



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Reaktorwerkstoffe

BIBLIOTHEK

**Spektralanalytische Untersuchungen
an induktiv gekoppelten
N₂/Ar und Ar/Ar Hochfrequenz-Plasmen**

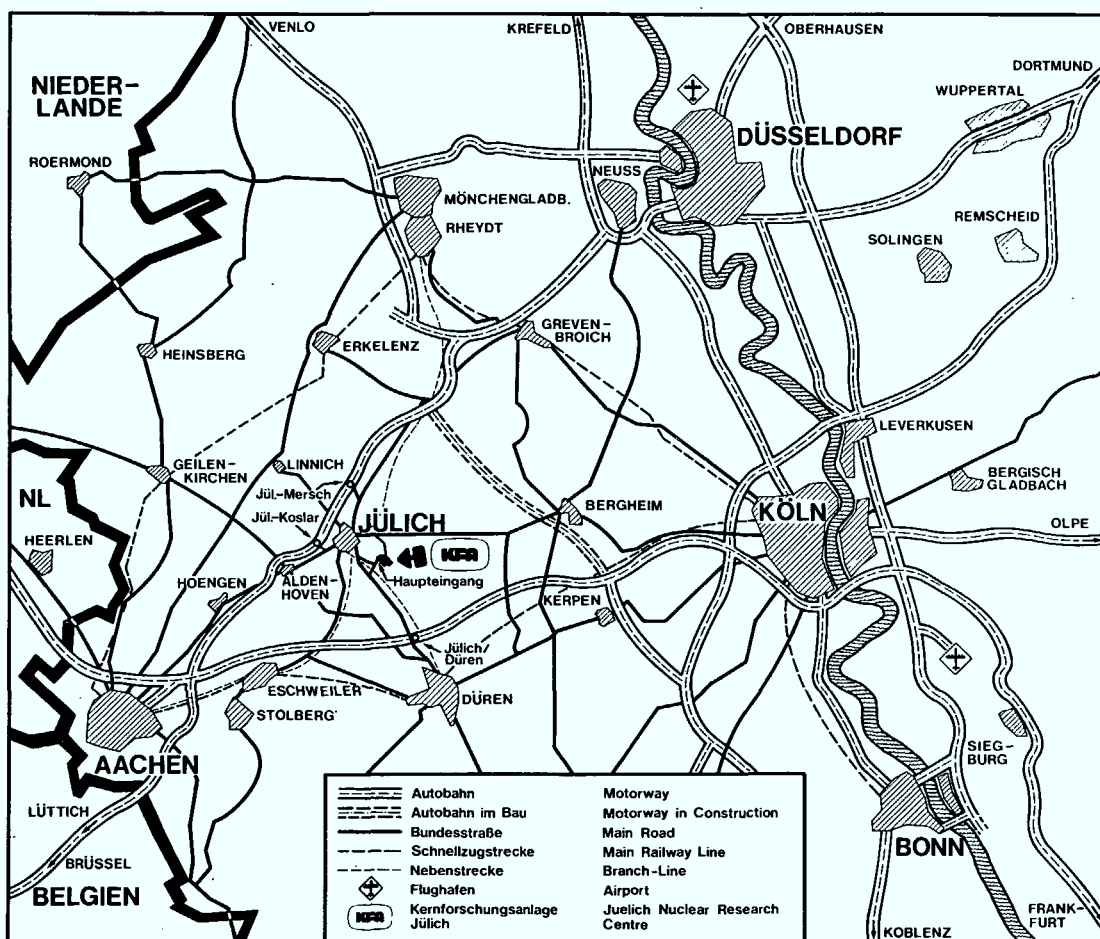
von

P. Malinowski*, M. Mazurkiewicz, H. Nickel

Jül - 1709

März 1981

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1709

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 1709

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: (0 24 61) 610 · Telex: 8 33 556 kfa d

**Spektralanalytische Untersuchungen
an induktiv gekoppelten
N₂/Ar und Ar/Ar Hochfrequenz-Plasmen**

von

P. Malinowski*, M. Mazurkiewicz, H. Nickel

*** D 82 (Diss. T.H. Aachen)**

SPECTROANALYTICAL INVESTIGATIONS ON INDUCTIVELY COUPLED N₂/AR AND AR/AR HIGH FREQUENCY PLASMAS

by

Piotr Malinowski*
Maria Mazurkiewicz
Hubertus Nickel

ABSTRACT

In order to improve the detection limits of trace elements in corrosion products of metallic materials, the inductively coupled plasma excitation source (ICP) was applied for spectroscopic analysis.

Besides optimizing the working conditions for the mentioned materials, the fundamental research clearing the excitation processes in ICP was carried out.

Basically, two plasma systems were investigated: the nitrogen cooled N₂/Ar- and pure Ar/Ar-plasma. The computed detection limits for 8 chosen elements are between 0,1 and 50 $\mu\text{g ml}^{-1}$ in both plasmas. The advantage of ion lines was clearly present; in N₂/Ar-plasma it was larger than in Ar/Ar-plasma.

The excitation temperatures measured with help of ArI, FeI and ZnI lines rise with increasing power and decreasing distance from the induction coil. The distribution of Zn excitation temperature in N₂/Ar-plasma as well as the measured N₂⁺ rotational and CN vibrational temperatures indicate, that the toroidal structure of Ar/Ar-plasma is not analogue to the N₂/Ar-plasma. The values of the various excitation temperatures (Ar, Fe, Zn) and the differences between the excitation, vibration, rotation and ionization temperatures ($T_i > T_n = T_{vib} > T_{rot}$) indicate an absence of thermal equilibrium in the concerned system.

The calculated populations of the metastable Ar levels imply an influence of those levels on the excitation process (Pinning ionization).

The matrix elements (Cr, Ni, Fe and Na) up to the concentration of 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ have a small influence on the relative line intensity deviation of Al, Ti and V (less than $\pm 19\%$). The completed analyses of high temperature alloys match closely the producer's value.

SPEKTRALANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN INDUKTIV GEKOPPELTEN N₂/AR UND AR/AR HOCHFREQUENZ-PLASMEN

von

Piotr Malinowski*
Maria Mazurkiewicz
Hubertus Nickel

KURZFASSUNG

Zur Verbesserung der Nachweisgrenzen von Spurenelementen in Korrosionsprodukten metallischer Werkstoffe wurde ein induktiv gekoppeltes Plasma als Anregungsquelle (ICP) für die Spektralanalyse eingesetzt.

Neben der Optimierung der Analysenbedingungen für die erwähnten Materialien wurden Grundlageuntersuchungen zur Klärung von Anregungsprozessen im ICP durchgeführt.

Es wurden grundsätzlich zwei Plasmasysteme untersucht: ein stickstoffgekühltes N₂/Ar- und ein reines Ar/Ar-Plasma. Die berechneten Nachweisgrenzen für acht ausgewählte Elemente lagen in beiden Plasmen zwischen 0,1 und 50 µg ml⁻¹. Der Ionenlinienvorteil war deutlich vorhanden; im N₂/Ar-Plasma war er größer als im Ar/Ar-Plasma.

Die mit Hilfe der ArI-, FeI-, und ZnI-Linien gemessenen Anregungstemperaturen steigen in beiden Plasmen mit Erhöhung der Leistung und mit Verringerung des Abstands von der Induktionsspule. Die im N₂/Ar-Plasma ermittelte Verteilung der Zn-Anregungstemperatur, sowie die gemessenen N₂⁺-Rotations- und CN-Vibrationstemperaturen deuten darauf hin, daß die torodiale Struktur des Ar/Ar-Plasmas im Falle des N₂/Ar-Plasmas keine Analogie findet. Die fehlende Übereinstimmung der verschiedenen Anregungstemperaturen (Ar, Fe, Zn) sowie die Unterschiede zwischen den Anregungs-, Vibrations-, Rotations- und Ionisationstemperaturen ($T_i > T_n = T_{vib} > T_{rot}$) deuten darauf hin, daß im betrachteten System kein thermisches Gleichgewicht herrscht. Die berechneten Besetzungen der metastabilen Ar-Niveaus weisen auf einen starken Einfluß dieser Zustände im Anregungsprozeß hin (Penning ionization).

Die Matrixelemente (Cr, Ni, Fe und Na) hatten bis zu einer Konzentration von 1000 µg ml⁻¹ einen geringen Einfluß auf die Signalabweichungen der Linienintensitäten von Al, Ti und V (weniger als + 19 %).

Die durchgeführten Analysen der Hochtemperaturlegierungen stimmen gut überein mit den Angaben des Herstellers.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	2
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Einführung	3
2.2 Temperaturen im Plasma	5
2.2.1 Thermisches Gleichgewicht im Plasma	6
2.2.2 Methoden der Temperaturmessung	10
2.2.2.1 Doppler - Linienverbreiterung (Kinetische Temperatur)	10
2.2.2.2 Steigungs- und Zweiliniemethode (Anregungstemperatur)	11
2.2.2.3 Messung der Ionisationstemperatur und des Ionisationsgrades	14
2.2.2.4 Normtemperaturbestimmung	16
2.2.2.5 Rotations- und Vibrationstemperaturen	17
2.3 Probenanregung	23
2.3.1 Anregungsprozesse im Plasma	24
2.4 Nachweisgrenzen	29
2.4.1 Analyseneichfunktion	29
2.4.2 Empfindlichkeit der Meßmethode	30
2.4.3 Standardabweichung des Meßsignals	31
2.4.4 Statistische Sicherheit des Nachweisgrenzwertes	31
2.4.5 Konzentration an der Nachweisgrenze	32
2.4.6 Blind- und "off-peak" Untergrundmessungen	33
2.4.7 Nachweisgrenzen in ICP, AAS und AE	34
2.5 Matrixeffekte	34
2.5.1 Physikalisch bedingte Matrixeffekte in Bogen und ICP	36
2.5.2 Literaturübersicht	39
2.5.2.1 Einfluß der Alkalimetalle	39
2.5.2.2 Beeinflussung von Ca durch PO_4^{-3}	41
2.5.2.3 Beeinflussung von Ca durch Al	41

	<u>Seite</u>
2.5.2.4 Einfluß der Anionen	42
2.5.3 Veränderungen der Untergrundintensität	42
2.5.4 Arbeitsparameter und Tendenzen der Matrixeffekte	44
3. Apparative Ausrüstung und Versuchs- bedingungen	46
3.1 Versuchsapparatur	46
3.1.1 HF - Generator	46
3.1.2 ICP - Anregungseinheit	46
3.1.3 Spektrometer	49
3.1.3.1 Optische Abbildung	51
3.2 Versuchsbedingungen	51
4. Experimentelle Ergebnisse	53
4.1 Emissionsspektren der untersuchten Plasmen	53
4.1.1 Spektrum des Ar/Ar-Plasmas	53
4.1.2 Spektrum des N ₂ /Ar-Plasmas	54
4.2 Optimierung der Arbeitsparameter	55
4.2.1 Plasmagasdurchfluß	55
4.2.2 Aerosolgasdurchfluß	57
4.2.3 Beobachtungshöhe	58
4.3 Nachweisgrenzen	60
4.3.1 Intensitätsmessungen von Atom- und Ionenlinien	60
4.3.2 Untergrundsignal und Abweichungen	65
4.3.3 Eichkurven	67
4.3.4 Berechnete Nachweisgrenzwerte	69
4.4 Temperaturbestimmungen	74
4.4.1 Horizontale Verteilung der Linienintensität	74
4.4.2 Anregungstemperaturen	78
4.4.2.1 Ar-Anregungstemperatur	78
4.4.2.2 Fe-Anregungstemperatur	83
4.4.2.3 Zn-Anregungstemperatur	85
4.4.3 Ionisationstemperatur	89
4.4.4 Normtemperaturen	92
4.4.5 Vibrations- und Rotationstemperaturen	94

	<u>Seite</u>
4.5	Anregungsprozesse im Plasma 96
4.5.1	Ar/Ar-Plasma 96
4.5.2	N ₂ /Ar-Plasma 99
4.6	Intensitätsverhältnisse der Ionen- und Atomlinien bezogen auf LTE 100
4.7	Elektronendichte und Dichte der Ar-metastabilen Atome 101
4.8	Untersuchung der Matrixeinflüsse 104
4.8.1	Einfluß von Na, Cr, Ni und Fe auf die Emissionsintensität von Al und Ti 104
4.8.2	Einfluß von Na, Cr, Ni und Fe auf die Emissionsintensität von V 106
4.8.3	Diskussion der Matrixeffekte 110
4.9	Analyse von Hochtemperaturlegierungen 112
5.	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse 116
6.	Literaturverzeichnis 120

BIBLIOTHEK

1. Einleitung und Zielsetzung

.....

