16. Emissionslinien im Fenster 1 von 685 nm bis 746 nm

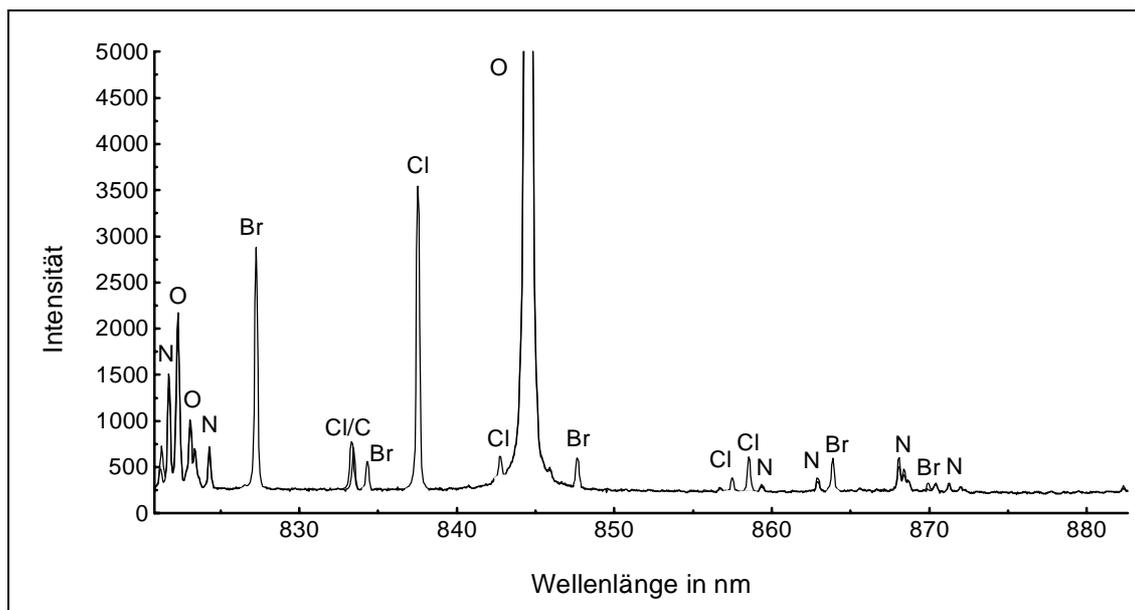


Abb 17. Emissionslinien im Fenster 2 von 821 nm bis 883 nm

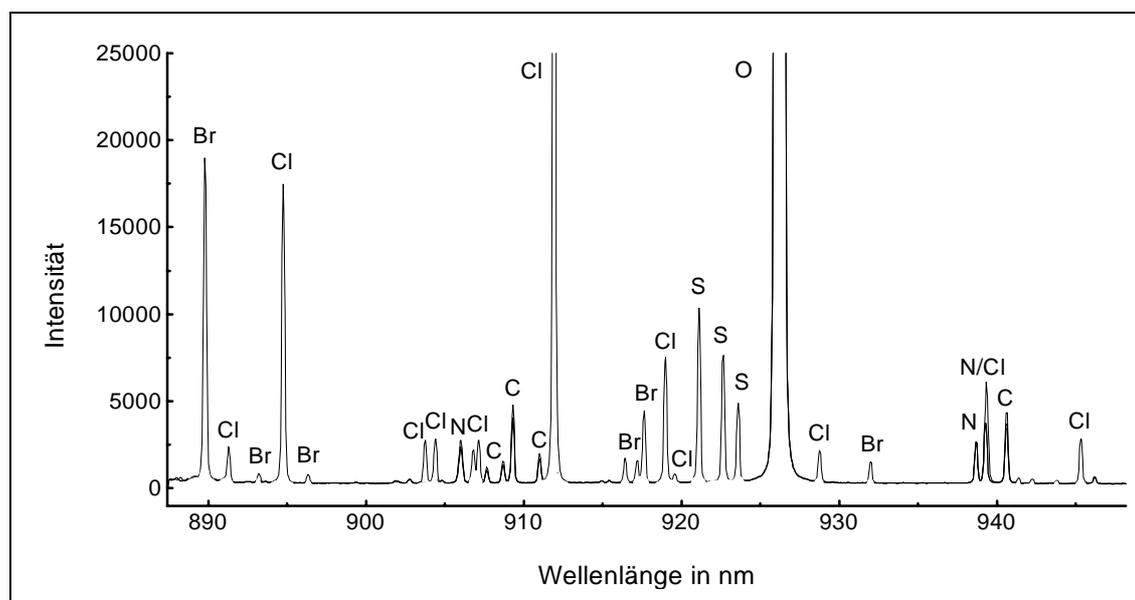


Abb 18. Emissionslinien im Fenster 3 von 889 nm bis 946 nm

Ein direkter Vergleich der Intensitätsverhältnisse mit den in Tabelle 7 angegebenen ist insofern problematisch, als die verwendete Optik keine über den betrachteten Wellenlängenbereich konstante Empfindlichkeit aufweist. Dies betrifft sowohl die Beugeffizienz des Gitters als auch die Empfindlichkeit des Diodenarrays, die beide mit steigenden Wellenlängen abnehmen. Daher sollte die absolute Intensität der im längerwelligen Bereich gemessenen Linien größer sein als die registrierte Intensität. In Tabelle 8 sind die für den μ -ESD analytisch wichtigen Linien im Vergleich zu mit dem SCP gemessenen [25] dargestellt. Ein Vergleich der Linienintensitäten zwischen μ -ESD und SCP ist aufgrund der miteinander verwandten Anregungsquellen trotz unterschiedlicher optischer Komponenten begrenzt möglich.

Tab 8. Relative Intensitäten wichtiger Emissionslinien im NIR. Der Vergleich zwischen SCP und μ -ESD ist nur bedingt sinnvoll, da verschiedene Spektrometer verwendet wurden.

| Emissionslinie | Relative Intensität SCP [25] | Relative Intensität μ -ESD |
|-------------------|------------------------------|--------------------------------|
| C I – 833,299 nm | 17 | 10 |
| C I – 940,537 nm | 100 | 100 |
| Cl I – 837,594 nm | 55 | 10 |
| Cl I – 894,806 nm | 36 | 34 |
| Cl I – 912,114 nm | 100 | 100 |
| Br I – 827,244 nm | 58 | 17 |
| Br I – 889,762 nm | 100 | 100 |
| S I – 921,286 nm | 100 | 100 |
| S I – 922,809 nm | 73 | 74 |

Die gefundenen Intensitätsverhältnisse stimmen in der Größenordnung auch mit Ergebnissen von HUBERT et. al. überein [57], bei denen ein MIP in Kopplung mit einem FT-NIR-Spektrometer verwendet wurde. Da die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit der verwendeten Optik nicht bekannt war, konnten lediglich die unkorrigierten Intensitäten miteinander verglichen werden.

4.2 Optimierung wichtiger Betriebsparameter für den μ -ESD

4.2.1 Allgemeines

Wie bei den meisten anderen Detektoren in der GC hat der Makeup-Gasfluß einen wesentlichen Einfluß auf die Leistungsfähigkeit des μ -ESDs. Im speziellen Fall eines Atomemissionsdetektors entspricht das Makeup-Gas dem Plasmagas und ist zum Betreiben des Plasmas essentiell. Durch das Zuführen eines Makeup-Gases wird z.B. die Aufenthaltszeit einer eluierenden Substanz in der Detektorzelle reduziert und damit der Anteil des Detektors an der Peakverbreiterung vermindert. Auf der anderen Seite führt dies aber auch zu einer Verdünnung des Analyten und damit zu einer verminderten Empfindlichkeit. Eine sorgfältige Optimierung des Plasmagasflusses ist daher erforderlich.

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, ist Sauerstoff als Zumischgas beim Betrieb eines AEDs sehr hilfreich, da spektrale Interferenzen reduziert und Kohlenstoffablagerungen vermieden werden. Die Wirkung des Sauerstoffes beruht vor allem auf seiner Eigenschaft, schnelle Elektronen einzufangen. Damit beeinflusst die Sauerstoff-Zumischung auch direkt

die Anregungseigenschaften des Plasmas. Aus diesem Grund sollte die Menge des zuge-mischten Sauerstoffes optimiert werden.

Neben Sauerstoff sind auch andere Zumischgase, z.B. Wasserstoff, potentiell interessant. Der Einfluß von Wasserstoff auf die Detektionseigenschaften des HP-AEDs [32] bzw. des SCPs [33] wurden bereits untersucht. In dieser Arbeit wurden einige Übersichtsversuche zum Einfluß des Wasserstoffs auf die Detektionseigenschaften des μ -ESDs durchgeführt.

4.2.2 Plasmagasfluß und Sauerstoff-Zumischung

Die ersten Messungen zum Einfluß von Plasmagasfluß und Sauerstoff-Zumischung auf die Detektionseigenschaften erfolgten bereits mit einem frühen, an ein Diodenarray gekoppel-ten Vorprototyp (Modell 1), wie er in Kapitel 3.1.1 (Abbildung 9) beschrieben ist. Dazu wurden die beiden Einflußgrößen auf mehreren Niveaus variiert. Als Zielgrößen wurden die Peakhöhe als Maß für die Empfindlichkeit und die Selektivität gegen Kohlenstoff (2.510 ng C aus Dodecan, Tabelle 5) nach einer einfachen Untergrundkorrektur entspre-chend Gleichung (13) gewählt.

In der aktuellen IFS-Version des μ -ESDs (Modell 2) beschränkten sich die Optimierungen auf Chlor. Die Einflußgrößen wurden nach einem Versuchsplan variiert. Der Verlauf der Zielgrößen wurde mit der Statistiksoftware Statistica[®] ausgewertet und graphisch dargestellt.

4.2.2.1 Brom

Für Brom kommen im NIR nur die in Tabelle 7 aufgeführten Linien in Betracht, nämlich bei 827,244 nm und bei 889,762 nm, im folgenden als Br 827 und Br 889 bezeichnet. Um den Einfluß von Sauerstoff-Zumischung und Plasmagasfluß auf die Zielgrößen zu erfassen, erfolgte eine Variation auf den in der folgenden Tabelle aufgeführten Niveaus.

Tab 9. Für die Optimierung von Empfindlichkeit und Selektivität der Brombestimmung variierte Gasflüsse.

| Versuch Nr. | Plasmagasfluß [mL/min] | O ₂ – Fluß [µL/min] |
|-------------|------------------------|--------------------------------|
| 1 | 10,25 | 22 |
| 2 | 10,25 | 41 |
| 3 | 19 | 41 |
| 4 | 32,5 | 41 |
| 5 | 5,5 | 22 |
| 6 | 5,5 | 41 |

Die in den Abbildung 19 und 20 graphisch dargestellten Beziehungen zwischen Einfluß- und Zielgrößen für Br 827 zeigen, daß die Optima für die Selektivität und die Empfindlichkeit bei unterschiedlichen Bedingungen erreicht werden. Die besten Werte für die Empfindlichkeit liegen bei niedrigen Helium- und Sauerstoff-Flüssen, da bei geringen Plasmagasflüssen offenbar ein Konzentrierungseffekt zum Tragen kommt. Unter diesen Bedingungen reagierte das Plasma in der verwendeten Bauform jedoch empfindlich auf hohe Stoffbeladung, so daß sich die Selektivität gegen Kohlenstoff merklich verschlechterte.

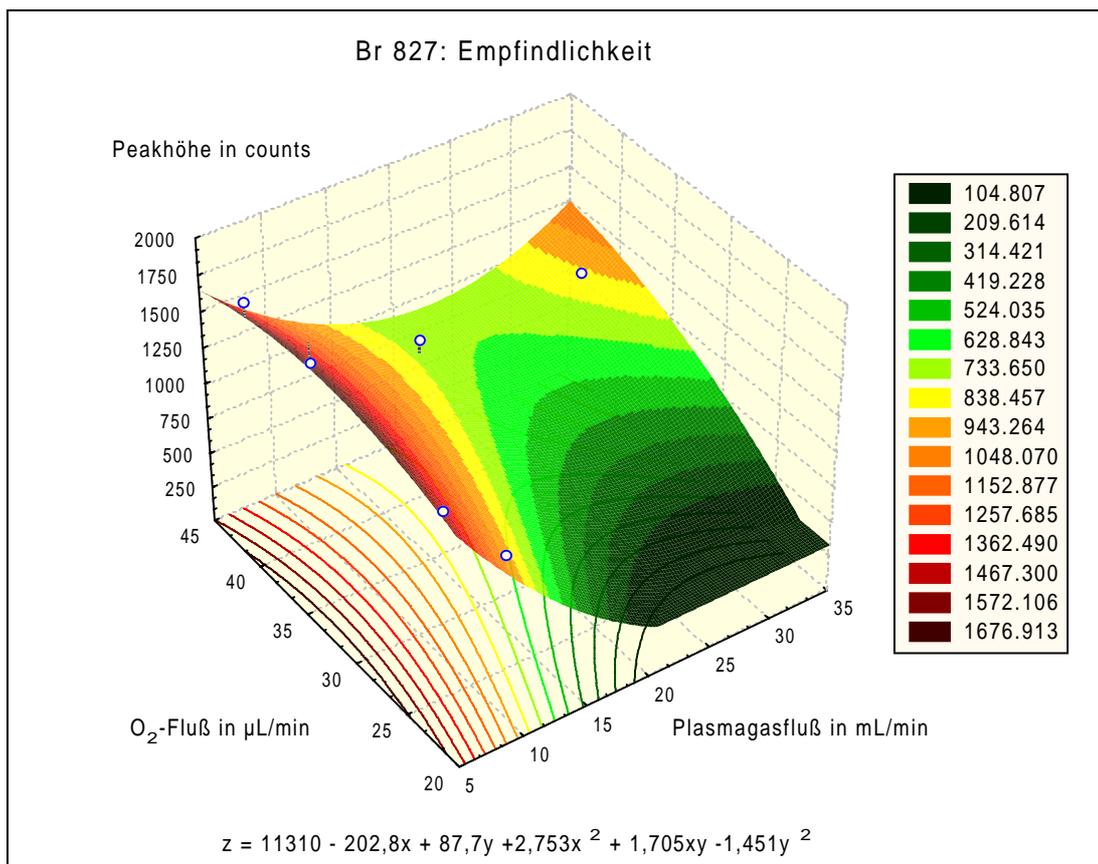


Abb 19. Verlauf der Empfindlichkeit bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Die besten Ergebnisse werden bei niedrigem Plasmagasfluß erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

Zur Charakterisierung des Modells erfolgte eine Berechnung der mittleren Reststreuung, R , gemäß folgender Gleichung:

$$R = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (z_{Exp} - z_{Modell})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n z_{Exp}^2}} \cdot 100\% \quad (22)$$

mit z_{Exp} – im Experiment ermittelte Zielgröße, z_{Modell} – mit dem Modell berechnete Zielgröße. Es wird über n Meßwerte summiert. Für das Modell aus Abbildung 19 ergibt sich

nach Gleichung (22) eine mittlere Reststreuung von 7,54%. Eine Tabelle mit allen der Berechnung zugrundeliegenden Daten befindet sich im Anhang.

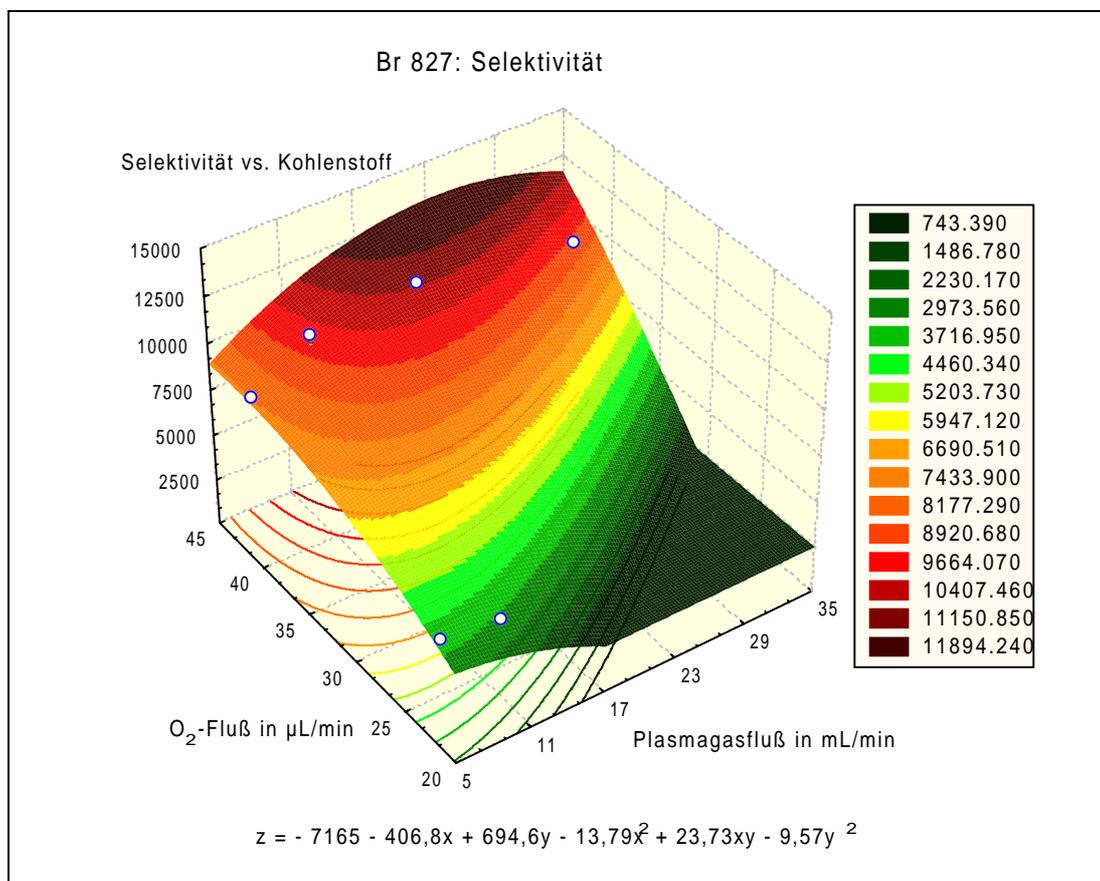


Abb 20. Verlauf der Selektivität gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus Dodecan). Die besten Ergebnisse werden bei mittleren Plasmagasflüssen erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Selektivität.

In den Fällen, in denen nach der Untergrundkorrektur kein meßbares Störsignal mehr festzustellen war, wurde die dreifache Standardabweichung des Rauschens der Basislinie bei der Retentionszeit des Dodecans zur Berechnung herangezogen. Anders als bei der Optimierung der Empfindlichkeit liegen die besten Selektivitäten eher im Bereich mittlerer Heliumflüsse. Dies hängt mit den bereits erwähnten Instabilitäten des Plasmas bei niedrigen Heliumflüssen zusammen. Eine Berechnung der mittleren Reststreuung der Polynommodellierung ergibt $R = 3,02\%$.

Für die Selektivitätsbestimmung wurde ein Störsignal herangezogen, daß durch 2.510 ng Kohlenstoff (aus Dodecan) entstand. Die Störung wurde mittels einer Untergrundkorrekturspur vom Chromatogramm gemäß Gleichung (13) subtrahiert und das resultierende Signal bei der Retentionszeit des Dodecans im Verhältnis zum Bromsignal ausge-

wertet (Abbildung 21). Details zu den durchgeführten Untergrundkorrekturberechnungen finden sich im Kapitel 4.3.

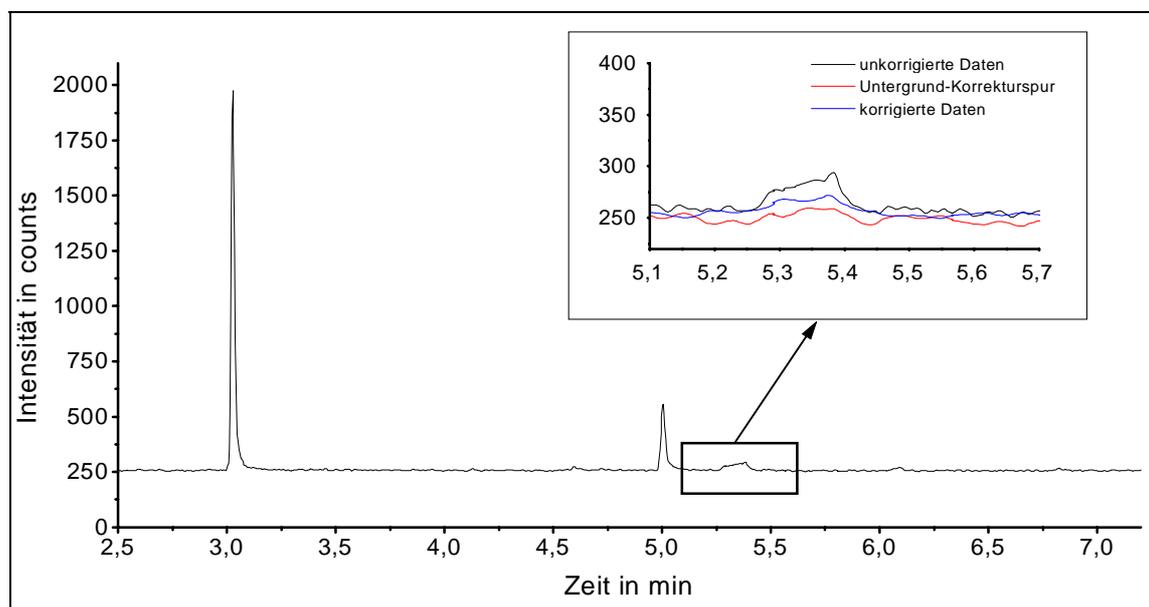


Abb 21. Beispiel einer einfachen Untergrundkorrektur für die Selektivitätsbestimmung.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß den dargestellten Verläufen der Zielgrößen keine vollständigen Versuchspläne zugrunde liegen. Darauf wurde aufgrund des Vorprototyp-Charakters des eingesetzten μ -ESDs (Modell 1) verzichtet. Eine Interpretation ist daher nur in eingeschränktem Maße möglich. Die gewonnenen Daten besitzen lediglich Übersichtscharakter. Dies trifft auf alle mit dem Modell 1 untersuchten Elementlinien zu, die hier präsentiert werden.

Die zweite untersuchte Bromlinie, Br 889, stellte sich als wesentlich intensiver heraus als Br 827. Wie den Abbildung 22 und 23 zu entnehmen ist, ergibt sich auch ein etwas anderer Verlauf der Zielgrößen. Bei niedrigen Flüssen, bei denen die Empfindlichkeit der Br-Linie am größten ist, kommt es aufgrund der geringeren Verdünnung der Analyten im Plasma verstärkt zur Bildung von Interferenzen; die Selektivität nimmt ab.

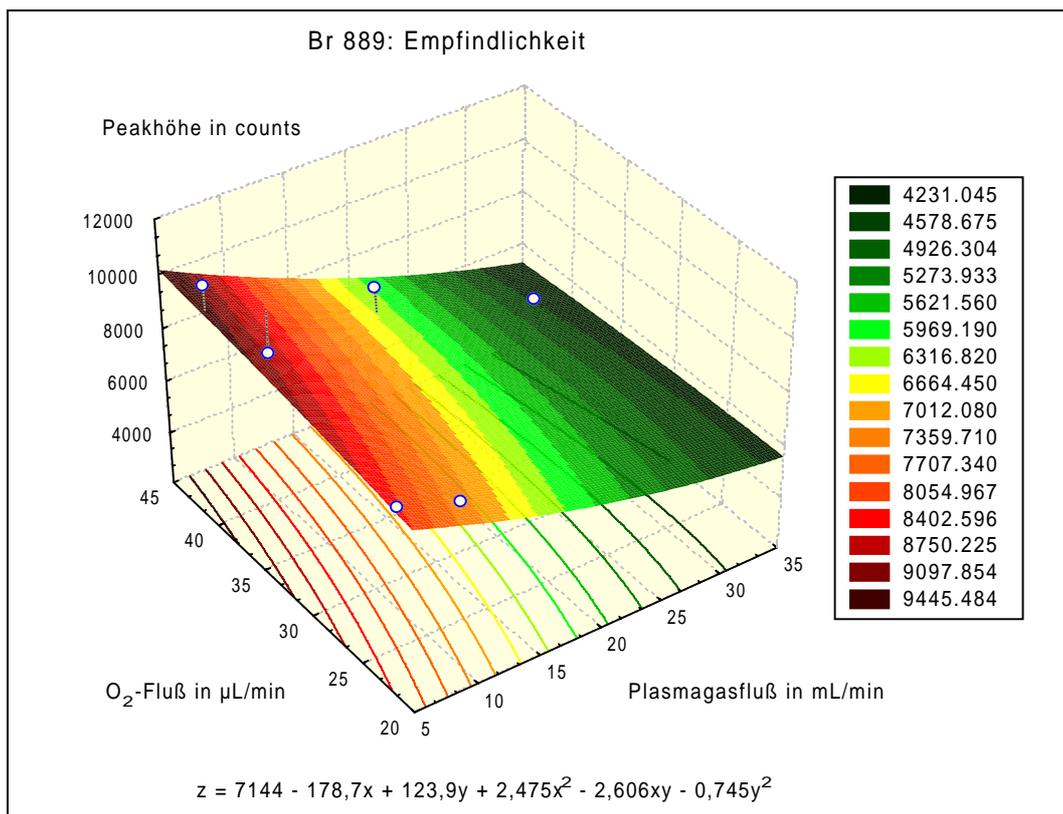


Abb 22. Verlauf der Empfindlichkeit für Br 889 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Die besten Ergebnisse werden bei niedrigem Plasmagasfluß und hoher Sauerstoff-Zumischung erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

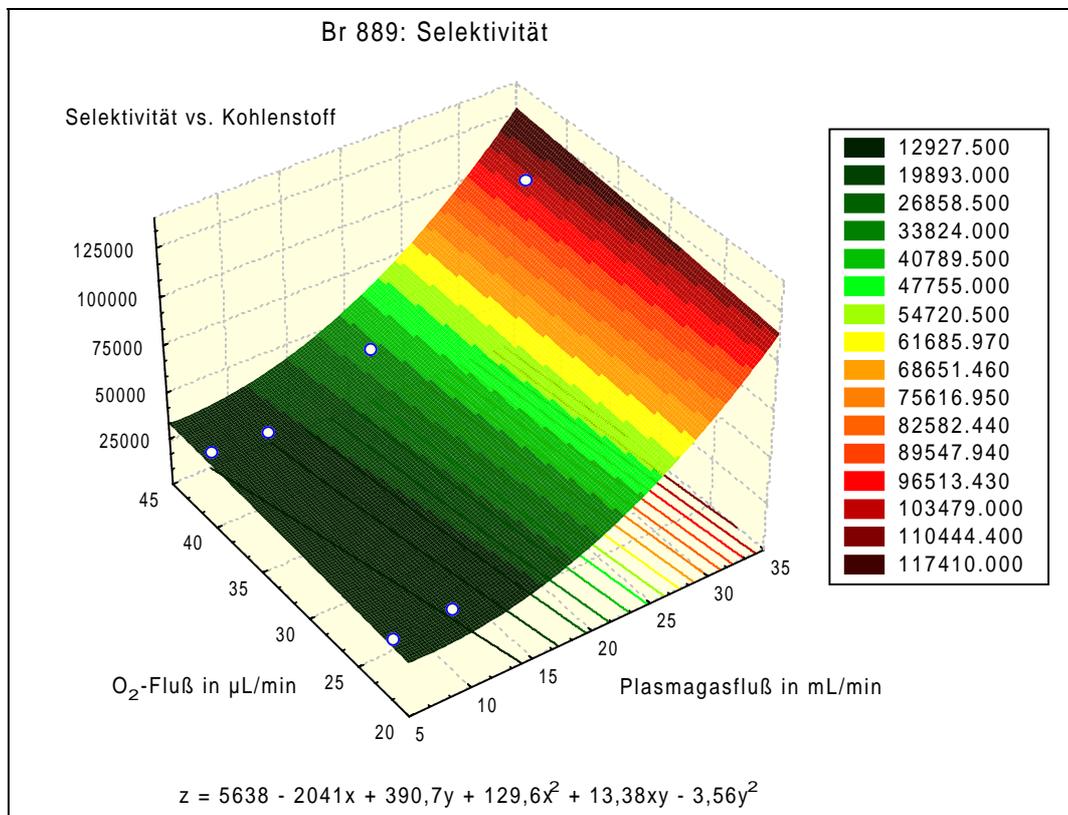


Abb 23. Verlauf der Selektivität für Br 889 gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus Dodecan). Die besten Ergebnisse werden bei hohen Plasmagasflüssen und Sauerstoff-Zumischungen erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Selektivität.

Die erzielten Reststreuungen betragen für die Optimierung der Empfindlichkeit $R = 12,7\%$ und für die Optimierung der Selektivität $R = 4,29\%$.

Trotz der bei niedrigem Plasmagasfluss ausgezeichneten Empfindlichkeit und akzeptablen Selektivitäten von größer 10.000 waren die erhaltenen Ergebnisse nicht zufriedenstellend, da sich ein anderes Problem bemerkbar machte: das Auftreten chemischer Interferenzen. Diese bestanden darin, daß bromhaltige Verbindungen auf den Elektroden oder den benachbarten Bereichen abgelagert und beim Durchgang anderer Verbindungen wieder remobilisiert wurden. Dieses Phänomen sowie Möglichkeiten zu seiner Unterdrückung werden im Kapitel 4.3 über Untergrundkorrektur ausführlich diskutiert.

