

1 Verwendete Messmethoden

1.1 Induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

1.1.1 Theorie¹

Die Atomemissionsspektroskopie ist eine der ältesten spektroskopischen Methoden. Sie basiert auf der Wechselwirkung von Strahlung und Materie.

Die Elektronen in Atomen oder Ionen lassen sich durch Energiezufuhr, z.B. in Form von Licht oder Wärme aus den Orbitalen des Grundzustands E_n in Orbitale mit höherer Energie E_k anregen. Bei der Rückkehr in ein tieferes Energieniveau senden diese angeregten Teilchen dann entsprechend dem Abstand der Energieniveaus der Orbitale im Atom oder Ion Licht mit derjenigen Wellenlänge aus, deren Energieinhalt der Differenz dieser beiden Niveaus entspricht. Daraus ergibt sich die Bohrsche Frequenzbedingung⁵:

$$\Delta E = E_k - E_n = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad E_k > E_n$$

h : Plancksches Wirkungsquantum ($6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

ν : Frequenz des ausgesandten Lichts

c : Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$)

λ : Wellenlänge des ausgesandten Lichts

Auf Grund gewisser Auswahlregeln sind Übergänge unter Strahlungsabgabe nur zwischen bestimmten Energiezuständen möglich. Da jedes Element andere Energieniveaus besitzt, sind die emittierten Linien charakteristisch für das jeweilige Element⁵.

Um diese Linien detektieren zu können, muss das Spektrum in einzelne Linien aufgespalten werden. Dazu dienen so genannte Dispersionselemente wie Prisma oder Gitter.

Bei der Messung mit ICP-OES wird ein induktiv gekoppeltes Plasma als Anregungsquelle verwendet. Plasma, auch als 4. Aggregatzustand bezeichnet, ist ein Gas aus ionisierten Atomen. Der Ionisationsgrad steigt mit der Temperatur. Da sich Elektronen viel schneller bewegen als die relativ schweren Atomkerne, wird die Energie von der Anregungsquelle zuerst auf die Elektronen übertragen, die dann aus dem Atom gelöst werden. Ein Plasma besteht aus drei Teilsystemen:

Elektronen-, Ionen- und Neutralgas. Nach außen ist das Plasma neutral. Die Plasmawellenlänge und damit die maximal verfügbare Anregungsenergie ist abhängig von der Temperatur¹:

$$\lambda \propto T^{\frac{5}{2}}$$

Bei ICP wird das Plasma durch Anlegen eines Hochfrequenzfeldes induktiv erzeugt. Die Temperatur des Plasmas ist proportional zur Frequenz.

Die Temperaturen im Plasma sind so hoch, dass die meisten Probenmoleküle atomisiert werden. Oft reicht die Energie auch noch zur Ionisierung der Atome, so dass man neben den Linien des Atomspektrums auch die des Ionenspektrums erhält. Abb. 1.1 zeigt die Temperaturverteilung in einer Plasmafackel⁸. Die Probe wird in den heißesten Bereich der Fackel gebracht. Mit zunehmendem Abstand zur Spule nimmt die Temperatur ab.

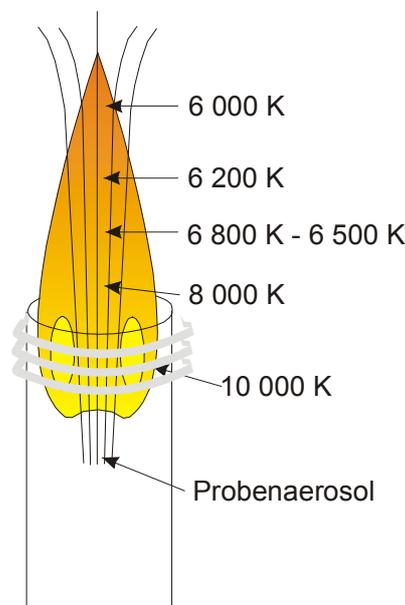


Abb. 1.1: Temperaturverteilung in einer Plasmafackel in Abhängigkeit vom Abstand zur Spule.

Der angeregte Zustand von Atomen hat nur eine gewisse Lebensdauer. Danach fallen sie in ihren Grundzustand zurück und emittieren ein für sie charakteristisches Linienspektrum. Auf diese Weise lassen sich die in der Probe enthaltenen Elemente identifizieren. Durch die hohen Temperaturen im Plasma bewegen sich die Atome sehr schnell, was zu einer Linienverbreiterung auf Grund des Doppler-Effekts führt. Dadurch kann es zu Interferenzen zwischen Linien aus den Spektren verschiedener Elemente kommen, wenn diese nahe beieinander liegen. Außerdem treten Matrixeffekte auf, wenn die emittierte Wellenlänge einer Atomsorte von einer anderen absorbiert wird.

1.1.2 Aufbau eines ICP-OES

Ein ICP-OES Gerät besteht aus Probenezufuhr, Plasmakammer und den sich daran anschließenden optischen Teil.

Mit einer peristaltischen Pumpe wird die flüssige Probe in den Meinhard-Zerstäuber gesaugt und dort durch einen Argongasstrom zu einem Aerosol zerstäubt. In der Zerstäuber- und Plasmakammer werden die Tröpfchen nach Größe getrennt. Tröpfchen bis 2 µm Durchmesser werden über eine Düse in die Plasmakammer geblasen, größere werden verworfen. Das Plasma wird durch ein Hochfrequenzfeld erzeugt. Der dafür zuständige Hochfrequenzgenerator liefert Energien von 950 W, 1050 W, 1150 W, 1350 W, 1550 W und 1750 W. Die ausgesendete Strahlung wird durch einen Schlitze in den optischen Strahlengang geleitet, durch ein Echelle Gitter und ein Prisma in ein zweidimensionales Spektrum aufgespalten und schließlich auf einem CCD-Chip detektiert. Durch die Verwendung eines Echelle Gitters können hier wesentlich höhere Beugungsordnungen als bei anderen Gittern zur Messung verwendet werden. Dadurch wird die Gefahr der Interferenzen reduziert. Auf dem Chip werden die unterschiedlichen Wellenlängen von oben nach unten abgebildet, die Beugungsordnungen einer jeweiligen Wellenlänge von links nach rechts.