1.1 Einleitung

Für die wichtigsten Komponenten des Primärkreises eines heliumgekühlten Hochtemperaturreaktors ist außerhalb des Cores der Einsatz von metallischen Legierungen vorgesehen. Durch die Verunreinigungen des Kühlmittels Helium mit H_2 , CO , H_2O und CH_4 (im μ bar-Bereich) kommt es bei der geplanten Einsatztemperatur von $950^\circ C$ zur Aktivierung von Transportprozessen in den Legierungen, die Strukturveränderungen während der Einsatzzeit bewirken können¹⁾.

Hauptsächlich sind Aufkohlungsprozesse und Oxidbildung festzustellen. Maßgebend für die Oxidation ist das Oxidationspotential, welches durch die Partialdruckverhältnisse von CO/CO_2 und H_2/H_2O im Heliumkreislauf bestimmt wird.

Es hat sich gezeigt, daß die Korrosionsschicht porös ist, was dazu führt, daß Sauerstoff in das Metallinnere diffundieren kann und innere Oxydbildung verursacht. Eine noch nachteiligere Auswirkung hat das Eindringen von Kohlenstoff in die Legierung, was zu Karbidbildung führen kann.

Aus diesen Gründen ist es von besonderem Interesse, das langzeitige Ausmaß der Korrosion quantitativ erfassen zu können, um ihr Fortschreiten in den Werkstoffen festzustellen. Als eine der Methoden zur Beobachtung der Korrosion bietet sich die chemische Analyse an, die zwar im Gegensatz zu zerstörungsfreien Methoden (z.B. Röntgenfluoreszenz- und Feinstrukturanalyse oder Rasterelektronenmikroskop) auf Zerstörung der Probe basiert, in ihrer quantitativen Aussage jedoch präziser und damit aufschlußreicher ist.

Da es sich bei den untersuchten Stoffen um kleine Mengen von Material mit teilweise geringen Konzentrationen des Analyseelementes handelt, muß ein empfindliches, d.h. nachweisstarkes Analysenverfahren eingesetzt werden.

Eine der physikalischen Methoden der analytischen Chemie, die diesen Voraussetzungen entspricht, ist die Emissions-

spektralanalyse. Ihr grundlegendes Prinzip basiert auf der durch die Quantentheorie eindeutigen Identifizierbarkeit von angeregten Molekülen, Atomen oder Ionen an Hand der von ihnen emittierten, charakteristischen Linienspektren. Die Intensität der emittierten Strahlung hängt von der Konzentration des betrachteten Elementes in der Probe ab.

Der Plasmabrenner mit induktiver Leistungsübertragung stellt eine neue Anregungsquelle in der Emissionsspektralanalyse dar, die neben der konventionellen Bogen-, Funken- und Laseranregung, aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit, in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat, vorwiegend bei Spurenbestimmungen.

Das hochfrequenzerhitzte (HF) induktiv gekoppelte Plasma (ICP, engl.: inductively coupled plasma) ist den alternativen Anregungsquellen der Spektralanalyse in analytischer Hinsicht in vielen Punkten überlegen. Aufgrund sehr günstiger Anregungsbedingungen (z.B. die Abwesenheit von den Elektroden oder sehr hohen Plasmatemperaturen) kann die Nachweisbarkeit der Elemente um Größenordnungen herabgesetzt werden.

Prinzipiell handelt es sich hierbei um ein in einem Quarzrohrsystem brennendes, sehr heißes Argonplasma (6000 K), auf das eine konstante HF-Leistung mit Hilfe einer Induktionsspule übertragen wird. Die Form des Plasmas ist dabei so gestaltet, daß es bei zentrischem Einsprühen von Aerosolen stabil weiterbrennt. Durch die Verweilzeit der Elementpartikel im heißen Plasma werden diese angeregt und erzeugen so die für die qualitative und quantitative Analyse erforderliche elementspezifische Emission, deren Intensität von der Konzentration des in der Probe betrachteten Elementes abhängig ist.

1.2 Zielsetzung

Die unterschiedlichen Ergebnisse der veröffentlichten Untersuchungen, durchgeführt hauptsächlich mit zwei Plasmasystemen (stickstoffgekühlten Plasmen bei höheren Leistungen

über 2 kW und reinen Argonplasmen bei Leistungen bis zu 2 kW) lassen keine eindeutigen Aussagen über die betrachteten Systeme zu, die zum Aufbau einer allgemein gültigen Theorie bzw. einem Plasmamodell führen könnten.

Das Ziel dieser Arbeit bestand deshalb zunächst darin, die beiden Plasmen weitgehend zu vergleichen, um feststellen zu können, welches von beiden sich in analytischer Hinsicht zur Durchführung von quantitativen Spurenbestimmungen besser eignet.

Im Rahmen dieser Arbeit sind insbesondere folgende Punkte behandelt worden:

- 1) Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen (Gasdurchflüsse, Beobachtungshöhe, Leistung) zur Bestimmung von Nachweisgrenzen anhand detaillierter Optimierungsmessungen.
- 2) Untersuchung der physikalischen Parameter wie Temperatur, Elektronendichte und Intensitätsverteilung im Plasma, um deren Wirkungsmechanismen auf die Anregungsbedingungen zu klären.
- 3) Ermittlung von Einflüssen der Zusatzmaterialien auf die Analyseelemente und Bestimmung deren Auswirkung in Abhängigkeit von der Konzentration.
- 4) Durchführung von quantitativen Analysen an ausgewählten Hochtemperaturlegierungen um festzustellen, inwieweit sich die Methode zur Charakterisierung dieser Materialien eignet. Neben den Zusatzelementen (z.B. Ti oder Al) sollten die Hauptbestandteile wie Ni, Cr oder Fe bestimmt und deren Einfluß auf die Analyseelemente untersucht werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Einführung

Das Plasma ist hier als heiße, strahlende Mischung von neutralen (Atome, Moleküle) und elektrisch geladenen Teilchen

(Elektronen, Ionen) definiert. Flammen oder Laserstrahlen sind nach dieser Definition keine Plasmen, obwohl ihre Eigenschaften für analytische Zwecke denen von Gleichstrombögen, Funken oder Hohlkathoden ähnlich sind.

Zur Ionisation eines Atoms muß eine bestimmte Energie, die sog. Ionisationsenergie, dem Atom zugeführt werden, die für die meisten Elemente zwischen 4 eV und 25 eV liegt.

Ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) entsteht, indem diese Energie durch hochfrequente elektromagnetische Wellen den Elektronen zugeführt und weiter den schwereren Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) übergeben wird. Hierbei werden die gebundenen Elektronen der Teilchen im Plasma durch Energieaufnahme vom Grundzustand (p) auf ein energiereicheres Niveau (q) gehoben. Bei einem Elektronenübergang, nach durchschnittlich etwa 10^{-8} s, in energetisch tieferliegende Niveaus (oder bis zum Grundzustand) wird der Energieunterschied in Form von Lichtquanten emittiert.

Die Frequenz ν dieser Strahlung ist von der Energiedifferenz ΔE der Energieniveaus (p) und (q) durch die Bohrsche Frequenzregel abhängig:

$$\Delta E_{qp} = E_q - E_p = h\nu \quad (1)$$

h : Plancksches Wirkungsquantum ($6,623 \times 10^{-34}$ Js)

ν : Lichtfrequenz (s^{-1})

Aus der Beziehung für die Lichtgeschwindigkeit c :

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (2)$$

c : Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \times 10^8$ ms $^{-1}$) im Vakuum

λ : Wellenlänge (m)

folgt:

$$\Delta E_{qp} = h \cdot c / \lambda \quad (3)$$

Da h und c konstant bleiben, ist die Energiedifferenz ΔE_{qp} umgekehrt proportional zur Wellenlänge λ .

Die Besetzungsfraction des Energieniveaus q , die sich dem spontanen Übergang $q \rightarrow p$ in einer Zeiteinheit unterzieht, wird als Übergangswahrscheinlichkeit A_{qp} definiert. Sie hängt sowohl von der Verweilzeit des Elektrons in dem Energieniveau q als auch von der Anzahl der hypothetisch erreichbaren energieniedrigeren Niveaus p ab.

Die Intensität I_{qp} (Wcm^{-2}) einer Spektrallinie ist von der Übergangswahrscheinlichkeit A_{qp} (s^{-1}), von der Frequenz ν (cm^{-1}) der emittierten Strahlung und von der Anzahl der Teilchen n_q (cm^{-3}) im höheren Energieniveau q abhängig:

$$I_{qp} = (d / 4 \Pi) A_{qp} \cdot h \cdot \nu_{qp} \cdot n_q \quad (4)$$

wobei d die Dicke der strahlenden Schicht ist.

Danach ist die Linienintensität proportional zu der Zahl der angeregten Teilchen.

2.2 Temperaturen im Plasma

Die Temperatur des ICP, das unter Normaldruck steht, wird annähernd durch die Gastemperatur (kinetische Temperatur) beschrieben.

Um die Bedingungen in einem einatomigen Gas eindeutig zu charakterisieren, muß man folgende Temperaturen unterscheiden:

- 1) Elektronentemperatur - bestimmt durch die kinetische Energie der Elektronen.
- 2) Gas (kinetische) temperatur - bedingt durch die kinetische Energie der neutralen Atome
- 3) Anregungstemperatur - beschreibt die Besetzung der einzelnen Energieniveaus.
- 4) Ionisationstemperatur - steuert die Ionisationsgleichgewichte.

In einem Gas, das aus mehratomigen Molekülen besteht, treten zusätzlich Temperaturen auf, die die Dissoziationsgleichgewichte und die Rotations- und Vibrationszustände eines Moleküls bestimmen.

Unter der Annahme des thermischen Gleichgewichts, würden die unterschiedlichen Temperaturdefinitionen dem gleichen numerischen Wert liefern.

Der Wert der Temperatur hängt hauptsächlich von der Stärke des elektrischen Feldes und vom Gasdruck ab (von dem p/E Verhältnis)²⁾. Mit der Erhöhung dieses Verhältnisses (bzw. Abnahme der Feldstärke unter konstantem atmosphärischen Druck) nimmt bei gleichzeitiger Zunahme der Gas- temperatur die Elektronentemperatur ab, bis das thermische Gleichgewicht erreicht wird.

2.2.1 Thermisches Gleichgewicht im Plasma

Es ist allgemein bekannt, daß die Temperatur und die Elektronendichte die physikalischen Parameter sind, welche den Anregungsmechanismus im Plasma bestimmen. Diese Parameter spielen eine wichtige Rolle bei allen physikalischen Vorgängen im Plasma.

Abhängig von den in der Literatur angegebenen Arbeitsbedingungen^{3,5)}:

- Art des Kühlgases: Ar, N₂ oder Luft
- Plasmagasdurchfluß: 0 - 180 l min⁻¹
- Brennerdurchmesser: 15 - 150 mm
- Frequenz: 1 - 40 MHz
- Leistung: 1 - 100 kW

wurden unterschiedliche Temperaturen im Bereich von 4 bis 12×10^3 K gemessen.