4.2.2.2 Chlor

Chlor besitzt im NIR zahlreiche Emissionslinien, von denen die Linien bei 837,594 nm, 894,806 nm und 912,114 nm die am besten geeigneten sind. Im weiteren Verlauf werden diese Linien mit Cl 837, Cl 894 und Cl 912 bezeichnet. Die Einflußgrößen wurden für die drei genannten Linien analog zum Brom nach Tabelle 9 variiert. Für Cl 837 erfolgte zusätzlich eine Optimierung mit dem IFS-Prototyp nach einem zweistufigen Versuchsplan. Die Abbildungen 24 und 25 zeigen zunächst den Verlauf von Empfindlichkeit und Selektivität für Cl 837. Auch hier besitzen die Daten lediglich Übersichtscharakter. Dennoch werden Unterschiede im Vergleich zu Brom deutlich. Der Einfluß des Sauerstoffes bleibt vor allem bei niedrigem Plasmagasfluß recht gering. Die besten Ergebnisse werden bei niedrigem Plasmagasfluß und niedrigem Sauerstoff-Fluß erzielt. Die Selektivität erreicht hingegen bei niedrigem Plasmagasfluß und hohem Sauerstoff-Fluß ein Maximum. Der starke Abfall bei hohem Plasmagasfluß ist in diesem Ausmaß nicht realistisch, da in diesem Bereich Meßwerte fehlen.

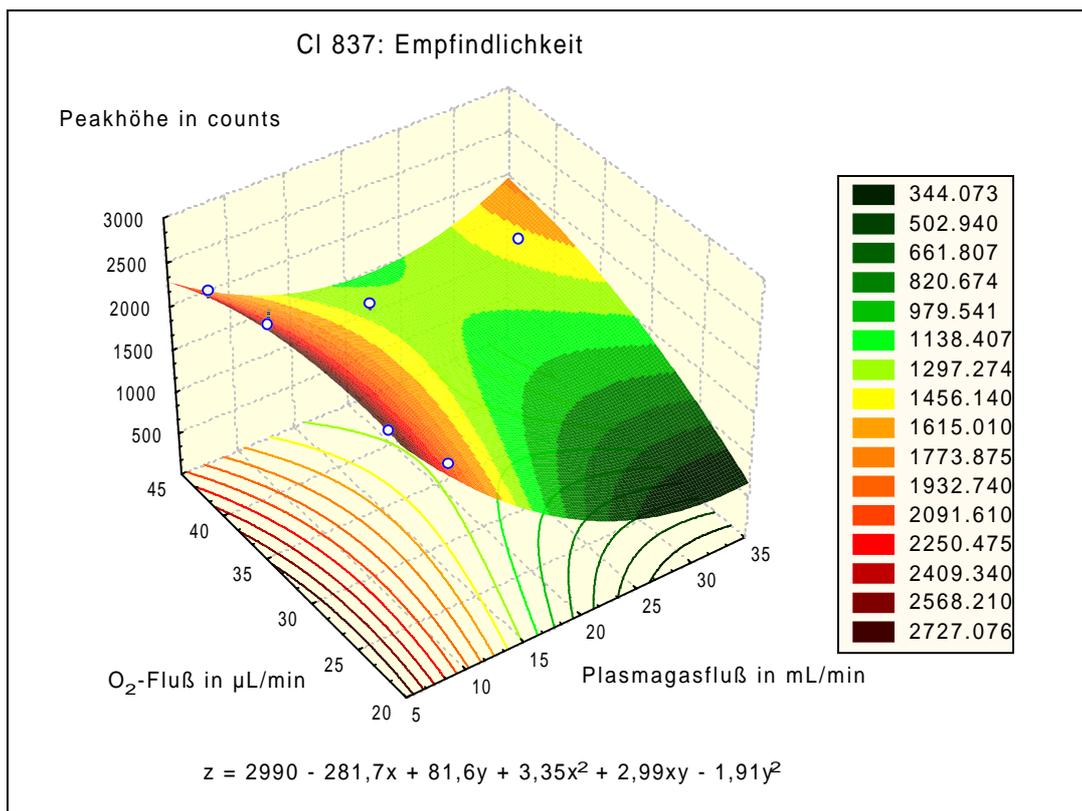


Abb 24. Verlauf der Empfindlichkeit für CI 837 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Die besten Ergebnisse werden bei niedrigem Plasmagasfluß und hoher Sauerstoff-Zumischung erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

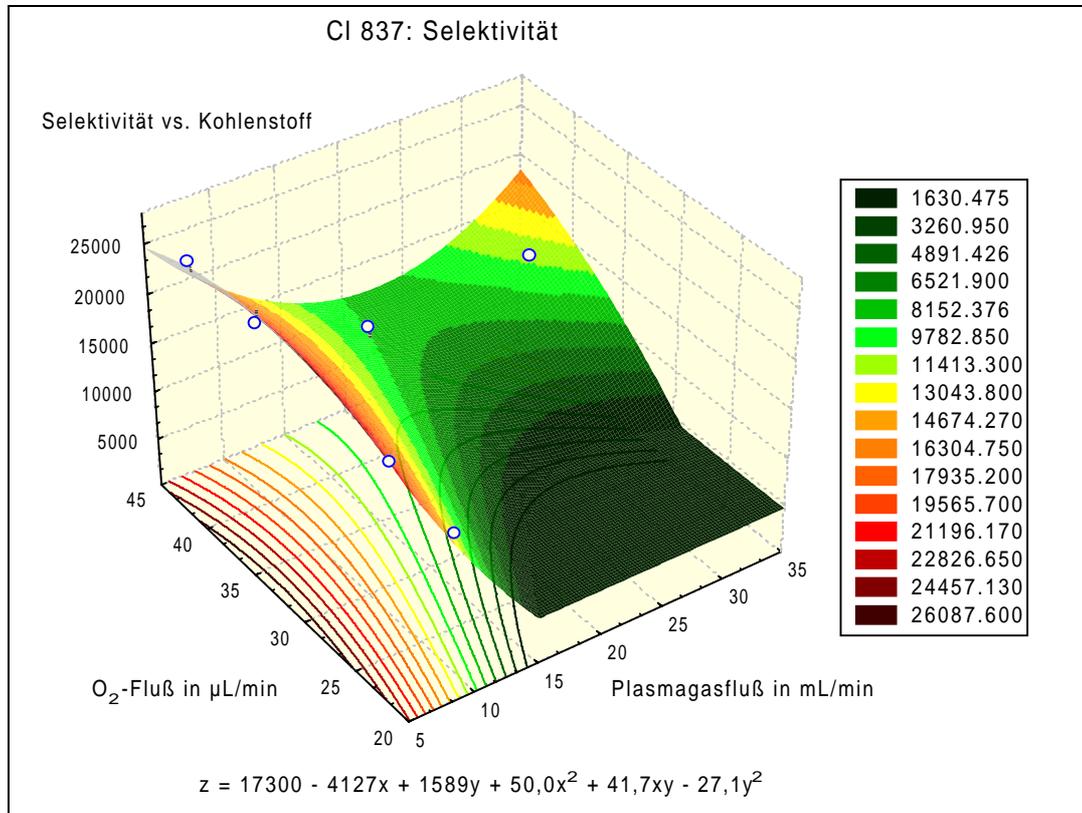


Abb 25. Verlauf der Selektivität für CI 837 gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus Dodecan). Die besten Ergebnisse werden bei niedrigen Plasmagasflüssen und hohen Sauerstoff-Zumischungen erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Selektivität.

Die erzielten Reststreuungen betragen für die Optimierung der Empfindlichkeit $R = 4,24\%$ und für die Optimierung der Selektivität $R = 5,03\%$.

Während in der Literatur Cl 837 bei mehreren Anregungsquellen als die intensivste Emissionslinie im NIR geführt wird [56] und darüber hinaus in einem für konventionelle Spektrometer leicht zugänglichen spektralen Bereich liegt, zeichnet sich Cl 894 durch ein sehr gutes SBR und geringe Anfälligkeit gegen spektrale Interferenzen aus. Wie aus der Tabelle 8 hervorgeht, weist diese Emissionslinie bei dem verwendeten Versuchsaufbau sogar eine größere Intensität auf als Cl 837. Die guten Eigenschaften werden durch die geringe Abhängigkeit der Zielgrößen von der Sauerstoff-Zumischung bestätigt (Abbildung 26). Die nach Gleichung (22) berechneten Reststreuungen betragen für die Empfindlichkeit 10,3% und für die Selektivität 3,10%.

Die Zunahme der Selektivität mit steigendem Plasmagasfluß (Abbildung 27) ist vor allem auf eine bessere Stabilität der Entladung zurückzuführen. Dies führt dazu, daß Interferenzemissionen stärker unterdrückt werden als die Chloremission. Leider stand für Cl 894 kein Interferenzfilter zur Verfügung, so daß auf die Untersuchung dieser vielversprechenden Linie mit dem stark verbesserten IFS-Prototyp des μ -ESDs verzichtet werden mußte.

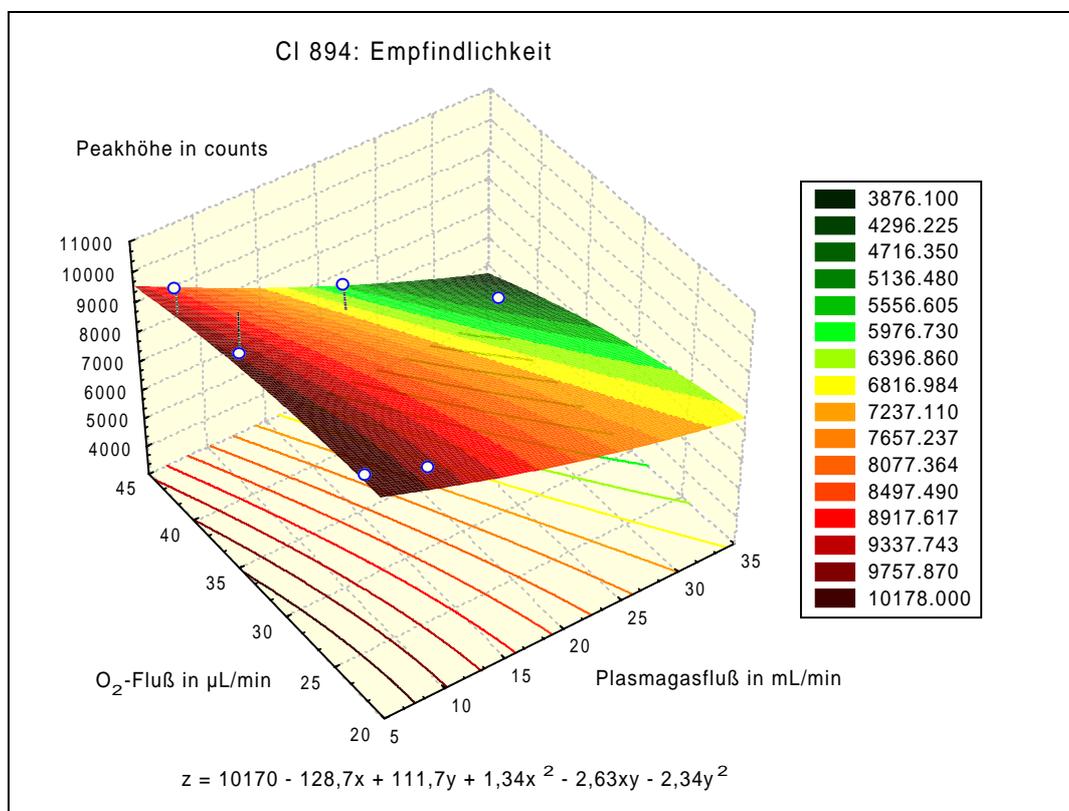


Abb 26. Verlauf der Empfindlichkeit für Cl 894 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Die besten Ergebnisse werden bei niedrigem Plasmagasfluß erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasma-gasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

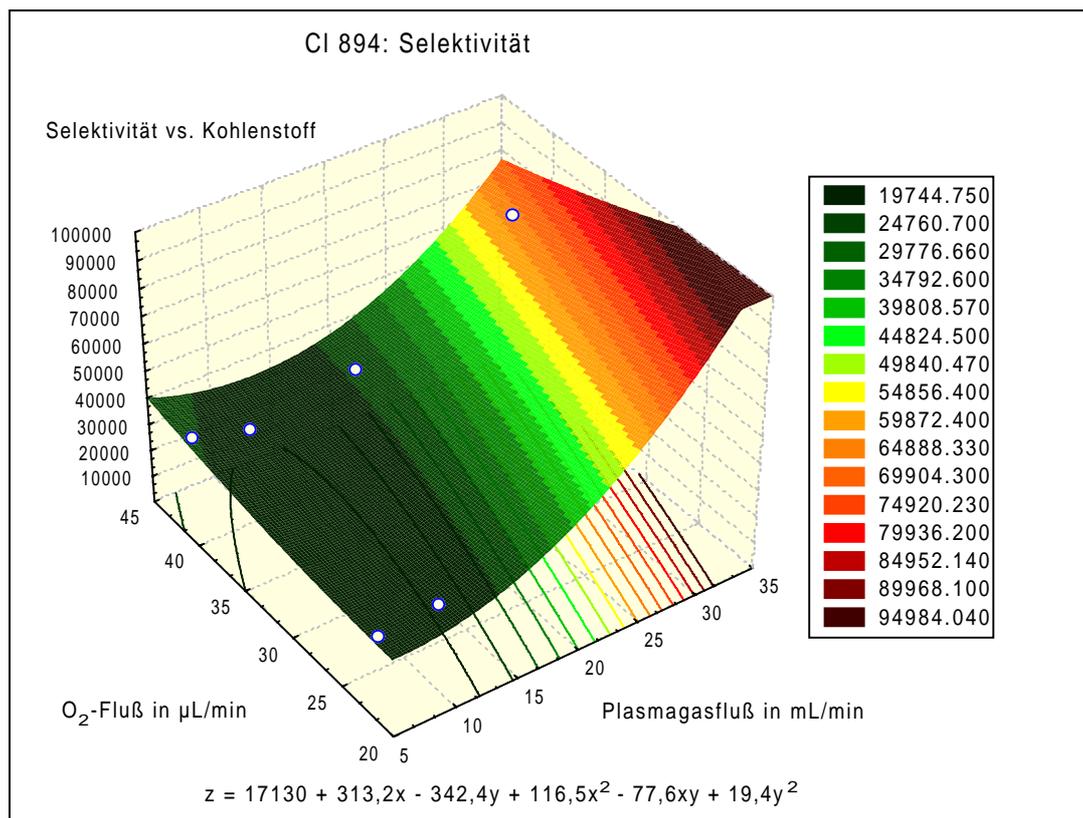


Abb 27. Verlauf der Selektivität für Cl 894 gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus Dodecan). Die besten Ergebnisse werden bei hohen Plasmagasflüssen erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Selektivität.

Die dritte interessante Chlor-Linie im NIR, Cl 912, besitzt die mit Abstand größte Empfindlichkeit. Aus diesem Grund wurde sie trotz einiger Unzulänglichkeiten mit in die Untersuchung einbezogen. Durch die Nähe zu einer Kohlenstoff-Linie bei 911,182 nm ist Cl 912 recht anfällig gegen spektrale Interferenzen bei größeren Mengen an kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Zusätzlich ist der spektrale Bereich um 912 nm bei Anwesenheit von Stickstoff von breitbandigen CN-Emissionen betroffen. Bei Undichtheiten der Anordnung macht sich die eindiffundierende Luft schließlich durch das Auftreten einer Argon-Linie bemerkbar, welche direkt mit Cl 912 überlappt. Im Kapitel 4.3 wird auf diese Störungen und Ansätze zur Korrektur ausführlich eingegangen.

Durch die genannten Interferenzen ist Cl 912 keiner einfachen Untergrundkorrektur zugänglich. Die Auswertung der durchgeführten Messungen beschränkte sich daher auf die Empfindlichkeit.

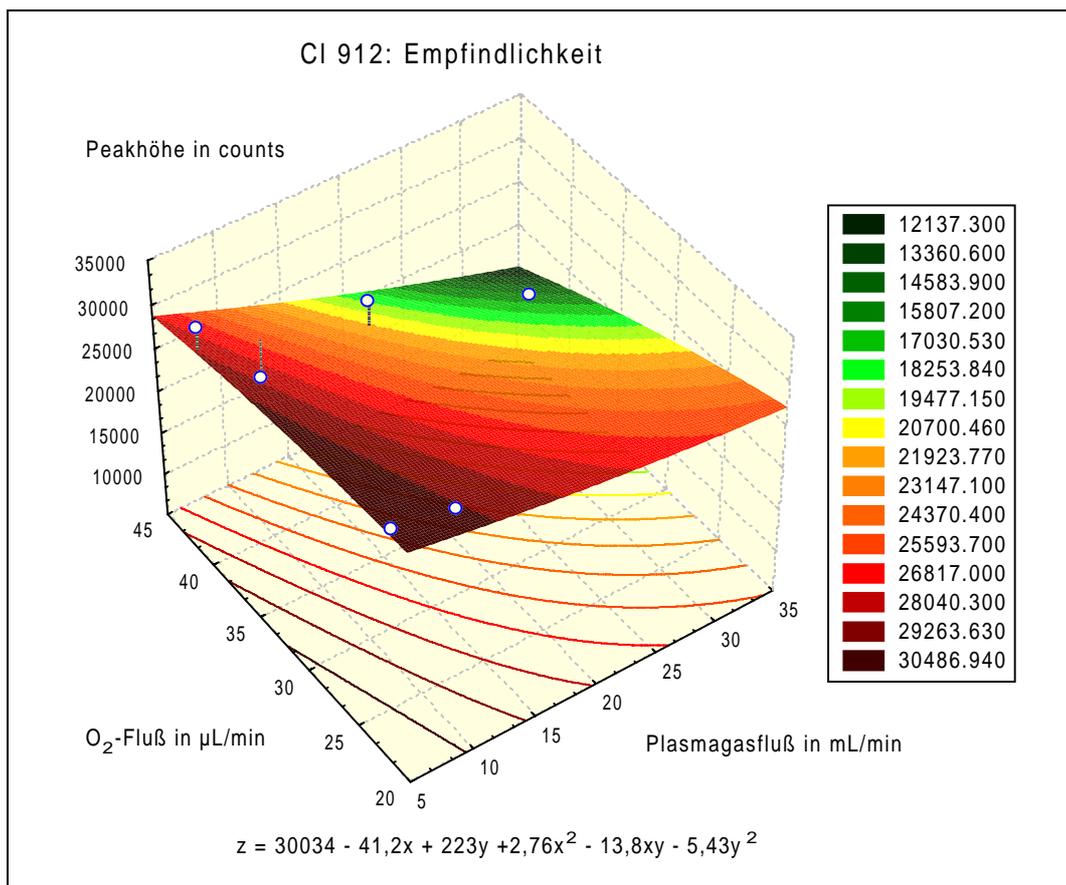


Abb 28. Verlauf der Empfindlichkeit für CI 912 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Über weite Bereiche treten nur geringe Abhängigkeiten auf. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

Wie aus Abbildung 28 hervorgeht, weist CI 912 über einen weiten Bereich sehr gute Empfindlichkeiten auf. Lediglich bei hohem Plasmagasfluß kombiniert mit hoher Sauerstoff-Zumischung tritt eine merkliche Verschlechterung ein. Damit zeigt sich die Emissionslinie als robust gegen Variationen der Plasmazusammensetzung. Die mittlere Reststreuung des Modells beträgt 10,3%.

Abschließend zur Chlordetektion soll über die Optimierung von CI 837 mit der IFS-Version berichtet werden. Diesen Experimenten lag ein zweistufiger Versuchsplan mit Zentrum kombiniert mit einem Sternplan, ein sogenannter zentral zusammengesetzter Versuchsplan, zugrunde. Der Versuchsplan und die Niveaus der Einflußgrößen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tab 10. Zentral zusammengesetzter Versuchsplan für die Untersuchung von zwei Einflußgrößen.

| Versuch Nr. | Faktor 1 Plasmagasfluß | | Faktor 2 O ₂ – Fluß | |
|-------------|---------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| | kodiert | mL/min | kodiert | µL/min |
| 1 | -1 | 10 | -1 | 23,5 |
| 2 | -1 | 10 | 1 | 48,5 |
| 3 | 1 | 20 | -1 | 23,5 |
| 4 | 1 | 20 | 1 | 48,5 |
| 5 | 0 | 15 | 0 | 35,8 |
| 6 | 0 | 15 | 0 | 35,8 |
| 7 | 0 | 15 | -1,414 | 18,6 |
| 8 | 0 | 15 | 1,414 | 53,6 |
| 9 | -1,414 | 7,9 | 0 | 35,8 |
| 10 | 1,414 | 22,1 | 0 | 35,8 |
| 11 | 0 | 15 | 0 | 35,8 |
| 12 | 0 | 15 | 0 | 35,8 |

Der dargestellte Versuchsplan ermöglicht eine statistisch vorteilhafte Beschreibung der Beziehungen zwischen Einfluß- und Zielgrößen. Die Anzahl, r , der notwendigen Versuche berechnet sich in diesem Falle zu

$$r = 2^{k-p} + 2k + n_0 \quad (23)$$

Darin bedeuten k – Anzahl der Faktoren (Einflußgrößen); p – Grad der Reduktion des vollständigen Versuchsplans ($p = 0$); n_0 – Anzahl der Experimente im Zentrum des Versuchsplans. Im vorliegenden Fall wurde $n_0 = 4$ gewählt. Die Sternpunkte des Versuchsplans werden so gewählt, daß sie auf einem Kreis (zwei Faktoren) bzw. der Oberfläche einer Kugel (drei Faktoren) liegen. Der Abstand vom Zentrum des Versuchsplans, α , kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\alpha = 2^{(k-p)/4} \quad (24)$$

Der in Abbildung 29 gezeigte Verlauf der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von den Einflußgrößen weist vor allem bei mittleren Sauerstoff-Zumischungen beachtliche Konstanz auf. Nur bei hohen Sauerstoff-Flüssen knickt die Antwortfläche etwas ein. Im Vergleich zu der mit Modell 1 für CI 837 durchgeführten Optimierung (Abbildung 24) fällt die Verlagerung des Optimums zu mittleren Gasflüssen bei geringem Einfluß des Plasmagasflusses auf, wobei die aktuelle Optimierung aufgrund des verwendeten Modells und der höheren Datenzahl als zuverlässiger einzustufen ist.

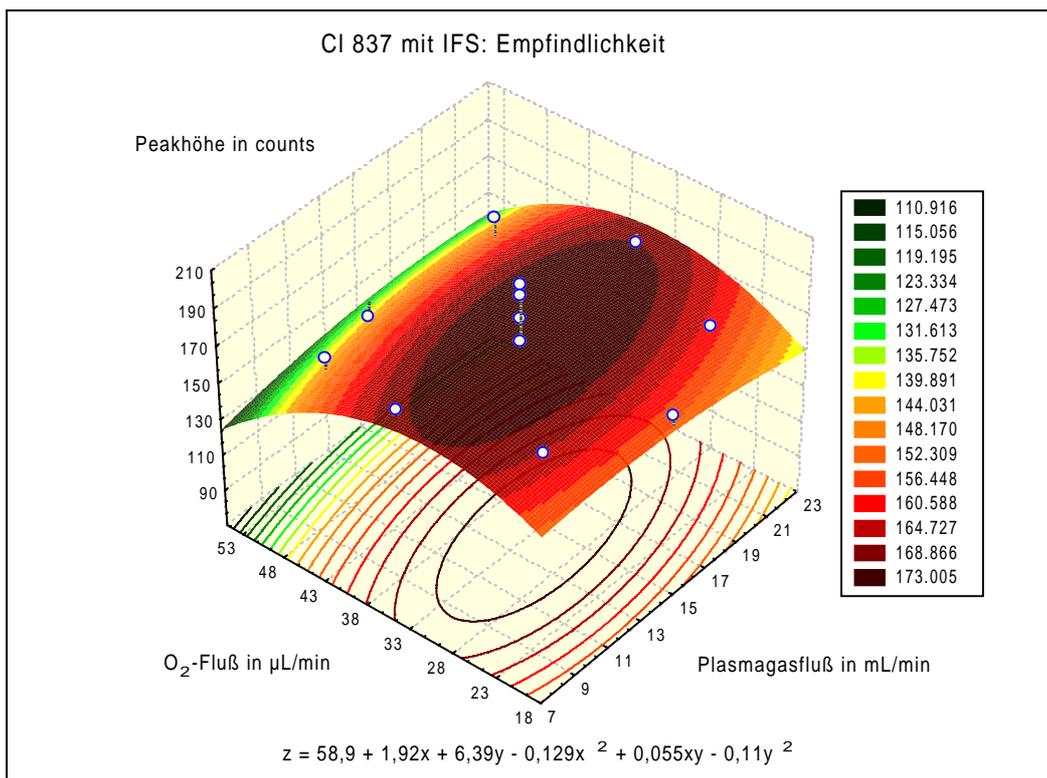


Abb 29. Verlauf der Empfindlichkeit für CI 837 (IFS-Version) bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Es treten nur geringe Abhängigkeiten vom Plasmagasfluß auf. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

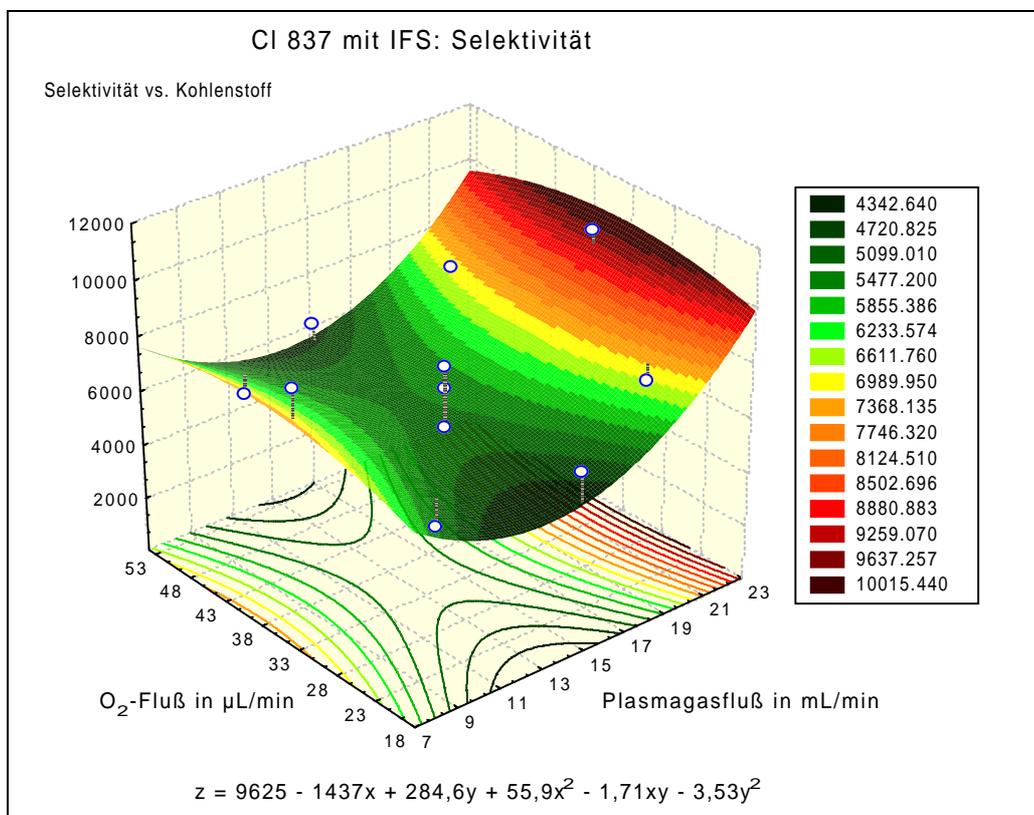


Abb 30. Verlauf der Selektivität für CI 837 (IFS-Version) gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus Dodecan). Die besten Ergebnisse werden bei hohem Plasmagasfluß erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Selektivität.

Der wesentliche Grund für die geringe Abhängigkeit der Empfindlichkeit von den Einflußgrößen liegt in der mittlerweile verbesserten Technik des μ -ESDs, welche den Detektor unempfindlicher gegen Schwankungen in den Betriebsbedingungen macht. Wie allerdings aus Abbildung 30 hervorgeht, kann diese Aussage nicht auf die Selektivität übertragen werden. Hier ist eine starke Abhängigkeit von den Einflußgrößen festzustellen. Die bei Plasmagasflüssen über 20 mL/min besonders guten Selektivitäten sind, ähnlich wie bei Cl 894, wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß störende Molekülemissionen unterdrückt werden, während die Atomemission kaum beeinflußt wird oder sogar zunimmt.

Die nach Gleichung (22) berechneten mittleren Reststreuungen betragen für die Empfindlichkeit 6,31% und für die Selektivität 14,7%.

Betrachtet man zusammenfassend die für die drei Chlorlinien Cl 837, Cl 894 und Cl 912 erhaltenen Ergebnisse, bietet sich kein einheitliches Bild. Allerdings scheinen die optimalen Bedingungen für die Empfindlichkeit eher bei niedrigen Plasmagasflüssen zu liegen, während das Optimum für die Selektivität bei mittleren oder hohen Plasmagasflüssen erreicht wird. Je nach Zielstellung muß also ein Kompromiß zwischen beiden Zielgrößen gewählt werden.

Die potentiell besonders hohe Selektivität von Cl 894 sowie die außerordentliche Empfindlichkeit von Cl 912 machen beide Linien interessant für weitere Untersuchungen in der Zukunft. Aufgrund mangelnder technischer Voraussetzungen konnte dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht realisiert werden.