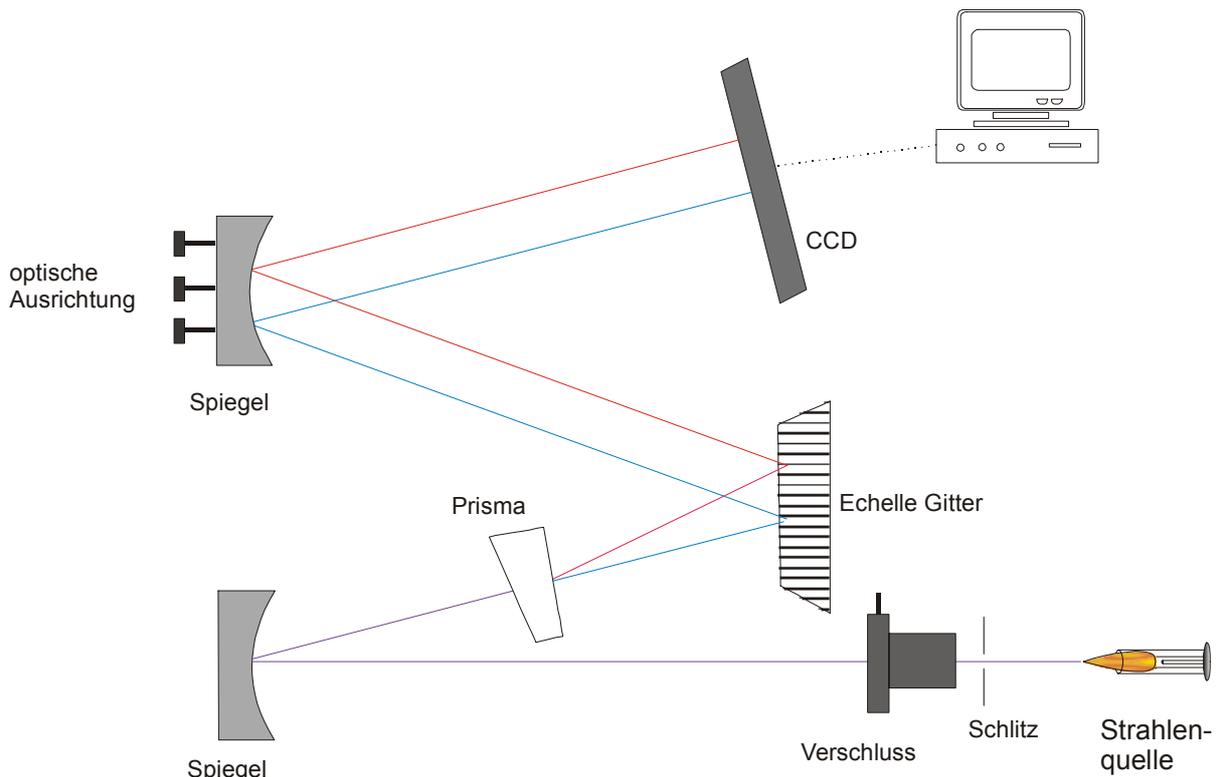


Abb. 1.2: Schematischer Aufbau einer ICP-OES.

Die Fackel besteht aus drei konzentrischen Röhren, durch die Argongas strömt. Der äußere Gasstrom dient dazu, das Glas der Fackel zu kühlen. Das Argon im mittleren Rohr ist das eigentliche Plasmagas. Durch Variation des Gasflusses lässt sich hier die Höhe des Plasmas über der Fackel ändern. Durch die innere Röhre gelangt das Gas, das vom Zerstäuber kommt, mit der Probenlösung in die Fackel. Dort wird die Probe angeregt und das emittierte Licht gelangt durch einen Schlitz in das optische System.

Die Messungen wurden mit einer simultanen ICP IRIS AP der Firma Thermo Jarell Ash durchgeführt.

1.1.3 Methodenentwicklung

Als Erstes müssen die Wellenlängen der Elemente, die man bestimmen möchte, „gemappt“ werden. D.h. es wird sichergestellt, dass das Gerät im Maximum des entsprechenden Peaks misst. Bei der Auswahl der Messwellenlänge ist darauf zu achten, dass die Linienintensität in dem Bereich liegt, in dem der Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität linear ist. Die Linien sollten so gewählt werden, dass keine Interferenzen mit Linien anderer Elemente der Probe auftreten. Lässt sich das nicht vermeiden, ist eine Interelementkorrektur erforderlich.

Bei ICP-OES lassen sich zur Optimierung verschiedene Parameter wie Gasflüsse, Plasmaleistung und Pumpgeschwindigkeit variieren. Veränderungen dieser Größen wirken sich auf verschiedene Elemente unterschiedlich aus. Als Beispielelemente sollen das Hauptelement Aluminium und das Spurenelement Kupfer betrachtet werden.

a) Frequenz des RF Generators

Da die Frequenz des Generators die Temperatur des Plasmas bestimmt, ist ihr Einfluss auf die Empfindlichkeit von ICP-Geräten am größten. Mit steigender Temperatur nimmt auch der Anteil des Argons zu, das sich im Plasmazustand befindet, d.h. auch die Elektronendichte im Plasma steigt. Die Elektronen können mit den erzeugten Ionen rekombinieren und so deren Konzentration senken. Bei vielen Elementen werden allerdings die Ionen- und nicht die Elementlinien gemessen. Andererseits werden aber mit steigender Temperatur auch mehr Ionen erzeugt. Entscheidend ist nun, welcher Effekt bei welcher Plasmaleistung überwiegt. Auf Aluminium, das eine geringere erste Ionisierungsenergie (5,984 eV) aufweist als Kupfer (7,725 eV), hat die Generatorfrequenz einen geringeren Einfluss. Bei Kupfer scheint der Rekombinationsmechanismus bis 1350 W zu überwiegen, erst dann steigt die Konzentration der Ionen im Plasma deutlich an.

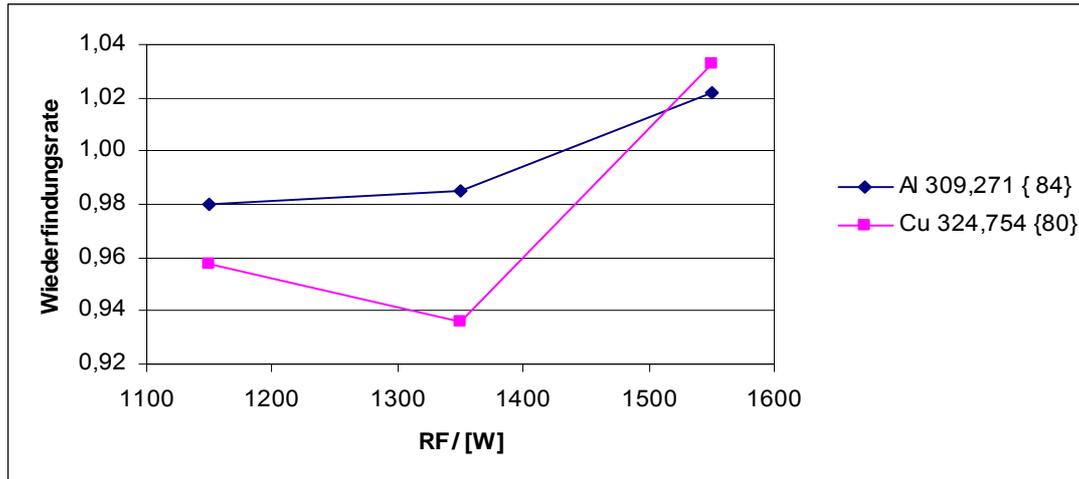


Abb. 1.3: Einfluss der Generatorfrequenz auf die Wiederfindungsrate für eine Lösung mit jeweils $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Aluminium und Kupfer gemessen mit ICP-OES.

b) Gasflüsse

Der Zerstäubergasstrom hat einen großen Einfluss auf die Eintragsrate der Probe ins Plasma. Je größer der Zerstäuberdruk desto mehr kleine Tröpfchen werden gebildet. Die Tröpfchengröße ist aber entscheidend, da nur solche mit Durchmesser $<2 \mu\text{m}$ ins Plasma gelangen können. Die Steigerung der Empfindlichkeit ist nur bis zu einem Grenzwert zu beobachten, da höhere Gasflüsse auch eine Verringerung der Verweilzeit im Plasma und damit eine geringere Empfindlichkeit zur Folge haben.

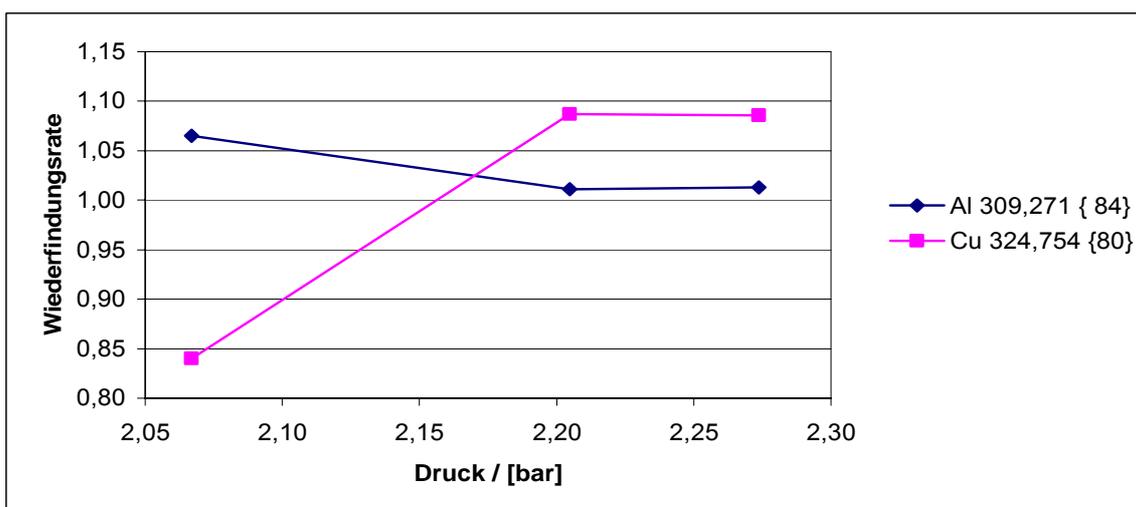


Abb. 1.4: Einfluss des Zerstäuberdruk auf die Wiederfindungsrate für eine Lösung mit jeweils $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Aluminium und Kupfer gemessen mit ICP-OES.