Die entsprechende Elektronendichte variierte zwischen 10^{14} - 10^{17} cm⁻³, wobei sie bis auf wenige Ausnahmen im Bereich von 10^{16} cm⁻³ lag.

Die von Eckert⁴⁾ eingeführte empirische Beziehung zwischen dem Plasmaradius (R) und der Elektronendichte (N_e):

$$R \cdot N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-2} \quad (5)$$

übersieht den Einfluß von anderen, wichtigen Plasmaparametern (vor allem der Frequenz) und kann nur begrenzt angewendet werden.

Goykham et.al.³⁾ haben eine weiter entwickelte Beziehung mit Berücksichtigung der Frequenz ν vorgeschlagen:

$$R \cdot N_e \sqrt{\nu} = \text{konstant} \quad (6)$$

Die Abnahme des $R\sqrt{\nu}$ Wertes resultiert bei Temperaturzunahme in einer Erhöhung der Elektronendichte. Der Plasmradius R muß vergrößert werden, um Plasmen mit niedrigen Temperaturen bei einer konstanten Frequenz zu erzeugen. Soll die Temperatur des Plasmas gemessen werden, so wird angenommen, daß die dort herrschenden Verhältnisse durch diesen Parameter eindeutig beschrieben werden können. Dies bedeutet, daß sich das System im thermischen Gleichgewicht befinden muß, was durch folgende Bedingungen ausgedrückt wird:

- 1) Die Geschwindigkeitsverteilung aller Teilchen im Plasma (Moleküle, Atome, Ionen und Elektronen) auf allen Energieniveaus muß eine Maxwellische sein. Der Anteil der Teilchen n mit einer kinetischen Energie E_+ zu der Gesamtdichte der betrachteten Teilchen ist proportional zu der (kinetischen-) Translationstemperatur T_+ :

$$n(E_+)/N \propto \exp(-E_+/kT_+) \quad (7)$$

- 2) Die relative Besetzung des Energieniveaus über dem Grundzustand muß eine Boltzmannsche sein. Das Verhältnis der Teilchendichte entsprechend eines Energieniveaus n mit der Anregungsenergie E_n zu der Gesamtdichte der Teilchen N ist von der Anregungstemperatur T_n abhängig:

0

$$n_n/N \propto \exp(-E_n/kT_n) \quad (8)$$

- 3) Der Ionisationszustand aller Teilchen im Plasma muß die Saha-Gleichung erfüllen, und der Dissoziationsgrad aller Spezies muß dem Dissoziationsgleichgewicht entsprechen. Der Anteil der ionisierten Teilchen n_i zu der Gesamtteilchendichte N ist durch die Ionisationsenergie E_i dieser Teilchen und durch die Ionisationstemperatur T_i bedingt:

$$n_i/N \propto \exp(-E_i/kT_i) \quad (9)$$

- 4) Die Strahlungsdichte erfüllt die Plancksche Formel in dem gesamten Wellenlängenbereich.

Das Plancksche Kriterium setzt eine abgeschlossene Volumeneinheit voraus, in der sowohl das "Innere" als auch die "Wände" eine einheitliche Temperatur bezüglich der Radiation und der inneren Energie aufweisen.

Da innerhalb des ganzen Plasmas eine solche Begrenzung nicht existiert, d.h. die Bedingungen für ein thermisches Gleichgewicht nicht erfüllt sind, spricht man von einem auf das kleinere Volumenelement bezogenen Gleichgewicht, dem lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE, engl.: local thermal equilibrium).

Die LTE-Abweichungen sind meistens durch die hohen Elektronenenergien in einem RF-Feld verursacht. Die durch die Elektronenstöße erzielte Anregung und Ionisation folgen aus sehr hohen Elektronentemperaturen.

Aus den erwähnten Bedingungen, in denen die Temperatur als ein exponentieller Faktor erscheint, folgt, daß die Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht durch unterschiedliche Werte bei der Kinetischen-, Anregungs-, Ionisations- und Elektronentemperatur deutlich zu erkennen sind, und zwar in der Reihenfolge : $T_e \gg T_i > T_n > T_t$.

Beispiele sind u.a. Plasmen erzeugt bei Anwendung von Hohlkathodenlampen (verwendet bei der Atomabsorption-Spektrometrie) oder Mikrowellenanregungen (MIP).

Der Einfluß des Meßfehlers bei der Temperaturbestimmung auf den zu ermittelnden Parameter P (z.B. die Besetzungsdichte der angeregten Zustände) wird durch die allgemeine Formel:

$$P = c \cdot \exp (-E/kT) \quad (10)$$

in der c eine Konstante ist, beschrieben⁷⁸⁾. Die Ableitung nach der Zeit in Bezug auf den Parameter P nimmt dann die Form:

$$dP/P = E/kT^2 dT$$

BIBLIOTHEK
(17)K

an und kann zur Abschätzung des Fehlers bei Ermittlung des Parameters P dienen, der durch kleine Abweichungen der Meßtemperatur verursacht worden ist.

In der Tab. 1 sind in einer Anregungsquelle bei 6000 K theoretisch berechnete Fehler dargestellt.

[dP/P x 100%] bei T=6.000K			
$\Delta T/K$ Energie/cm ⁻¹	100	200	300
10.000	4	8	12
20.000	8	16	24
50.000	20	40	60
100.000	40	80	120

Tab. 1: Berechnete Fehler dP/P x 100% des Parameters P bei angenommenen Temperaturmeßfehlern ΔT

Ein Meßfehler von 300 K bei der Temperaturbestimmung (eine Temperaturabweichung von 5% bei 6000 K) kann, abhängig von dem Energieterm, einen über 100%-igen Fehler bei der Parameterbestimmung verursachen.

2.2.2 Methoden der Temperaturbestimmung

2.2.2.1 Doppler-Linienverbreiterung (kinetische Temperatur)

Die Doppler-Linienverbreiterung entsteht durch die thermische Bewegung der lichtemittierenden Partikel im Plasma. Der Doppler-Effekt wird durch die Veränderungen der ursprünglichen Wellenlänge λ_0 der beweglichen Lichtquelle verursacht, die proportional zur Geschwindigkeit dieser Quelle sind.

Unter der Annahme der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung weist eine Linie bei niedrigem Druck eine Gaussche Intensitätsverteilung mit einer Breite $1/e$ auf (Wellenlängenentfernung zwischen dem Intensitätsmaximum und den Punkten an denen die Intensität um den Faktor e abgeschwächt ist).

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Translations- (kinetischen) Temperatur wird durch die folgende Beziehung angegeben:

$$\Delta \lambda_D = \lambda_0 \sqrt{2 kT/Mc^2} \quad (12)$$

$\Delta \lambda_D$: Halbwertsbreite

λ_0 : Wellenlänge der Linie

M: Atom- bzw. Molekulargewicht

c: Lichtgeschwindigkeit

T: Translationstemperatur

Praktisch kann die thermische Energie kT der emittierenden Atome oder Ionen durch:

$$kT = 4,7 \times 10^8 \cdot (\Delta \lambda_D / \lambda_0)^2 M \quad (\text{eV}) \quad (13)$$

dargestellt werden.

Da die Verbreiterung der Spektrallinie neben dem Doppler-Effekt auch von anderen Parametern abhängig sein kann (über das elektrische Feld durch Starkeffekt oder durch Entladungsdruck), deren Größe quantitativ schwer zu ermitteln ist, sind die auf diese Weise berechneten kinetischen Temperaturen nach Griem⁶⁾ mit einem Fehler von etwa 20% behaftet.

Die Gaussche Intensitätsverteilung wird meistens praktisch nicht erreicht, da die Einflüsse der genannten Parameter nicht trennbar sind. Die resultierende Voigt-Intensitätsverteilung ist sehr schwer zu ermitteln. Aus diesem Grund wurde die kinetische Temperatur in dieser Arbeit nicht berechnet.

2.2.2 Steigungs- und Zweilinienmethode

Nimmt man an, daß im Plasma der Zustand des LTE vorliegt, so kann die Besetzung der einzelnen Energieniveaus durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden.

Aus der Gl. 4 folgt dann:

$$I_{qp} = (d/4\pi) \cdot A_{qp} \cdot h \nu_{qp} N \frac{g_q \exp(-E_n/kT)}{Z} \quad (14)$$

d: Dicke der strahlenden Schicht

qp: Indizierung des oberen bzw. unteren Energiezustandes

A_{qp} : Übergangswahrscheinlichkeit des Übergangs $q \rightarrow p$

ν_{qp} : Frequenz des Übergangs $q \rightarrow p$

N: Gesamtdichte einer Teilchenart

Z: Zustandssumme

In der logarithmischen Form mit der relativen Intensität I' (unter Berücksichtigung der Intensität des Bezugselementes) und Übergangswahrscheinlichkeit A' nimmt die Gl. 14 folgende Form an:

$$\ln I'_{qp} / g A'_{qp} \nu_{qp} = \ln N/Z - E_n/kT \quad (15)$$

Wird die Gl. 15 für mehrere Spektrallinien angewendet, die durch Atom-, Ionen- oder Molekülemission entstanden sind, so ist $\ln I'_{qp} / g A'_{qp} \nu_{qp}$ als lineare Funktion der Anregungsenergie E_n dargestellt (die Werte N und Z sind in diesem Fall als Konstante zu betrachten). Die Steigung der Geraden ist proportional zu $1/T_n$ (angenommen die Selbstabsorption ist vernachlässigbar).

Die praktische Form nach Berücksichtigung der Konstanten und

der logarithmischen Umformung für die Bestimmung der Anregungstemperatur lautet:

$$T_n = -0,625 (\Delta y / \Delta x) \quad (16)$$

bei der $(\Delta y / \Delta x)$ die Steigung der "Boltzmann-Geraden" darstellt.

Wird die allgemeine Linienintensitätsgleichung (14) für zwei Linien angewendet, die zum Spektrum desselben Elementes gehören und denselben Ionisationsgrad aufweisen, so kann man die Anregungstemperatur des Elementes bei vorausgegebenen Bedingungen bestimmen. Die Gleichung nimmt dann die Form (ΔE in eV)

$$T = \frac{5040 (E_1 - E_2)}{\lg (gA)_1 / (gA)_2 - \lg \lambda_1 / \lambda_2 - \lg I_1 / I_2} \quad (17)$$

an und ist als die Vereinfachung der Mehrlinien- oder Steigungsmethode zu betrachten.

Die zwei Spektrallinien, die sich zur Temperaturbestimmung mit dieser Methode eignen, sollten:

- keine Spektralstörungen und keine Selbstabsorption aufweisen,
- nicht weit voneinander im Spektrum entfernt liegen,
- möglichst großen Unterschied zwischen den Anregungsenergien zeigen und
- genau bestimmte relative Übergangswahrscheinlichkeitswerte haben.

Als sehr gute Temperaturelemente sind Zn mit den Atomlinienpaaren 307,6/328,2 nm und 307,6/307,2 nm sowie Fe, V oder Cu zu erwähnen. Dagegen ist Ar als Temperaturelement, wegen geringer Unterschiede zwischen den Anregungsenergien der einzelnen Linien (etwa 0,2 eV) keine günstige Wahl.

In dieser Arbeit wurden die Ar-Anregungstemperaturen gemessen,

um die Anregungsprozesse im Plasma ohne Zugabe von Aerosol zu untersuchen.