4.2.2.3 Fluor

Die einzige erfolgversprechende Linie für Fluor befindet sich im oberen VIS, bei 739,868 nm (F 739). Die laut NIST intensivste Linie bei 685,603 nm (siehe Tabelle 7) erreicht im μ -ESD nur knapp 50 % der Intensität von F 739. In seinen Detektionseigenschaften weist Fluor einige auch von anderen Anregungsquellen bekannte Eigenheiten auf, die in seiner hohen Reaktivität begründet liegen. Dies geht auch aus Abbildung 31 hervor. Die mittlere Reststreuung für die Optimierung der Empfindlichkeit wurde mit $R = 11,9\%$ berechnet.

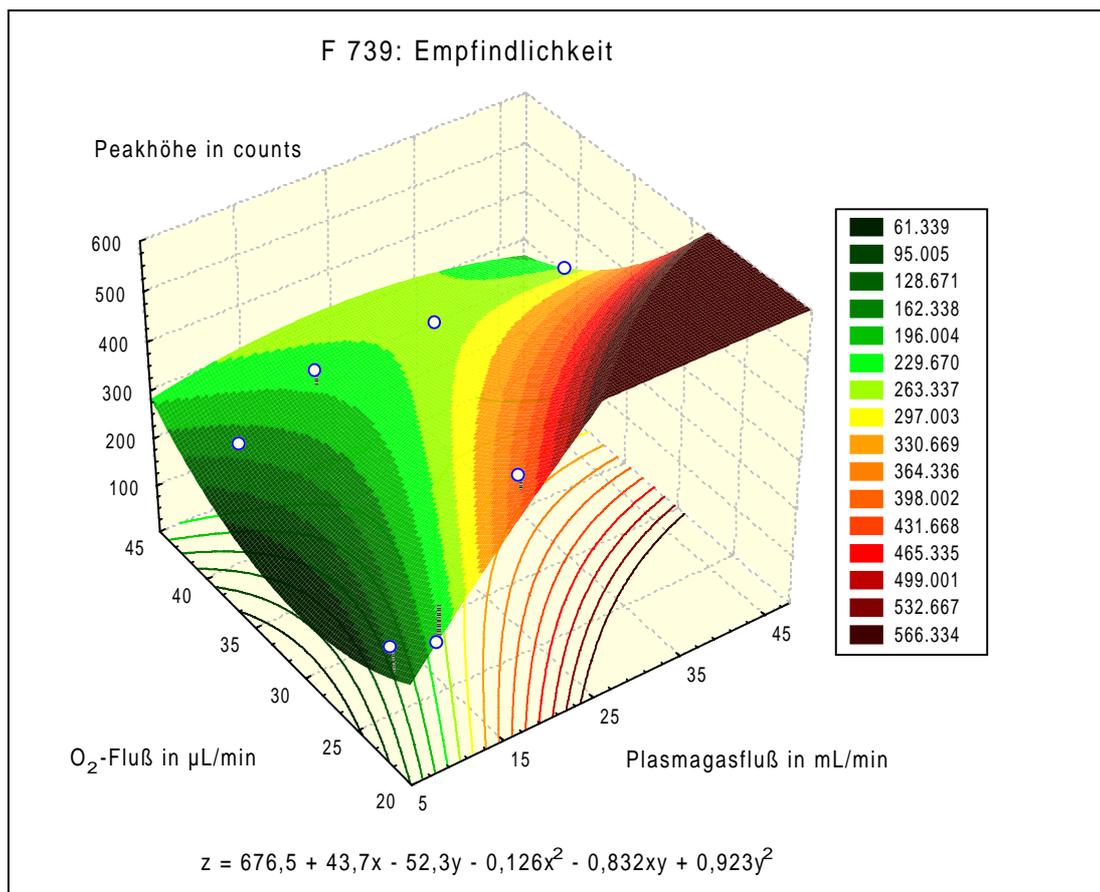


Abb 31. Verlauf der Empfindlichkeit für F 739 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Die besten Ergebnisse werden bei hohem Plasmagasfluß und geringer Sauerstoff-Zumischung erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

Der Verlauf der Empfindlichkeit für F 739 zeigt einen Trend hin zu hohen Plasmagasflüssen mit geringen Sauerstoff-Zumischungen. Die Höhe des Maximums ist jedoch als nicht gesichert und nicht wahrscheinlich anzusehen, weil in diesem Bereich kein Meßwert vorliegt. Tatsache ist gleichwohl, daß Fluor das einzige Element ist, dessen Empfindlichkeit mit steigendem Plasmagasfluß in Verbindung mit niedrigem Sauerstoff-Fluß in diesem Maße zunimmt. Als Ursache dafür ist die bekannte Reaktivität des im Plasma gebildeten freien Fluors bzw. von fluorhaltigen Molekülfragmenten anzuführen. Bei niedrigen Gasflüssen können diese Spezies aufgrund der damit verbundenen größeren Verweilzeiten im Plasma mit Oberflächen reagieren. Damit erhöht sich ihre Verweilzeit im Plasma weiter. Dies äußert sich in verminderten Signalhöhen und einem ausgeprägten Tailing der Peaks (Abbildung 32). Bei Erhöhung der Flußraten wird trotz der resultierenden Verdünnung der Analyten eine Verbesserung der Empfindlichkeit beobachtet, die auf eine Erhöhung des Wirkungsgrades der Fluoranregung aufgrund der unterdrückten Wandreaktionen zurückzuführen ist.

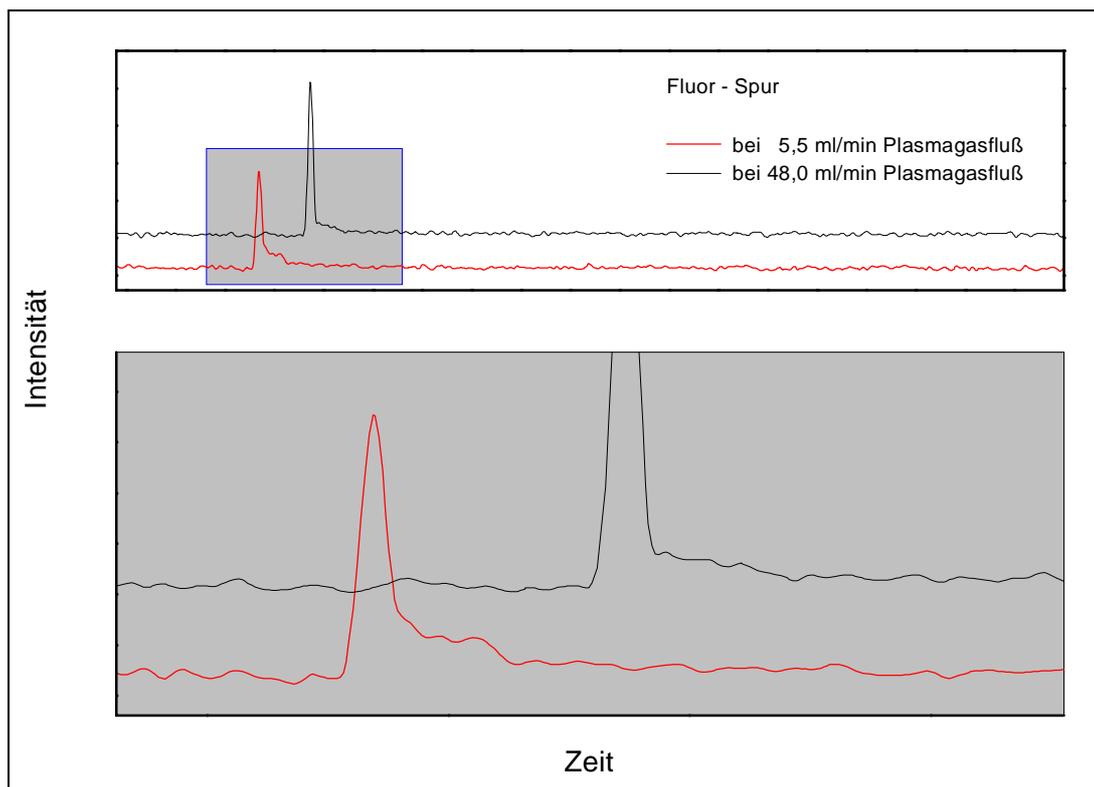


Abb 32. Form und Größe des Fluorpeaks in Abhängigkeit vom Plasmagasfluß, untergrundkorrigiert. Zur besseren Übersicht wurden die Chromatogramme mit einem x- und y-Offset dargestellt.

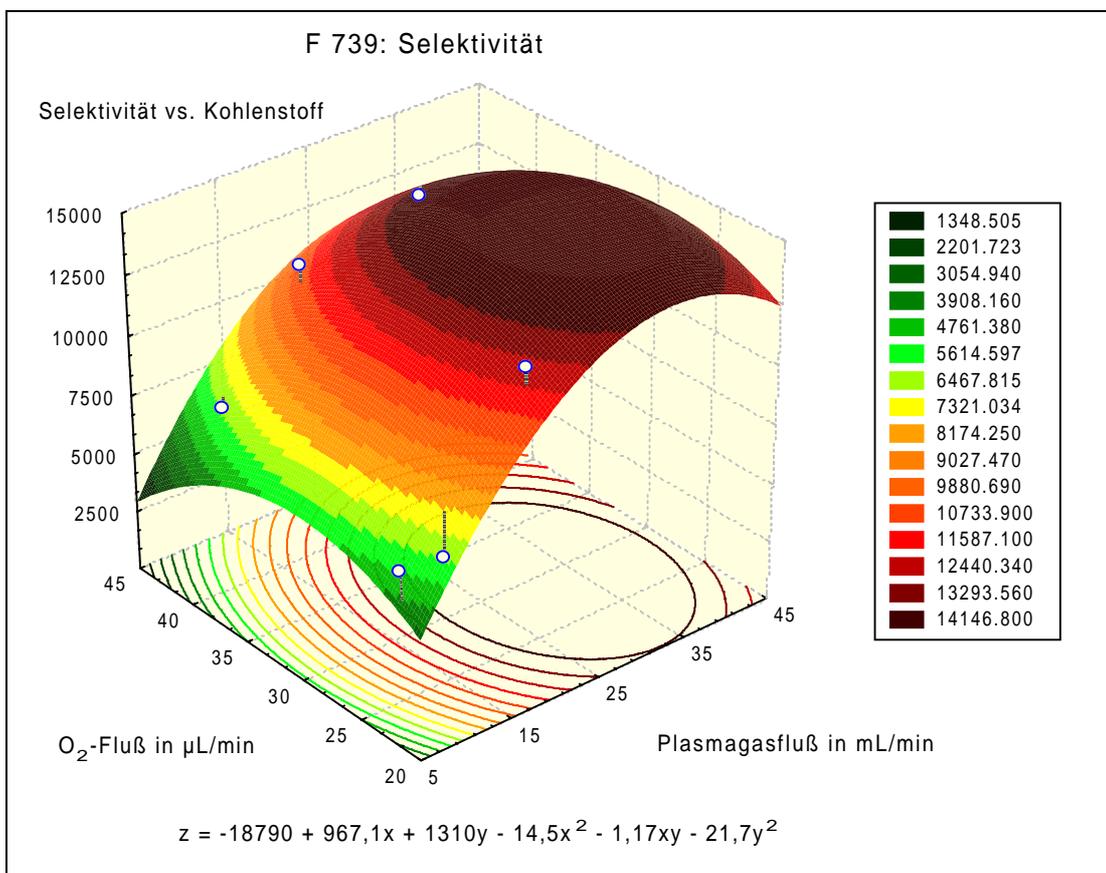


Abb 33. Verlauf der Selektivität für F 739 gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus Dodecan). Die besten Ergebnisse werden bei hohem Plasmagasfluß erzielt, die Sauerstoff-Zumischung spielt nur eine geringe Rolle. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Selektivität.

Der in Abbildung 33 dargestellte Verlauf der Selektivität gegen Kohlenstoff entspricht weitgehend den Erwartungen. Interessant sind die trotz recht geringer Empfindlichkeit erzielten sehr guten Selektivitäten von z.T. über 12.000. Auch fällt der dominierende Einfluß des Plasmagasflusses gegenüber der Sauerstoff-Zumischung auf. Offenbar profitiert die Selektivität vom Verlauf der Empfindlichkeit. Die mittlere Reststreuung für die Optimierung der Selektivität beträgt 8,09%.

Beim Fluor tritt der seltene und wünschenswerte Fall ein, daß Empfindlichkeit und Selektivität weitgehend bei gleichen Bedingungen ein Optimum erreichen, so daß beim Einstellen der Meßbedingungen kein Kompromiß eingegangen werden muß. Insgesamt bleibt die fluorselektive Detektion mit dem μ -ESD jedoch relativ unempfindlich.

4.2.2.4 Schwefel

Wie für Fluor existiert auch für Schwefel lediglich eine analytisch interessante Linie im NIR. Sie liegt bei 921,286 nm (S 921) und ist die intensivste Linie einer Dreiergruppe. Das Intensitätsverhältnis der Linien zueinander entspricht weitgehend den vom NIST veröffentlichten Werten (Tabelle 7). In Abbildung 34 ist der Empfindlichkeitsverlauf von S 921 dargestellt.

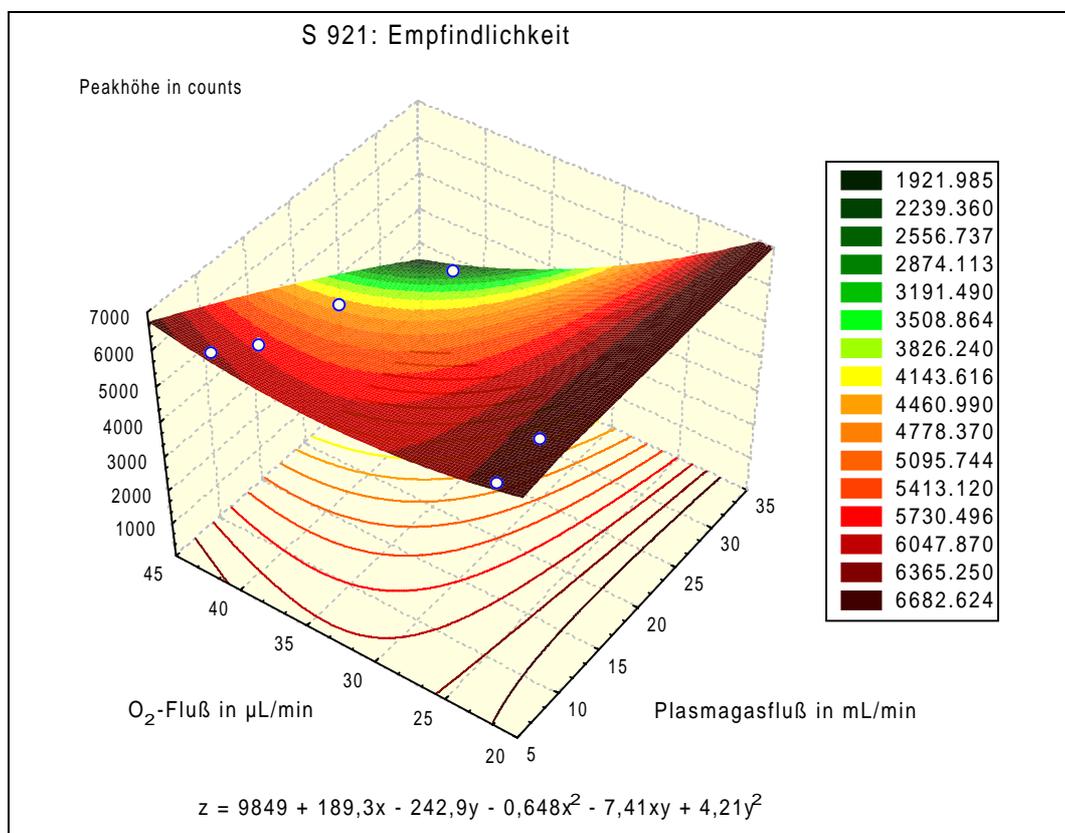


Abb 34. Verlauf der Empfindlichkeit für S 921 bei Variation der Plasmagaszusammensetzung. Bei niedrigem Plasmagasfluß besteht fast keine Abhängigkeit von der Sauerstoff-Zumischung. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

Der Empfindlichkeitsverlauf für S 921 erinnert an den für Cl 912 (Abbildung 28). Bei niedrigem Plasmagasfluß ist das Signal fast unabhängig von der Sauerstoff-Zumischung. Dieses Verhalten erlaubt eine große Variabilität der Plasmabetriebsparameter bei geringen Empfindlichkeitsänderungen. Zieht man jedoch die Selektivität hinzu, ergibt sich ein etwas anderes Bild. Die besten, erfreulich hohen Werte liegen in einem relativ schmalen Bereich bei niedrigem Plasmagasfluß und mittlerem Sauerstoff-Fluß. Die Interpretation bei hohem Plasmagasfluß und niedriger Sauerstoff-Zumischung ist aufgrund fehlender Daten in diesem Bereich nicht sinnvoll. Die erzielte Reststreuung des Modells liegt für die Empfindlichkeit bei 1,88% und für die Selektivität bei 10,2%.

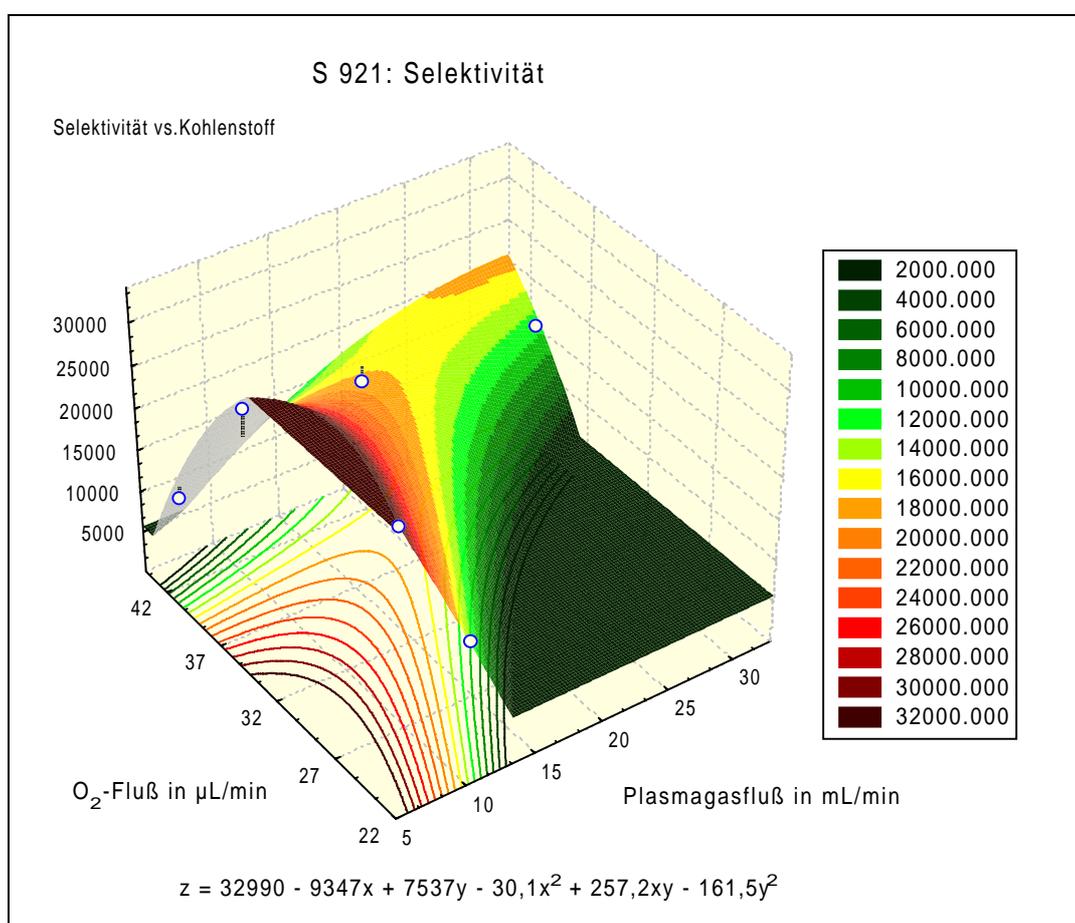


Abb 35. Verlauf der Selektivität für S 921 gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus Dodecan). Die besten Ergebnisse werden bei niedrigem Plasmagasfluß erzielt. In der Formel bedeuten x – Plasmagasfluß, y – Sauerstoff-Fluß, z – Peakhöhe.

Abschließend kann zu S 921 festgestellt werden, daß die Linie trotz ihrer im Vergleich zu S 181 geringeren Empfindlichkeit ein sehr gutes Potential hinsichtlich der Selektivität besitzt. Dadurch wird S 921 als alternative Linie interessant, zumal im NIR die Möglichkeit besteht, einfache und im Vergleich zu konventionellen Spektrometern kostengünstige Lösungen wie IFS einzusetzen.

4.2.3 Wasserstoff-Zumischung

Die in [32] und [33] gewonnenen Ergebnisse für die Wirkungen von Wasserstoff auf die Atomemissionsdetektion deuten auf Wechselwirkungen des Wasserstoffes mit der Quarzkapillare des Detektors hin, die eine Anlagerung von Analytatomen oder -verbindungen verhindern. Daneben verändert der Wasserstoff aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit die Temperaturverteilung und die Anregungsbedingungen im Plasma [58]. Wasserstoff kann außerdem die Bildung von Oxiden, z.B. des Phosphors, im Plasma unterdrücken [6]. Schließlich werden aus im Plasma gebildeten Radikalen wie N_2^{\bullet} , NO^{\bullet} oder C_2^{\bullet} und Wasserstoff neue Spezies (NH^{\bullet} , CH^{\bullet}) gebildet, die in einem anderen spektralen Bereich emittieren [59]. Neben den positiven Effekten wurden aber auch Signaldepressionen bei den meisten Analytlinien beobachtet [60], deren Ursache wahrscheinlich in einer Verringerung der He^+ -Spezies durch den Wasserstoff begründet liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß des Wasserstoffes auf die Detektionseigenschaften des μ -ESDs anhand einiger Übersichtsversuche untersucht. Zu diesem Zweck erfolgte für die Elemente Brom, Chlor, Fluor und Schwefel eine Zumischung von Wasserstoff zum Plasmagas gemäß folgender Tabelle:

Tab 11. Gewählte Plasmazusammensetzungen für die Untersuchung des Einflusses von Wasserstoff auf die Detektionseigenschaften des μ -ESDs. Der O_2 -Fluß wurde auf 41 μ L/min konstant gehalten.

| Versuch Nr. | Faktor 1 | Faktor 2 |
|-------------|------------------------|-----------------------------|
| | Plasmagasfluß [mL/min] | H_2 - Fluß [μ L/min] |
| 1 | 5,5 | 22 |
| 2 | 10,25 | 22 |
| 3 | 19 | 22 |
| 4 | 19 | 41 |
| 5 | 32,5 | 22 |
| 6 | 32,5 | 41 |

Zur Auswertung wurde die Netto-Intensität und das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis (SBR) der gewählten Linien herangezogen. Es zeigte sich, daß eine Zumischung von Wasserstoff zu einer Verschlechterung beider Parameter führte. Dies ist beispielhaft für Cl 837 und S 921 in Abbildungen 36 bzw. 37 dargestellt. Im direkten Vergleich von Empfindlichkeit und SBR wird deutlich, daß sich die Wasserstoff-Zumischung auf verschiedene Arten auswirkt. Zunächst verschlechtern sich die Anregungsbedingungen im Plasma [60], was sich besonders auf hochenergetische Übergänge auswirkt. Dadurch verschlechtert sich vor

allein die Empfindlichkeit. Der spektrale Untergrund ist davon weniger betroffen, da das SBR merklich weniger als die Empfindlichkeit reduziert wird. Dies dürfte zum einen ebenfalls auf den Verlust an He^+ - Teilchen, die gemäß Gleichung (2) maßgeblich am Entstehen des Kontinuums beteiligt sind, zurückzuführen sein. Andererseits werden durch Reaktionen zwischen dem Wasserstoff und im Plasma vorhandenen Radikalen und Molekülfragmenten Untergrundkomponenten, die aus der Emission angeregter Verbindungen wie N_2 , NO oder C_2 resultieren, abgebaut und durch im UV/VIS emittierende Verbindungen wie NH oder CH ersetzt.

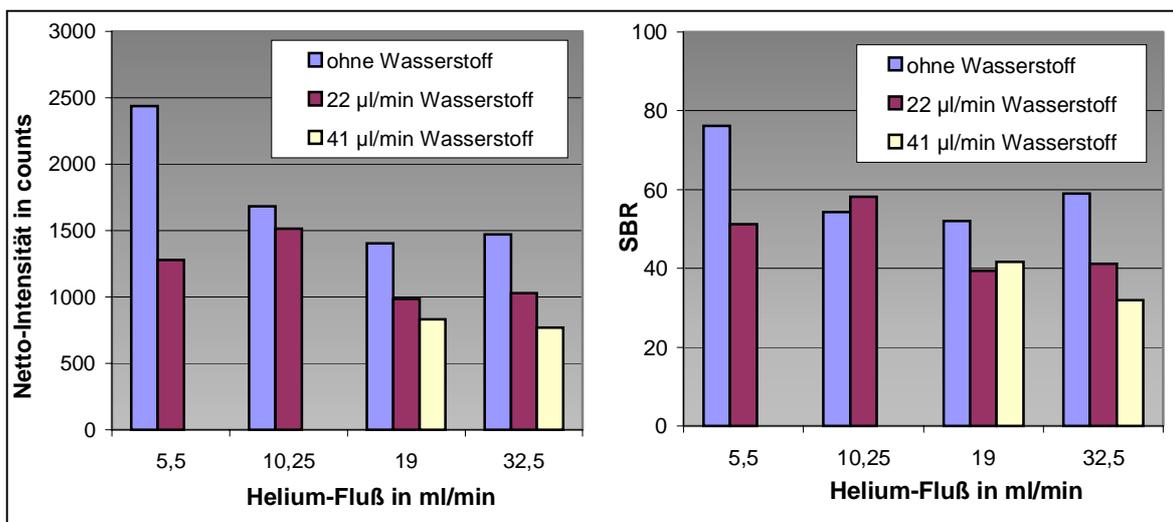


Abb 36. Verlauf von Empfindlichkeit (links) und SBR (rechts) für Cl 837 bei Zumischung von Wasserstoff. Die Sauerstoff-Zumischung wurde konstant auf 41 µL/min gehalten.

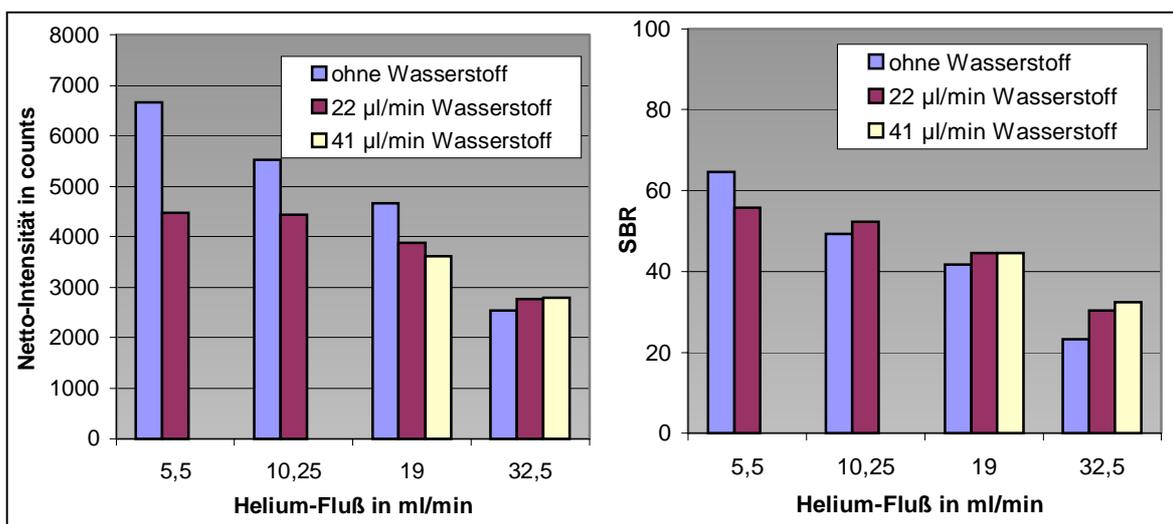


Abb 37. Verlauf von Empfindlichkeit (links) und SBR (rechts) für S 921 bei Zumischung von Wasserstoff. Die Sauerstoff-Zumischung wurde konstant auf 41 µL/min gehalten.

Bei S 921 tritt bei mittleren Helium-Flußraten eine leichte Verbesserung des SBR trotz Verschlechterung der Empfindlichkeit auf. Diese Linie ist besonders von CN-Emissionen

betroffen, die durch Wasserstoff-Zumischung deutlich zurückgedrängt werden. Dieser Effekt spielt jedoch nur dann eine Rolle, wenn der Detektor nicht ausreichend gegen das Eindiffundieren von Luft gesichert ist, wie dies bei Modell 1 der Fall war.

Eine Sonderstellung bei den Auswirkungen einer Wasserstoff-Zumischung nimmt Brom ein. Dieses Element neigte bei der im Vorprototyp verwendeten Konstruktion der Entladungszone zu Anlagerungen, die beim Durchgang anderer Substanzen remobilisiert wurden. Mit Hilfe von Wasserstoff konnten diese Wandreaktionen zurückgedrängt werden. Dieses Phänomen wird im Kapitel 4.3.4 diskutiert.

4.3 *Untergrundkorrektur*

4.3.1 Überblick

Im vorangegangenen Kapitel wurden für die Optimierung der Selektivität bereits untergrundkorrigierte Daten verwendet. An dieser Stelle soll auf die Problematik der Untergrundkorrektur eingegangen und verschiedene Ansätze auf dem Weg zum Ziel diskutiert werden.