Für Kupfer ist der gefundene Wert für niedrige Zerstäuberdrukke zu niedrig und nähert sich dann der erwarteten Konzentration an. Bei Aluminium beobachtet man den umgekehrten Effekt. Mit steigendem Zerstäuberdruk fällt die gemessene Konzentration leicht ab. Der Grund dafür kann die unterschiedliche Konzentration der Ionen im Plasma sein. Mit steigendem Probeneintrag in die Fackel steigt auch die Anzahl der gebildeten Ionen. Bei beiden Elementen wird die Emissionslinie des einwertigen Ions gemessen. Da Aluminium die kleinere erste Ionisierungsenergie besitzt, reicht die Konzentration der Ionen im Plasma schon bei niedrigeren Zerstäubergasdrücken aus, um Ionengehalte deutlich über der Nachweisgrenze zu erzeugen. Bei Kupfer ist dies erst bei höheren Drücken der Fall.

Auch der Plasmagasstrom hat einen gewissen Einfluss auf die Messempfindlichkeit. Der Plasmagasstrom fließt durch die mittlere der drei konzentrischen Röhren der Fackel und positioniert das Plasma über der Fackel. Je größer der Plasmagasstrom desto weiter entfernt sich das Plasma von der Fackel. Der Gasstrom sollte so gewählt sein, dass sich die Proben-substanz möglichst lange in der heißen Zone des Plasmas aufhält, da die Ionenbildung direkt proportional zur Aufenthaltsdauer ist. Wie oben schon ausgeführt, zeigt Kupfer eine größere Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen als Aluminium.

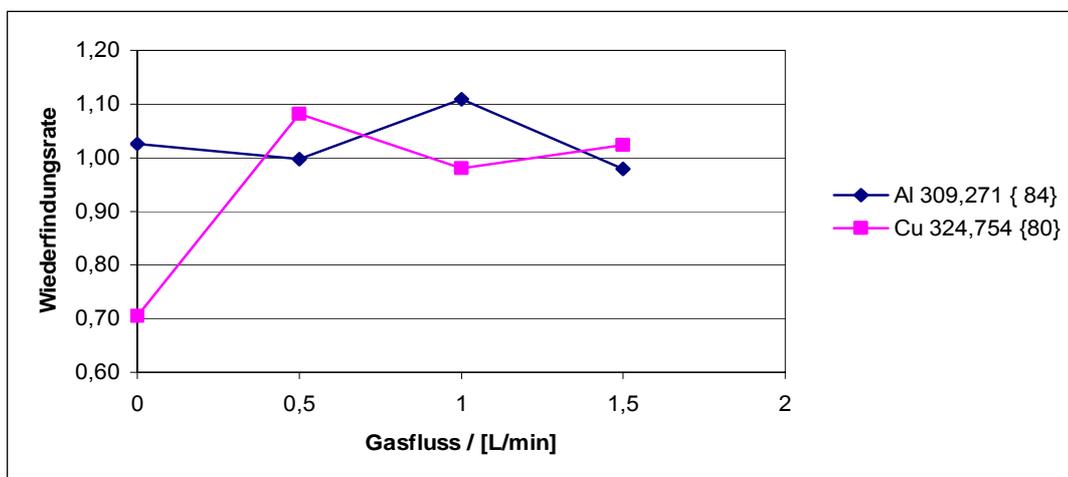


Abb. 1.5: Einfluss des Plasmagasstroms auf die Wiederfindungsrate für eine Lösung mit jeweils $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Aluminium und Kupfer gemessen mit ICP-OES.

c) Fördergeschwindigkeit der Probenlösung

Die letzte Einflussgröße ist die Pumpgeschwindigkeit, mit der die Probenlösung in den Zerstäuber und das Plasma gebracht wird. Mit steigendem Eintrag der Probe in das Plasma wird auch zunehmend Lösungsmittel in das Plasma gebracht. Dieses kühlt das Plasma ab. Da die Ionenbildung bei Aluminium, wie oben gezeigt werden konnte, weniger temperaturabhängig ist als bei Kupfer, ist auch kaum ein Einfluss der Pumprate auf die Ionenkonzentration zu beobachten. Bei Kupfer sieht man wie erwartet mit zunehmender Pumprate und damit sinkender Plasmatemperatur auch abnehmende Ionenkonzentration.

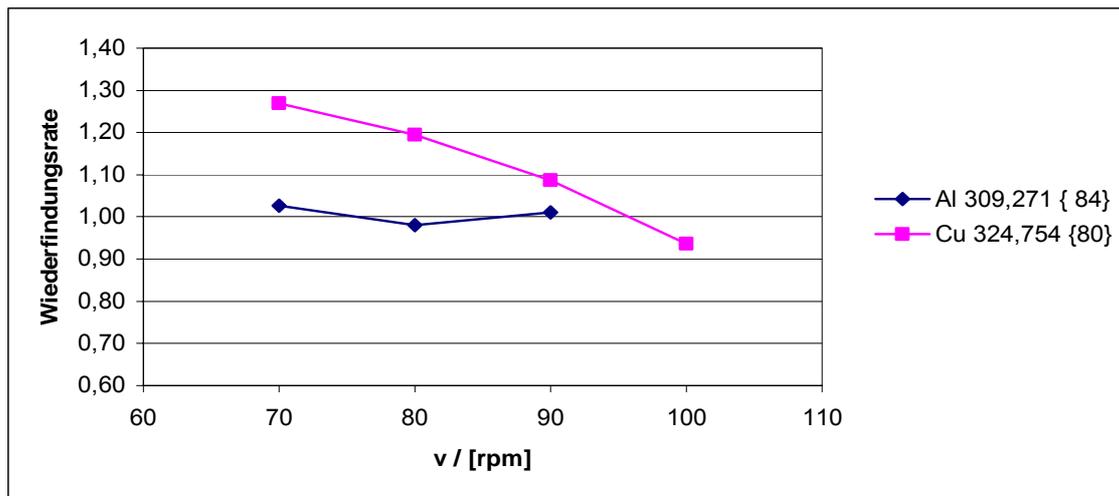


Abb. 1.6: Einfluss der Pumpgeschwindigkeit für die Förderung der Probenlösung auf die Wiederfindungsrate für eine Lösung mit jeweils $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Aluminium und Kupfer gemessen mit ICP-OES.

Allerdings muss bei der Wahl der endgültigen Messbedingungen auch berücksichtigt werden, dass mit zunehmender Pumpgeschwindigkeit mehr Probe in die Fackel gebracht wird. Bei niedrigeren Konzentrationen als die hier verwendeten $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ sind auch höhere Förderraten nötig, um für die Messung ausreichend Ionen zu erhalten. Kupfer liegt in den untersuchten Probenlösungen im Bereich von $40\text{-}100 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ vor.

Verwendete Einstellungen

Da jedes Element auf Veränderungen in den Messbedingungen unterschiedlich reagiert, muss für die Routinemessung ein Kompromiss gefunden werden. Sollen, wie in dieser Arbeit, auch Natrium und Kalium bestimmt werden, sind möglichst niedrige Plasmatemperaturen erfor-

derlich. Für andere Elemente wie z.B. Kupfer dagegen sind höhere Temperaturen von Vorteil. Die verwendeten Bedingungen ergaben für die gemessenen Elemente vertretbare Ergebnisse.