Der absolute Temperaturfehler bei der Zweiliniemethode setzt sich aus einem systematischen (Messungen der Übergangswahrscheinlichkeit) und einem Zufallsfehler (Messungen der Linienintensität) zusammen. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Übergangswahrscheinlichkeiten streuen bis zu $\pm 10\%$ und die gemessenen Intensitätsverhältnisse bis höchstens $\pm 5\%$. Setzt man diese Werte in die Gl. 17 für mehrere Temperaturen ein, so ergibt sich eine Abhängigkeit der einzelnen Fehler von der Temperatur, die in Abb. 1 dargestellt ist.

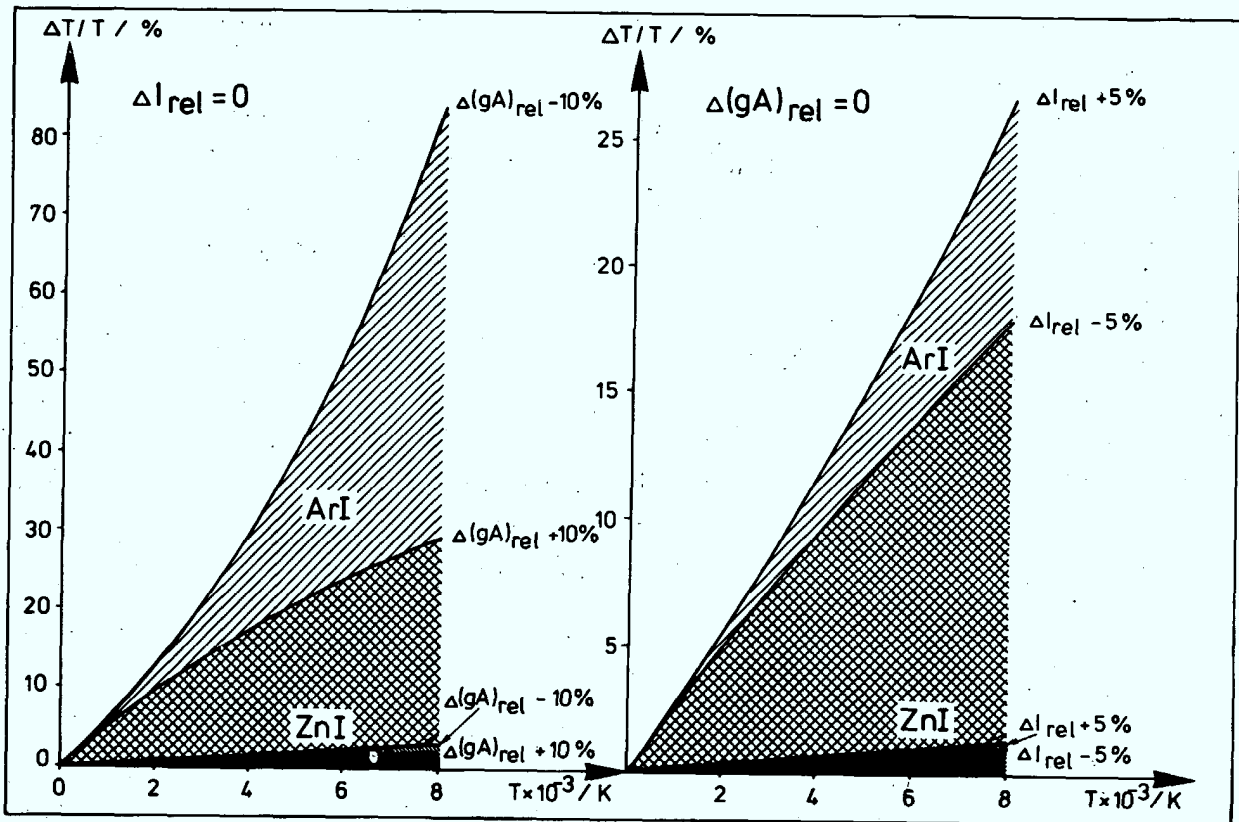


Abb. 1: Der prozentuelle Fehler bei der Temperaturbestimmung mit der Zweiliniemethode als Funktion der Temperatur (Ar I 419,8/Ar I 425,9 und Zn I 307,6/Zn I 328,2)

Auf der linken Seite wird der systematische Fehler $\Delta(gA)_{rel} \pm 10\%$ für die Ar und Zn Linien bei unterschiedlichen Tempe-

raturen berechnet (die Unterschiede in Fehlergrößen bei + 10% und - 10% entstehen aufgrund der logarithmischen Form der verwendeten Gleichung).

Es ist erkennbar, daß z.B. bei der Verwendung von Ar-Linien der Fehler für 5000 K im Bereich zwischen 20 - 40% liegt und damit wesentlich höher ist als der von 2 - 3% für die Zn-Linien.

Beim Betrachten des Zufallfehlers auf der rechten Seite ergibt sich ein Wert von 12 - 15% bei 5000 K für Temperaturbestimmungen mit Ar-Linien im Vergleich zu etwa 2% bei den Zn-Linien bei derselben Temperatur.

Addiert man diese Werte, so liegt der Gesamtfehler der Messung bei Anwendung von Argonlinien zwischen 32 - 55%; bei Anwendung von Zn-Linien zwischen 3 - 5%, also zehnmal niedriger.

Als Ursache wird der erwähnte Anregungsenergieunterschied zwischen den verwendeten Linien angegeben. Bei den Zn-Linien 307,6/328,2 nm beträgt das $\Delta E = 3,75$ eV verglichen mit dem Wert von 0,16 eV im Falle der Ar-Linien 419,8/425,9 nm.

2.2.2.3 Messung der Ionisationstemperatur und des Ionisationsgrades

Die Ionisationstemperatur kann aus der Saha-Gleichung für das Ionisationsgleichgewicht berechnet werden:

$$N_i \cdot N_e / N_a = 4,83 \times 10^{15} \cdot \sqrt{T_i^3} \cdot Z_i / Z_a \exp(-E_i / kT_i) \quad (18)$$

N_a , N_i , N_e : Dichte der Atome, Ionen und freien Elektronen
in cm^{-3}

Z_a , Z_i : Zustandssumme für Atome und Ionen

E_i : Ionisationsenergie in cm^{-1}

T_i : Ionisationstemperatur in K

Mißt man das Intensitätsverhältnis einer Ionen- und einer Atomlinie desselben Elementes (I_i / I_a), so kann man durch die gleichzeitige Benutzung der Saha- und Boltzmann-Gleichungen und die Kenntnis der Anregungstemperatur T_n und der Elektronendichte N_e die Ionisationstemperatur bestimmen:

$$I_i / I_a = 4,83 \times 10^{15} / N_e \cdot (g_q A_{qp} / \lambda_{qp})_i \cdot (\lambda_{qp} / g_q A_{qp})_a \times T^{3/2} \cdot 10^{-5040} (E_i + E_{ni} - E_{ne}) / T \quad (19)$$

g_q, g_p : Statistische Gewichte der Energieniveaus q bzw. p

i, a : Indizierung der Ionen bzw. Atomlinien

A_{qp} : Übergangswahrscheinlichkeit des Übergangs $q \rightarrow p$

E_{ni}, E_{na} : Anregungsenergie der Ionen- bzw. Atomlinie

Unter der Annahme des LTE ($T_i = T_n$) läßt sich mit Hilfe derselben Gleichung und unter Anwendung des gleichen Meßvorganges die Elektronendichte N_e berechnen.

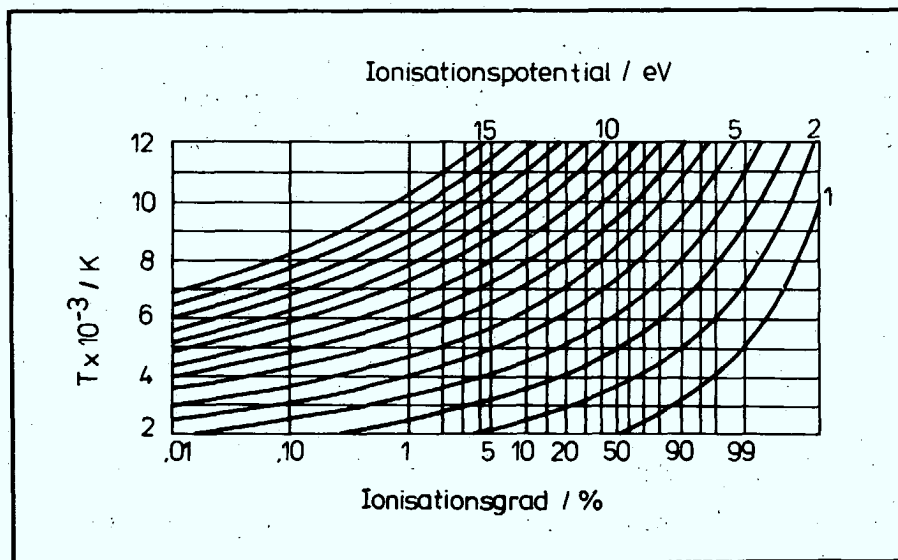


Abb. 2: Ionisationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Ionisationspotentiale (unter atmosphärischen Druck) 16)

Die Saha-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Ionisationsgrades von der Temperatur. Atom- bzw. Ionenemission werden in ihrer Intensität entsprechend dem Ionisationsgrad registriert. Die steigende Temperatur erhöht den Ionisationsgrad, was in Zunahme der Intensität der Ionenlinien und Abschwächung der Atomspektren resultiert.

Mit Hilfe der praktischen Form der Saha-Gleichung wird der Ionisationsgrad bestimmt:

$$\lg (\alpha / 1 - \alpha) = - 5040 \bar{E}_i / T + 2,5 \lg T - 6,5 - \lg p_e \quad (20)$$

α : der Anteil der ionisierten Atome

$\bar{E}_i$: korrigiertes Ionisationspotential (Funktion $\lg Z_i / Z_a$ inbegriffen)

p_e : Elektronendruck

Die berechneten Werte für verschiedene Ionisationspotentiale und Temperaturen sind in Abb. 2 dargestellt.

2.2.2.4 Normtemperaturbestimmung

Die Gesamtbesetzung eines Energieniveaus des neutralen Atomes ist eine Funktion der Temperatur (wie auch die Intensität einer Spektrallinie). Die Intensität erreicht bei einer bestimmten Temperatur T_N (Normtemperatur) ein Maximum unter der Voraussetzung, daß die Gesamtkonzentration des Elementes, d.h. die Summe der Ionen- und Atomkonzentration, konstant bleibt.

Dieser Effekt resultiert aus zwei gleichzeitig entgegenwirkenden Prozessen:

- der Erhöhung der relativen Besetzung des Energieniveaus gemäß der Boltzmann-Regel und
- dem Ionisationsprozess in Richtung der einfach geladenen Ionen in Übereinstimmung mit der Saha-Gleichung.

Dies führt zu der Abnahme der Dichte der neutralen Atome. Der numerische Wert der "optimalen" Temperatur T_N hängt mit dem Ionisationspotential des Elementes, der Anregungsenergie des betrachteten Energieniveaus und der Elektronendichte im Plasma zusammen.

Eine Näherungsgleichung für die Normtemperatur wurde von Krepl⁷⁾ angegeben:

$$T_N = \frac{950 E_{i,j}}{1 - 0,33 E_{n,j}/E_{i,j} + 0,37 \lg E_{i,j}/10 - 0,14 \lg Z_j/Z_{j+1} - 0,14 \lg p_e} \quad (21)$$

T_N : Normtemperatur in K
 $E_{i,j}$: Ionisationspotential des Niveaus j in eV
 $E_{n,j}$: Anregungsenergie der Spektrallinie in eV
 Z_j, Z_{j+1} : Zustandssumme über das Niveau j bzw. j+1
 p_e : Elektronendruck in atm.

Der Elektronendruck kann durch die Elektronendichte N_e (in cm^{-3}) ausgedrückt werden:

$$p_e = 1,362 \times 10^{-22} N_e T \quad (22)$$

Das Verhältnis der Zustandssummen liegt meistens zwischen 0,5 und 2 und kann (wenn keine genauen Daten vorhanden sind) gleich 1 gesetzt werden.