Um eine erfolgreiche Untergrundkorrektur durchführen zu können, ist es zunächst erforderlich, die vorliegende Interferenz zu analysieren, sie einer verursachenden Spezies zuzuordnen. Ist dies geschehen, muß ein spektraler Bereich gefunden werden, in dem der Interferent, seinerseits ungestört, erfaßt werden kann. Hier liegt eine der Hauptschwierigkeiten, da es oft sehr diffizil ist, einen solchen spektralen Bereich zu finden. Darüber hinaus wird ein Analysensignal in der Regel von mehreren Interferenzen überlagert, die sich z.T. gegenseitig kompensieren, so daß der Einfluß des einzelnen Interferenten nur ungenau erfaßt werden kann.

Bevor man eine numerische Untergrundkorrektur durchführt, sollte sichergestellt sein, daß bereits eine Minimierung der Interferenz auf physikalisch-chemischem Wege, in diesem Falle durch die Optimierung der Gasströme und der Zusammensetzung des Plasmagases, stattgefunden hat. Die hier aufgeführten Berechnungen wurden daher nur mit Datensätzen durchgeführt, die unter optimalen Bedingungen erhalten wurden.

4.3.2 Einfache Untergrundkorrektur

Unter guten Bedingungen liefert bereits die einfachste aller Korrekturmöglichkeiten, die Subtraktion eines Untergrundkorrekturkanals, befriedigende Ergebnisse hinsichtlich der Selektivität des Analyten gegen eine Interferenz und damit der Sicherheit des Analysenergebnisses. Da prinzipiell pro zu korrigierender Interferenz nur ein Datenpunkt pro Zeiteinheit notwendig ist, eignet sich diese Methode besonders für die IFS-Version des μ -ESDs. Wie bereits geschildert, werden gemäß Gleichung (13) ein oder mehrere Untergrundkanäle vom Analytkanal abgezogen.

Bei dem verwendeten Prototypen des μ -ESDs standen neben dem Kohlenstoff- und dem Chlorkanal ein Chloruntergrundkanal, ein Gesamtlichtkanal und ein Feldstärkekanal für die Untergrundkorrekturversuche zur Verfügung. Diese Kanäle sind in der Abbildung 38 für ein einfaches Stoffgemisch (HP-AED Mix, siehe Tabelle 5) dargestellt.

Der auf allen Kanälen erkennbare ausgeprägte Einbruch zwischen 1,5 min und 2,2 min kommt durch ein vorübergehendes Ausschalten des Detektors zustande, eine einfache Möglichkeit, Schäden durch das Lösungsmittel zu verhindern.

Im Prinzip zeigen außer der Feldstärke alle zur Verfügung stehenden Kanäle ausgeprägte Reaktionen auf die den Detektor passierenden Substanzen. Die Feldstärke verändert sich nur beim Durchgang sehr großer Substanzmengen und einer damit verbundenen Veränderung der Leitfähigkeit des Plasmas. Der Gesamtlichtkanal reagiert dagegen sehr ausgeprägt bereits auf geringe Stoffmengen mit einem Signaleinbruch. Das registrierte Licht stammt hauptsächlich von Sauerstoff- und Heliumemissionen. Es wird durch den „Verbrauch“ von Sauerstoff, aber auch durch eine allgemeine Abkühlung und damit eine verringerte Gesamtemission reduziert; die Helligkeit des Plasmas nimmt ab.

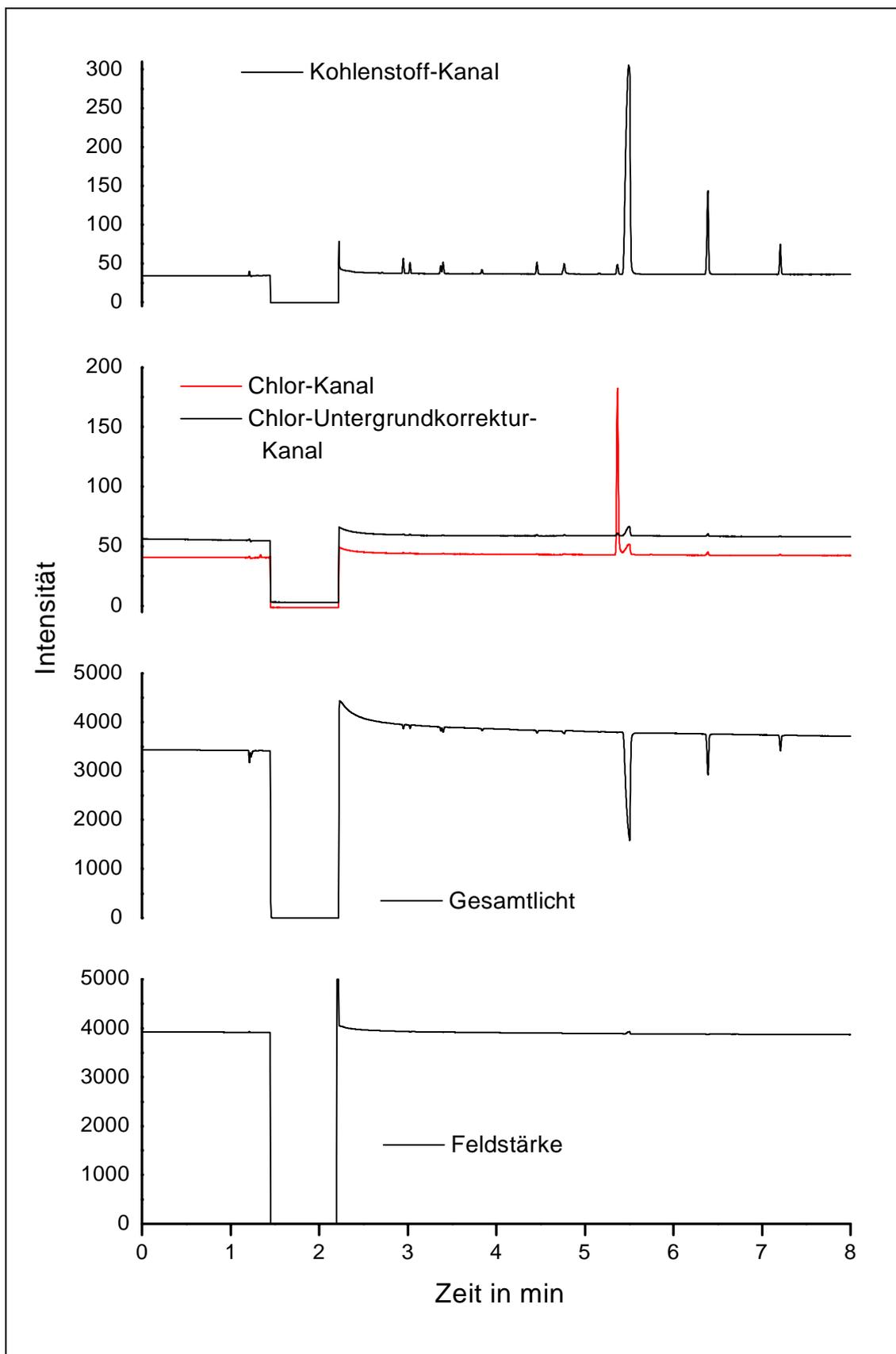


Abb 38. Alle zur Verfügung stehenden Datenkanäle beim IFS-Prototypen (Modell 2) des μ -ESDs. Der Gesamtlichtkanal erfaßt sämtliches, oberhalb von 500 nm vom μ -ESD emittiertes Licht. Aufnahmebedingungen: 10 mL/min Plasmagasfluß, 48,5 μ L/min Sauerstoff-Fluß, Split: 10:1.

Bereits ein einfacher visueller Vergleich der Kanäle bescheinigt dem Chloruntergrundkanal die besten Voraussetzungen zum Beschreiben der Interferenzen auf dem Chlorkanal. In der folgenden Abbildung sind diese beiden Kanäle in einem anschaulichen Maßstab dargestellt.

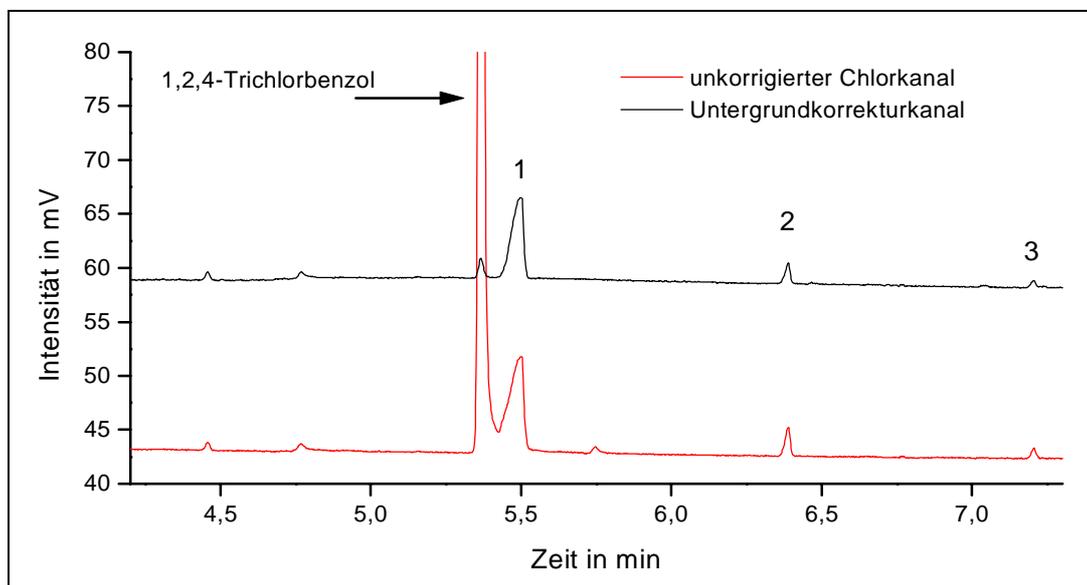


Abb 39. Typische durch Kohlenstoff hervorgerufene Interferenzen. 1 – 2970 ng Dodecan; 2 – 297 ng Tridecan; 3 – 90 ng Tetradeacan.

Auf den ersten Blick erkennt man die Proportionalität zwischen der Masse an Kohlenstoff im Plasma und der Stärke der Interferenz. Es handelt sich allerdings nicht um einen linearen Zusammenhang. Vor allem in sehr hohen Konzentrationsbereichen (Dodecan) ist mit einem Abknicken des Anstieges der Funktion zu rechnen. Unter Einbeziehung von neun der im AED-Mix enthaltenen Substanzen ergibt sich ein hyperbolischer Zusammenhang zwischen der Masse an Kohlenstoff und der Stärke der Interferenz auf dem Chloruntergrundkanal.

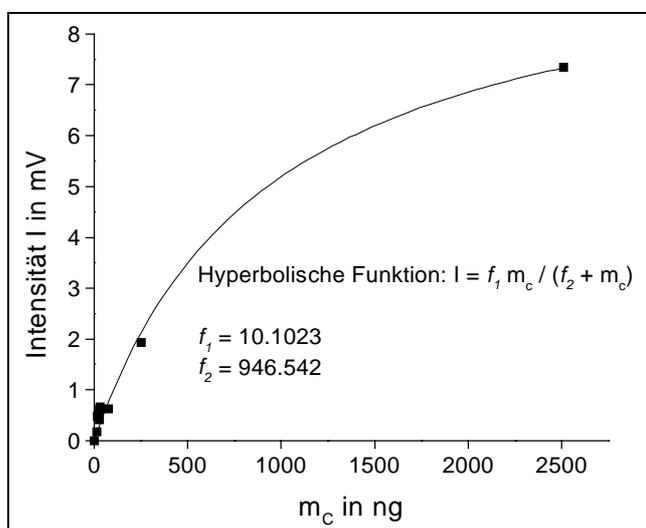


Abb 40. Abhängigkeit der Stärke der Interferenz von der Masse an Kohlenstoff im Plasma. f_1, f_2 - Koeffizienten

Tab 12. Wertetabelle der in Abbildung 40 dargestellten Funktion. Alle Verbindungen sind Bestandteil des HP AED-Mix.

| Substanz | mc in ng | I in mV |
|-----------------------|----------|---------|
| Tetraethylorthosilan | 15,9 | 0,18 |
| tert-Butyldisulfid | 18,6 | 0,48 |
| 1-Bromhexan | 21,1 | 0,53 |
| Nitrobenzol | 28,3 | 0,61 |
| n-Decan perdeuteriert | 29,1 | 0,41 |
| 4-Fluoranisol | 32,2 | 0,67 |
| n-Tetradecan | 75,9 | 0,63 |
| n-Tridecan | 251,2 | 1,94 |
| n-Dodecan | 2509,7 | 7,35 |

Das Abknicken der Funktion hat zwei Gründe: zum einen tritt bei den hier verwendeten hohen Konzentrationen durch die Säulenüberladung eine merkliche Peakverbreiterung ein, zum anderen wird dem Plasma infolge der großen Stoffmenge sehr viel Energie entzogen, was sich in einer verminderten Anregungseffizienz und einer geringeren Helligkeit äußert. Der letztere Effekt läßt sich auch sehr gut am Gesamtlichtkanal verfolgen.

Bereits die einfache, um einen empirisch ermittelten Faktor angepasste Korrektur des Untergrundkanals führt zu einer Beseitigung aller kleinen Interferenzen bis etwa 75 ng C, wie in Abbildung 41 zu erkennen ist. Starke Interferenzen werden nicht restlos eliminiert.

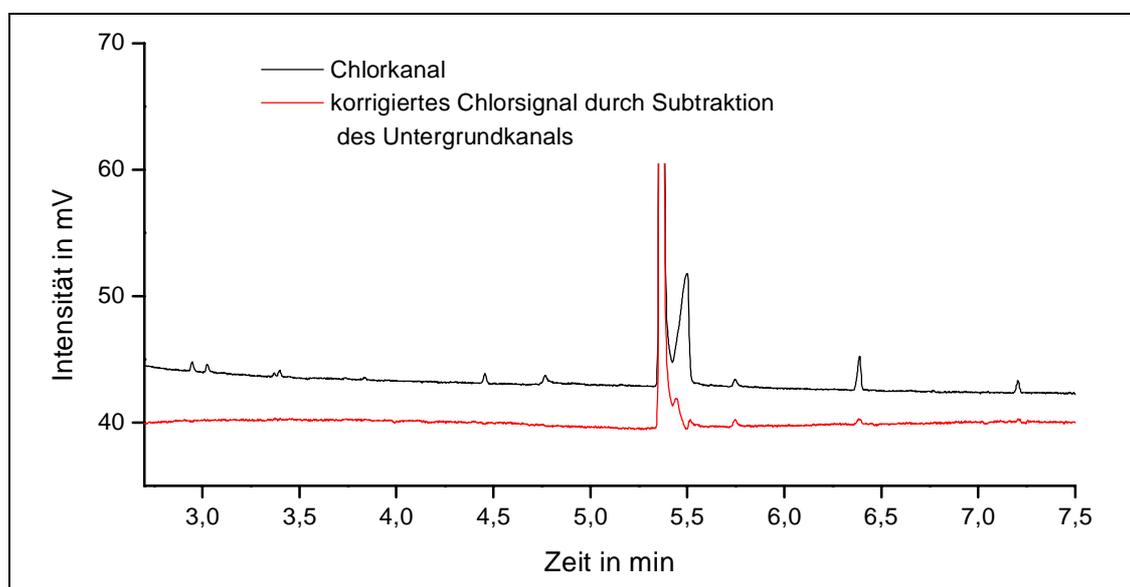


Abb 41. Einfache Untergrundkorrektur durch Subtraktion des Untergrundkorrekturkanals. Der nach Gleichung (13) empirisch ermittelte Korrekturfaktor beträgt 1,2.

Offensichtlich können mit dieser einfachen Operation Interferenzen, die von größeren Mengen Kohlenstoff (Dodecan, Tridecan) hervorgerufen wurden, nur unvollständig erfaßt

werden. Der Grund dafür ist die nichtlineare Abhängigkeit der Interferenz vom Kohlenstoffgehalt (Abbildung 40), welche durch die verminderte Anregungseffizienz des Plasmas in Gegenwart großer Stoffmengen hervorgerufen wird. Man kann den Einfluß der Energie-reduzierung des Plasmas auf den Chlorkanal sichtbar machen, wenn der durch die Kohlenstoffinterferenz hervorgerufene Anteil am Signal sauber abgetrennt wird. Dazu muß zunächst der Chloruntergrundkanal mit dem Kohlenstoffkanal verknüpft werden, um die auch dort wirksame Diskriminierung zu beseitigen¹. Die in Abbildung 42 dargestellte Funktion wurde durch nichtlineare Anpassung einer Sigmoidfunktion ermittelt, indem die Peakhöhe der Interferenz auf dem Chloruntergrundkanal in Abhängigkeit von der Peakhöhe der entsprechenden Verbindungen auf dem Kohlenstoffkanal betrachtet wurde.

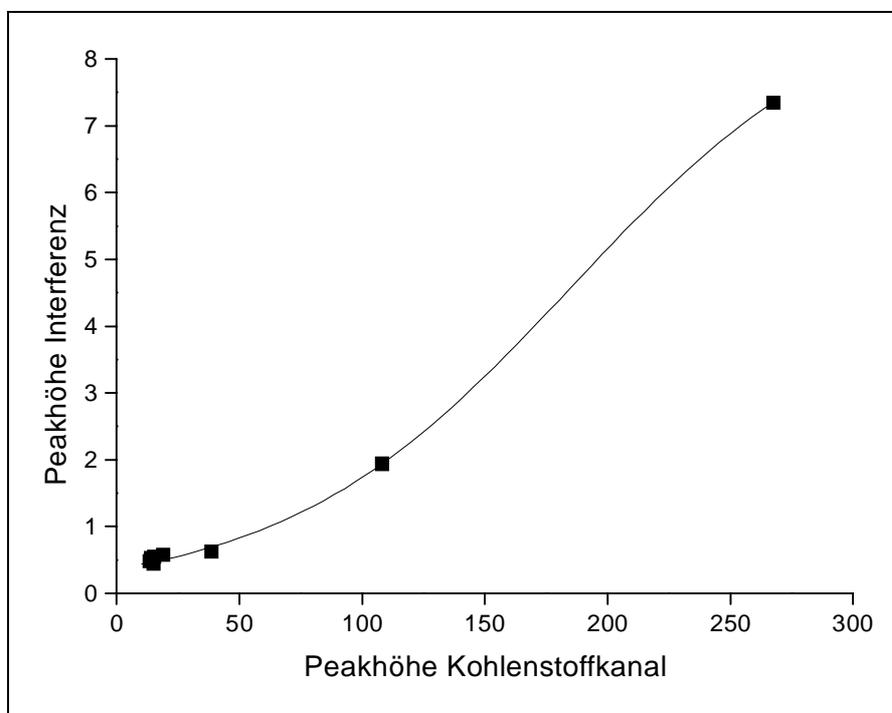


Abb 42. Experimentell ermittelter Zusammenhang zwischen Interferenz und Kohlenstoffgehalt im Plasma.

Der Verlauf der Funktion wird von mehreren nichtlinearen Vorgängen geprägt: im unteren Bereich mit geringer Stoffbeladung des Plasmas findet noch keine Diskriminierung statt. Der Anstieg wird von der Bildungsgeschwindigkeit der emittierenden Moleküle CO und CN bestimmt. Bereits bei Konzentrationen ab etwa 40 bis 50 ng Kohlenstoff wird der Anstieg von der beginnenden Diskriminierung gebremst. Der Anstieg im oberen Bereich der Funktion ist von der Diskriminierung der Kohlenstoff-Linie geprägt. Daneben wirkt sich

¹ Für die nichtlineare Abhängigkeit der Interferenz vom Kohlenstoffgehalt ist neben der Diskriminierung des Plasmas bei großen Stoffmengen auch der Umstand verantwortlich, daß die Bildung der Interferenzen CN und CO nicht linear mit der Kohlenstoffkonzentration zunimmt.

die Überladung der Säule mit einhergehendem Fronting des chromatographischen Peaks aus. Bei einer (hypothetischen) Extrapolation nähert sich der Anstieg der Funktion Null.

Im nächsten Schritt wird unter Einbeziehung des Zusammenhanges in Abbildung 42 ein dynamischer Korrekturkoeffizient berechnet, der die verminderte Anregungseffizienz des Plasmas bei großen Stoffmengen berücksichtigt. Das bedeutet, daß jeder Meßpunkt des Chloruntergrundkanales mit einem eigenen Korrekturkoeffizienten korrigiert wird. Subtrahiert man dann den derart präparierten Chloruntergrundkanal vom Chlorkanal, tritt eine Überkompensation auf, die in ihrer Größenordnung der Plasmadiskriminierung entspricht.

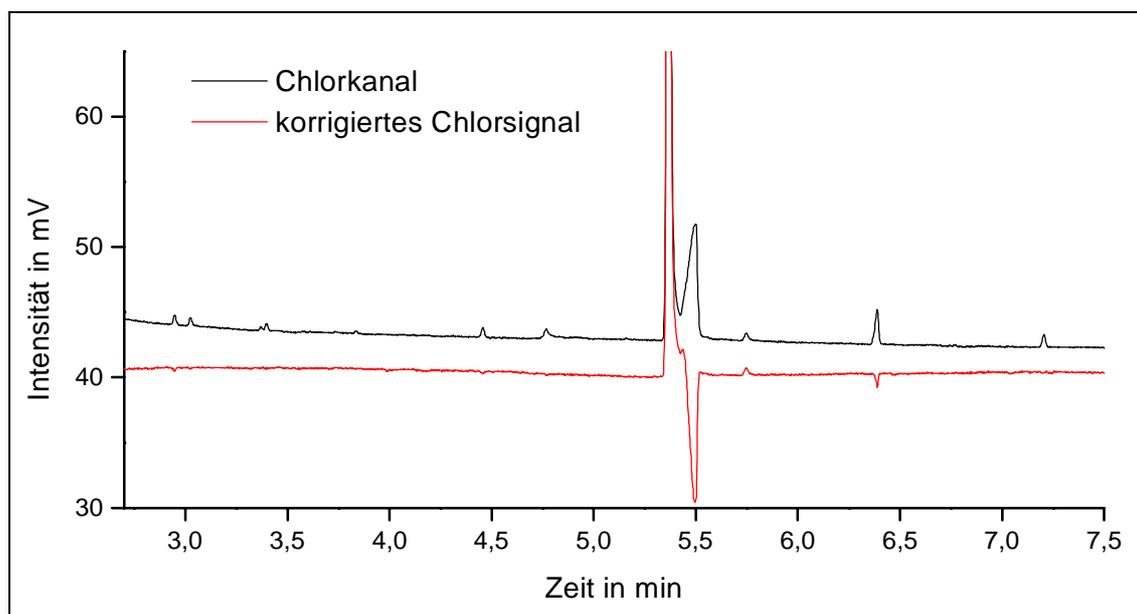


Abb 43. Darstellung des Chlorkanals und des mit Hilfe eines dynamischen Faktors korrigierten Chlorsignals. Der Wert des Korrekturkoeffizienten liegt standardmäßig zwischen 1,0 und 1,1 und steigt bei großen Stoffmengen bis auf 2,1 an.

Abschließend bleibt festzustellen, daß mit einer einfachen Untergrundkorrektur bereits brauchbare Ergebnisse erzielt werden können, wenn die Stoffmenge im Plasma einen kritischen Betrag nicht übersteigt. Ein großer Nachteil ist die empirische Ermittlung des Korrekturkoeffizienten. Dessen Betrag hängt von den Betriebsbedingungen des Detektors ab, so daß nach einer Änderung eine erneute Anpassung mit einer Standardmischung durchgeführt werden muß.

4.3.3 Korrektur mit Mehrkanalfiltern

Beim Einsatz einer geeigneten Optik, z.B. eines Diodenarrayspektrometers, kann auf eine höhere Datenzahl zurückgegriffen werden als bei Verwendung eines IFS. Da für das Modell 2 des μ -ESDs keine Kopplung an ein PDA-Spektrometer zur Verfügung stand, erfolgten die in diesem Kapitel vorgestellten Arbeiten mit Modell 1 (Abbildungen 9 und 11). Theoretisch steht zur Untergrundkorrektur das gesamte Spektrum, welches bei einem herkömmlichen PDA aus 1024 Pixeln besteht, zur Verfügung. Dadurch kann sowohl eine spektrale Interferenz als auch das Analytsignal besser beschrieben werden. Möglichkeiten und Vorgehensweise bei der Untergrundkorrektur sollen im folgenden am Beispiel der Schwefel – Dreiergruppe bei 921,3 ... 923,7 nm beschrieben werden. In der Umgebung dieser Dreiergruppe treten bei der Anwesenheit großer Mengen Kohlenstoff im Plasma Interferenzen durch CN-Banden auf, wie in Abbildung 44 zu sehen ist.

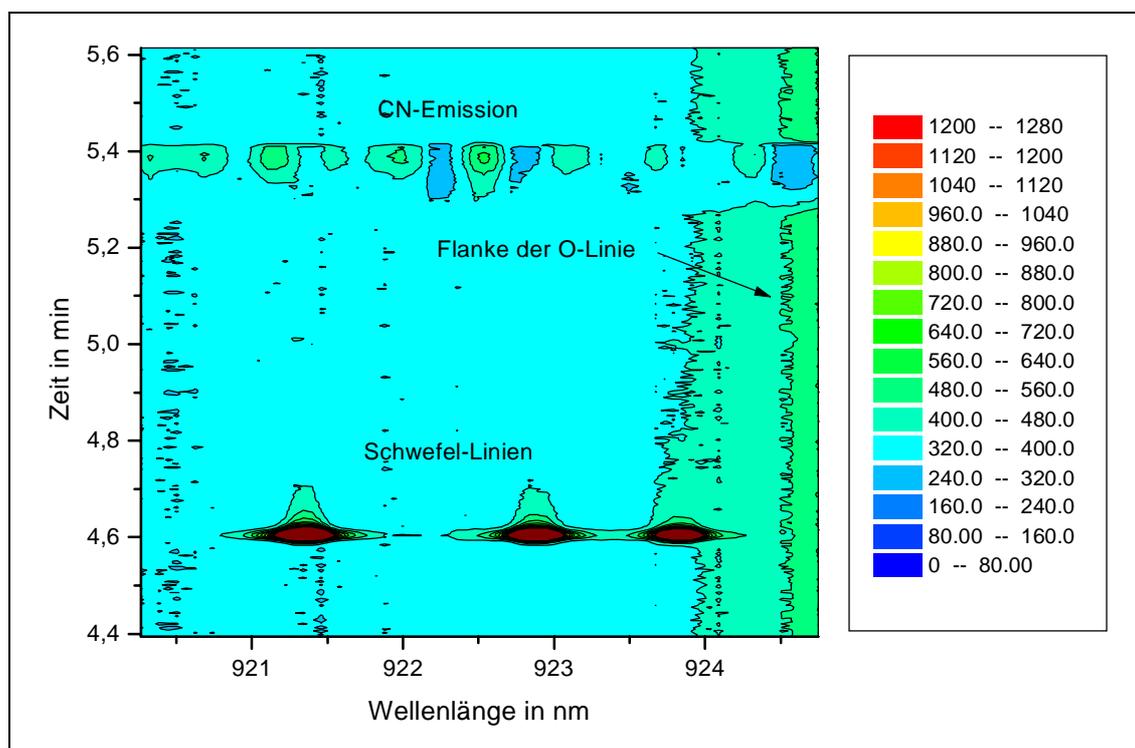


Abb 44. Spektrale Umgebung der Schwefel-Dreiergruppe während eines chromatographischen Laufes. Die CN-Emission und der Einbruch der Flanke der Sauerstofflinie treten bei starker Beladung des Plasmas auf (ca. 2900 ng Dodecan). Verwendeter Standard: HP-AED Mix (siehe Tabelle 5).

Bereits eine einfache Registrierung des Chromatogrammes auf dem Maximum der intensivsten Schwefellinie bei 921,3 nm und der Einsatz einer einfachen Untergrundkorrektur (Abbildung 45) führt zu befriedigenden Ergebnissen hinsichtlich Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR), Nachweisgrenze und Selektivität gegen Kohlenstoff. Durch die Nutzung der gesamten spektralen Information der Umgebung der Schwefel-Dreiergruppe besteht

die Möglichkeit, Selektivität und Empfindlichkeit weiter zu verbessern. Dazu werden je eine Elementspur und eine Untergrundspur aus dem Spektrum von 920,4 nm ... 924,7 nm mittels digitaler Filter generiert und voneinander abgezogen (Abbildung 46).

Zur Generierung der Filter wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Elementfilter: Skalierung des Schwefelspektrums im genannten Bereich auf den Höchstwert eins; Werte unterhalb 0,03 werden gleich Null gesetzt.
- Untergrundfilter: Invertierung des skalierten Schwefelspektrums; Werte unterhalb 0,96 werden gleich Null gesetzt.