Hochfrequenz: 1150 W

Zerstäuberdruck: 2,11 bar

Hilfsgasfluss: $0,5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$

Pumprate: 100 rpm $\leftrightarrow 1,85 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$

Gasspülung des Schlitzes zum optischen System: 0,276 bar

Gasspülung des optischen Systems: 0,276 bar

Gasspülung der CCD Kamera: 0,138 bar

Gemessene Wellenlängen in nm: (Die Zahl in Klammern gibt die Beugungsordnung an.)

Ti: 307,522 {85}, 321,706 {81}

Al: 309,271 {84}

Fe: 233,280 {111}

Mn: 257,610 {100}, 294,920 {88}

Mg: 279,079 {93}

Ca: 315,887 {82}, 317,933 {82}

Na: 588,995 {44}

K: 769,896 {34}

Sr: 407,771 {64}

Ba: 230,424 {113}

Zn: 213,856 {122}

1.1.4 Kalibrierung

Vor der quantitativen Messung von Proben muss eine Kalibrierung vorgenommen werden. Das verwendete Gerät bietet dazu zwei Möglichkeiten. Zum einen kann eine Mehrpunktkalibrierung durchgeführt werden, die bei jeder Kalibrierung neu erstellt werden muss. Zum anderen kann einmal eine Kalibrierung mit beliebig vielen Standardlösungen durchgeführt werden. Bei allen anschließenden Messungen wird dann nur noch mit zwei dieser Lösungen kalibriert. Die Software verschiebt die ursprünglich gemessenen Kalibrierkurven dann solange, bis sie durch die zwei gemessenen Punkte gehen. So ist sichergestellt, dass alle Proben mit der gleichen Kalibrierung gemessen werden, die nur an die jeweils herrschenden Plasmabedingungen angepasst wird. Letztere Methode wurde in dieser Arbeit verwendet. Die Geradengleichungen der Kalibriergeraden für einige gemessene Emissionslinien sind im Folgenden aufgeführt:

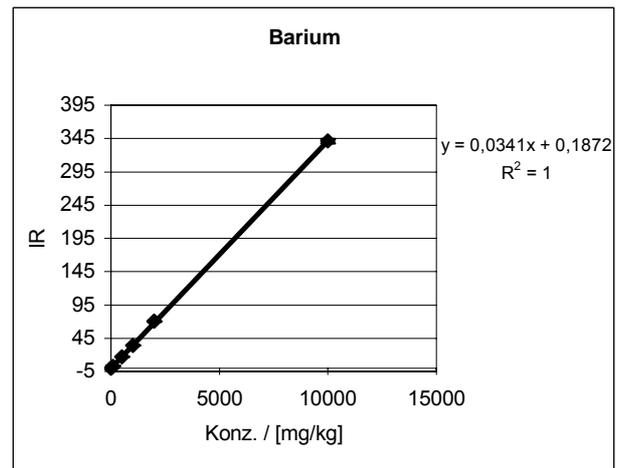
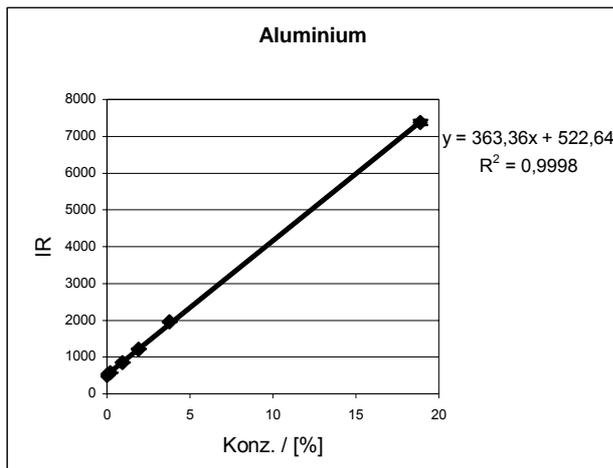
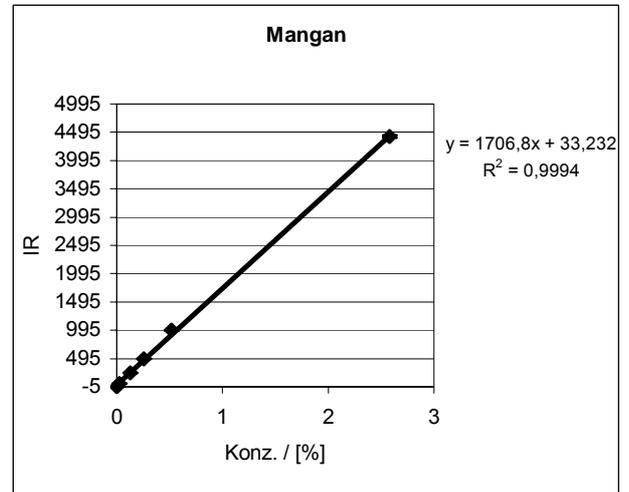
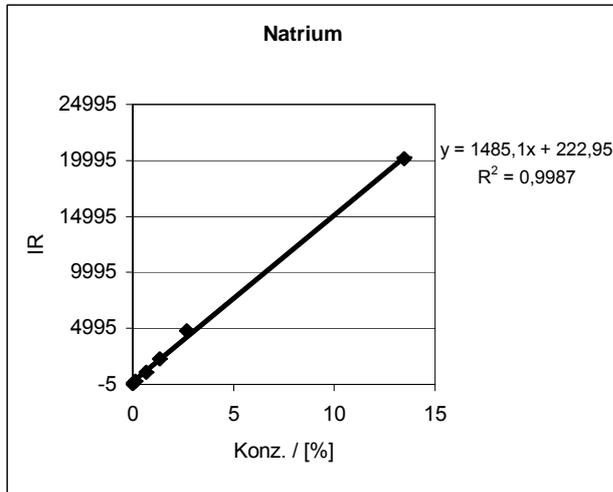
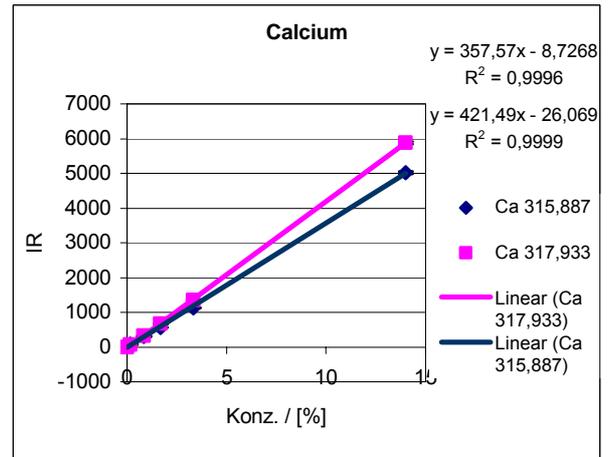
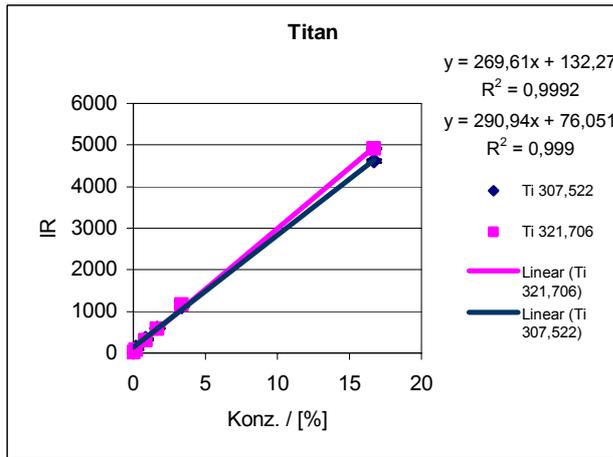


Abb. 1.7: Kalibrierkurven der verwendeten Emissionslinien von Ti, Ca, Na, Mn, Al und Ba mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgeraden.