2.2.2.5 Rotations- und Vibrationstemperaturen

Im Gegensatz zur Anregung eines Atoms, bei dem aufgrund des Wechsels der Energiezustände der Valenzelektronen eine einzige Linie bei einem bestimmten Übergang ausgesandt wird, setzt sich die gesamte innere Energie eines zweiatomigen Moleküls aus drei Komponenten zusammen:

- 1) aus der Elektronenanregungsenergie E_n , die bei stationärem Zustand der Kerne, die Gesamtenergie ausmachen würde,
- 2) der (Vibrations-) Schwingungsenergie E_v , die durch die Schwingungen der Atome bzw. Atomkerne relativ zueinander im Molekül auf der Verbindungsachse entsteht,
- 3) der Rotationsenergie E_j , die die Rotation des Moleküls um eine zur Kernverbindungsachse senkrechte Achse, be-

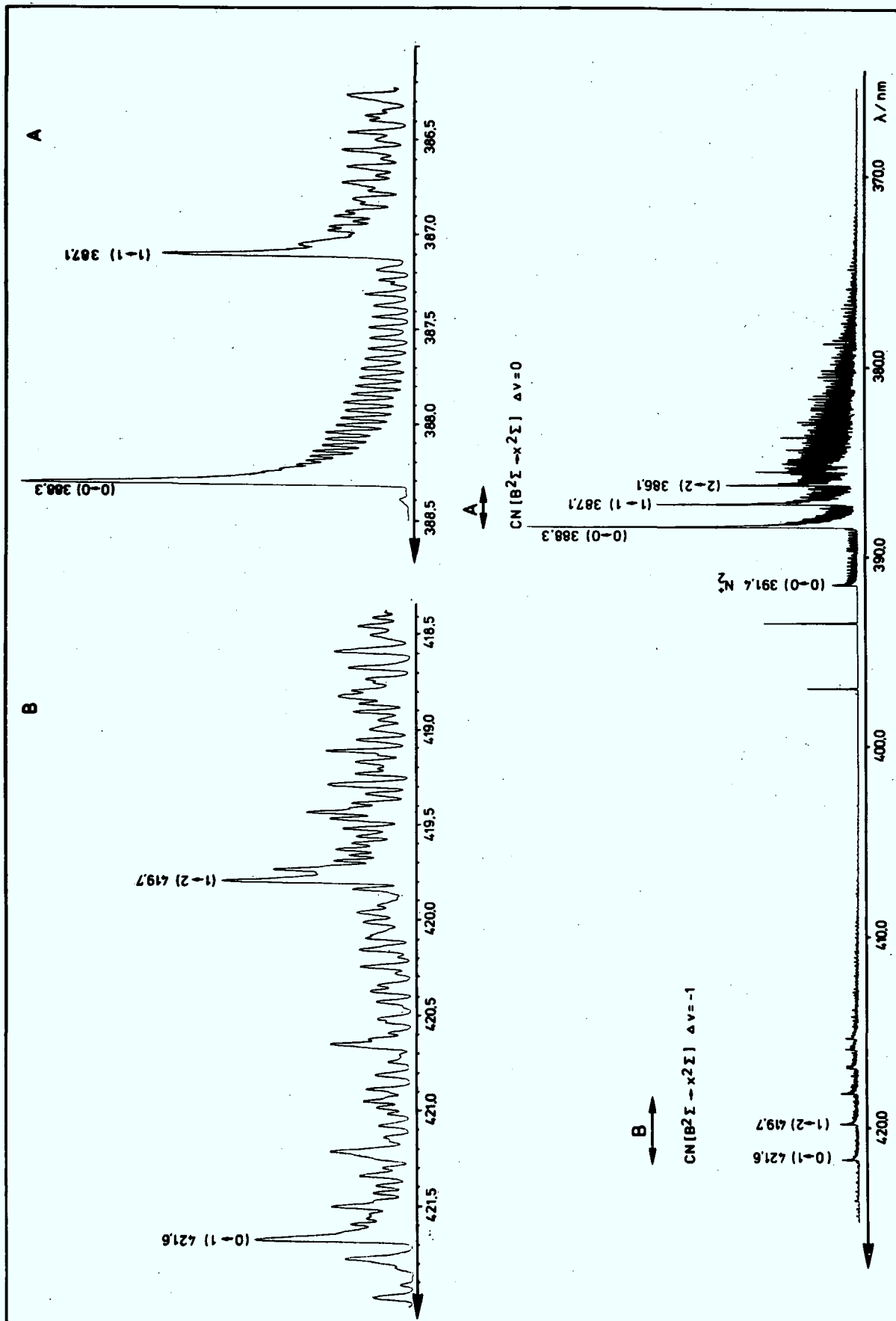


Abb. 3: Emissionsspektrum des N_2/Ar Plasmas mit Zusatz von 10%iger $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Lösung. Ausschnitte A und B zeigen die aufgelösten Vibrationsbanden des C_2CN Moleküls. (Leistung 3 kW, Beobachtungshöhe 15 mm, $R = 0$)

stimmt.

Der Übergang zwischen zwei Rotationsniveaus führt zur Entstehung einer Rotationslinie ($n', v', j' \rightarrow n'', v'', j''$). Alle Rotationslinien, die zu zwei verschiedenen Vibrationsniveaus gehören, formen eine Vibrationsbande ($n', v' \rightarrow n'', v''$). Die Auswahlregel $\Delta j = +1, -1, 0$ führt zu drei möglichen Zweigen in einer Bande; dem R-, P- und Q-Zweig. Ein Bandensystem bilden alle Banden, die zu zwei verschiedenen Elektronenzuständen gehören ($n' \rightarrow n''$).

In Abb. 3 wurde ein Teil des im violetten Wellenlängenbereich liegenden Bandensystemes $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ eines CN-Moleküls dargestellt. Die Vibrationsbanden mit gleichen Δv , z.B. ($0 \rightarrow 0$) 388,3 nm und ($1 \rightarrow 1$) 387,1 nm ($\Delta v = 0$) oder ($0 \rightarrow 1$) 421,6 nm und ($1 \rightarrow 2$) 419,7 nm ($\Delta v = -1$) bilden eine Bandensequenz. Im oberen Teil der Abb. 3 wird die Rotationsstruktur der einzelnen Vibrationsbanden sichtbar. Bildet man ein Intensitätsverhältnis zweier Banden, die zu derselben Sequenz gehören, so kann man aus dessen Größe die Schwingungs-Anregungstemperatur bestimmen.

In der Abb. 4 sind die in dieser Arbeit gemessenen und ausgewerteten Intensitätsprofile der CN-Banden schematisch dargestellt.

Es wurden jeweils die tatsächlichen Profil-Höhenverhältnisse gemessen, die in Abb. 4 mit BD/AC bezeichnet sind.

Die erforderlichen Eichkurven für die Beziehung Temperatur-Profilgröße wurden aus der Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{1 \rightarrow 1}/A_{0 \rightarrow 0}$ der Rotations- bzw. Schwingungsniveaus abgeleitet; sie sind in Abb. 5 dargestellt⁸⁾.

Die Kurven gelten für die Höhenverhältnisse BD/AC in Abb. 4 mit einer jeweiligen spektrographischen Linienbreite $b = 4,8, 12$ und 16 cm^{-1} (0,06, 0,12, 0,18 und 0,24 nm), die in Abb. 4 mit $\overline{EC}$ dargestellt ist.

Der systematische Fehler dieser Methode (mit dem Fehlerbeitrag der Eichkurve im Bereich zwischen 5000 - 7000 K) wurde von Smit⁸⁾ auf "einige" hundert Kelvin geschätzt.

Der Zufallsfehler, der durch die Abweichungen der gemessenen Intensitätsprofile entstanden ist, beträgt etwa 400 K.

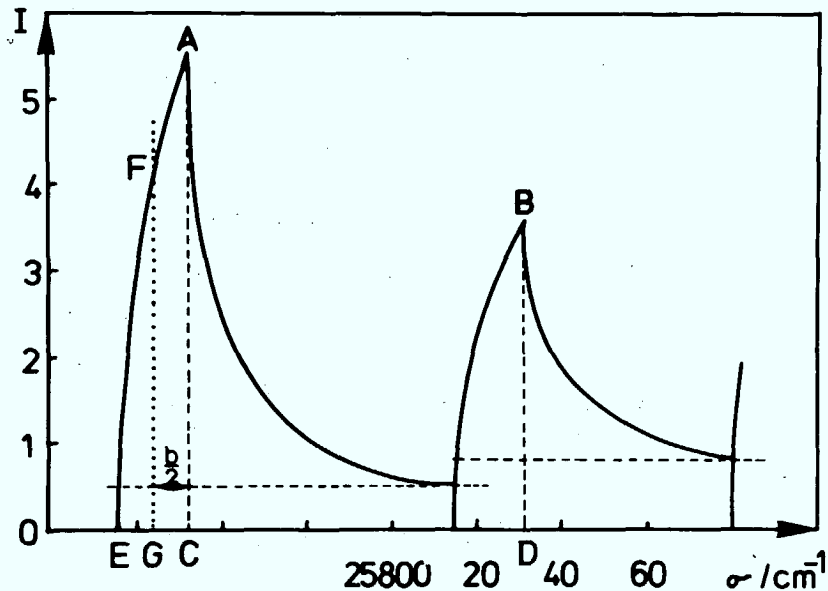


Abb. 4: Das nivellierte Intensitätsprofil der CN-Banden $0 \rightarrow 0$ (388,3 nm) und $1 \rightarrow 1$ (387,2 nm) in einem selbstabsorptionsfreien Spektrum einer thermischen Emissionsquelle bei 6000 K und einer spektrographischen Linienbreite von $b = 16 \text{ cm}^{-1}$ (0,24 nm) ⁸⁾

Wird mit Hilfe der Rotationslinien einer Bande die Anregungstemperatur bestimmt, so wird aufgrund der sehr kurzen Relaxationszeit eine Temperatur ermittelt, die der Plasmatemperatur nahe kommt. Außerdem liegt eine exakte rechnerische Linienintensitäts-Temperaturbeziehung vor, die keine Eichkurven erforderlich macht. In Abb. 6 ist eine $0 \rightarrow 0$ (391,4 nm) Bande des N_2^+ Systems, das einem Übergang $B^2\Sigma_n^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ entspricht, dargestellt.

Die N_2^+ -Bande besteht aus zwei Zweigen: P und R, deren einzelne Rotationslinien sich miteinander überlappen. Die Linie

des P-Zweiges mit der Rotationszahl $K_p = j$ deckt sich mit der des R-Zweiges $K_R = j - 27$.