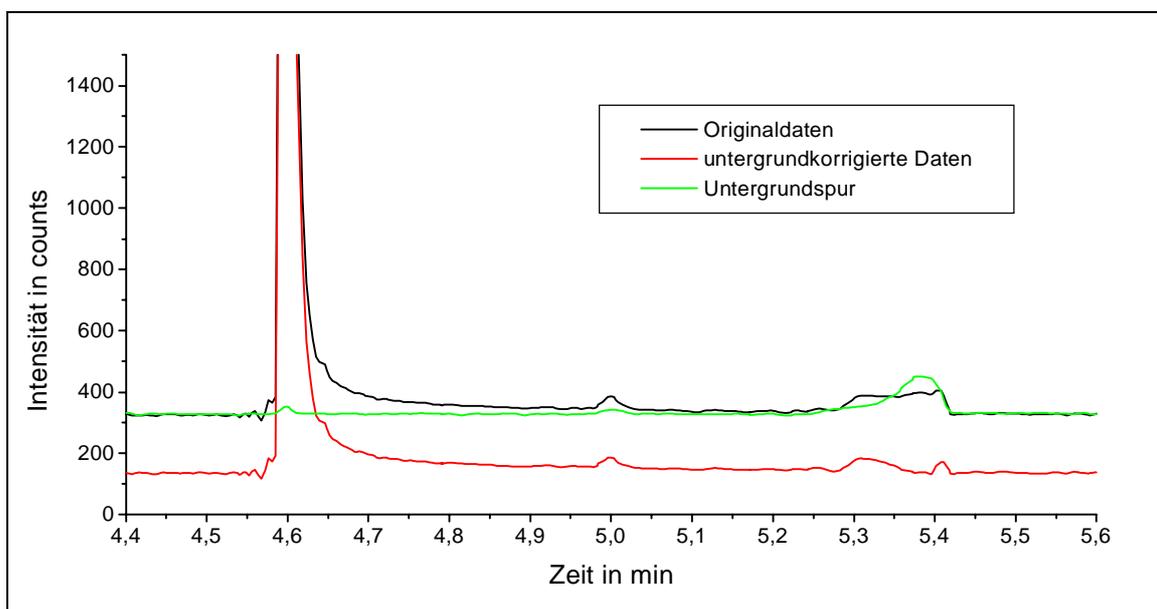


Abb 45: Chromatogramm mit einfacher Untergrundkorrektur. Der empirisch ermittelte Korrekturkoeffizient gemäß Gleichung (13) beträgt 0,58.

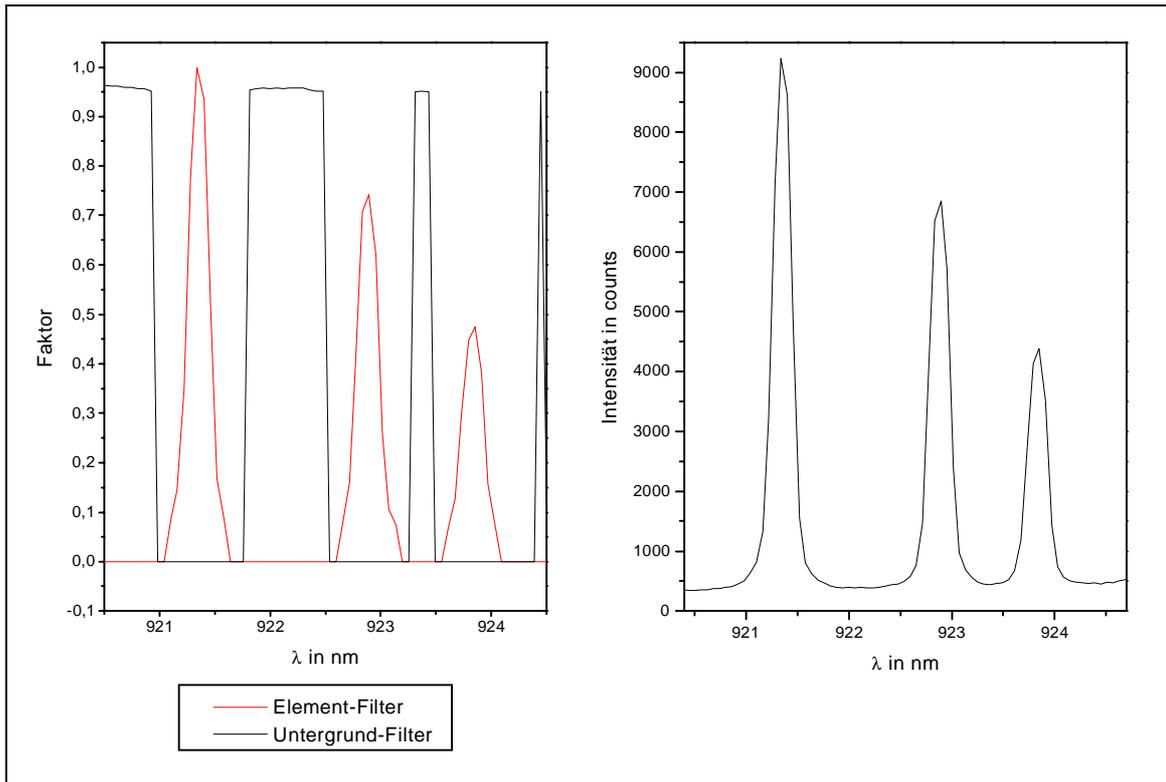


Abb 46. Digitale Filter zur Wichtung der spektralen Daten für die Element- und die Untergrundspur (links). Schwefel – Spektrum im betrachteten Spektralbereich, welches zur Generierung der Filter herangezogen wurde (rechts).

Jedes pro Zeiteinheit aufgenommene Spektrum, S_R , wird nun je einmal mit dem Elementfilter, $f_{\lambda, \text{Schwefel}}$, und dem Untergrundfilter, $f_{\lambda, BG}$, multipliziert und die Elemente des erhaltenen Vektors aufsummiert:

$$S_{\text{Schwefel}} = \sum_{\lambda} f_{\lambda, \text{Schwefel}} S_R \quad (25)$$

$$S_{BG} = \sum_{\lambda} f_{\lambda, BG} S_R \quad (26)$$

Die erhaltene Untergrundspur, S_{BG} , wird von der Elementspur, S_{Schwefel} , gemäß Gleichung (13) subtrahiert. Das Ergebnis dieser Untergrundkorrektur ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

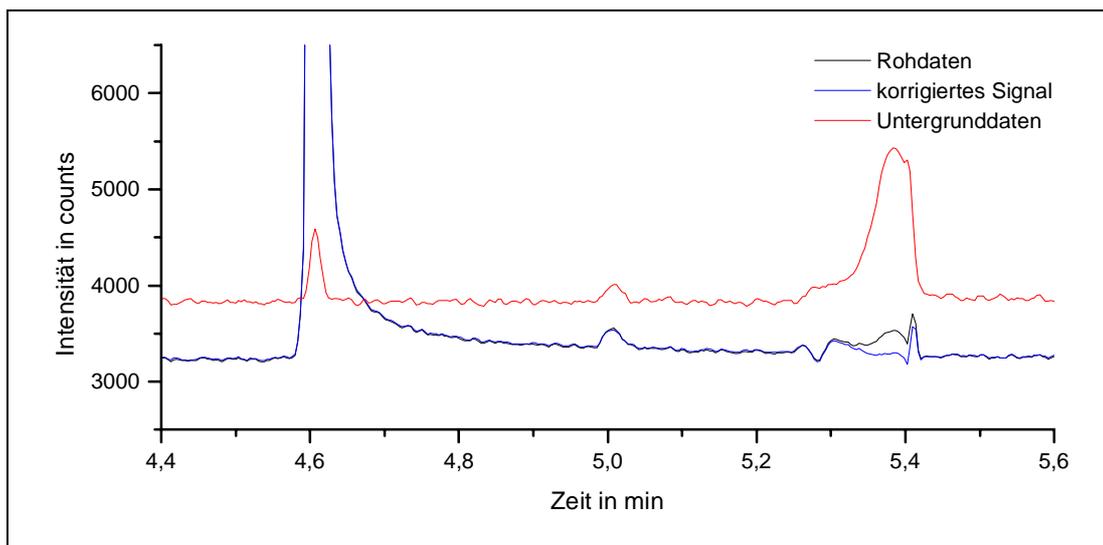


Abb 47. Ergebnis der Multipunkt-Untergrundkorrektur: Vergleich von Rohdaten mit untergrundkorrigierten Daten. Der empirisch ermittelte Korrekturkoeffizient gemäß Gleichung (13) beträgt 0,153.

Zum Vergleich der Ergebnisse aus der einfachen Untergrundkorrektur und der Mehrkanal-Untergrundkorrektur wurden das SNR, die NWG und die Selektivität gegen Kohlenstoff herangezogen. Für letztere erfolgte eine Flächenauswertung durch Integration von 4,58 min bis 4,80 min (Schwefelpeak) sowie von 5,23 min bis 5,45 min (Interferenz). Das Rauschen der Basislinie wurde bei 4,4 min bis 4,5 min bestimmt.

| | Einfache Untergrundkorrektur | Mehrkanal-Untergrundkorrektur |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Peakhöhe | 6620 | 51300 |
| SNR | 4300 | 4400 |
| Selektivität (Dodecan) | 12500 | 50800 |
| NWG (pg) | 11 | 8 |

Tab 13. Vergleich der einfachen mit der Mehrkanal-Untergrundkorrektur. Besonders deutlich fällt die Verbesserung der Selektivität aus.

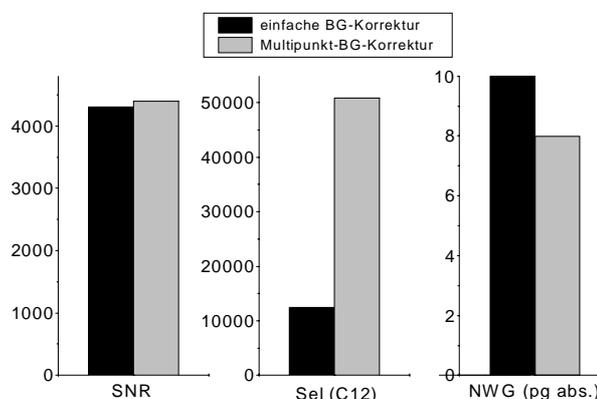


Abb 48. Verbesserung analytischer Parameter durch die Mehrkanal-Untergrundkorrektur

Anhand der Abbildung 48 wird deutlich, daß die marginale Verbesserung der NWG aus der Verbesserung des SNR resultiert. Da bei der Mehrkanal-Untergrundkorrektur nicht nur das Signal, sondern auch das Rauschen der Basislinie verstärkt wird, beträgt der Zuwachs an Empfindlichkeit nur ein Bruchteil des Zuwachses des Analytsignals. Die eindrucksvolle Verbesserung der Selektivität (gegen 2.510 ng C aus n-Dodecan) beruht auf der deutlich größeren Verstärkung des Schwefelsignals gegenüber der Interferenz. Dies wurde durch eine entsprechende Wahl des Element- und des Untergrundfilters ermöglicht.

Das Beispiel der Schwefelgruppe bei 921,3 ... 923,7 nm zeigt das Potential einer Mehrkanal-Untergrundkorrektur hinsichtlich der Selektivität, während sich die Empfindlichkeit der Schwefelbestimmung aufgrund des stärkeren Rauschens praktisch nicht verbessert. Als wesentlicher Nachteil bleibt analog zur einfachen Untergrundkorrektur die empirische Bestimmung des Korrekturkoeffizienten, mit dessen Hilfe die Untergrundspur an die Elementspur angepaßt wird.

4.3.4 Korrektur chemischer Interferenzen

Im Kapitel 4.2 wurde bereits auf Probleme bei der Detektion bromhaltiger Verbindungen hingewiesen, welche mit Immobilisierung bromhaltiger Fragmente auf den Elektroden bzw. in unmittelbarer Nähe der Elektroden zusammenhängen. Außer bei Brom wurden solche Immobilisierungen auch bei Chlor beobachtet. Die immobilisierten Spezies werden folgerichtig beim Durchlauf von konkurrierenden Verbindungen remobilisiert und treten als echter Peak im Chromatogramm in Erscheinung. Dabei spielen die Konzentrationsverhältnisse der konkurrierenden Spezies die Hauptrolle. Die folgende Abbildung zeigt die geschilderte chemische Interferenz am Beispiel eines Brom – Chromatogrammes des HP-AED Testmixes (Tabelle 5).

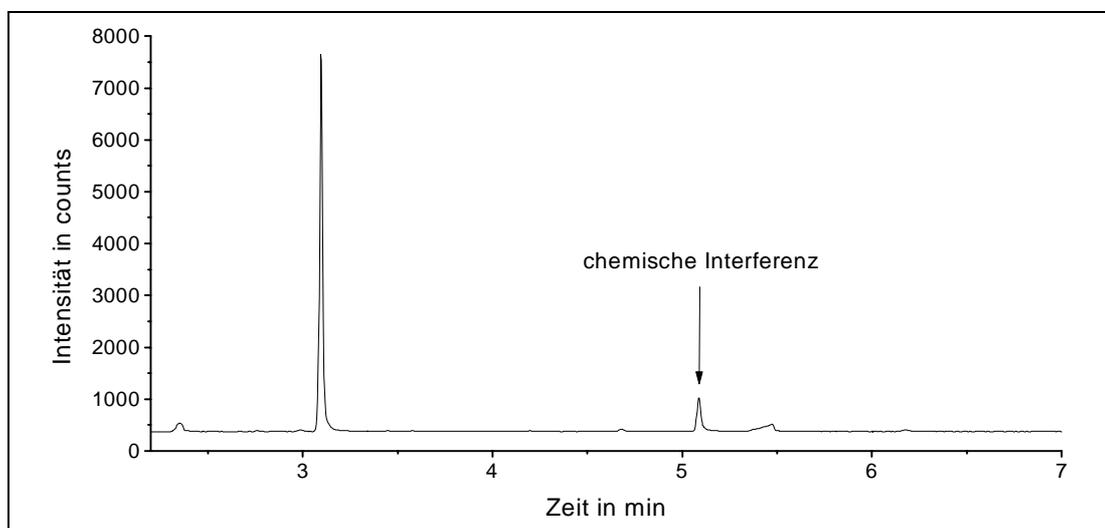


Abb 49. Bromselektives Chromatogramm des HP-AED Testmixes, auf Br 889 aufgezeichnet. Der markierte Peak eluiert bei der Retentionszeit von Trichlorbenzol.

Das verwendete Gemisch enthält lediglich eine bromhaltige Verbindung, das 1-Bromhexan. Der zweite Peak bei ca. 5,1 min wird anders als bei spektralen Interferenzen (z.B. durch Molekülemission) durch eine Bromemission hervorgerufen. Die Retentionszeit fällt genau mit der Retentionszeit des Trichlorbenzols zusammen. Dies kann mit einem 3d-Contourplot der spektralen Umgebung der Cl 837 – Linie aufgeklärt werden.

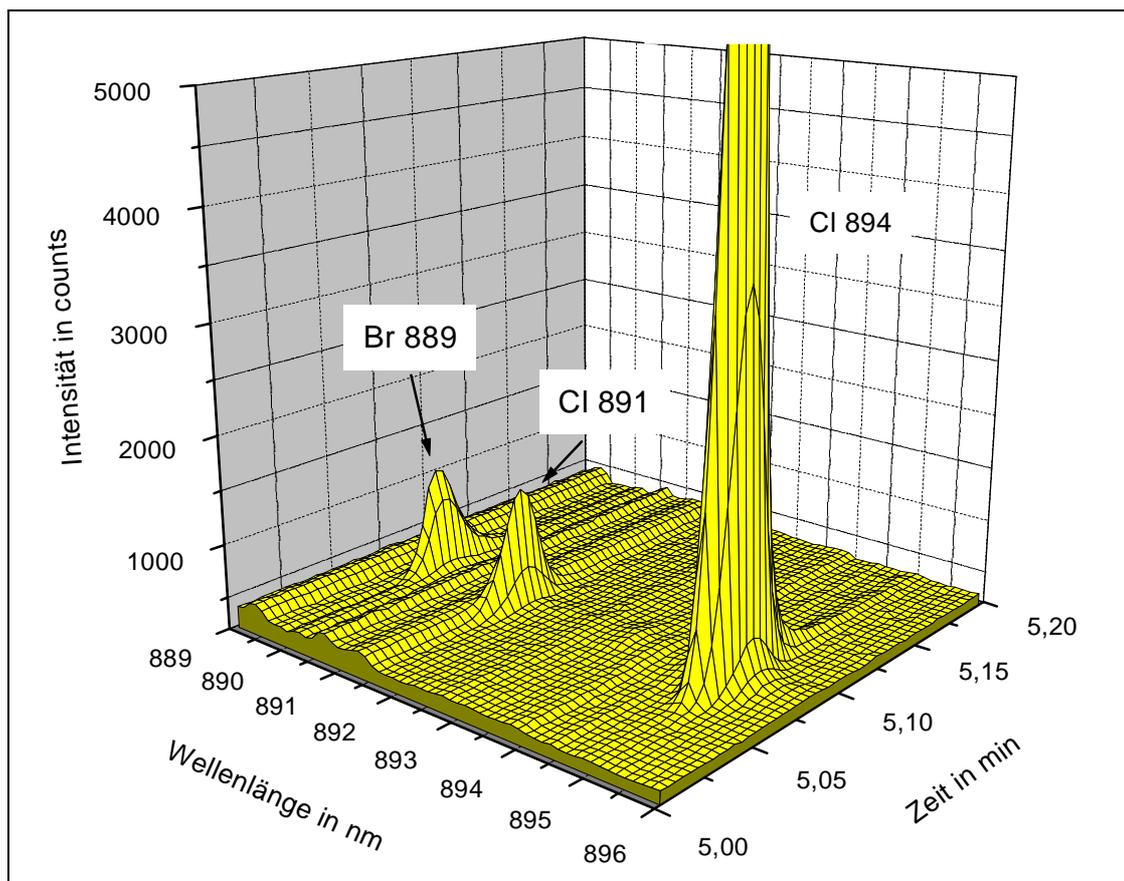


Abb 50. Ausschnitt der spektralen Umgebung von Br 889 zum Zeitpunkt der Elution des Trichlorbenzols. Die Remobilisierung einer bromhaltigen Spezies wird durch das Auftreten einer Bromemission (Br 889) belegt.

Versuche mit unterschiedlichen Plasmagasflüssen zeigten, daß die Intensität der Interferenz mit abnehmendem Plasmagasfluß ansteigt, ein Effekt, welcher mit der bei niedrigen Flüssen größeren Verweilzeit der Analyten im Plasma erklärt werden kann (Abbildung 51). Im Gegensatz zum stark nichtlinearen Verlauf der Abhängigkeit der Signalhöhe der Interferenz weist das Verhältnis der Signale von Br 889 und Interferenz einen nahezu linearen Verlauf auf. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten ist die Tatsache, daß Br 889 und Interferenz gleichermaßen von den nichtlinearen Effekten beeinflusst werden und diese sich bei der Verhältnisbildung weitgehend kompensieren.

Mischt man dem Plasma zusätzlich Wasserstoff zu (Abbildung 52), läßt sich die Interferenz noch weiter zurückdrängen. Offenbar erfolgt neben der allgemeinen Signaldepression eine Belegung der kühleren Bereiche mit Wasserstoff und unterbindet so eine Ablagerung von Bromverbindungen.

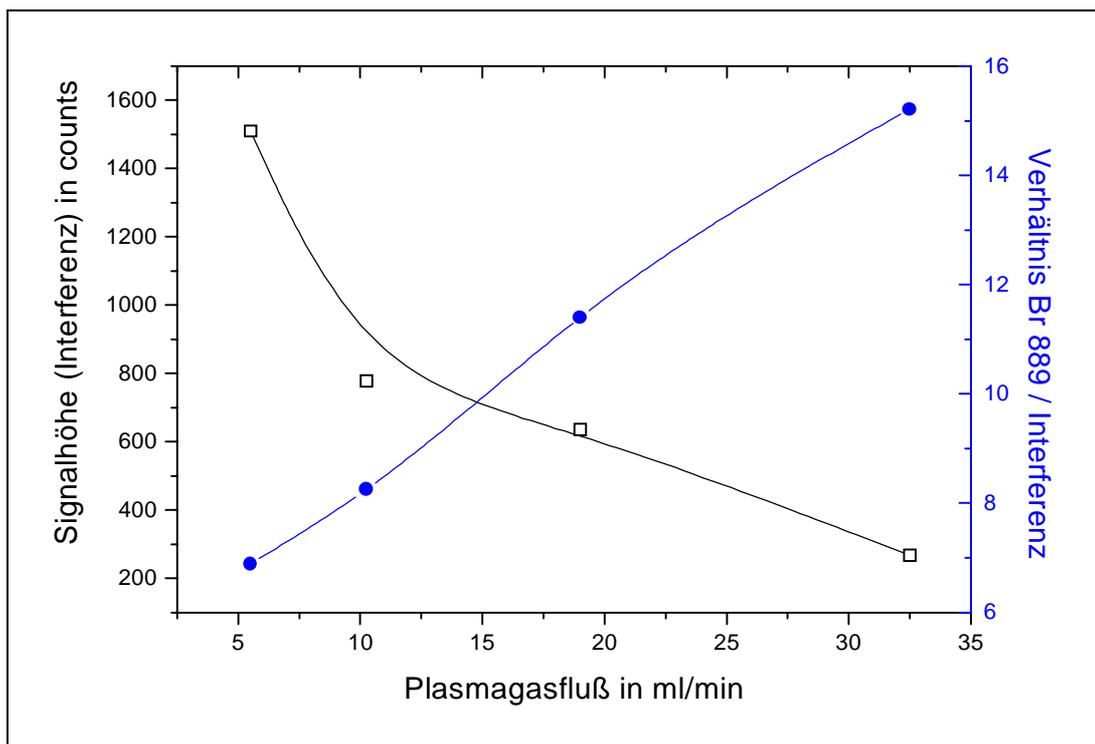


Abb 51. Verlauf der chemischen Interferenz (schwarz) sowie des Verhältnisses von Bromsignal zu chemischer Interferenz (blau) in Abhängigkeit vom Plasmagasfluß.

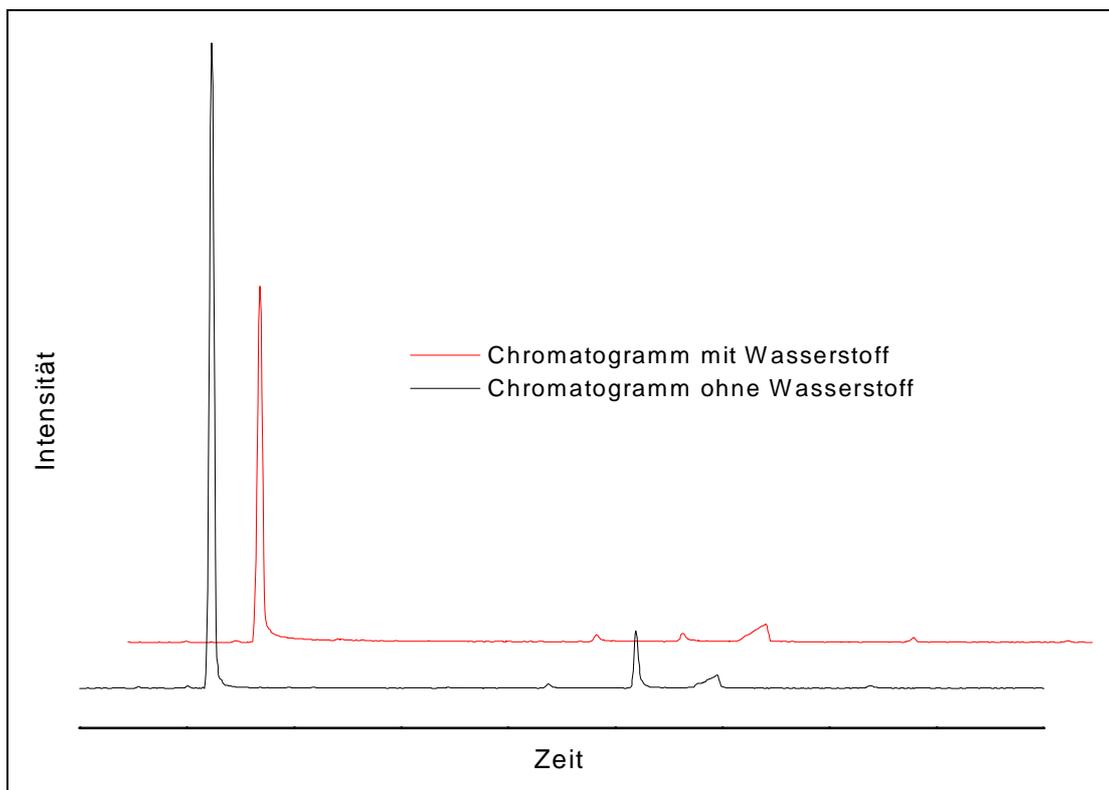


Abb 52. Br 889 – Spur ohne Wasserstoff (schwarz) und mit 41 $\mu\text{L}/\text{min}$ Wasserstoff (rot). Der Plasmagasfluß beträgt 19,0 mL/min, die Sauerstoff-Zumischung 41 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Die am Beispiel des Broms beschriebene Anlagerung von Fragmenten der Analyten im Inneren des Detektors und die daraus resultierenden chemischen Interferenzen wurden in

stark abgeschwächter Form auch bei Chlor und Schwefel festgestellt, stellen aber kein prinzipielles Problem dar. Sie werden durch unzureichend behandelte Oberflächen von Elektroden und anderen Bauteilen begünstigt, wie sie im verwendeten Vorprototyp (Modell 1) zum Einsatz kamen. Ein optimierter Herstellungsprozeß mit Entfernung von Graten sowie eine Politur der Oberflächen verringert die Angriffsmöglichkeiten für reaktive Fragmente und minimiert die potentielle Gefahr chemischer Interferenzen, so daß eine Wasserstoff-Zumischung mit den entsprechenden Nebenwirkungen wie Empfindlichkeitsverlust unterbleiben kann.

4.4 Kohlenstoffdetektion als Möglichkeit zur nichtselektiven Detektion

Neben speziellen Heteroelementen erlaubt der μ -ESD die Detektion von Kohlenstoff als wichtigen Bestandteil aller organischen Verbindungen. Damit ergibt sich die Möglichkeit, den μ -ESD als Universaldetektor, etwa vergleichbar mit einem FID, zu betreiben. Beim FID hängt die Empfindlichkeit von der Struktur des Analyten, genauer gesagt von der Anzahl der C-H-Bindungen im Molekül ab [61]. Im Gegensatz dazu ist die Empfindlichkeit der Kohlenstoffdetektion mit dem μ -ESD im Prinzip verbindungsunabhängig [31]. Dies gilt zumindest bei der Kalibration mit Referenzsubstanzen, deren Struktur der des Analyten ähnelt [43]. Die folgenden Abbildungen zeigen eine klassische Kalibration über drei Konzentrationsniveaus sowie eine erweiterte Kalibration unter Einbeziehung aller in der Standardmischung befindlichen Alkane.

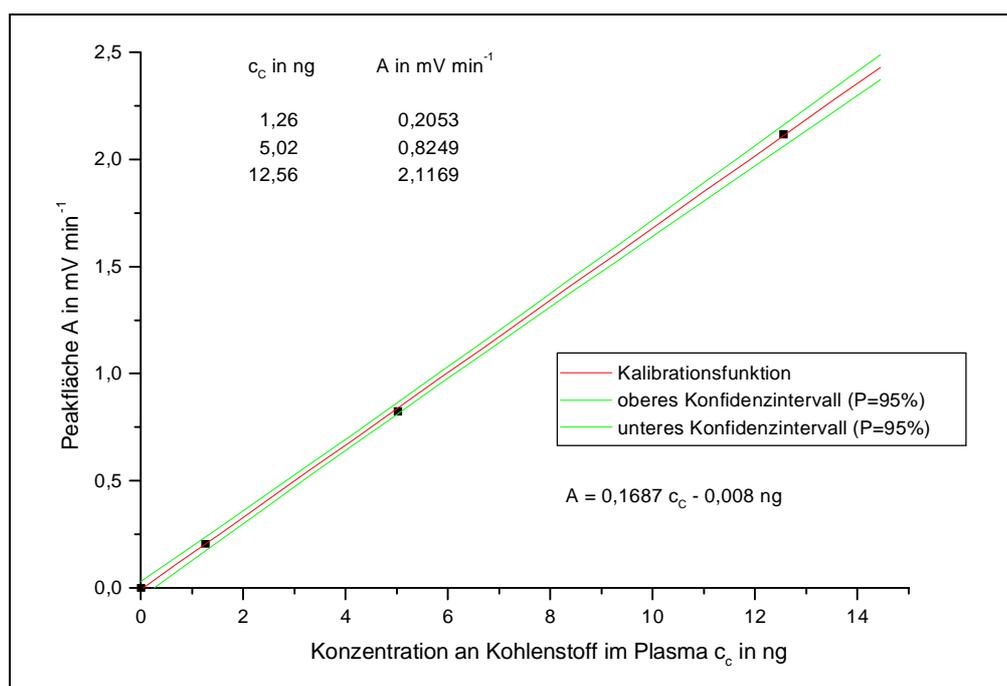


Abb 53. Kalibration mit drei Konzentrationsniveaus. Verbindung: n-Tridecan

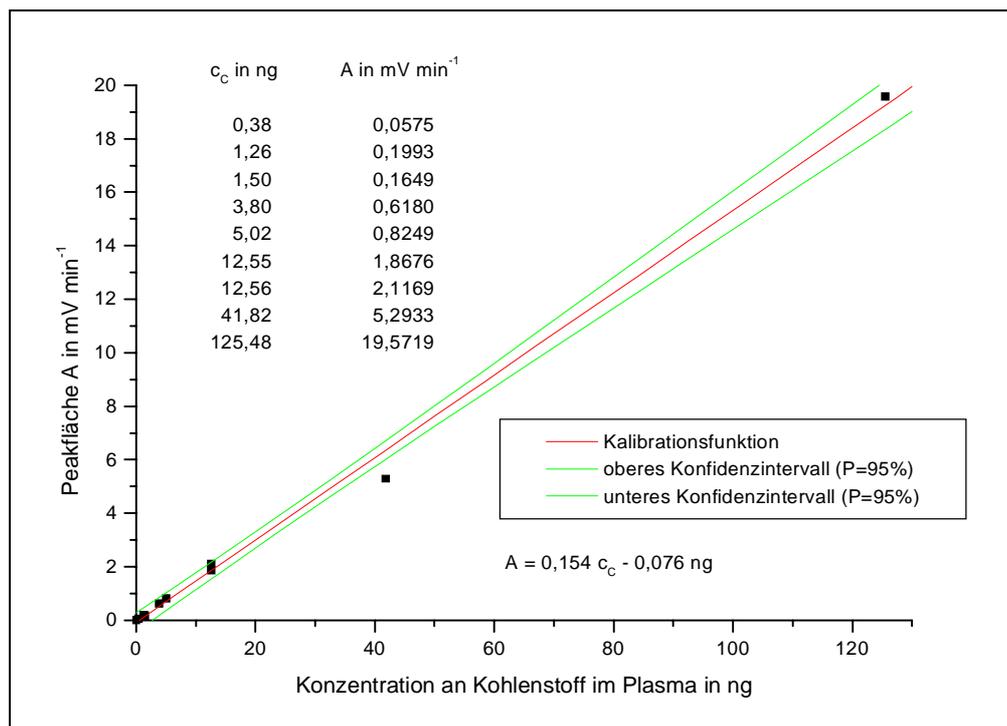


Abb 54. Erweiterte Kalibration: Kombination von verbindungsunabhängiger Kalibration mit klassischer Kalibration auf drei Konzentrationsniveaus. Verbindungen: n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan.