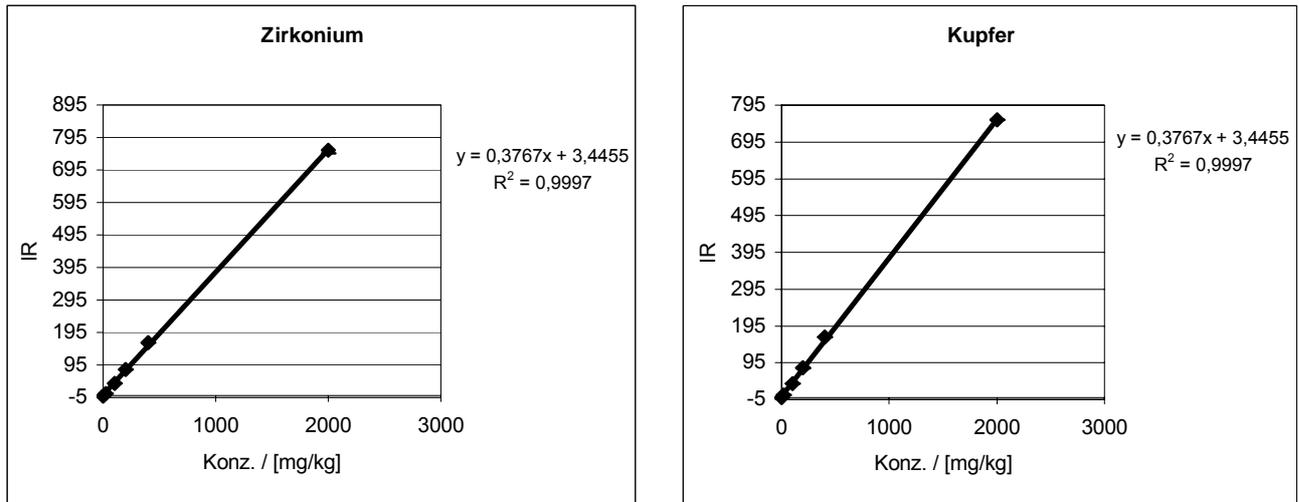


Abb. 1.8: Kalibrierkurven der verwendeten Emissionslinien von Zr und Cu mit Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgeraden.

Aufgetragen ist hier das Verhältnis von gemessener Intensität zur Untergrundintensität (intensity ratio IR) gegen die Konzentration.

1.2 Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektroskopie (ICP-MS)

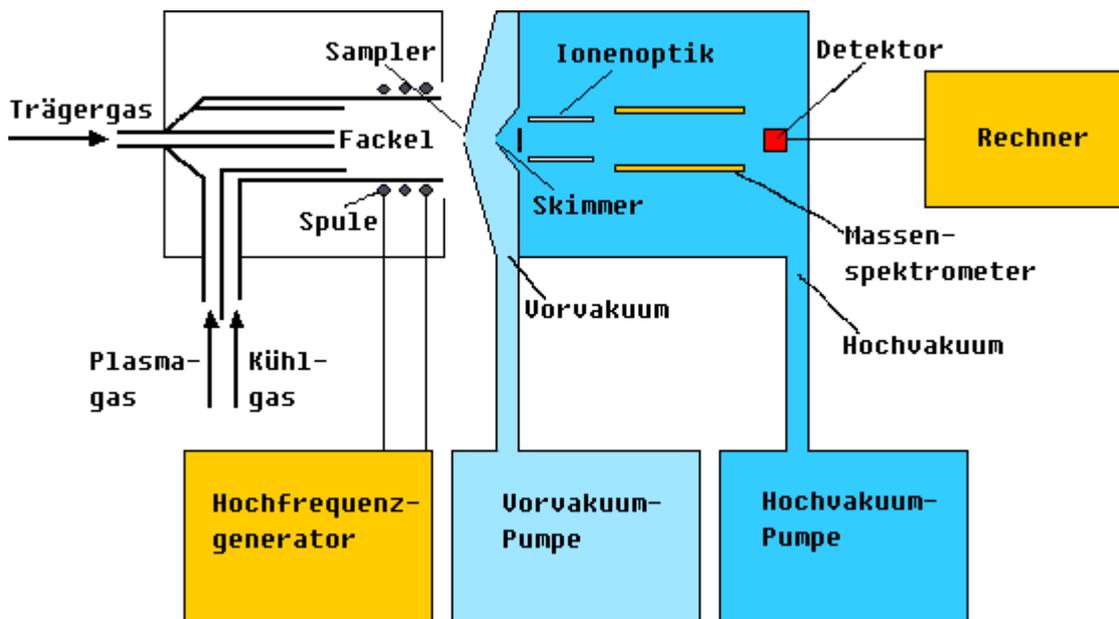


Abb. 1.9: Prinzip eines induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometers⁶.

Als Anregungsquelle dient bei ICP-MS wie auch bei ICP-OES ein Argonplasma. Im Gegensatz zu OES Messungen werden bei MS Bestimmungen nicht die von den angeregten Atomen und Ionen ausgesendeten Lichtquanten sondern direkt die Massenzahlen m/z der gebildeten Ionen gemessen. Bei den im Plasma erreichten Temperaturen lassen sich praktisch alle Elemente ionisieren. Diese Ionen können dann in einem Massenspektrometer analysiert werden. Besonders günstig für MS ist dabei, dass die Ionen im Plasma auf Grund der ringförmigen Anordnung der R.F. Spule nur in einem engen Kanal erzeugt werden. So lassen sie sich einfach auf den Einlass des MS - Gerätes fokussieren.

Ein Hauptproblem bei der Entwicklung von ICP-MS war der Unterschied der Umgebungsbedingungen in der Anregungsquelle und im Detektor. Im Plasma herrschen Temperaturen von 6000-10000 K und Atmosphärendruck, das Massenspektrometer dagegen arbeitet im Hochvakuum. Die Bereiche der unterschiedlichen Drücke werden durch das Interface von einander getrennt. Die Ionen aus dem Plasma treffen zuerst auf den Sampler Cone. In der Mitte des Cones befindet sich eine kleine Öffnung, durch die die Probenionen in das Vorvakuum ($1,3 - 3,9 \cdot 10^{-3}$ bar) gelangen. Dieses wird durch eine Drehschieberpumpe erzeugt. Auf Grund der Expansion kühlt sich der Probenstrahl außerdem ab. Durch den Skimmer Cone gelangt der Probenstrahl dann in die MS. Der Interface Bereich wird zudem mit Wasser auf 14°C gekühlt. Um Schwankungen in den Messwerten zu verhindern, muss diese Temperatur möglichst konstant gehalten werden. Der Ionenstrahl induziert im Material der Cones einen Strom. Um zu verhindern, dass sich durch Entladungen zwischen den Cones ein Plasma bildet, das zusätzliche Molekülinterferenzen erzeugen kann, werden Cones aus gut leitendem, korrosionsbeständigem Metall verwendet, meist Nickel oder Kupfer.

Durch zwei Molekularpumpen wird im MS ein Vakuum von $1,3 \cdot 10^{-8}$ bar erzeugt. Der eintretende Ionenstrahl ist divergent und muss durch ein ionenoptisches Linsensystem auf den Detektor fokussiert werden. Um den Ionenstrahl von neutralen Molekülen und Atomen sowie störenden Lichtquanten zu trennen, werden die Ionen durch ein elektromagnetisches Feld umgelenkt. Nur geladene Teilchen können diesem Strahlengang folgen.

Als Detektor verwendet das VG PQ Excell der Firma Thermo ein Quadrupol-Massenspektrometer.