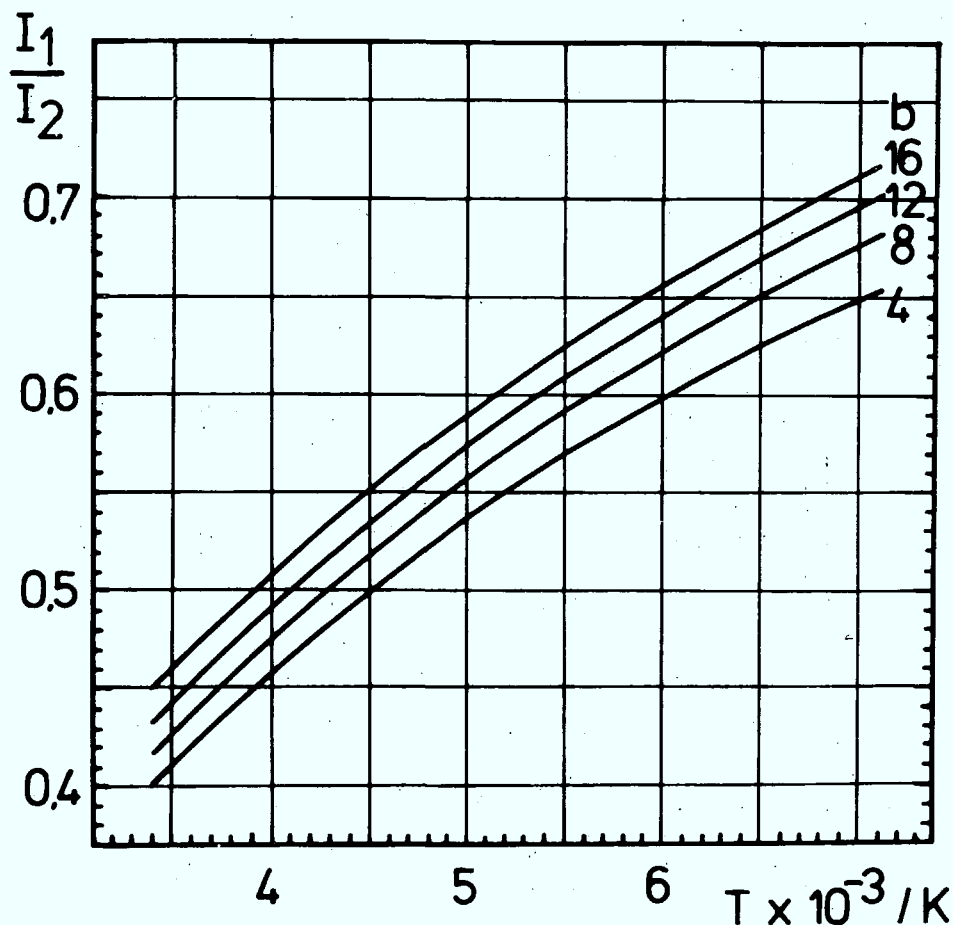


Abb. 5: Intensitätsverhältnis für die CN-Banden $0 \rightarrow 0$ (388,3 nm) und $1 \rightarrow 1$ (387,2 nm) in Abhängigkeit von der Temperatur eines thermisch angeregten Plasmas bei vernachlässigbarer Selbstabsorption (spektrographische Linienbreite $b = 4, 8, 12$ und 16 cm^{-1})

Die resultierenden Linien mit der geraden Rotationszahl K sind doppelt so intensiv wie die mit der ungeraden. Mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses der zwei Rotationslinien kann die Temperatur in dem Bereich zwischen 4000 - 9000 K bestimmt werden^{9,10}: Um eine möglichst hohe Präzision der Messung zu erreichen, ist es notwendig, solche störungsfreie Linien zu wählen, deren Unterschied in den K -Werten wenigstens $\Delta K > 28$ beträgt.

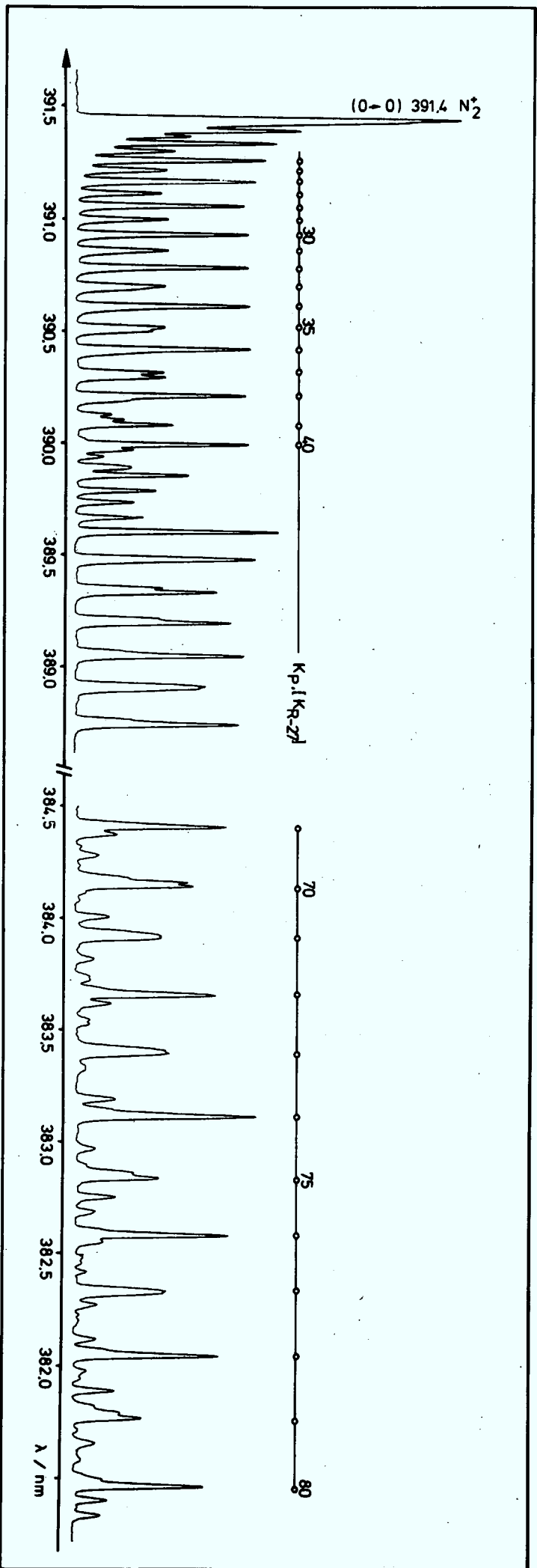


Abb. 6: Ausschnitt des Emissionsspektrums eines N_2^+/Ar Plasmas mit einer N_2^+ (0-0) 391,4 Vibrationsbande (Leistung 3 kW, Beobachtungshöhe 15 mm, $R = 20$)

In dieser Arbeit wurden die folgenden Linienpaare ausgewählt: $(K_1, K_2) = (30,74; 34,70; 38,72)$. Der Fehler dieser Methode in einem Temperaturbereich zwischen 5000 - 7000 K wird mit 500 K angegeben¹⁰⁾.

In Abb. 7 wurden die berechneten Beziehungen zwischen den Intensitätsverhältnissen der benutzten Linienpaare und der Temperatur dargestellt.

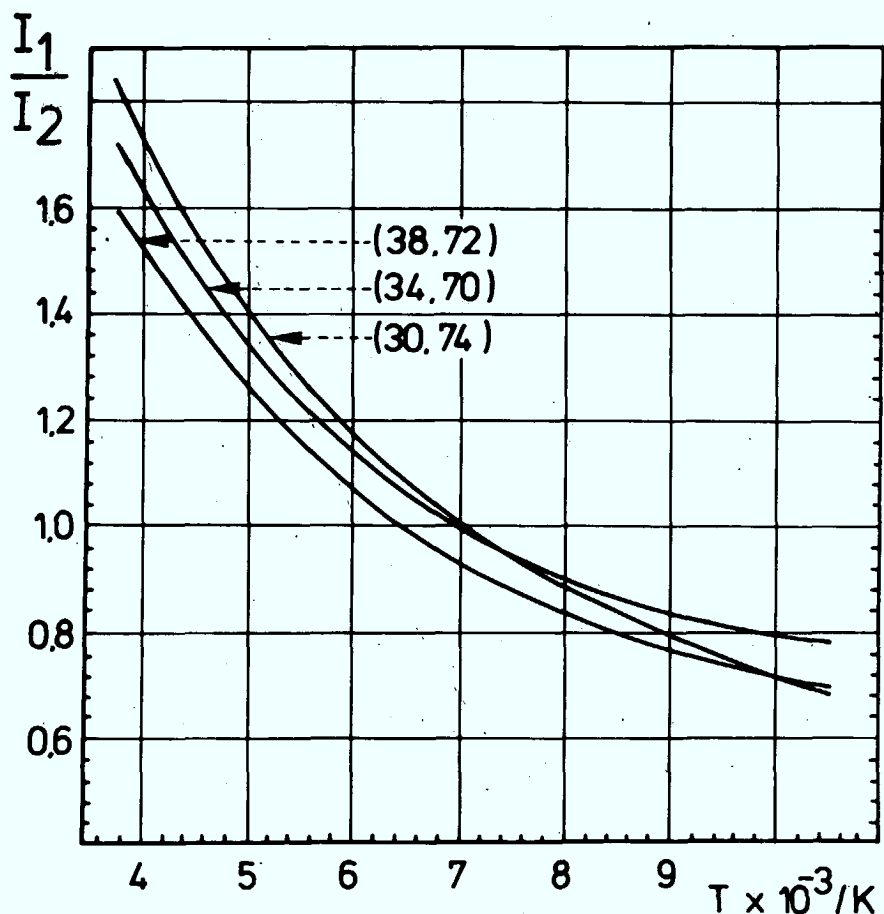


Abb. 7: Intensitätsverhältnisse für die Rotationslinienpaare der $0 \rightarrow 0$ (391,4 nm) N_2 Bande in Abhängigkeit von der Temperatur 9) $(K_1, K_2) = (30,74; 34,70; 38,72)$

2.3 Probenanregung

Der Anregungsmechanismus der Probe wird in der Spektralanalyse mit Hilfe des ICP durch folgende Prozesse bestimmt:

- 1) Vorgänge, die mit dem Einbringen der Probe ins Plasma zusammenhängen (Transport der flüssigen Probe, Zerstäubung, Transport des Aerosols und Verdampfung),
- 2) Vorgänge, die den Transport der verdampften Probe durch das Plasma beeinflussen (Diffusion, Bewegung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes, Konvektion, Beförderung durch das Aerosolgas),
- 3) Vorgänge, die im Gaszustand stattfinden (Plasmavorgänge; Dissoziation und evtl. Entstehen von Molekülen, Ionisation, Anregung von freien Atomen und Ionen durch Stöße und Absorption sowie der entgegengesetzte Prozeß, der zur Ausstrahlung der Lichtquanten führt).

Die Plasmavorgänge verbinden die spektrale Linienintensität mit der Konzentration des Elementes in der Gasphase, während die Transport- und Verdampfungsprozesse einen Einfluß auf das Verhältnis Konzentration des Elementes im Plasma zu seiner Konzentration in der flüssigen Probe ausüben. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich die Anregungsprozesse im Plasma untersucht.

2.3.1 Anregungsprozesse im Plasma

Die Energie, die dem Plasma durch hochfrequente elektromagnetische Wellen über die Induktionsspule zugeführt wird, bestimmt die Plasmatemperatur, die die Anregungs-, Ionisations- und Dissoziationsprozesse der Atome, Ionen und Moleküle beeinflusst. Die Energie wird vorwiegend auf das Ar-Gas übertragen. Ar-Atome werden angeregt bzw. teilweise ionisiert, sie übertragen anschließend partiell diese Energie auf die dem Plasma zugeführten Analyselemente. Diese Energieübertragung erfolgt bei niedrigen Energiedichten grundsätzlich durch Stoßanregung¹¹⁾.

Dabei unterscheidet man^{51,52)}:

- elastische Stöße (nur Änderung der kinetischen Energie; Energie und Gesamtimpuls bleiben erhalten),
- inelastische Stöße (Änderung der inneren Energie, z.B.

Anregung und Ionisierung; die Systemenergie bleibt erhalten, der Impuls nicht).

Nur die inelastischen Stöße führen zu einer Anregung. Sie werden unterteilt in Stöße I. Art (anregende Stöße) und Stöße II. Art (auslöschende Stöße).

- I. Art: Umwandlung von kinetischer Energie in Anregungsenergie oder Ionisierungsenergie,
- II. Art: Umwandlung von Anregungs- oder Ionisierungsenergie in kinetische Energie.

Dazu kommen noch strahlungslose Rekombinationen von Elektronen und Ionen durch Dreierstoß.