Ein Vergleich der beiden Kalibrationsfunktionen zeigt nur geringe Abweichungen bei Anstieg und Ordinatenschnittpunkt. Erwartungsgemäß sinkt die Korrelation für die erweiterte Kalibration im Vergleich zur klassischen Kalibration etwas ab, was aber zumindest teilweise in der Vergrößerung des Konzentrationsbereiches begründet liegt. Der Linearitätsbereich bewegt sich mit vier Dekaden bereits im Grenzbereich. Dieser hängt jedoch nicht nur vom Detektor, sondern auch von der Probenkapazität der verwendeten GC-Säule ab.

Insgesamt zeigt das vorliegende Beispiel, daß eine verbindungsunabhängige Kalibration unter Beachtung der Struktur der Analyten erfolgreich durchgeführt werden kann. So ist zu erwarten, daß mit dieser Kalibration verschiedene Alkane in einem Konzentrationsbereich von 0,5 ng bis 100 ng bestimmt werden können.

4.5 Bestimmung analytischer Kenngrößen

Nachweisgrenze

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die untersuchten Elemente Brom, Chlor, Fluor, Kohlenstoff und Schwefel die Nachweisgrenzen bei optimalen Detektor-Betriebsbedingungen nach Gleichung (19) berechnet. Vor Bestimmung des SNR erfolgte eine 5-Punkte-FFT-Glättung des Chromatogrammes. Das Rauschen der Basislinie wurde an mehreren peakfreien Bereichen des Chromatogrammes bestimmt. Die Größe des Zeit-

fensters betrug etwa 6 Sekunden. Bei breiteren Zeitfenstern kann eine eventuell vorhandene Basisliniendrift ein höheres Rauschen vortäuschen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse, welche mit dem an das Diodenarray gekoppelten Modell 1 (Abbildung 11) erreicht wurden, für die genannten Elemente zusammengestellt. Eine ausführliche Tabelle mit allen zur Berechnung notwendigen Informationen befindet sich im Anhang.

Tab 14. Zusammenstellung von untergrundequivalenten Konzentrationen und Nachweisgrenzen der untersuchten Elemente unter optimalen Bedingungen, ermittelt mit dem HP-AED Testmix. Die Daten für C 940 wurden anhand von 4-Fluoranisol berechnet.

| Element | Wellenlänge | BEC [ng] | NWG [pg] | Plasmagas [mL/min] | O ₂ -Zumischung [µL/min] |
|-------------|-------------|----------|----------|--------------------|-------------------------------------|
| Brom | 827,244 nm | 0,38 | 85 | 5,5 | 41 |
| | 889,762 nm | 0,40 | 19 | 5,5 | 41 |
| Chlor | 837,594 nm | 0,34 | 74 | 5,5 | 22 |
| | 894,806 nm | 0,25 | 13 | 10,25 | 22 |
| | 912,114 nm | 0,40 | 7 | 5,5 | 41 |
| Fluor | 739,868 nm | 1,6 | 179 | 32,5 | 41 |
| Kohlenstoff | 940,537 nm | 3,0 | 28 | 19,0 | 41 |
| Schwefel | 921,286 nm | 0,19 | 11 | 5,5 | 41 |

Die den Ergebnissen zugrunde liegenden Datenverarbeitungsoperationen wie Glättung und Untergrundkorrektur wurden für alle Elemente gleich gewählt, so daß z.B. die NWG für S 921 nicht nach der Multipunkt-Untergrundkorrektur, sondern nach einfacher Untergrundkorrektur berechnet wurde. Die Betriebsbedingungen des Detektors für jedes Element wurden entsprechend den in Kapitel 4.2.2 ermittelten Optima gewählt.

Mit dem weiterentwickelten IFS-Modell des µ-ESDs konnten aufgrund der zur Verfügung stehenden Interferenzfilter lediglich die Nachweisgrenzen von Cl 837 und C 940 bestimmt werden. Die Daten wurden ebenfalls vor der Bestimmung des Rauschens einer 5-Punkte-FFT – Glättung unterzogen. Das Rauschen der Basislinie wurde im Zeitfenster von 4,0 min bis 4,1 min sowie bei 6,9 min bis 7,0 min ermittelt.

Tab 15. Zusammenstellung der untergrundequivalenten Konzentrationen und der Nachweisgrenzen für Cl 837 und C 940 mit Modell 2 unter optimalen Bedingungen, ermittelt mit dem HP-AED Testmix. Die Daten für C 940 wurden anhand von 4-Fluoranisol berechnet.

| Element | Wellenlänge | BEC [ng] | NWG [pg] | Plasmagas [mL/min] | O ₂ -Zumischung [µL/min] |
|-------------|-------------|----------|----------|--------------------|-------------------------------------|
| Chlor | 837,594 nm | 1,6 | 4 | 15 | 35,8 |
| Kohlenstoff | 940,537 nm | 6,3 | 16 | 15 | 35,8 |

Im Vergleich zu den mit Modell 1 erhaltenen Daten fällt eine deutliche Verbesserung der NWG für die beiden untersuchten Elemente auf, wohingegen die BEC höher ausfallen. Trotz des scheinbaren Widerspruches korrespondieren beide Ergebnisse miteinander, da die Verschlechterung der BEC auf einer verstärkten Untergrundintensität beruht. Diese wiederum ist das Ergebnis einer verbesserten Lichtausbeute aufgrund der eingesetzten Optik. Die Verbesserung der NWG ist zum einen auf die größere Lichtausbeute, hauptsächlich jedoch auf das sehr niedrige Rauschen der Basislinie zurückzuführen.

Selektivität

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits anhand von Beispielen über die Selektivität einiger Elemente berichtet. Die Berechnung der Selektivität für die betrachteten Elemente Brom, Chlor, Fluor und Schwefel erfolgte nach einem einheitlichen Schema anhand der mit dem AED-Testmix gewonnenen Daten. Dabei wurde die jeweilige Elementspur betrachtet und die durch das im Standard in großen Mengen enthaltene n-Dodecan verursachte Interferenz gemäß Gleichung (20) ausgewertet.

Für die Höhe der Selektivität ist neben den apparativen Voraussetzungen wie Plasmagaszusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit der Bauteile im Entladungsbereich die Qualität der Untergrundkorrektur von entscheidender Bedeutung. Im Idealfall werden die Interferenzen durch die Untergrundkorrektur vollständig beseitigt. Um auch in solchen Fällen eine Selektivität angeben zu können, wurde als Interferenz-Peakhöhe das dreifache des mittleren Rauschens im Zeitfenster der Elution des n-Dodecans herangezogen. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bei angegebener Plasmagaszusammensetzung mit dem Modell 1 erhaltenen Selektivitäten.

Tab 16. Unter optimalen Bedingungen erzielbare Selektivitäten gegen Kohlenstoff für das Modell 1. Die Linie Cl 912 konnte aufgrund von Störungen nicht ausgewertet werden. Die O₂ – Zumischung wurde bei allen Experimenten bei 41 µl/min konstant gehalten.

| Element | Wellenlänge | Selektivität vs. C [2510 ng] | Plasmagas [mL/min] |
|----------------|--------------------|---|-------------------------------|
| Brom | 827,244 nm | 10.700 | 19,0 |
| | 889,762 nm | 36.200 | 19,0 |
| Chlor | 837,594 nm | 26.000 | 5,5 |
| | 894,806 nm | 24.400 | 5,5 |
| Fluor | 739,868 nm | 12.700 | 32,5 |
| Schwefel | 921,286 nm | 33.400 | 5,5 |

Die Experimente zeigten für Brom und Chlor ein einheitliches Verhalten bei den verschiedenen untersuchten Wellenlängen. Im Vergleich zu den für maximale Empfindlichkeit gefundenen Bedingungen wurden tendentiell höhere Sauerstoff-Zumischungen ermittelt. Die sehr hohen Selektivitäten von > 12.000 kommen dadurch zustande, daß nach der einfachen Untergrundkorrektur durch die gewählte Menge von ≈ 2.500 ng Kohlenstoff aus n-Dodecan praktisch keine Störung im Chromatogramm mehr feststellbar war. Die Selektivität wird in diesen Fällen durch das Rauschen der Basislinie an der Stelle der erwarteten Störung sowie das SNR des Analytsignals begrenzt.

Für die aufgrund der sehr guten Empfindlichkeit interessante Chlorlinie Cl 912 konnte aufgrund einer spektralen Interferenz keine befriedigende Untergrundkorrektur durchgeführt und daher keine Selektivität berechnet werden. In diesem Falle wird die Linie bei 912,114 nm durch eine Argonlinie bei 912,297 nm direkt überlagert. Das Argon gelangte wahrscheinlich mit der aufgrund von Dichtheitsproblemen mit dem Modell 1 in die Plasmazone eindiffundierenden Luft ins Plasma. Bei der Passage auch kleiner Stoffmengen erfolgte eine ausgeprägte Reduzierung der Emission der Argonlinie, welches zu scharfen Basislinieneinbrüchen führte, wie sie in der folgenden Abbildung dargestellt sind.

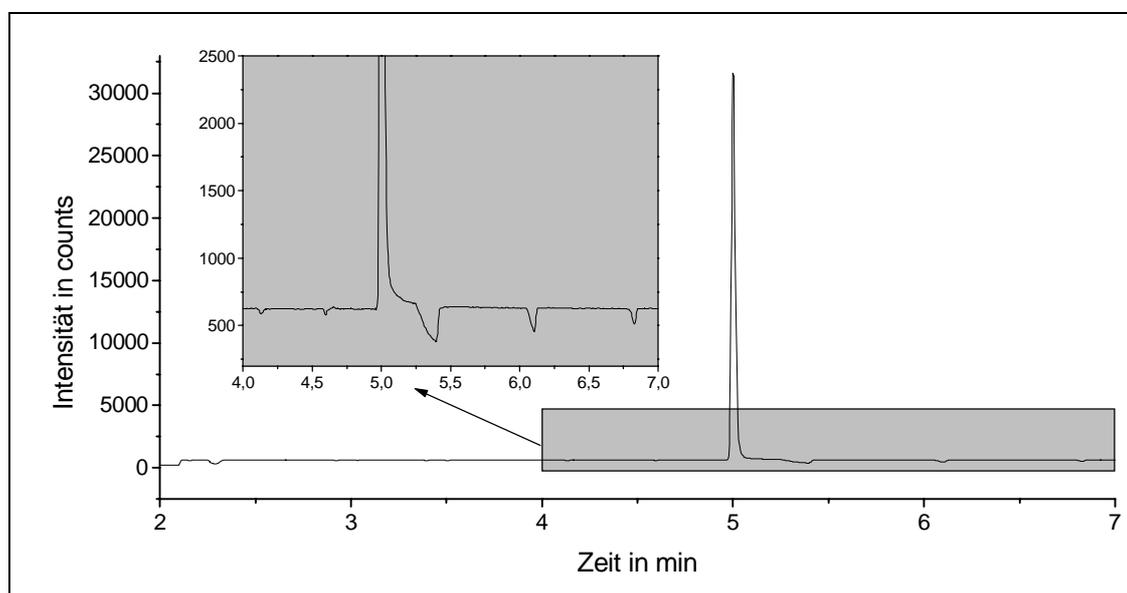


Abb 55. Auswirkung der Argon-Interferenz auf die Basislinie von Cl 912. Der registrierte Untergrund besteht zu einem großen Teil aus der Emission der Argonlinie bei 912,297 nm.

Die beiden Linien werden bei der vorhandenen spektralen Auflösung von ca. 0,6 nm nicht ausreichend getrennt, so daß mit der einfachen Untergrundkorrektur keine befriedigende Korrektur erhalten werden konnte. Das Problem wurde nicht weiter verfolgt, da es sich um

einen konstruktionsbedingten Mangel handelte, welcher bei der Weiterentwicklung des μ -ESDs abgestellt wurde.

Erwartungsgemäß fällt die mit dem IFS-Modell erzielte Selektivität für Cl 837 schlechter aus als bei Modell 1, wie Tabelle 17 zu entnehmen ist. Dies ist nicht verwunderlich, da aufgrund der größeren Bandbreite eines Interferenzfilters verglichen zum Diodenarray-Spektrometer auch der Anteil an „Fremdlicht“ aus der unmittelbaren Umgebung der Atomlinie größer ist. Damit wirken sich breitbandige Interferenzen stärker auf die Basislinie des Chromatogrammes aus. Außerdem ist die spektrale Position des Untergrundkorrekturkanals mit ca. 836,5 nm nicht optimal für die Untergrundkorrektur bei 837,6 nm geeignet, da dieser spektrale Bereich nicht so stark unter dem Einfluß der Sauerstofflinie bei 840 nm steht wie Cl 837.

Tab 17. Unter optimalen Bedingungen erzielbare Selektivität von Cl 837 gegen Kohlenstoff für das Modell 2.

| Wellenlänge | Selektivität vs. C [2510 ng] | Plasmagas [mL/min] | O ₂ -Zumischung [μ L/min] |
|-------------|---------------------------------|-----------------------|--|
| 837,594 nm | 3420 | 20 | 35,8 |

4.6 Vergleich des μ -ESDs mit anderen GC – Detektoren

4.6.1 Atomemissionsdetektor von HP

Nachweisgrenzen, Selektivität

Einer der Ansprüche an den μ -ESD besteht darin, auf dem Gebiet der elementselektiven Detektion eine Alternative zum HP-AED zu schaffen. Als wichtigste Kriterien gelten hier die analytischen Eigenschaften wie NWG und Selektivität. Die folgende Übersicht zeigt einen Vergleich der mit Modell 1 und Modell 2 erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten [55] und experimentell ermittelten Ergebnissen für den HP-AED. Eine ausführliche Tabelle mit den Arbeitsbedingungen befindet sich im Anhang.

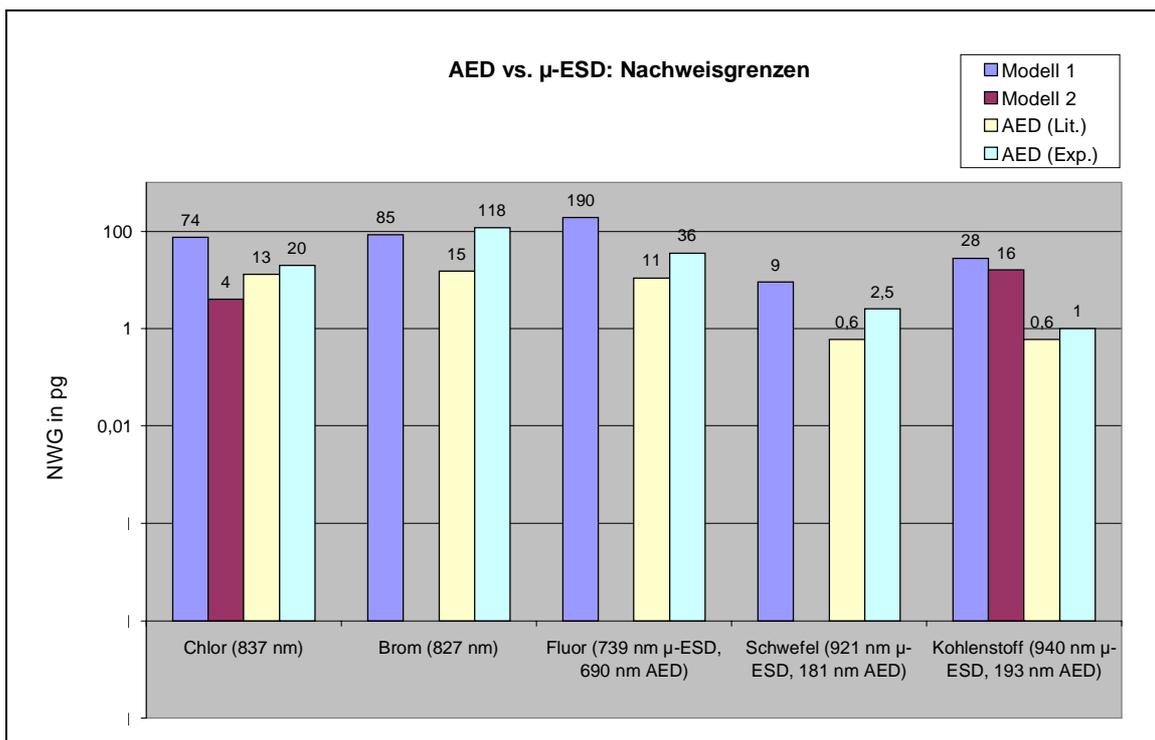


Abb 56. Gegenüberstellung von Modell 1 (mit PDA) bzw. Modell 2 (mit IFS) des µ-ESDs und dem AED: Vergleich der Nachweisgrenzen. Die experimentell ermittelten Werte wurden unter Standardbedingungen erhalten.

Anhand des Diagramms wird der Qualitätssprung vom Modell 1 zu Modell 2 deutlich. Eine Übertragung auf die Elemente Brom, Fluor und Schwefel scheint legitim, so daß auch für diese Elemente mit einer deutlichen Verbesserung der Nachweisgrenzen gerechnet werden kann. Es ist allerdings nicht wahrscheinlich, daß für Schwefel und Kohlenstoff die Nachweisgrenzen des AEDs erreicht werden können, da die entsprechenden Linien im VUV deutlich empfindlicher sind.

Auffällig ist das schlechte Abschneiden von Br 827 beim AED. Diese Linie ist jedoch nicht erste Wahl für die Bromdetektion. Sie wurde zum Vergleich herangezogen, da sie mit beiden Detektoren erfaßt wird.

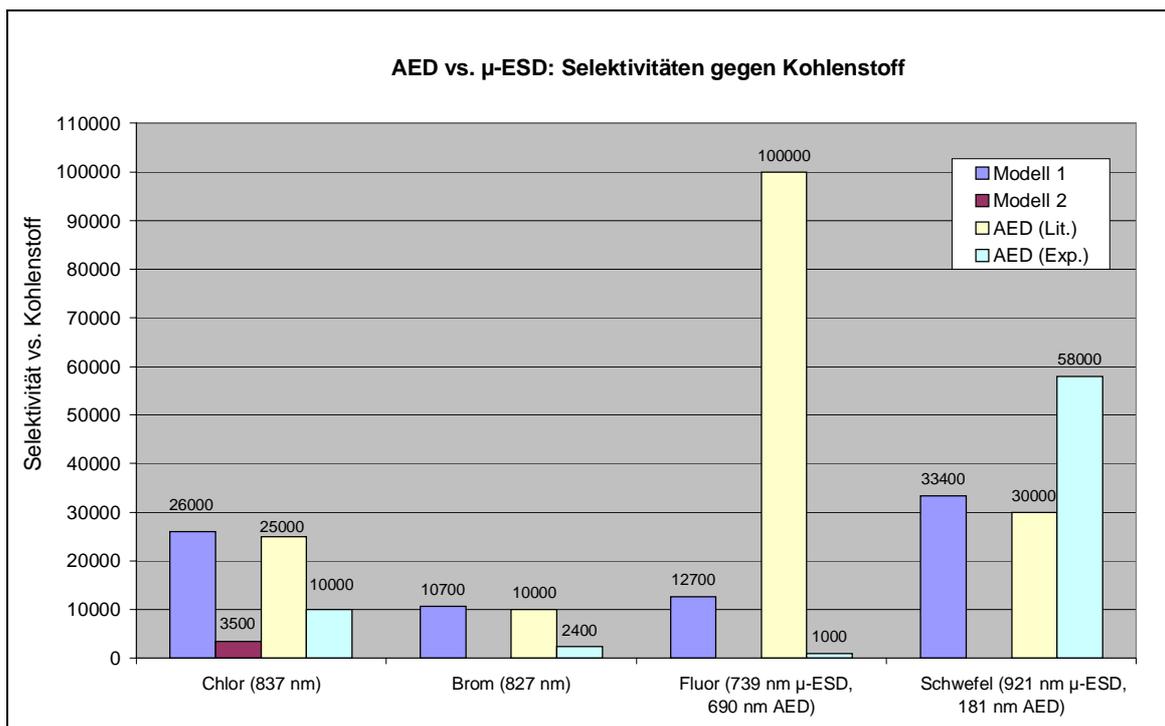


Abb 57. Gegenüberstellung von Modell 1 bzw. Modell 2 des μ -ESDs und dem AED: Vergleich der Selektivitäten gegen Kohlenstoff (2510 ng C aus n-Dodecan). Die experimentell ermittelten Werte wurden unter Standardbedingungen erhalten.

Die Selektivitäten gegen Kohlenstoff fallen für Modell 1 des μ -ESDs und den AED durchaus vergleichbar aus. Für Modell 2 fällt die Selektivität erwartungsgemäß schlechter aus. Die Gründe hierfür wurden in Kapitel 4.4 beschrieben.

Für die Elemente Brom, Chlor und Fluor wurden drastische Unterschiede zwischen Literaturangaben [55] und experimentell ermittelten Ergebnissen beobachtet. Besonders die optimistische Angabe für die Selektivität der Fluordetektion konnte unter Standardbetriebsbedingungen nicht bestätigt werden. Es ist zu erwarten, daß mit einer gezielten Optimierung eine Verbesserung erreicht werden kann. Dem gegenüber lagen die für Schwefel erzielten Ergebnisse deutlich über den von HP veröffentlichten Werten.

Einsatzbereich, Flexibilität

Aufgrund seines PDA-Spektrometers können mit dem HP-AED eine Vielzahl an Elementen, darunter neben den typischen Haupt- und Heteroelementen der organischen Chemie auch einige Metalle bestimmt werden. Liegen die Analytlinien innerhalb eines spektralen Fensters und passen die Elemente von den Meßbedingungen her zueinander, erfolgt die Bestimmung simultan. Damit ist der Detektor von Hewlett Packard ein leistungsfähiger Universaldetektor; seine Stärken liegen in häufig wechselnden Analysenproblemen. Durch die erhaltenen Elementinformationen eignet er sich sehr gut als Ergänzung zur GC-MS.

Der μ -ESD setzt dagegen eher auf Spezialisierung. Mit dem IFS können in der vorliegenden Version zwei Elemente simultan erfaßt werden. Bei Erhöhung der Kanäle sind bis zu vier simultan bestimmbare Elemente möglich. Diese können entsprechend den Erfordernissen frei zusammengestellt werden. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften der Interferenzfilter bleibt der nutzbare Wellenlängenbereich auf VIS und NIR beschränkt. Der interessanteste Betriebsmodus für den μ -ESD ist jedoch die selektive Ein- und Zweielementdetektion. Er empfiehlt sich damit als leicht umrüstbarer Spezialdetektor für selten wechselnde Problemstellungen. Aufgrund seines Aufbaus ist der μ -ESD außerdem überaus mobil und sein Einsatz auf tragbaren Gaschromatographen denkbar.

Betriebskosten

Zur Erhöhung der Attraktivität des μ -ESDs gegenüber kommerziell bereits etablierten Detektoren sind niedrige Betriebskosten vorteilhaft. Dazu werden hier neben der Gasversorgung auch Installationsaufwendungen und Verschleißteile gerechnet. Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich von HP-AED und μ -ESD.

Tab 18. Vergleich von μ -ESD und AED hinsichtlich Installationsaufwendungen und Betriebskosten. Bei dem für den AED angegebenen Heliumverbrauch wurde der Solvent Vent – Modus zur Lösungsmittelausblendung nicht berücksichtigt.

| Checkliste Verbrauchsmittel | | |
|-----------------------------|---|---|
| | μ -ESD (Modell 2) | AED (G2350A) |
| Leistungsaufnahme Generator | ca. 15 W | ca. 70 W |
| Benötigte Gasanschlüsse | He (Makeup, Optics purge) O ₂ (Dopantgas, Elektroden-spülung) | He (Makeup, Window purge) O ₂ (Dopantgas) H ₂ (Dopantgas) N ₂ (Spektrometerspülung) |
| Heliumverbrauch | ≤ 80 mL/min | ≤ 100 mL/min; bis zu 250 mL/min im High Flow - Modus |
| Kühlung | Luft (12 V – Ventilator) | Wasser (Umlaufkühlung) |
| Anschluß an PC | Serielle Schnittstelle | HPIB - Karte |
| Benötigte Zusatzgeräte | Keine | He-Getter zur Reinigung von He N50 Reinigungssäule zur Trocknung des Spül – N ₂ |
| Entladungszone, Austausch | Elektrodeneinheit, ca. 5 bis 10 min | Quarzkapillare, ca. 30 min |
| Stellfläche | Keine, wird auf dem GC montiert | ca. 50 cm × 60 cm, neben GC |

4.6.2 Elektroneneinfangdetektor

Sowohl der ECD als auch der μ -ESD sind zur selektiven Bestimmung halogener Verbindungen geeignet. Die Einsatzschwerpunkte liegen allerdings weit auseinander. Der ECD weist eine außerordentlich hohe Empfindlichkeit für viele elektrophile Verbindungen auf. Die Empfindlichkeit schwankt jedoch stark in Abhängigkeit von der Struktur der Verbindung. Neben dem erhöhten Kalibrationsaufwand entstehen durch die Vielzahl der vom ECD angezeigten Strukturgruppen relativ komplizierte, peakreiche Chromatogramme. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 58 zu sehen. Die verwendete Mischung enthält u.a. Verbindungen mit den Heteroelementen F, Br, S, N und Cl, die vom ECD angezeigt werden. Der Analytiker weiß ohne zusätzliche Untersuchungen zunächst nicht, um welche Verbindungsgruppe es sich handelt.

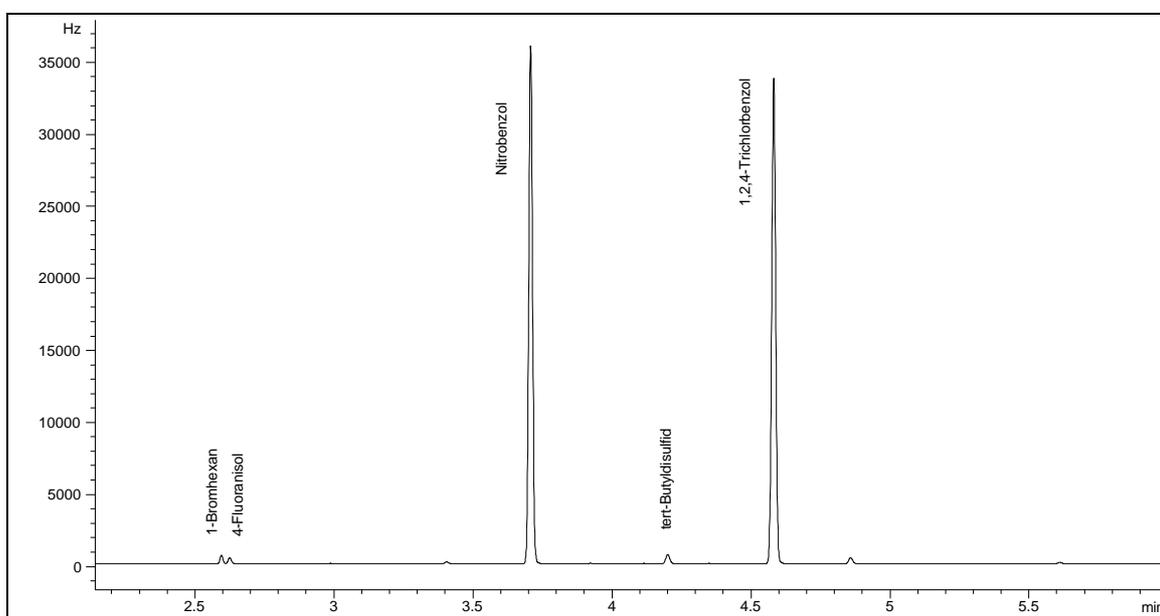


Abb 58. ECD - Chromatogramm des AED-Testmixes (siehe Tabelle 5). Außer Trichlorbenzol werden auch andere Verbindungen angezeigt. Split: 10:1.

Im Gegensatz dazu ist die Empfindlichkeit des μ -ESDs und jedes anderen Atomemissionsdetektors auf halogenierte Verbindungen bedeutend geringer. Dafür besteht im Allgemeinen nur eine geringe Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Struktur der Verbindung [31, 43], so daß mit der verbindungsunabhängigen Kalibration eine Reduzierung des Kalibrationsaufwandes möglich wird. Weiterhin trägt die elementselektive Detektion zur Vereinfachung der Chromatogramme und damit des analytischen Problems bei. Die Abbildung 59 dient als Vergleich zu Abbildung 58. Bei Verwendung der gleichen AED-Testmischung wird nur für das Trichlorbenzol ein Peak erhalten.