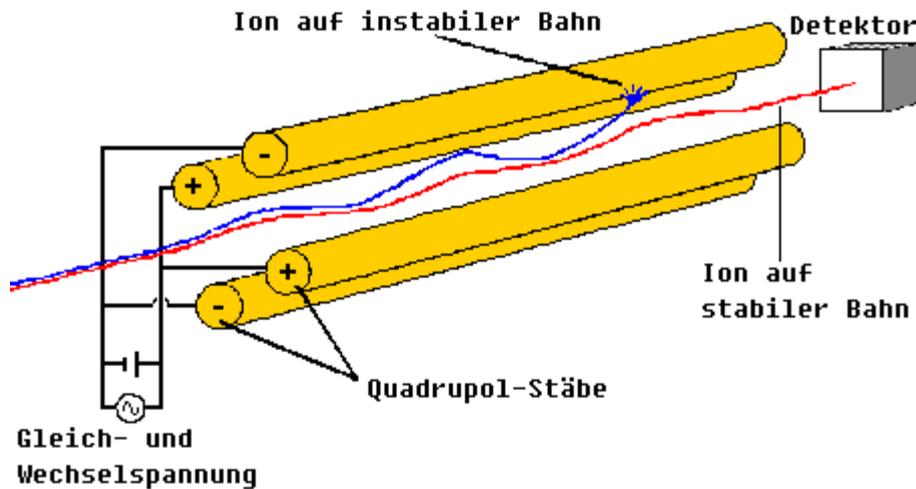


Abb. 1.10: Darstellung eines Quadrupols⁷.

Der Separator besteht aus vier gleich langen, parallel ausgerichteten Stäben. Gegenüber liegende Stäbe sind jeweils gleich entweder mit einem negativen oder positiven DC Potential geladen. Diesem Gleichspannungsfeld ist ein oszillierendes Feld im Radiofrequenzbereich überlagert. Die Ionen gelangen, beschleunigt durch eine Spannung von 20 V, in dieses Feld und beginnen planar um die Achse des Quadrupols zu oszillieren. Nur für ein bestimmtes Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) ist die resultierende Trajektorie stabil, und die Ionen gelangen zum Multiplier. Durch Variation der Felder kann ein bestimmter Bereich für m/z abgescannt werden. Ionen und Moleküle mit dem gleichen m/z Verhältnis können nicht unterschieden werden. Deshalb kommt es in Quadrupol-Spektrometern häufig zu isobaren und Molekülinterferenzen. In Tab. 1.1 sind die bei den untersuchten Proben möglicherweise auftretenden Interferenzen aufgeführt:

Tab. 1.1: Wichtige Interferenzen aller gemessener m/z der zu bestimmenden Elemente

Element	m/z	Häufigkeit	Interferenz
⁴⁵ Sc	44,9559	100,00%	¹⁴ N + ³¹ P(99.6%), ¹⁷ OH + ²⁸ Si(91.9%), ¹⁶ O + ²⁹ Si(4.7%), ¹ H + ⁴⁴ Ca(2.1%)
⁵¹ V	50,944	99,76%	¹² C + ³⁹ K(92.0%), ⁴⁰ Ar + ¹¹ B(80.7%), ¹⁶ O + ³⁵ Cl(75.2%), ¹⁴ N + ³⁷ Cl(24.5%)
⁵² Cr	51,9405	83,76%	⁴⁰ Ar + ¹² C(98.5%), ³⁶ Ar + ¹⁶ O(0.3%), ¹ H + ⁵¹ V(99.7%), ¹² C + ⁴⁰ Ca(95.8%), ¹⁷ OH + ³⁵ Cl(75.2%)
⁵⁹ Co	58,9332	100,00%	¹⁹ OH + ⁴⁰ Ar(0.2%), ¹⁴ N + ⁴⁵ Sc(99.6%), ⁴⁰ Ar + ¹⁹ F(99.6%), ¹ H + ⁵⁸ Ni(67.7%), ¹² C + ⁴⁷ Ti(7.7%)

Element	m/z	Häufigkeit	Interferenz
⁶⁰ Ni	59,9308	26,16%	¹ H + ⁵⁹ Co(100.0%), ⁴⁰ Ar + ²⁰ Ne(90.6%), ¹² C + ⁴⁸ Ti(72.6%), ¹⁴ N + ⁴⁶ Ti(7.9%), ¹⁶ O + ⁴⁴ Ca(2.1%), ³⁶ Ar + ²⁴ Mg(0.3%)
⁶⁶ Zn	65,926	27,81%	¹⁴ N + ⁵² Cr(83.5%), ¹ H + ⁶⁵ Cu(30.9%), ⁴⁰ Ar + ²⁶ Mg(11.2%), ¹² C + ⁵⁴ Fe(5.8%), ¹⁷ OH + ⁴⁹ Ti(5.5%), ¹⁶ O + ⁵⁰ Ti(5.3%)
⁶⁸ Zn	67,9248	18,56%	¹³⁶ Ba++(7.8%), ⁴⁰ Ar + ²⁸ Si(91.8%), ¹² C + ⁵⁶ Fe(90.5%), ¹⁶ O + ⁵² Cr(83.6%), ¹⁴ N + ⁵⁴ Fe(5.9%)
⁸⁹ Y	88,9059	100,00%	¹ H + ⁸⁸ Sr(82.5%), ⁴⁰ Ar + ⁴⁹ Ti(5.5%)
⁹⁰ Zr	89,9047	51,46%	¹ H + ⁸⁹ Y(100.0%), ⁴⁰ Ar + ⁵⁰ Ti(5.3%)
⁹³ Nb	92,9064	100,00%	¹⁴ N + ⁷⁹ Br(50.4%), ¹² C + ⁸¹ Br(48.9%), ¹ H + ⁹² Zr(17.1%)
¹⁴⁰ Ce	139,9054	88,48%	¹ H + ¹³⁹ La(99.9%)
¹⁴⁷ Sm	146,9149	15,07%	¹⁴ N + ¹³³ Cs(99.6%)
¹⁵³ Eu	152,9212	52,23%	¹³⁷ Ba + ¹⁶ O(11.3%), ¹⁴ N + ¹³⁹ La(99.5%)
¹⁷² Yb	171,9364	21,82%	⁴⁰ Ar + ¹³² Xe(26.8%)

Weitere gemessene m/z ohne nennenswerte Interferenzen:

⁹Be, ¹¹¹Cd, ¹³⁹La, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷⁵Lu, ²³²Th

Für die Messungen ergaben sich für folgende Einstellungen die stabilsten Ergebnisse:

Ionenoptik:

Extraktionslinse:	-295V
D1:	32,5V
Linse 1:	7,3V
Linse 2:	-10,3V
Linse 3:	-55,2V
Focus:	18,6V

ICP-Einstellungen:

Probentiefe	394 mm
Horizontale Ausrichtung	-119 mm
Vertikale Ausrichtung	-78 mm
Kühlgasfluss	13,40 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$
Hilfsgasfluss	0,82 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$
Zerstäubergasfluss	0,76 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$
Plasmaleistung	1350W
Pumpgeschwindigkeit	1 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$

Als Cones wurden so genannte Xi-Cones der Firma Thermo verwendet. Sie sind für besonders Matrix belastete Proben geeignet, da sie eine größere Probeneintrittsöffnung besitzen. Um den auf der Spitze des Cones auftretenden Strom möglichst schnell abzuleiten und so eine Funkenbildung zu verhindern, besteht die Spitze des Skimmer-Cones aus Kupfer. Der übrige Teil dieses Cones sowie der Sampler-Cone bestehen aus Nickel.

Zur Kalibrierung wurden Mischungen aus den Standards CL MS-4 (Spurenelemente ohne seltene Erden), CL MS-1 (seltene Erden) und CL MEM (Haupt- und Nebenelemente) der Firma Spetec verwendet. Um die Drift des Gerätes ausgleichen zu können, wurde allen Proben und Standards

10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$ Rh als interner Standard zugesetzt.