Es ist anzunehmen, daß die Stöße I. Art, bei der die Plasmateilchen (Ar, Ar⁺ und Elektronen) ihre Translationsenergie den Atomen der zu analysierenden Substanz übergeben, eine Rolle im Anregungsmechanismus spielen.

Der Vorgang wird in Gl. 23 beschrieben:



Durch einen inelastischen Stoß des Atoms M mit dem Elektron e_f^- , das über eine ausreichend hohe kinetische Energie verfügt, wird das Atom M angeregt. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses wird um so höher, je mehr die kinetische Energie des Elektrons der Anregungsenergie des Atoms entspricht. Im ICP ist aber die Elektronendichte, sowie die Dichte der einfach ionisierten Ar-Atome nicht ausreichend, um diesen Prozeß ablaufen zu lassen^{12,13)}. Die Folge ist, daß kein LTE vorliegt.

Durch Stöße II. Art werden die höheren Ar-Energieniveaus depopuliert. Gleichzeitig kann eine Energieübergabe an die Atome bzw. Moleküle des Analyseelementes erfolgen:





Die "Lebensdauer" des angeregten Zustandes soll in diesem Fall mehr als etwa $10^{-7} - 10^{-8}$ s betragen, um die Reaktionen ablaufen zu lassen. Manche Atome besitzen Energieniveaus, von denen die Elektronen nicht spontan in den niedrigeren oder in den Grundzustand zurückkehren können.

In diesen metastabilen Zuständen mit der verlängerten "Lebensdauer" (etwa $10^{-2} - 10^{-3}$ s) steigt die Wahrscheinlichkeit für Stöße II. Art. Ein Atom in einem metastabilen Zustand kann entweder durch solche Stöße oder durch zusätzliche Anregung über ein höheres, nicht metastabiles Energieniveau, zu dem Grundzustand zurückkehren. Der Einfluß der metastabilen Ar-Zustände auf den Anregungsprozeß der zugeführten Probe wurde ausführlich von Mermet¹⁴⁾ und Boumans et.al.¹³⁾ besprochen.

Ionisationen, die über metastabile Niveaus der Ar-Atome durch Stöße II. Art verursacht werden, sind auch als "Penning Ionisation" bekannt:



Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist groß, wenn die Bedingung:

$$E_n \geq E_i^M + E_{n,i} \quad (26)$$

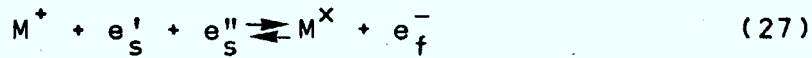
E_n : Anregungsenergie der Ar-metastabilen Zustände
(11,55 oder 11,72 eV),

E_i^M : Ionisationsenergie des Elementes M in eV,

$E_{n,i}$: Anregungsenergie von M^+ (bzw. M^{x+}) in eV.

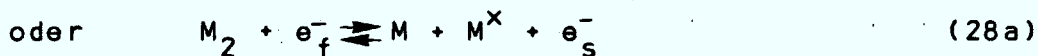
erfüllt bleibt. Die Besetzungsdichte der Ar-Atome in den metastabilen Zuständen soll in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-3} ¹⁵⁾ liegen, damit diese Prozesse eine wesentliche Rolle spielen können.

Bei der Dreierstoßrekombination werden die Ionen des Elementes M durch die Stöße mit je zwei "langsamen" Elektronen e_s^- (mit geringer kinetischer Energie) angeregt:

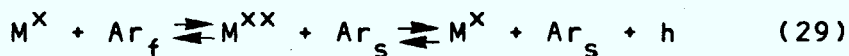


Ist die kinetische Energie der Elektronen e_f^- höher als die Ionisationsenergie des Elementes, so kann der entgegengesetzte Prozeß ablaufen¹⁶⁾.

Durch Stöße mit angeregten Atomen bzw. Elektronen können auch die Moleküle dissoziieren oder dissoziieren und gleichzeitig angeregt werden:



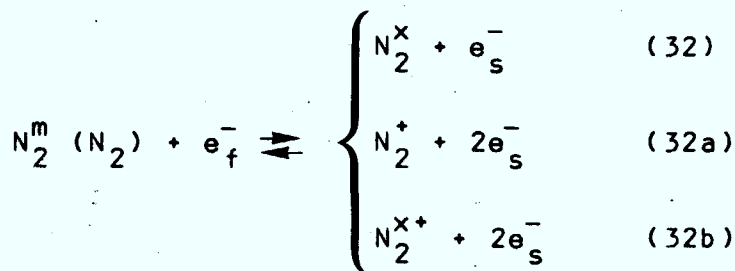
Die angeregten Atome können zurückfallen auf energieärmere Niveaus mit gleichzeitig induzierter oder ausgelöster Strahlung (siehe 2.1):



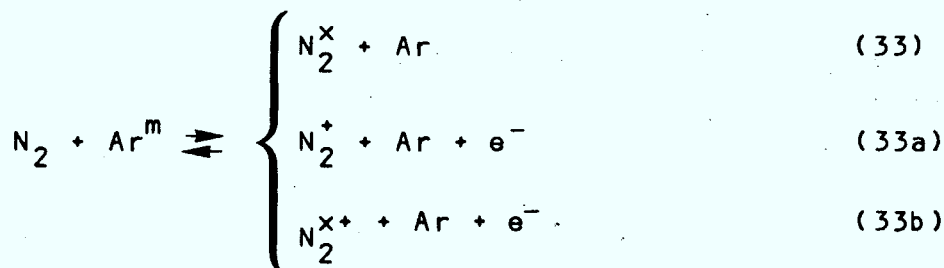
Die Verschiebung des Gleichgewichts der Gl. 30 in Richtung der angeregten Teilchen (Absorption der Lichtquanten durch Atome desselben Elementes) wird "Selbstabsorption" genannt. In einem N_2 /Ar-Plasmasystem finden ähnliche, Ar-Atome betreffende Anregungsvorgänge wie in reinem Ar/Ar-Plasma, statt. Die Reaktionen, die die Anregung der N_2 -Moleküle verursachen, machen sich zusätzlich bemerkbar. Die sehr intensiven Bandenspektren, die zu dem zweiten positiven System des N_2 -Moleküls und zu dem ersten negativen System des N_2^+ -Radikals gehören, sind deutlich sichtbar in dem Spektralbereich zwischen 300 - 500 nm bei allen experimentellen Versuchsbedingungen (siehe Abb. 17).

Die Anregung des N_2 -Moleküls kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

- durch direkte Elektronenstöße:



- oder durch Energieübertragung über die Ar-metastabilen Atome:



Es ist bis jetzt unbekannt, ob die N_2 -metastabilen Zustände (die bei 6 - 8 eV liegen, z.B. Vegard-Kaplan System) eine zusätzliche Rolle in dem "Penning Ionisation"-Prozeß spielen.

In Abb. 8 wird das vereinfachte Energieniveau-Diagramm des Ar-Atomes und N_2 -Moleküls mit den niedrigsten metastabilen Zuständen und den wichtigsten Übergängen des N_2 -Moleküls, dargestellt.

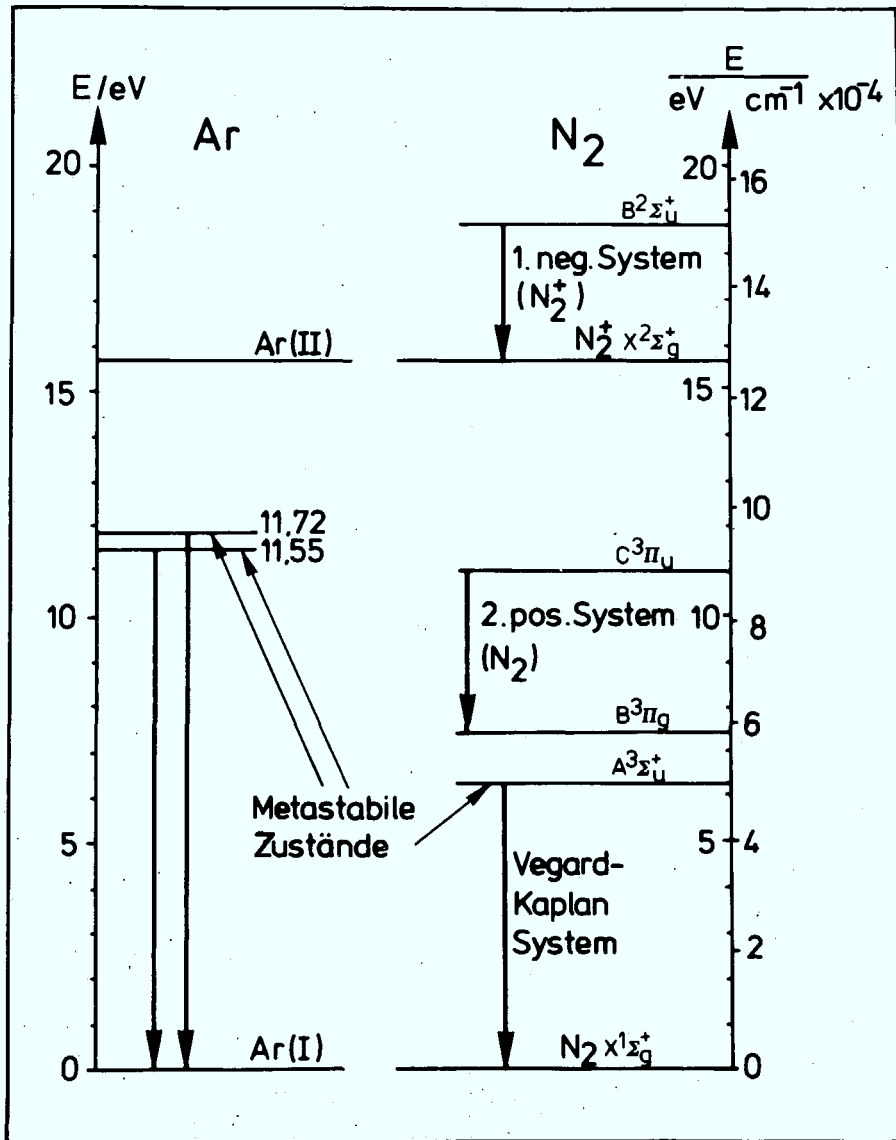


Abb. 8: Schematisches Energieniveau-Diagramm des Ar-Atomes und N₂-Moleküls

2.4 Nachweisgrenzen

2.4.1 Analyseneichfunktion

Das Ziel einer chemischen Analyse ist die Angabe der Konzentration c (oder der Menge q) des zubescheidenden Stoffes in der Probe. Der Weg der Analyse führt immer über den Meßwert x für eine Meßgröße wie z.B. die Intensität einer Spektrallinie. Der Zusammenhang der gemessenen Größe x mit

BIBLIOTHEK

der gesuchten Konzentration c wird durch die Analyseneichfunktion $x = f(c)$ beschrieben¹⁷⁾.

Eine lineare analytische Kurve nimmt dann die Form an¹⁸⁾:

$$x = m \cdot c + x_B \quad (34)$$

x_B : Größe des Blindsignals

m : Steigung der analytischen Kurve

Sie ist schematisch in Abb. 9 dargestellt.