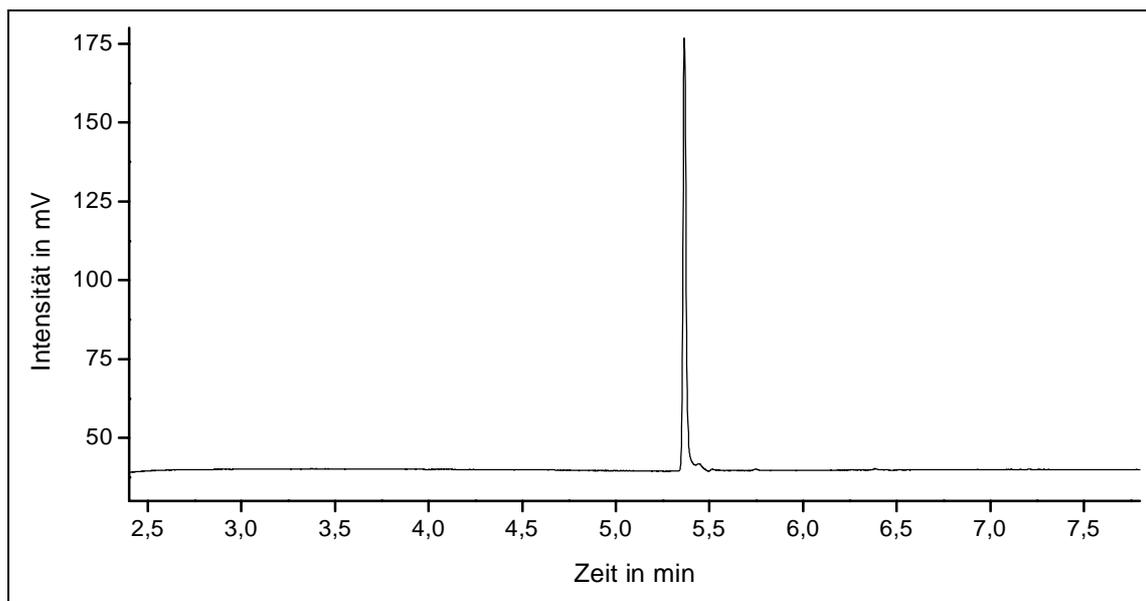


Abb 59. μ -ESD - Chromatogramm des AED-Testmixes (siehe Tabelle 5) nach einfacher Untergrundkorrektur. Es wird nur das Trichlorbenzol angezeigt. Split: 10:1.

5 Praktischer Einsatz: Bestimmung chlorierter Verbindungen in Sedimenten

Die Palette in der Umwelt auffindbarer halogener Verbindungen anthropogenen Ursprungs ist groß. Der größte Anteil entfällt auf chlorierte Verbindungen. Als Quellen treten sowohl Industrie als auch Landwirtschaft und Haushalte auf. Typische Vertreter anthropogener Halogenorganika sind chlorierte Benzole und Phenole, PCBs, Dioxine sowie FCKWs. Neben den vom Menschen erzeugten und in die Umwelt eingetragenen Verbindungen werden auch bei biologischen und geochemischen Prozessen eine Vielzahl der unterschiedlichsten chlorierten Verbindungen gebildet [62]. Dazu gehören zum Beispiel auch bei Waldbränden gebildete Dioxine und bei Vulkanausbrüchen freigesetzte LHKWs.

Von einigen Verbindungsgruppen abgesehen ist die überwiegende Mehrheit der chlororganischen Verbindungen in Wasser mehr oder weniger schlecht löslich. Im Falle des Eintrages in Gewässer reichern sie sich daher im Sediment an, wo sie entsprechend den Umgebungsbedingungen unter Umständen viele Jahre verbleiben können.

Zur Demonstration der Eigenschaften des μ -ESDs im Vergleich zum AED und dem ECD wurden Extrakte eines Elbe – Auenbodens [63] mit den genannten Detektoren untersucht. Auenböden sind Böden in Flußtäälern, die regelmäßig überflutet werden. Sie entstehen aus Flußsedimenten und unterliegen starken Grundwasserschwankungen. Bei den durchgeführten Analysen stand die erreichte Empfindlichkeit der Chlordetektion im Vordergrund, weshalb keine Identifizierung der registrierten Verbindungen erfolgte. Die Bodenproben wurden nach Lufttrocknung einer dynamischen Extraktion mit Cyclohexan in einer Soxtech – Apparatur (Abbildung 60) unterzogen. Die Extrakte wurden im Stickstoffstrom eingengt und einem Clean-Up-Schritt über eine Flash-Chromatographiesäule an Kieselgel Si 60 unterzogen. Die Elution erfolgte mit n-Hexan. Die Untersuchung der Extrakte erfolgte mit einem einheitlichen GC-Programm, welches in der folgenden Tabelle dargestellt ist.

Tab 19. Arbeitsbedingungen des GC für die Analyse der Auenbodenextrakte

| | |
|----------------------------|--|
| Säule | HP5 30 m (vernetztes Polymethylsiloxan mit 5% Phenylgruppen), i.D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 μ m |
| Mobile Phase | Helium, druckkonstanter Modus, 112 kPa |
| Ofenprogramm | 50°C /1'/ 12,82°C/'-140°C /8°C/'-280°C /3'/ 35°C/'-310° /2' |
| Injektortemperatur / Modus | 250°C / Splitless |
| Injektionsvolumen | 1 μ l |

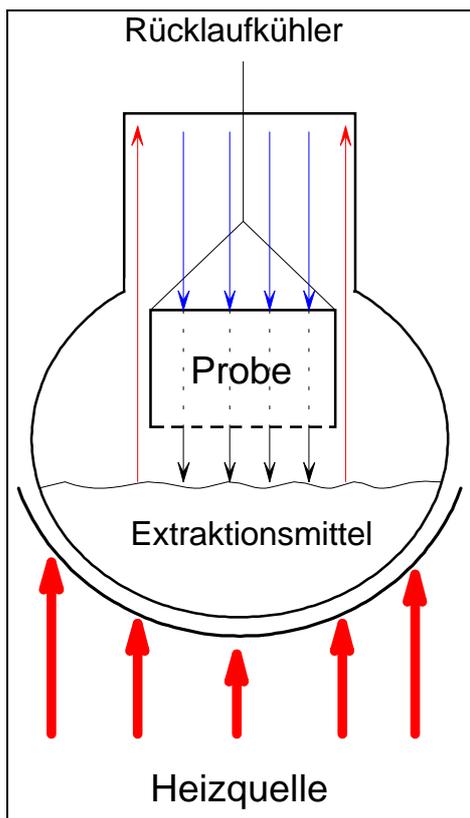


Abb 60. Schematische Darstellung einer Soxtech-Extraktionsapparatur. Das Extraktionsmittel wird am Rückfluß gekocht; das Kondensat rinnt permanent durch die Probe zurück in den Vorratskolben.

Ergebnisse mit dem μ -ESD

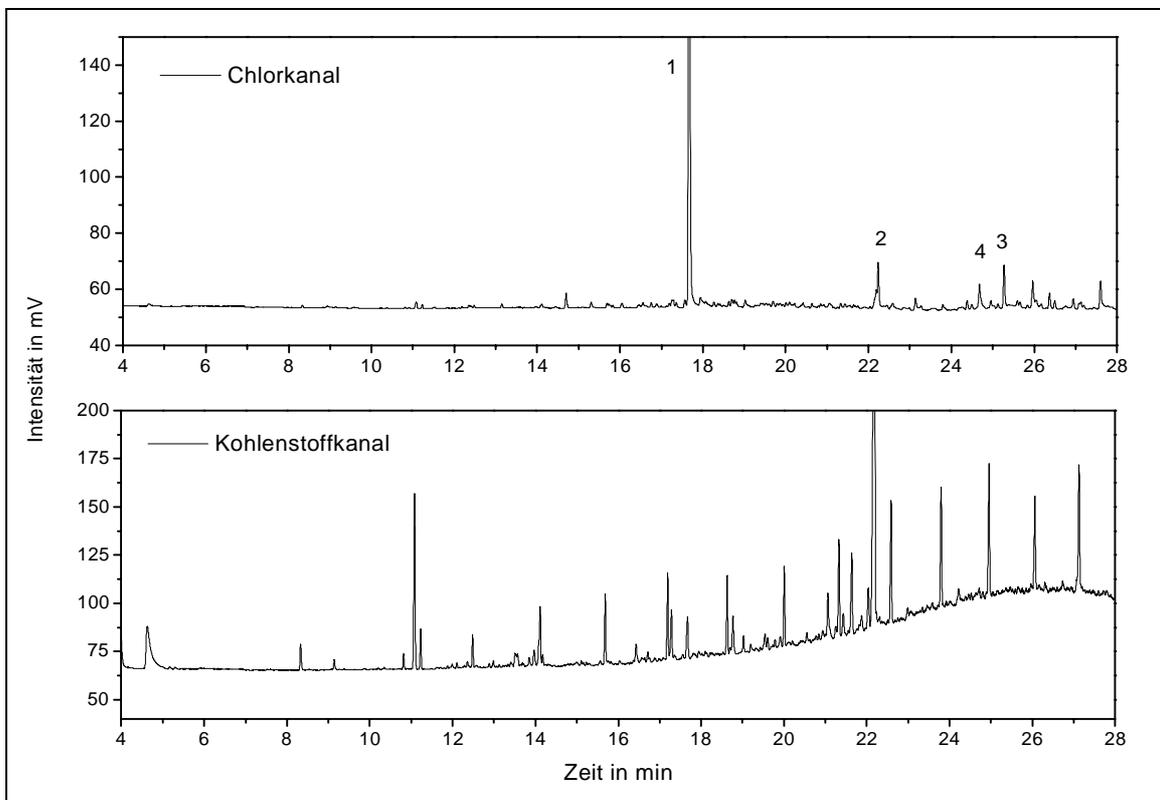


Abb 61. Chlor- und Kohlenstoffchromatogramm des Auenbodens A2/2C1, aufgenommen mit dem μ -ESD. Der größte Peak im Chlorchromatogramm erreicht ca. 420 mV.

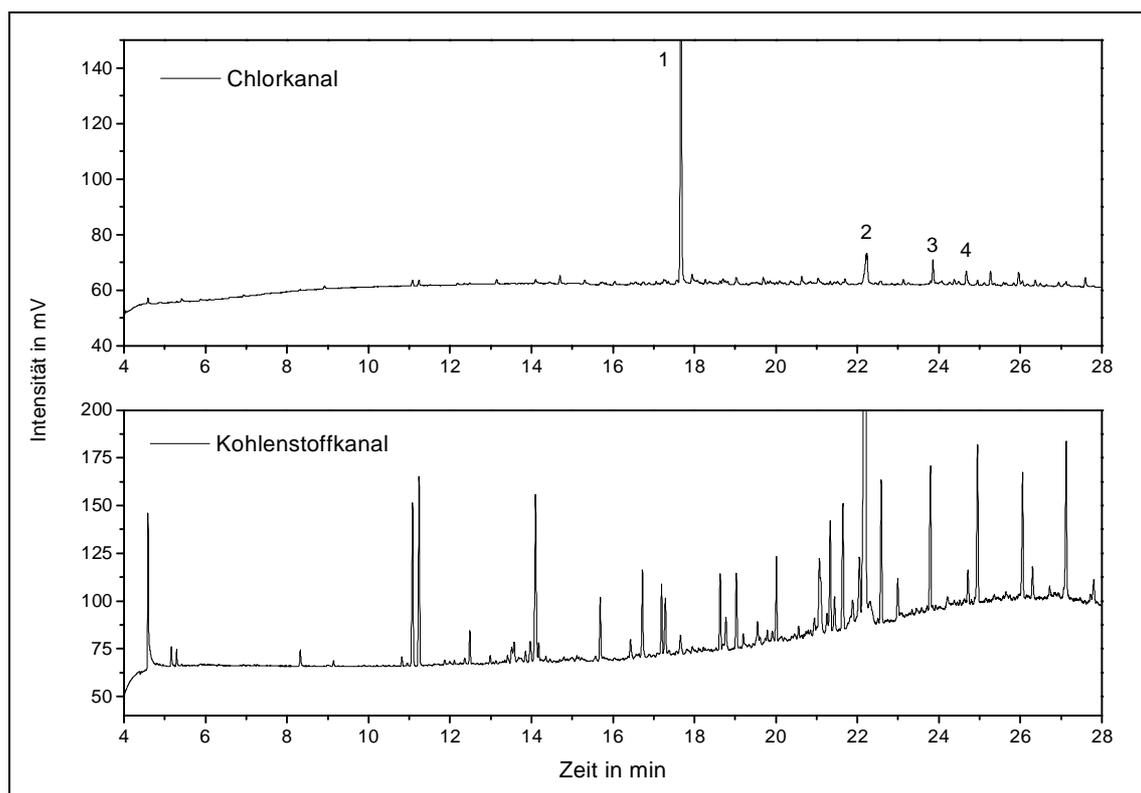


Abb 62. Chlor- und Kohlenstoffchromatogramm des Auenbodens A2/2C2, aufgenommen mit dem μ -ESD. Der größte Peak im Chlorchromatogramm erreicht ca. 190 mV.

Bei den dargestellten Proben A2/2C1 und A2/2C2 handelt es sich um Proben aus der gleichen Probenahmestelle, jedoch aus unterschiedlicher Tiefe. Bereits auf den ersten Blick ist eine Ähnlichkeit zwischen den Proben zu erkennen, wobei die Konzentration an chlorierten Verbindungen in der oberen Schicht (14 bis 30 cm, A2/2C1) höher ist als in der darunterliegenden Schicht (30 bis 50 cm, A2/2C2). Zum Vergleich der Ergebnisse mit den anderen Detektoren wurden die je vier intensivsten Peaks des Chlorkanals ausgewählt und das SNR berechnet.

Tab 20. Zusammenstellung der vier jeweils größten Peaks der Chlorchromatogramme in den Extrakten A2/2C1 und A2/2C2 für den μ -ESD. Für die Berechnung des SNR wurde die sechsfache Standardabweichung des Rauschens der Basislinie in einem peakfreien Bereich zugrunde gelegt.

| Probe | Peak Nr. | Retentionszeit [min] | Fläche | SNR |
|--------|----------|----------------------|--------|-------|
| A2/2C1 | 1 | 17,68 | 14,623 | 4.040 |
| | 2 | 22,23 | 0,678 | 177 |
| | 3 | 25,27 | 0,637 | 164 |
| | 4 | 24,68 | 0,504 | 95,3 |
| A2/2C2 | 1 | 17,67 | 4,943 | 822 |
| | 2 | 22,24 | 0,383 | 70,1 |
| | 3 | 23,86 | 0,340 | 54,6 |
| | 4 | 24,68 | 0,210 | 30,8 |

Ergebnisse mit dem HP-AED

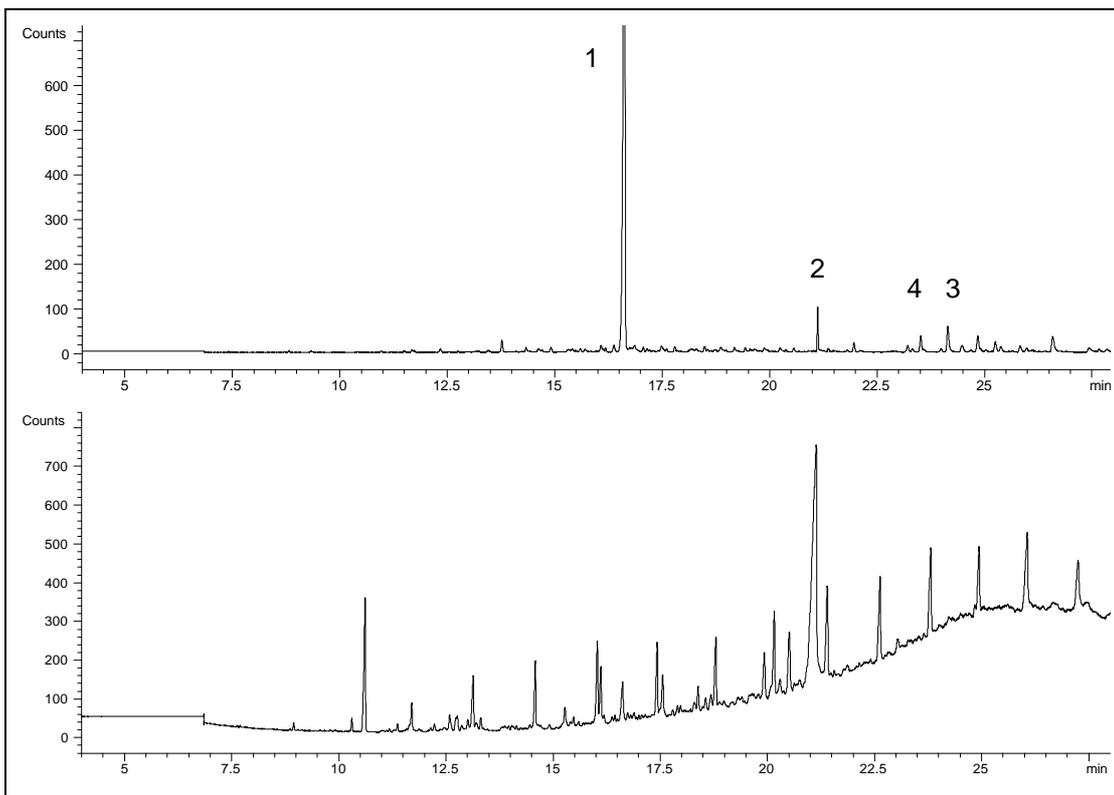


Abb 63. Chlor- (oben) und Kohlenstoffchromatogramm (unten) des Auenbodens A2/2C1, aufgenommen mit dem HP – AED. Der größte Peak im Chlorchromatogramm erreicht ca. 750 Counts.

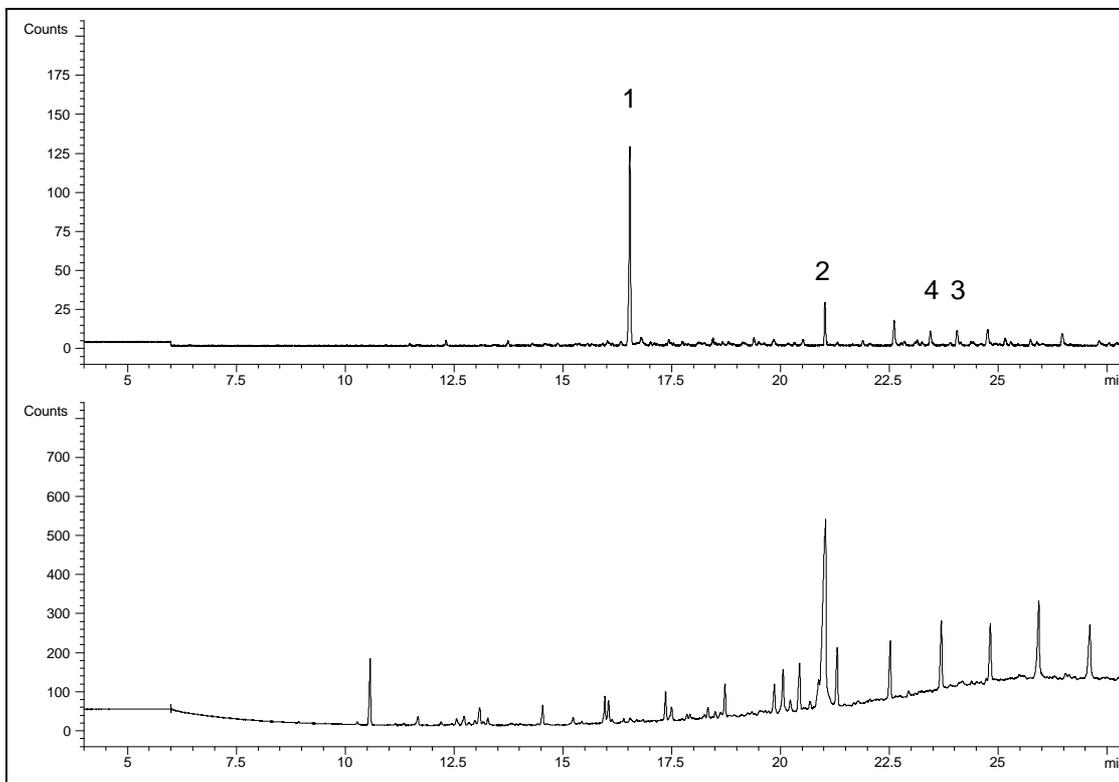


Abb 64. Chlor- (oben) und Kohlenstoffchromatogramm (unten) des Auenbodens A2/2C2, aufgenommen mit dem HP – AED. Der größte Peak im Chlorchromatogramm erreicht ca. 130 Counts.

Die in Tabelle 21 zusammengestellten Peaks wurden entsprechend den für den μ -ESD herangezogenen Peaks ausgewählt. Die beobachtete Retentionszeitverschiebung wird durch die unterschiedlichen Gegendrücke der beiden Detektoren hervorgerufen. Diese führen zu einer annähernd linearen Verschiebung der Retentionszeiten. Der jeweils größte Peak diente beim Vergleich der Retentionszeiten als Bezug.

Tab 21. Zusammenstellung der vier jeweiligen Vergleichspeakes der Chlorchromatogramme in den Extrakten A2/2C1 und A2/2C2 für den HP-AED. Für die Berechnung des SNR wurde die sechsfache Standardabweichung des Rauschens der Basislinie in einem peakfreien Bereich zugrunde gelegt.

| Probe | Peak Nr. | Retentionszeit [min] | Fläche | SNR |
|--------|----------|----------------------|--------|-------|
| A2/2C1 | 1 | 16,60 | 8.070 | 2.940 |
| | 2 | 20,90 | 200,7 | 124,5 |
| | 3 | 23,80 | 166,9 | 68,50 |
| | 4 | 23,19 | 81,20 | 30,00 |
| A2/2C2 | 1 | 16,54 | 837,6 | 343,0 |
| | 2 | 20,89 | 127,0 | 72,50 |
| | 3 | 23,85 | 82,03 | 26,25 |
| | 4 | 23,22 | 73,16 | 24,50 |

Der Vergleich der SNR aus den Tabellen 20 und 21 bestätigt die bereits in Kapitel 4.5 formulierte Erkenntnis, daß der μ -ESD dem HP-AED in Bezug auf die Empfindlichkeit der Chlordetektion überlegen ist. Dies ist im wesentlichen auf das geringere Rauschen der Basislinie des μ -ESDs zurückzuführen.

Vergleichsmessung mit dem ECD

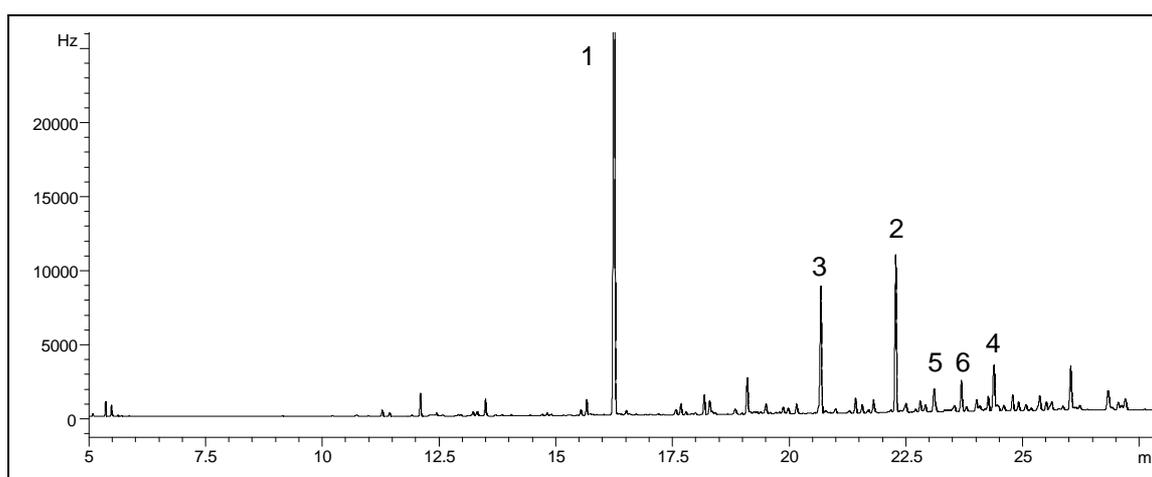


Abb 65. Chromatogramm des Auenbodens A2/2C1, aufgenommen mit dem ECD. Der größte Peak erreicht ca. 51600 Hz.

Ebenso wie der AED erzeugt auch der ECD einen anderen Gegendruck auf den Säulenausgang als der μ -ESD. Dies führt zu der beobachteten annähernd linearen Retentionszeitver-

schiebung. Der größte Peak bei 16,24 min diene als Bezug beim Vergleich der Chromatogramme.

Tab 22. Zusammenstellung der sechs intensivsten Peaks aus A2/2C1 für den ECD. Für die Berechnung des SNR wurde die sechsfache Standardabweichung des Rauschens der Basislinie in einem peakfreien Bereich zugrunde gelegt.

| Probe | Peak Nr. | Retentionszeit [min] | Fläche | SNR |
|--------|----------|----------------------|---------|--------|
| A2/2C1 | 1 | 16,24 | 292.500 | 30.000 |
| | 2 | 22,28 | 86.750 | 6.085 |
| | 3 | 20,68 | 60.750 | 5.115 |
| | 4 | 24,38 | 26.000 | 1.823 |
| | 5 | 22,70 | 336,2 | 92,3 |
| | 6 | 23,18 | 11.110 | 920 |

Die vier intensivsten, mit dem ECD registrierten Peaks weichen von denen mit den elementselektiven Detektoren erhaltenen ab. Hier kommt der Umstand, daß die Empfindlichkeit der Detektion mit dem ECD stark von der Struktur und chemischen Zusammensetzung des Analyten abhängig ist, zum Ausdruck. Den Peaks 3 und 4 aus Tabelle 20 und Tabelle 21 entsprechen die Peaks 6 und 5 aus Tabelle 22.

Zusammenfassung

Der intensivste Peak in allen Chromatogrammen, vermutlich Hexachlorbenzol, besitzt aufgrund seiner sechs Chloratome eine gute Empfindlichkeit bei den elementselektiven Detektoren und aufgrund seiner Struktur eine ausgezeichnete Empfindlichkeit beim ECD. Die nicht identifizierten Peaks 5 und 6 (Tabelle 22) enthalten zwar ebenfalls Chlor, fallen gegen Peak 1 jedoch sehr stark ab. Dies deutet auf weit weniger elektrophile Strukturkomponenten hin. Umgekehrt fällt der nicht identifizierte Peak 2 beim ECD weniger stark hinter Peak 1 zurück (ca. 1:5) als bei den elementselektiven Detektoren (ca. 1:23). Offensichtlich besitzt die entsprechende Verbindung eine ausgeprägte elektrophile Struktur, was zu einer Verstärkung der Empfindlichkeit führt.

Insgesamt bleibt festzustellen, daß trotz einiger Grenzfälle, bei denen die Empfindlichkeit des ECDs für eine Substanz auf die Größenordnung der ESD sinken kann, die Empfindlichkeit der elementselektiven Detektion erwartungsgemäß deutlich hinter der eines ECDs zurückbleibt. Dies entspricht erwartungsgemäß den Ergebnissen ähnlicher Untersuchungen in der Literatur [64]. Die Abbildung 66 veranschaulicht noch einmal das Verhältnis des SNR der drei eingesetzten Detektoren.

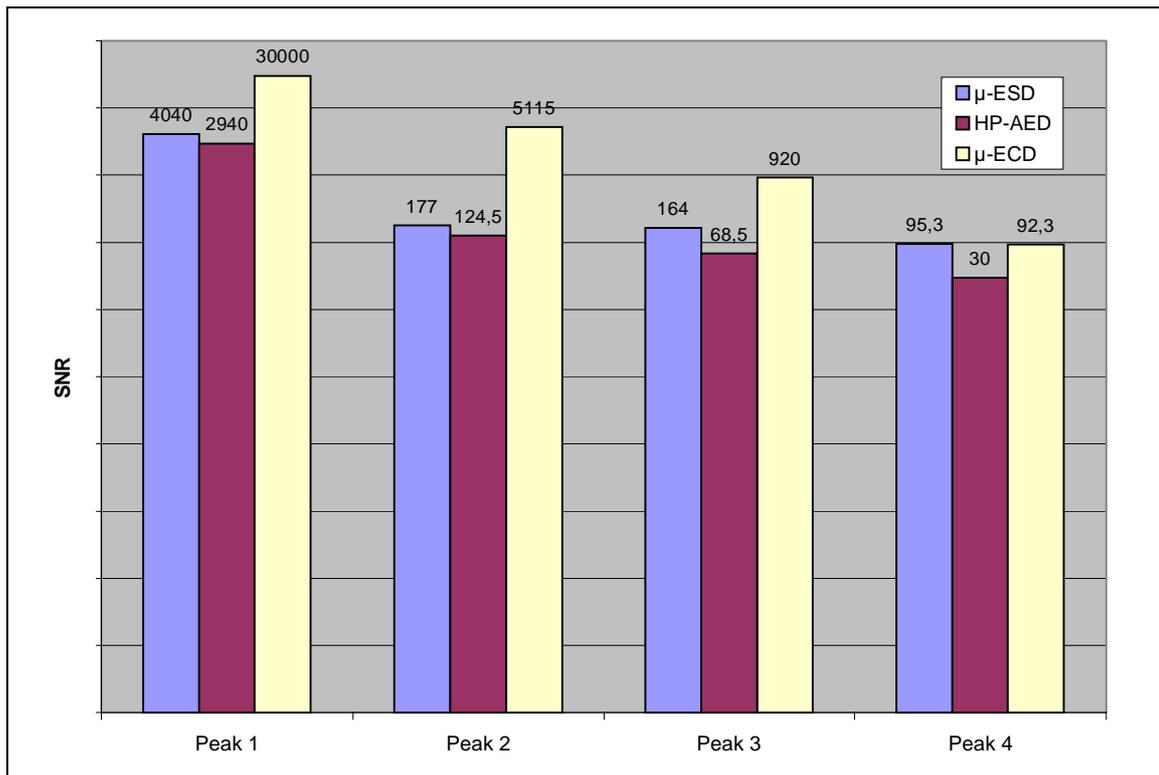


Abb 66. Vergleich der SNR für den μ -ESD, den HP-AED und einen μ -ECD. Für Peak 4 (entspricht Peak 5 aus Tabelle 22) bewegen sich die SNR in der gleichen Größenordnung.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer elementselektiver Detektor für die GC, der μ -ESD, vorgestellt. Das derzeit aktuelle Modell 2 ist an ein 4-Kanal-IFS gekoppelt und ermöglicht die simultane Detektion von Kohlenstoff und Chlor. Der Detektor wurde anhand der Selektivität und der Empfindlichkeit der Chlordetektion charakterisiert. Dazu erfolgte eine Optimierung der Betriebsgrößen Makeup-Gasfluß (Plasmagasfluß) und Sauerstoff-Zumischung.