1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

1.3.1 Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse^{8,9}

Die Röntgenstrahlung wurde 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen an der Universität in Würzburg entdeckt. Im elektromagnetischen Spektrum findet man die Röntgenstrahlung zwischen UV- und γ -Strahlung. Ist die Wellenlänge der Strahlung größer als 1 Å, spricht man von weicher, ist sie kleiner als 1 Å, spricht man von harter Röntgenstrahlung.

Die Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie ist seit den 60er Jahren zu einer Standardmethode geworden. In der Industrie, besonders in der Stahl- und Zementindustrie ist die RFA ein wichtiges Verfahren zur Prozesskontrolle. Auch in den Geowissenschaften und der Archäometrie wird dieses Verfahren zur Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelementen eingesetzt.

Die Energie von Röntgenstrahlung entspricht der Bindungsenergie von Elektronen auf der K- bzw. L-Schale in Atomen. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie werden durch Röntgenstrahlen also die Elektronen der inneren Schalen eines Atoms angeregt. Röntgenstrahlung kann mit Materie auf unterschiedliche Weise in Wechselwirkung treten. Eine Möglichkeit ist die photoelektrische Absorption, die bei RFA-Messungen ausgenutzt wird. Dabei wird ein Photon, das mindestens die Bindungsenergie eines Elektrons in der K- oder L-Schale mitbringen muss, vollständig absorbiert. Ein Teil der Energie des Photons dient zur Überwindung der Bindungsenergie, der Rest wird in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt.

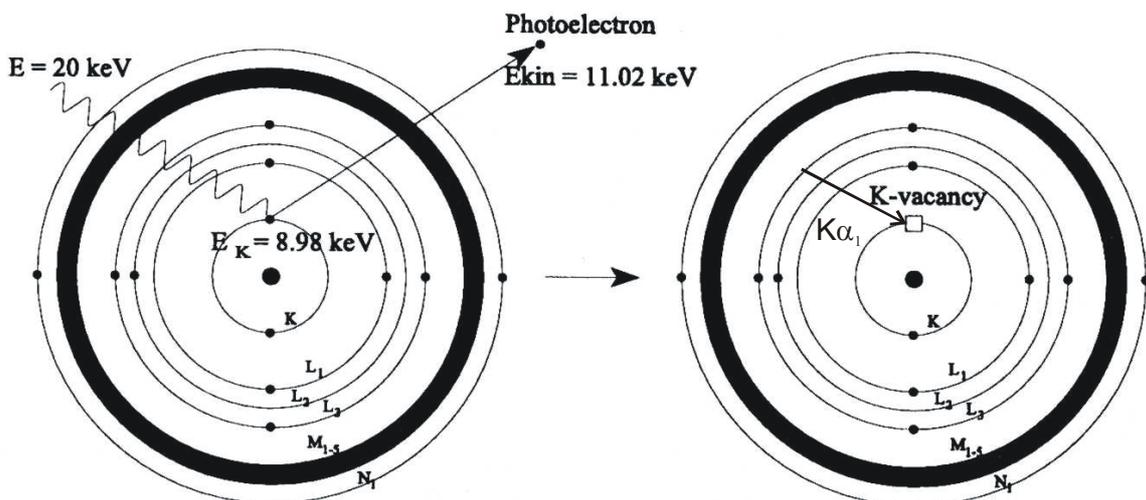


Abb. 1.11: Photoelektrische Absorption eines Röntgenphotons mit einer Energie von 20 keV durch ein K-Elektron des Kupfers. Ein Elektron wird aus der K-Schale geschlagen und hinterlässt ein Loch³.

Die dabei entstandene Lücke in der Elektronenkonfiguration wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die Energie, die bei diesem Übergang frei wird, kann von dem Atom als charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben werden. Die Energie der ausgesendeten Strahlung entspricht der Energiedifferenz zwischen dem Niveau, aus dem das Elektron stammt, und dem Niveau, in das das Elektron springt. Die bei diesem Prozess frei werdende Röntgenstrahlung kann aber auch in einem so genannten inneren Photoeffekt von einem weiteren Elektron im Atom absorbiert werden, das dann das Atom verlässt. Dieser Effekt ist nach seinem Entdecker Auger benannt. Die Übergänge der Elektronen in das "Loch" auf den inneren Schalen unterliegen den quantenmechanischen Auswahlkriterien: $\Delta n > 0$, $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$. Der wahrscheinlichste und damit intensivste Übergang ist der von $L_3 \rightarrow K$ (IUPAC-Nomenklatur), in der Siegbahn-Notation als $K\alpha_1$ bezeichnet. Er ist doppelt so wahrscheinlich wie der Übergang von $L_2 \rightarrow K$ ($K\alpha_2$). Für die Wellenlänge der $K\alpha$ -Linie gilt das Moseleysche Gesetz:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} \cdot R_{\text{Ryd}} \cdot (Z-1)^2$$

mit R_{Ryd} : Rydbergkonstante;

Z: Kernladungszahl

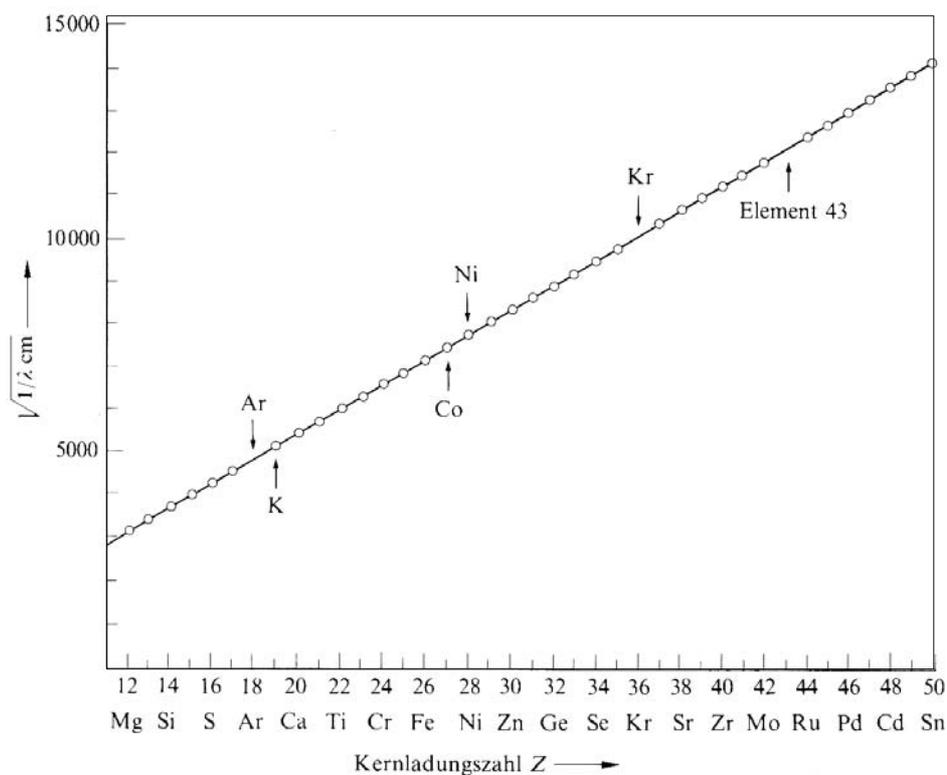


Abb. 1.12: Abhängigkeit der Wellenzahl der $K\alpha$ -Röntgenlinie von der Kernladungszahl nach dem Moseleyschen Gesetz³.

Ab einer Kernladungszahl von etwa $Z > 56$ beobachtet man bei den in der RFA üblicherweise verwendeten Energien vor allem die Übergänge von höheren Schalen auf die L- oder M-Schale, da für ein Herausschlagen eines Elektrons aus der K-Schale die Energie nicht mehr ausreicht (Ionisierungsenergie für Au-K ist 80,7 keV).

Die Fluoreszenz und der Auger-Effekt sind konkurrierende Prozesse. Bei leichten Kernen überwiegt der Auger-Effekt und die Fluoreszenzausbeute ist klein.

Für die Fluoreszenzausbeute w_K gilt:

$$w_K = \frac{N_{\text{Röntgenstrahlen}}}{N_{\text{erzeugter Löcher}}}$$

Für $Z < 11$ beträgt $w_K \approx 0,01$, für große Z $w_K \approx 1$.

Beim Durchtritt durch Materie wird Röntgenstrahlung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz geschwächt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot d}$$

mit μ : Massenabsorptionskoeffizient

ρ : Dichte der Probe

d : Dicke der Probe

Je geringer die Energie der Röntgenstrahlen ist, desto größer wird μ . In komplexen Matrices gilt:

$$\mu_M = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot w_i$$

mit w_i : Gewichtsanteil des Elements an der Probe

Wegen der Absorption im Strahlengang des Spektrometers muss etwa ab $Z < 26$ (Fe- $K\alpha = 1,94 \text{ \AA}$) im Vakuum gemessen werden.

1.3.2 Aufbau eines RFA-Geräts

Ein RFA-Gerät besteht aus einer Röntgenquelle, dem Probenhalter mit Probe und einem Spektrometer.

Röntgenquelle

Als Quelle für die Röntgenstrahlung dient in der Regel eine Röntgenröhre. Die Röhre enthält einen Wolframdraht, aus dem durch Anlegen einer Spannung von 6-10 V Elektronen austreten, die dann durch eine Hochspannung von 40-80 kV zur Anode hin beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf die Anode, die aus reinem Metall (Rh, Cr, Mo, Ag, W oder Au) besteht, entsteht durch zwei unterschiedliche Prozesse Röntgenstrahlung. Durch das Abbremsen der Elektronen im Anodenmaterial erhält man ein kontinuierliches Spektrum, die so genannte Bremsstrahlung. Treffen Kathodenelektronen mit mindestens der Bindungsenergie des Anodenmaterials auf, so können sie Elektronen aus den Orbitalen der Atome in der Anode schlagen und es entsteht das für das Anodenmaterial charakteristische Röntgenspektrum. Die minimale Wellenlänge, die man mit einer Röntgenröhre erhält, ist abhängig von der angelegten Beschleunigungsspannung U :

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e_0 \cdot v} = \frac{12,4}{U}$$

Der Wirkungsgrad einer Röntgenröhre beträgt etwa 1%, der Rest der Energie wird als Wärme abgegeben. Deshalb ist eine Kühlung der Anode erforderlich.

In unserer Arbeitsgruppe kommt die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WD - RFA) zum Einsatz.

Die Probe wird mit der in der Röntgenröhre erzeugten Primärstrahlung zur Röntgenfluoreszenz angeregt. Die von der Probe ausgesendete Sekundärstrahlung fällt auf einen Analysatorkristall. Entsprechend der Braggschen Gleichung:

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda$$

mit d : Abstand der Gitterebenen im Kristall

Θ : Winkel zwischen Netzebene und Strahlung

wird die emittierte Strahlung in die einzelnen Wellenlängen zerlegt.

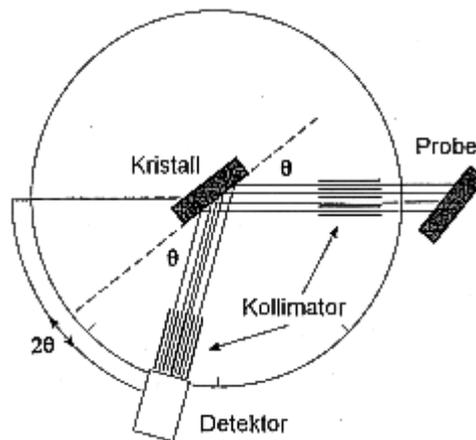


Abb. 1.13: Aufbau eines wellenlängendispersiven Spektrometers³.

Da der Abstand der Netzebenen des Analysatorkristalls bekannt ist, kann λ durch die Messung von Θ bestimmt werden. Als Analysatorkristall wird z.B. LiF (200) mit einem Netzebenenabstand von 0,201 nm verwendet werden.

Als Detektor dient ein Durchflusszähler (Proportionalitätszählrohr). Die Detektorkammer ist mit Argongas gefüllt. Trifft ein Photon auf ein Argonatom, so wird dieses ionisiert: $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{e}^-$. Das erzeugte Elektron wird durch eine Spannung von etwa 1 kV beschleunigt. Auf seinem Weg zur Anode kann es weitere Argonatome ionisieren. Die Impulshöhe ist proportional zur Energie der einfallenden Röntgenstrahlung. Wegen der geringen Absorption in Gas ist dieser Detektor für Wellenlängen kleiner als 1,5 Å nicht geeignet. Für Strahlung dieser Wellenlänge wird ein Szintillationszähler verwendet. Er besteht aus einem mit Tl dotierten NaI-Kristall, der beim Auftreffen von Röntgenstrahlung Photonen aussendet, die mit einem Photomultiplier gemessen werden können. Beide Zähler werden zusammen im Tandembetrieb verwendet.

Mit einer Auflösung von $\frac{\Delta E}{E} \approx 0,01$ und mit Zählraten um 10^6 cps ist die wellenlängendispersive RFA um den Faktor 100 empfindlicher als energiedispersive Geräte. Die Messdauer für sequentielle Geräte beträgt je nach Matrix bis zu 30 min. Die Messungen wurden mit einem Philips PW 2400 durchgeführt. Zur Standardisierung wurden reine Substanzen wie SiO_2 und TiO_2 und geologische Standards verwendet. Zur Ermittlung des Blindwertes wurde Spectromel A12 rein vermessen.

Verwendete Messparameter:

Kathodenmaterial: Rh
 Kathodenspannung: 50kV
 Analysatorkristall: LiF (200)

Verwendete Standards (zur näheren Charakterisierung s. Anhang 3.1):

Spectromel A12, SiO₂, TiO₂, DR-N, NIM-L, BCS-368, BHVO-1, BR, BX-N, DT-N, FK-N, MAG-1, Mica-Fe, STM-1, NIM-D, W-1, AGV-1, BCR-1, GnA, NBS-91, NBS-1633, PCC-1, OR-1, SY-3, VS-N, SARM-69

Element	gemessene Linie	Messzeit / [s]
Mg	K _α	100
Na	K _α	100
Mn	K _α	40
Cr	K _α	40
La	K _α	20
Ti	K _α	80
Ba	L _α	200
Ca	K _α	40
K	K _α	40
Si	K _α	100
Al	K _α	100
Ce	L _β	200
V	K _α	100
Fe	K _α	40
Nb	K _α	80
Zr	K _α	80
Y	K _α	80
Sr	K _α	80
Th	L _α	80
Pb	L _β	80
Rh	K _α	10
Ga	K _α	80
Zn	K _α	40
Cu	K _α	40
Ni	K _α	100
Co	K _α	100

Für alle Elemente wurde eine Hintergrundkorrektur durchgeführt. Dazu wurde an zwei Messpunkten neben dem Peak des Analyten der Untergrund bestimmt und die Grundlinie des Peaks entsprechend angepasst. Ebenso wurden die Interferenzen korrigiert, die durch die Überlappung von Emissionen unterschiedlicher Elemente entstehen. Für die Spurenelemente wurde der Matrixeffekt durch die Normierung der Röntgenemission auf die Rh K_{α} -Linie minimiert.

Literaturverzeichnis

- [1] G.L. Moore; Analytical spectroscopy library – volume 3: Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Elsevier, **1989**.
- [2] Peter W. Atkins; Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1996**.
- [3] R. Kellner et al., Analytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [4] H. Vogel; Gerthsen Physik, 18. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [5] Skoog et al.; Principles of instrumental analysis, 5. Auflage, Saunders College Publishing, **1998**.
- [6] www.icp-ms.de/tech/wasist.html.
- [7] www.icp-ms.de/tech/quad.html.
- [8] R. Jenkins; Einführung in die Röntgenspektrometrie; Heyden; **1977**.
- [9] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach; Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA); Vieweg; **1984**.