Der μ -ESD wurde mit zwei Spektromertypen gekoppelt, einem PDA-Spektrometer und einem IFS. Beim PDA-Spektrometer ist die Lichtausbeute zugunsten der Auflösung begrenzt, was bei Modell 1 zu niedrigeren Empfindlichkeiten führte. Der große Vorteil dieser Variante besteht in der spektralen Information, die eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Multielementdetektion eröffnet. Dem gegenüber erlaubt das IFS eine starke Verkleinerung und Vereinfachung des Detektors, die eine Implementierung in bestehende GC-Systeme entscheidend erleichtert. Durch die hohe Lichtausbeute können bessere Empfindlichkeiten erreicht werden. Da die spektrale Bandbreite eines Interferenzfilters mit ca. 1 nm deutlich über der Auflösung eines guten PDA-Spektrometers mit Czerny-Turner Aufbau liegt, muß ein erhöhter Aufwand zur Gewährleistung einer ausreichenden Selektivität betrieben werden.

Ein Vergleich mit aktuellen GC-Detektoren wie dem AED von Hewlett Packard oder dem ECD zeigt die Leistungsfähigkeit und die gegenwärtigen Grenzen des μ -ESDs. Zwar erreicht der μ -ESD nicht die hervorragende Empfindlichkeit des ECDs bei der Detektion halogenierter Verbindungen, besitzt jedoch eindeutige Vorteile durch die Möglichkeit der verbindungsunabhängigen Kalibration und die Vereinfachung der Chromatogramme durch die Elementselektivität. Im direkten Vergleich mit dem AED zeigt der μ -ESD Schwächen bei der Selektivität der Chlordetektion, weist aber eine etwas bessere Empfindlichkeit auf. Dank seiner guten Empfindlichkeit der Kohlenstoffdetektion (NWG ca. 16 pg) ist der μ -ESD prinzipiell auch für den Einsatz als nichtselektiver Detektor, vergleichbar einem FID, geeignet.

Beim gegenwärtig aktuellen Modell 2 erfolgt die Datenaufnahme und –bearbeitung, insbesondere die Untergrundkorrektur, noch mit externen Programmen im offline – Modus. Zur besseren Etablierung wäre jedoch die Kompatibilität mit einer weit verbreiteten Chromatographiesoftware vorteilhaft. Die notwendige Datenbearbeitung sollte weitgehend von ei-

nem Signalprozessor im μ -ESD übernommen werden. Eine vielversprechende Möglichkeit besteht darin, auf einen internationalen Standard zum Datenaustausch in der Chromatographie zurückzugreifen, das NETCDF – Format [65]. Nach einer Übersetzung der Rohdaten in dieses Format kann z.B. die HP-Chemstation[®] Software zur Darstellung und weiteren Bearbeitung der Daten verwendet werden. Dies ist vor allem auch deshalb sinnvoll, weil der μ -ESD problemlos auf einen modernen HP – GC montiert und in Betrieb genommen werden kann.

Das Modell 2 wurde bisher an ein Vierkanal-IFS gekoppelt eingesetzt, wobei einer der optischen Kanäle dem Gesamtlicht vorbehalten war. Die gewählte Bauform ist prinzipiell auch für die Konstruktion von IFS mit bis zu sieben optischen Kanälen ausgelegt. Damit könnten bis zu vier Elemente simultan erfaßt werden. Alternativ dazu ist auch der Einsatz verschiedener Interferenzfilter für ein Element zur Verbesserung von Empfindlichkeit und Selektivität denkbar. Darüber hinaus zeigen die mit Modell 1 erhaltenen Daten das große Potential des μ -ESDs in Verbindung mit einem hochauflösendem Spektrometer mit PDA. Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Kopplung des Detektors über eine Glasfaseroptik an ein Echelle-Spektrometer, welches den gesamten interessierenden Spektralbereich simultan erfaßt.

Literatur

- [1] G. Kirchhoff, R. Bunsen
Chemical analysis by means of spectral observations
Poggendorff's Ann. Physik 110, 161 (1860)
- [2] J. P. Mermet
Atomic emission spectrometry
Analytical Chemistry, Chapter 8.1, R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer (Ed.), Wiley – VCH 1998
- [3] A. J. McCormack, S. C. Tong, W. D. Cooke
Sensitive Selective Gas Chromatography Detector based on Emission Spectrometry of organic compounds
Anal. Chem. 37, 1470 (1965)
- [4] T. H. Risby, Y. Talmi
Microwave induced electrical discharge detectors for Gas Chromatography
CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 14, 231 (1983)
- [5] C. I. M. Beenakker
Evaluation of a Microwave-Induced Plasma in Helium at atmospheric pressure as an Element-Selective Detector for Gas Chromatography
Spectrochim. Acta, 32 B, 173 (1977)
- [6] B. D. Quimby, J. J. Sullivan
Evaluation of a Microwave Cavity, Discharge Tube, and Gas flow System for combined Gas Chromatography-AED
Anal. Chem. 62, 1027 (1990)
- [7] B. Platzer, R. Gross, E. Leitner, A. Schalk, H. Sinabell, H. Zach
An element-specific Detector for Gas Chromatography based on a novel capacitively coupled Plasma
ACS Symposium Series, P.C. Uden (Ed), Vol. 479, 152, ACS, (1992)
- [8] M. Otto
Atom-spektroskopie
Analytische Chemie, Kapitel 3.2, VCH Weinheim (1995)
- [9] A. T. Zander, G. M. Hieftje
Microwave supported discharges
Appl. Spectrosc. 35, 357 (1981)
- [10] F. Leis, J. A. C. Broekaert, H. Waechter
A three-electrode direct current plasma as compared to an inductively coupled argon plasma
Fresenius J. Anal. Chem. 333, 2 (1989)
- [11] R. Rezaaiyaan, G. M. Hieftje, H. Anderson, H. Kaiser, B. Meddings
Design and construction of a low-flow, low-power torch for inductively coupled plasma spectrometry
Appl. Spectrosc. 36, 626 (1982)
- [12] K. J. Irgolic, R. A. Stockton, D. Chakraborti, W. Beyer
Simultaneous inductively coupled argon plasma emission spectrometer as a multi-element specific detector for high pressure liquid chromatography: the determination of arsenic, selenium and phosphorus compounds
Spectrochim. Acta 38 B, 437 (1983)

-
- [13] L. Ebdon, S. Hill, R. W. Ward
Directly coupled chromatography – atomic spectroscopy. Part 2: Directly coupled liquid chromatography – atomic spectroscopy
Analyst 112, 1 (1987)
- [14] S.-K. Chan, R. L. Van Hofen, A. Montaser
Generation of a Helium inductively coupled plasma in a low-gas-flow torch
Anal. Chem. 58, 2342 (1986)
- [15] A. Disam, P. Tschöpel, G. Tölg
Emissionspektrometrische Bestimmung von Elementspuren in wäßrigen Lösungen mit einem mantelgasstabilisierten, kapazitiv angekoppelten Mikrowellenplasma (CMP)
Fresenius Z. Anal. Chem. 310, 131 (1982)
- [16] A. H. Ali, J. D. Winefordner
Microsample introduction by tungsten filament electrode into capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectroscopy: analytical figures of merit
Anal. Chim. Acta 264, 327 (1992)
- [17] B. M. Spencer, A. R. Raghani, J. D. Winefordner
Investigation of halogen determination in a helium capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer
Appl. Spectrosc. 48, 643 (1994)
- [18] U. Richts, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel, G. Tölg
Comparative study of a Beenakker cavity and a surfatron in combination with electrothermal evaporation from a tungsten coil for microwave plasma optical emission spectrometry (MIP-AES)
Talanta 38, 863 (1991)
- [19] J. H. Ingold
Glow Discharges at DC and low frequencies
Gaseous Electronics, M. N. Hirsh, H. J. Oskam (Ed.), Vol 1. (1978)
- [20] W. Grimm
Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektralanalyse
Spectrochim. Acta 23 B, 443 (1968)
- [21] K. Wagatsuma, S. Suzuki
Comparative study on emission characteristics of d.c.- and r.f.-powered Grimm glow discharge plasmas. Use of Ar spectral lines
Fresenius J Anal Chem 358, 581 (1997)
- [22] J. A. C. Broekaert
Requirements of the glow discharge techniques to the fundamentals - an exemplary approach
Fresenius J Anal Chem 355, 847 (1996)
- [23] G. Centineo, M. Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel
Potential of radio frequency glow discharge optical emission spectrometry for the analysis of gaseous samples
Anal. Chem. 69, 3702 (1997)
- [24] G. W. Rice, A. P. D'Silva, V. A. Fassel
A new helium discharge-afterglow and its application at a gas chromatographic detector
Spectrochim. Acta 40 B, 1573 (1985)
- [25] B. Platzer
Development of a plasma discharge and an emission spectrometer for element-selective detection in gas chromatography
Dissertation TU Graz, Institut für Analytische, Mikro- und Radiochemie, 1993

-
- [26] J. F. Camuna, M. Montes, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, C. Katschthaler, R. Gross, G. Knapp
Determination of halides by microwave induced plasma and stabilized capacitive plasma atomic emission spectrometry after online continuous halogen generation.
Talanta 44 (4), 535 (1997)
- [27] G. Knapp, E. Leitner, M. Michaelis, B. Platzer, A. Schalk
Element specific GC-Detection by plasma atomic emission spectroscopy - a powerful tool in environmental analysis
Intern. J. Environ. Anal. Chem. 38, 369 (1990)
- [28] G. Schwedt
Chromatographische Trennmethoden
Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1994, S. 90
- [29] C. F. Poole, S. K. Poole
Chromatography today
Elsevier Amsterdam, London, New York, Tokyo 1991, S. 260
- [30] J. J. Sullivan, B. D. Quimby
Characterisation of computerized photodiode array spectrometer for Gas Chromatography-AED
Anal. Chem. 62, 1034 (1990)
- [31] M. J. Szelewski
Empirical formula determinations and compound-independent calibration using a GC-AED system
HP Application Note 228-382 (1997)
- [32] J. J. Sullivan, B. D. Quimby
Characterisation of interferences affecting selectivity in Gas Chromatography - Atomic Emission Spectrometry
ACS Symposium Series, P.C. Uden (Ed), Vol. 479 (1992)
- [33] R. Gross, B. Platzer, E. Leitner, A. Schalk, H. Sinabell, H. Zach, G. Knapp
Atomic emission gas chromatographic detection – chemical and spectral interferences in the stabilized capacitive plasma (SCP)
Spectrochim. Acta 47 B, 95 (1992)
- [34] M. Klemp, L. Puig, K. Trivedi, R. Sacks
Characterization of a low-pressure microvolume plasma emission detector for gas chromatography
J. Chromat. Sci. 30, 136 (1992)
- [35] R. J. Skelton, H.-C. K. Chang, P. B. Farnsworth, K. E. Markides, M. L. Lee
Radio frequency plasma detector for sulfur selective capillary gas chromatographic analysis of fossil fuels
Anal. Chem. 61, 2292 (1989)
- [36] S. Pedersen-Bjergaard, T. Greibrokk
On-column bromine- and chlorine-selective detection for capillary gas chromatography using a radio frequency plasma
Anal. Chem. 65, 1998 (1993)
- [37] S. Pedersen-Bjergaard, T. Greibrokk
On-column atomic emission detection in capillary gas chromatography using a radio frequency plasma
J. Microcol. Sep. 6, 11 (1994)
- [38] T. N. Asp, S. Pedersen-Bjergaard, T. Greibrokk
Determination of extractable organic chlorine and bromine by probe injection dual-microplasma atomic emission spectrometry
Anal. Chem. 69, 3558 (1997)

-
- [39] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, A. Manz
A dc Microplasma on a chip employed as an optical emission detector for gas chromatography
Anal. Chem. 72, 2547 (2000)
- [40] A. M. Bilgic, E. Voges, C. Prokisch, J. A. C. Broekaert
Streifenleitungsanordnung mit integrierten Gaszuführungen für mikrowelleninduzierte Plasmaquellen zur Anwendung in der analytischen Atomspektrometrie
DE-Patentblatt 120 (2000), Heft 19
- [41] U. Engel, A. M. Bilgic, O. Haase, E. Voges, J. A. C. Broekaert
A microwave-induced plasma based on microstrip technology and its use for the atomic emission spectrometric determination of mercury with the aid of the cold-vapor technique
Anal. Chem. 72, 193 (2000)
- [42] A. M. Bilgic, E. Voges, U. Engel, J. A. C. Broekaert
A low-power 2,45 GHz microwave induced helium plasma source at atmospheric pressure based on microstrip technology
J. Anal. Atomic Spectrom. 15 (2000), 579
- [43] C. Struppe
Anwendungsmöglichkeiten der Methodenkombination Gaschromatographie-Atomemissions-spektroskopie in der Umweltanalytik
Dissertation Universität Leipzig, Institut für Analytische Chemie (1998)
- [44] J. D. Ingle, S. R. Crouch
Optical components of spectrometers
Spectrochemical analysis, J. D. Ingle, S. R. Crouch, Prentice-Hall (1988)
- [45] H. H. Perkampus
Lexikon Spektroskopie, VCH Weinheim (1993)
- [46] S. M. Sze
MIS-Diode and Charge Coupled Device
Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons (1981)
- [47] D. C. Harris
Detektoren von Spektralphotometern
Lehrbuch der quantitativen Analyse, Vieweg Braunschweig (1998)
- [48] S. R. Koirtyohann
Effect of nitrogen impurity on fluorine and chlorine emission from an atmospheric pressure helium microwave plasma
Anal. Chem. 55, 374 (1983)
- [49] M. Otto
Signalverarbeitung und Zeitreihenanalyse
Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik, Kapitel 3, VCH Weinheim (1997)
- [50] R. Gross
Optimierung des „Stabilized Capacitive Plasma“ (SCP) für die elementspezifische Analytik von Nichtmetallen unter besonderer Berücksichtigung der Korrektur spektraler Interferenzen
Dissertation TU Graz, Institut für Analytische, Mikro- und Radiochemie, 1998
- [51] B. Hill
Recursive Kalman Filters
Pract. Computing 4, 141 (1983)

-
- [52] S. C. Rutan
Kalman filtering approaches for solving problems in analytical chemistry
J. Chemometr. 1, 7 (1987)
- [53] M. Otto
Statistische Prüfverfahren
Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik, Kapitel 2.2, VCH Weinheim (1997)
- [54] L. S. Ettre, J. V. Hinshaw, L. Rohrschneider
Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie, Hüthig Verlag Heidelberg (1996)
- [55] B. D. Quimby, P. A. Larson, P. C. Drydon
A comparison of the HP G2350A AED vs. HP 5921A AED for average values of MDL and selectivity for selected elements
Application Note 228-363 (1996), <http://www.chem.agilent.com/scripts/LiteratureSearch.asp>
- [56] Homepage National Institute for Standards and Technology
http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/lines_form
- [57] J. Hubert, H. v. Tra, K. C. Tran, F. I. Baudais
Emission from an atmospheric Helium microwave-induced plasma using a Fourier transform spectrophotometer
Appl. Spectrosc. 40, 759 (1986)
- [58] J. P. Matousek, J. M. Mermet
The effect of added hydrogen in electrothermal vaporization inductively coupled emission spectrometry
Spectrochim. Acta 48B, 835 (1993)
- [59] S. A. Estes, P. C. Uden, R. M. Barnes
Microwave-excited atmospheric pressure helium plasma emission detection characteristics in fused silica capillary chromatography
Anal. Chem. 53, 1829 (1981)
- [60] G. R. Ducatte, G. L. Long
Effect on carbon dioxide and hydrogen on nonmetal emission intensities in a helium MIP
Appl. Spectr. 48, 493 (1994)
- [61] R. Buffington, M. K. Wilson
Detectors for Gas Chromatography – a practical primer
Hewlett Packard Co. (1991), Avondale, PA, HP Part No. 5958-9433
- [62] G.W. Gribble
The natural production of chlorinated compounds
Environ. Sci. Technol. 28, 310A (1994)
- [63] P. Beuge, A. Ulique
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben „Stoffliche Belastung von Auenböden“
TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie (1997)
- [64] S. Pedersen-Bjergaard, S. I. Semb, J. Vedde, E. M. Brevik, T. Greibrokk
Comparison of GC-ECD, GC-MS and GC-AED for the determination of polychlorinated biphenyls in highly contaminated marine sediments
Chromatographia 43, 44 (1996)
- [65] Homepage NetCDF
<http://www.unidata.ucar.edu/packages/netcdf/>

Anhang

I Zusammensetzung des AED-Testmixes der Firma Hewlett Packard (jetzt Agilent Technologies)

| Name | Formel | Molmasse | Gehalt in ng/ μ L | Gehalt C in ng/ μ L | Gehalt Heteroelement in ng/ μ L |
|----------------------|---|----------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| n-Octan | C ₈ H ₁₈ | 114,26 | 27.875,53 | 23.440,23 | - |
| 4-Fluoranisol | C ₇ H ₇ FO | 126,14 | 482,99 | 321,91 | F: 72,75 |
| 1-Bromhexan | C ₆ H ₁₃ Br | 165,09 | 482,99 | 210,82 | Br: 233,76 |
| Tetraethylorthosilan | C ₈ H ₂₀ SiO ₄ | 208,37 | 344,99 | 159,08 | - |
| n-Decan deuteriert | C ₁₀ D ₂₂ | 142,32 | 344,99 | 291,13 | - |
| Nitrobenzol | C ₆ H ₅ NO ₂ | 123,12 | 482,99 | 282,69 | N: 54,96 |
| tert-Butyldisulfid | C ₈ H ₁₈ S ₂ | 178,38 | 344,99 | 185,82 | S: 124,01 |
| 1,2,4-Trichlorbenzol | C ₆ H ₃ Cl ₃ | 181,44 | 551,99 | 219,23 | Cl: 323,55 |
| n-Dodecan | C ₁₂ H ₂₆ | 170,38 | 29.669,50 | 25.096,65 | - |
| n-Tridecan | C ₁₃ H ₂₈ | 184,41 | 2.966,95 | 2.511,96 | - |
| n-Tetradecan | C ₁₄ H ₃₀ | 198,58 | 896,98 | 759,49 | - |

II Berechnung der NWG und BEC für den μ -ESD: den Berechnungen zugrunde liegende Daten

Tab II-1. Daten zur Berechnung der BEC und der NWG für das Modell 1 des μ -ESD

| Br 827: 827,244 nm | | | | |
|---------------------------|-----------------|----------------------|----------|-------|
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 22,9 | 1.730 | 28 | 6,44 | 268,6 |
| Br 889: 889,762 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 22,9 | 10.460 | 178 | 8,66 | 1.208 |
| Cl 837: 837,594 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 31,7 | 2.780 | 29 | 6,50 | 427,7 |
| Cl 894: 894,806 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 31,7 | 9.720 | 75 | 3,97 | 2.448 |
| Cl 912: 912,114 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 31,7 | 31.080 | 387 | 6,17 | 5.037 |
| F 739: 739,868 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 7,1 | 250 | 56 | 6,31 | 39,62 |
| C 940: 940,537 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 31,6 | 3.420 | 322 | 3,03 | 1.129 |
| S 921: 921,286 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 12,2 | 6.670 | 103 | 6,34 | 1.052 |

Tab II-2. Daten zur Berechnung der BEC und der NWG für das Modell 2 des μ -ESD

| CI 837: 837,594 nm | | | | |
|---------------------------|-----------------|----------------------|----------|-------|
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 1,62 | 66,8 | 66,6 | 0,150 | 445,1 |
| C 940: 940,537 nm | | | | |
| Konzentration in ng | Nettointensität | Untergrundintensität | Rauschen | SNR |
| 1,61 | 13,5 | 52,7 | 0,136 | 99,26 |

III Optimierung der Betriebsparameter des μ -ESD: ResiduentabellenTab III-1. Residuentabelle für Optimierungen mit Modell 1 des μ -ESD

| Br 827 | | | | | |
|---------------|---------------|----------|-------------------|-------------------|----------|
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 954 | 954 | 0 | 3.218 | 3.218 | 0 |
| 1.040 | 1.215 | - 175 | 10.046 | 9.582 | 464 |
| 859 | 757 | 102 | 10.738 | 11.007 | -269 |
| 858 | 878 | - 20 | 9.117 | 9.064 | 53 |
| 1.533 | 1.533 | 0 | 3.702 | 3.702 | 0 |
| 1.734 | 1.640 | 94 | 7.677 | 7.925 | -248 |
| Br 889 | | | | | |
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 7.350 | 7.351 | -1 | 8.221 | 8.223 | -2 |
| 6.461 | 8.306 | -1.845 | 10.247 | 13.995 | -3.748 |
| 7.509 | 6.441 | 1.068 | 36.268 | 34.098 | 2.170 |
| 4.095 | 4.307 | -212 | 103.602 | 104.034 | -432 |
| 8.286 | 8.286 | 0 | 6.825 | 6.826 | -1 |
| 10.461 | 9.477 | 984 | 13.392 | 11.391 | 2.001 |
| CI 837 | | | | | |
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 2.000 | 2.000 | 0 | 11.500 | 11.501 | -1 |
| 1.682 | 1.847 | -165 | 15.700 | 17.373 | -1.673 |
| 1.407 | 1.312 | 95 | 10.000 | 9.030 | 970 |
| 1.474 | 1.493 | -19 | 11.000 | 11.187 | -187 |
| 2.775 | 2.775 | 0 | 23.000 | 23.002 | -2 |
| 2.440 | 2.352 | 88 | 26.000 | 25.111 | 889 |
| CI 894 | | | | | |
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 9.724 | 9.573 | 151 | 16.900 | 16.901 | -1 |
| 6.865 | 8.387 | -1.522 | 16.550 | 18.462 | -1.912 |
| 7.781 | 6.660 | 1.121 | 24.240 | 23.132 | 1.108 |
| 4.356 | 4.396 | -40 | 65.120 | 65.338 | -218 |

| 10.510 | 10.359 | 151 | 14.820 | 14.821 | -1 |
|---------------|---------------|----------|-------------------|-------------------|----------|
| 10.455 | 9.410 | 1.045 | 24.420 | 23.399 | 1.021 |
| CI 921 | | | | | |
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 30.031 | 30.029 | 2 | entfällt | | |
| 20.508 | 25.648 | -5.140 | | | |
| 24.022 | 21.037 | 2.985 | | | |
| 14.170 | 14.754 | -584 | | | |
| 31.464 | 31.462 | 2 | | | |
| 31.077 | 28.328 | 2.749 | | | |
| F 739 | | | | | |
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 126 | 219 | -93 | 5.440 | 7.526 | -2.086 |
| 149 | 167 | -18 | 5.920 | 6.568 | -648 |
| 249 | 219 | 30 | 11.510 | 10.341 | 1.169 |
| 249 | 260 | -11 | 12.750 | 13.359 | -609 |
| 168 | 108 | 60 | 5.720 | 4.368 | 1.352 |
| 250 | 251 | -1 | 12.720 | 12.632 | 88 |
| 441 | 408 | 33 | 12.975 | 12.241 | 734 |
| S 921 | | | | | |
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 6.743 | 6.743 | 0 | 13.681 | 13.694 | -13 |
| 5.518 | 5.721 | -203 | 17.252 | 13.693 | 3.559 |
| 4.672 | 4.555 | 117 | 14.372 | 16.469 | -2.097 |
| 2.538 | 2.561 | -23 | 12.100 | 11.720 | 380 |
| 6.666 | 6.666 | 0 | 33.457 | 33.468 | -11 |
| 6.420 | 6.312 | 108 | 8.330 | 10.257 | -1.927 |

Tab III-2. Residuentabelle für Optimierungen mit Modell 2 des μ -ESD

| CI 837 | | | | | |
|------------------|------------------|----------|----------------------|----------------------|----------|
| Peakhöhe exp. | Peakhöhe ber. | Residuum | Selektivität exp. | Selektivität ber. | Residuum |
| 162,5 | 167,4 | -4,9 | 3883 | 5.181 | -1.299 |
| 148,3 | 142,8 | 5,6 | 4613 | 5.518 | -904 |
| 161,2 | 160,8 | 0,4 | 6445 | 7.174 | -729 |
| 160,5 | 149,9 | 10,6 | 6731 | 7.083 | -353 |
| 171,1 | 175,8 | -4,7 | 5486 | 5.392 | 93 |
| 191,8 | 175,8 | 16,0 | 6416 | 5.392 | 1.024 |
| 159,3 | 154,7 | 4,6 | 5345 | 4.240 | 1.106 |
| 120,7 | 129,1 | -8,4 | 4951 | 4.387 | 564 |
| 185,7 | 175,8 | 9,9 | 5790 | 5.392 | 398 |
| 156,0 | 175,8 | -19,8 | 3839 | 5.392 | -1.553 |
| 170,9 | 169,2 | 1,7 | 8151 | 6.944 | 1.207 |
| 163,7 | 169,4 | -5,7 | 9885 | 9.475 | 410 |

IV Vergleich von NWG und Selektivität: Arbeitsbedingungen von HP-AED und μ -ESD

Tab IV-1. Chromatographische Arbeitsbedingungen

| | |
|-------------------------|---|
| GC | HP 6890 (Carlo Erba Mega 5160 für Experimente mit Modell 1) |
| Säule | HP 5 (Polymethylsiloxan mit 5% Phenylgruppen), 30 m, i.D. 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μ m |
| Mobile Phase | Helium, druckkonstanter Modus, 112 kPa (70 kPa für Experimente mit Modell 1) |
| Ofenprogramm | 70°C /1'/ 20°C/'-210°C /5' (Modell 1) 60°C /1'/ 20°C/'-100°C /8°C/'-170°C /25°C/'-210°C/2' (Modell 2, HP-AED, ECD) |
| Injektor | 220°C, Split 10:1 (Modell 1) bzw. 20:1 (Modell 2, HP-AED, ECD) |
| Injektionsvolumen | 1 μ l |
| Detektorblocktemperatur | 350°C (Modell 1) 320°C (Modell 2) 300°C (HP-AED) 300°C (ECD) |

Tab IV-2. Detektorspezifische Arbeitsbedingungen

| | |
|-----------------------------------|---|
| Gasflüsse Modell 1 des μ -ESD | Makeup: Helium, 5,5 mL/min bis 32,5 mL/min Dopantgas: Sauerstoff, 22 μ L/min bzw. 41 μ L/min |
| Gasflüsse Modell 2 des μ -ESD | Makeup: Helium, 15 mL/min bis 20 mL/min Dopantgas: Sauerstoff, 36 μ L/min |
| Gasflüsse HP-AED | Makeup: Helium, 40 mL/min bis 180 mL/min (HiFlow-Modus für F) Dopantgas: Sauerstoff, 150 kPa |
| Gasflüsse ECD | Makeup: Stickstoff, 30 mL/min |

Mein Dank gilt allen, die am Zustandekommen dieser Arbeit in irgendeiner Form beteiligt waren:

- ... Prof. Otto für die langjährige fachliche Betreuung und die sorgfältige Durchsicht der Arbeit.
- ... Prof. Otto und Prof. Knapp, auf deren Initiative die Zusammenarbeit zwischen unseren Instituten zustande kam und die mir mehrere in jeder Hinsicht lehrreiche Aufenthalte am Institut für Analytische, Mikro- und Radiochemie der TU Graz ermöglichten, die mir allesamt in guter Erinnerung bleiben werden.
- ... Bernhard Platzer, den „Vater“ des μ -ESDs, ohne dessen Erfinder- und Forschergeist es den μ -ESD nicht geben würde und der mich nebenbei an manch langem Diskussionsabend in die Vielfalt der österreichischen Weine einführte.
- ... den damaligen Mitarbeitern von PAAR Physica, allen voran Andreas Schalk, auf deren Wissen und Erfahrungen die technische Realisierung der Komponenten des μ -ESDs basieren.
- ... Robert Gross für die Unterstützung bei das Diodenarray betreffenden Fragen und die Überlassung eines Programmes zur Spektren- und Chromatogrammextraktion aus großen Datenmatrices.
- ... Johann Stein für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und seine Hilfe in chromatographischen Fragen.
- ... meiner Freundin Katrin für die umfassende moralische Unterstützung beim Abfassen der Arbeit und ihr Verständnis für meine zeitweilig etwas größere Zerstreuung sowie das gründliche Korrekturlesen der Arbeit.
- ... der Firma PAAR Physica, der Europäischen Union und dem österreichischen FFF für die Bereitstellung finanzieller Mittel, ohne die ein erfolgreicher Abschluß der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.