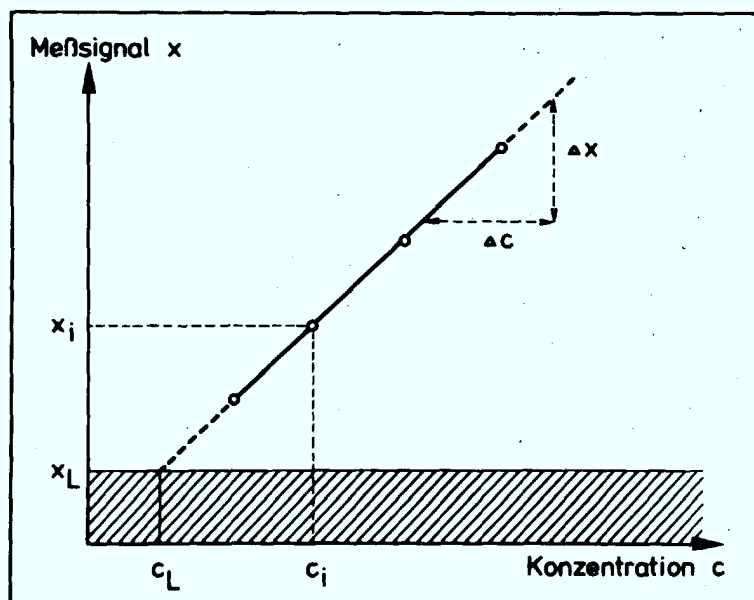


Abb. 9: Eine lineare Eichkurve für die Bestimmung der Nachweiskonzentration c_L

2.4.2 Empfindlichkeit der Meßmethode

Die Empfindlichkeit S einer Linie ist durch die Möglichkeit bestimmt, in dem ganzen Bereich der Eichkurve einen geringen Konzentrationsunterschied Δc zu bestimmen. Je größer das Nettosignal x für solchen Unterschied, desto empfindlicher ist die dazu verwendete Spektrallinie.

Die Empfindlichkeit der Linie wird von der Steigung der Kurve

$m = dx/dc$ (siehe Abb. 9) und von der Reproduzierbarkeit s_x (Standardabweichung) des Meßsignals x beeinflusst.

2.4.3 Standardabweichung des Meßsignals

Es ist vor allem die Amplitude der zufälligen Schwankungen der Blindwerte (meistens ist das "Rauschen" des elektronischen Empfängers und die Stabilität der Lichtquelle dafür verantwortlich) und nicht die Größe der Blindwerte selbst, die die Beurteilung eines Meßwertes unsicher macht und die Höhe der Nachweisgrenze bestimmt.

Wird die Messung n -mal wiederholt, so ergibt sich eine Relation zwischen der Standardabweichung s und den Einzelmessungen x_j ²⁰⁾:

$$s = \left\{ \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 / (n - 1) \right\}^{1/2} \quad (35)$$

wobei $\bar{x}$ den arithmetischen Mittelwert aller Einzelmessungen $x_{j=1..n}$ darstellt.

Ein exakter Wert der Standardabweichung kann mit Hilfe der Gl. 35 nur dann berechnet werden, wenn die Zahl der Messungen n unendlich groß ist.

Dividiert man die Standardabweichung s durch den Mittelwert $\bar{x}$, so wird die resultierende Größe als relative Standardabweichung bezeichnet (RSD). Sie kann entweder als eine dezimale Fraktion oder als ein prozentualer Anteil (durch multiplizieren $\times 100$) ausgedrückt werden.

2.4.4 Statistische Sicherheit des Nachweisgrenzwertes

Um als reell anerkannt zu werden, muß das analytische Signal ein bestimmtes Vielfaches, das k -fache des "Störpegels"

sein. Der Faktor k ist durch die geforderte statistische Sicherheit der Aussage bestimmt. Im allgemeinen darf man für die Häufigkeitsverteilung der Meßwerte eine Gauß'sche Normalverteilung annehmen²¹⁾.

Tab. 2 gibt die statistische Sicherheit nach einer Seite (nur $x > \bar{x}$ können als reelle Meßwerte anerkannt werden) die zu verschiedenen Werten von k gehört.

Faktor k	Einseitige statistische Sicherheit / %
0.85	80.00
1.28	90.00
2.00	97.73
2.32	99.00
3.00	99.86

Tab. 2: Statistische Sicherheit der Meßaussage bei verschiedenen k -Faktoren

In dieser Arbeit wurde bei den Berechnungen der Nachweisgrenze der Faktor $k = 2$ benutzt.

2.4.5 Konzentration an der Nachweisgrenze

Der Meßwert x_L gilt als reell, wenn:

$$x_L \geq \bar{x}_B + ks_B \quad (36)$$

$\bar{x}_B$: Mittelwert des Blindwertes

s_B : Standardabweichung des Blindwertes

Der Blindwert x_B bezieht sich auf die Messung der Probe in Abwesenheit des betrachteten Analyseelementes, die aber ansonste die gleiche Zusammensetzung wie die des untersuchten Materials aufweist.

Die kleinste Konzentration c_L , die anerkannt werden kann, ist dann:

$$c_L = k (x_L - \bar{x}_B) / m = k s_B / m \quad (37)$$

Die Werte $\bar{x}_B$ und s_B können nicht aus der Theorie abgeleitet werden und müssen für jedes Verfahren experimentell ermittelt werden, indem man eine genügend große Anzahl von Messungen ($n \geq 20$) durchführt.

Setzt man die Steigung der Eichgeraden m (siehe Abb. 9):

$$m = x_i / c_i \quad (38)$$

in die Gl. 37 ein, so ergibt sich:

$$c_L = k s_B / x_B \cdot x_B / m = k s_B / x_B \cdot x_B / x_i \cdot c_i = k \cdot (RSD)_B \cdot 1 / (SBR) \cdot c_i \quad (39)$$

Die Gl. 39 definiert die Konzentration an der Nachweisgrenze, die von der relativen Standardabweichung des Untergrundsignals $(RSD)_B$ und von dem Nettosignal-zum-Untergrundwert-Verhältnis (SBR) abhängig ist ⁷⁹.

2.4.6 Blind- und "off-peak"-Untergrundmessungen

Das Untergrundsignal kann nach zwei Methoden bestimmt werden:

- 1) durch Messung des Signals anstelle der Analysenlinie ($\lambda_a \pm \Delta\lambda/2$ wobei $\Delta\lambda$ die spektrale Bandbreite ist) bei Verwendung einer Blindlösung,
- 2) durch Messung des Signals ($\lambda'_a \pm \Delta\lambda/2$) neben der Analysenlinie bei Verwendung einer Blindlösung.

Die Unterschiede in Meßwerten zwischen 1) und 2) entstehen in "reinen" wässrigen Lösungen durch:

- Spurenverunreinigungen der Analysensubstanz (z.B. Si, Ca),
- Plasmaemission anderer Art als kontinuierliche Strahlung, insbesondere Banden (z.B. OH, CN oder N_2) und Linien (Ar, H).

Der Einfluß der Verunreinigungen kann durch die richtige Wahl der Reagenzien (spektralreine Substanzen) und des Lösungsmittels weitgehend aufgehoben werden. Die übrigen Störungen hängen mit der Art des Plasmas zusammen und müssen berücksichtigt werden.

Der Unterschied zwischen den beiden Messungen macht sich deutlich bemerkbar, wenn man statt reiner wässriger Lösungen solche mit einer Matrix untersucht. Nimmt man z.B. Fe als ein Matrixelement im Wasser, so wird eventuell das Fe-Spektrum den Untergrund an der Stelle der Analysenlinie beachtlich beeinflussen. Diese Veränderung des Untergrunds und nicht die neben der Analysenlinie, trägt bei Bestimmungen z.B. der Nachweisgrenzen des betrachteten Elementes bei.

In dieser Arbeit wurden alle Messungen des Untergrunds anstelle der Analysenlinie in Abwesenheit des Analyseelementes durchgeführt.

2.4.7 Nachweisgrenzen in ICP, AAS und AE

In der Tab. 3 werden experimentell ermittelte Nachweisgrenzen in ICP²²⁾, AAS^{23,24)} (Atomabsorptions-Spektroskopie) und AE^{23,24)} (Atomemission z.B. Bogen und Funken) verglichen.

Während die Nachweisgrenzwerte bei den AAS- und AE-Methoden durch selektive Einzeloptimalisierung der Meßbedingungen (z.B. Gasdurchfluß, Beobachtungshöhe) entstanden sind, wurden die ICP-Werte simultan, bei denselben experimentellen Bedingungen gemessen (1 - 2 kW Ar/Ar ICP, Integrationszeit 10 - 20 s).

Die Nachweisgrenzwerte vieler Elemente liegen bei ICP um den Faktor $10^1 - 10^4$ niedriger als bei den anderen Methoden.

2.5 Matrixeffekte

Frühere Arbeiten^{25,26)}, die das ICP als eine ideale, störungsfreie Anregungsquelle darstellten, wurden in den letzten Jahren widerrufen^{27,28,29)}. Man muß auch hierbei

sowohl mit chemischen, elementspezifischen Störungen rechnen, die durch unterschiedliche Verdampfbarkeit in Folge unterschiedlicher chemischer Bindung des Analyseelementes in der Probe verursacht werden (es handelt sich hier meistens um chemische Reaktionen der Probensubstanz u.a. auch unter Beteiligung des Sauerstoffs der Atmosphäre), als auch mit physikalischen, nicht spezifischen Matrixeffekten, die durch die Probenzufuhr rate ins Plasma bedingt sind und mit den Anregungs-, Ionisierungs- und Transportprozessen zusammenhängen.

Element	ICP µg/ml	AAS µg/ml	AE µg/ml
Ag	0.004	0.005	0.008
Al	0.002	0.03	0.005
As	0.04	0.1	50
Au	0.04	0.02	4
B	0.005	6	30
Ba	0.0001	0.05	0.002
Be	0.0005	0.002	0.1
Bi	0.05	0.05	2
Ca	0.00007	0.001	0.0001
Cd	0.002	0.001	0.8
Ce	0.007		10
Co	0.003	0.005	0.03
Cr	0.001	0.003	0.004
Cu	0.001	0.002	0.01
Dy	0.004	0.2	0.05
Er	0.001	0.1	0.04
Eu	0.001	0.04	0.0005
Fe	0.005	0.005	0.03
Ga	0.014	0.07	0.01
Gd	0.007	4	2
Ge	0.15	1	0.5
Hf	0.01	8	20
Hg	0.2	0.5	40
Ho	0.01	0.1	0.02
In	0.03	0.05	0.003
La	0.003	2	2
Lu	0.008	3	0.2
Mg	0.0007	0.0001	0.005
Mn	0.0007	0.002	0.005
Mo	0.005	0.03	0.1
Na	0.0002	0.002	0.0001
Nb	0.01	1	0.08
Nd	0.05	2	0.2
Ni	0.008	0.005	0.02
P	0.04		
Pb	0.008	0.01	0.1
Pd	0.007	0.03	0.05
Pt	0.08	0.1	2
Rh	0.003	0.03	0.02
Sb	0.2	0.1	0.6
Sc	0.003	0.1	0.01
Se	0.03	0.1	100
Sm	0.02	2	0.1
Si	0.01	0.1	5
Sn	0.3	0.02	0.3
Sr	0.00002	0.01	0.0002
Ta	0.07	5	20
Tb	0.2	2	0.03
Te	0.08	0.1	200
Th	0.003		200
Ti	0.003	0.09	0.2
Tl	0.2	0.03	0.02
Tm	0.007	0.2	0.02
U	0.03		10
V	0.006	0.02	0.01
W	0.002	3	0.5
Y	0.0002	0.1	0.04
Yb	0.0003	0.04	0.002
Zn	0.002	0.002	60
Zr	0.005	5	10

Tab. 3: Vergleich experimentell ermittelter Nachweisgrenzen in ICP 22), AAS 23,24) und AE 23,24) nach Fassel 80)

2.5.1 Physikalisch bedingte Matrixeffekte in Bogen und ICP

Im idealisierten, zylindrischen Bogen, mit dem Radius R , gleichmäßig gefüllt mit einer Gasmischung von bekannter Zusammensetzung unter gegebenem Druck (die Radialverteilungsfunktion kann damit vernachlässigt werden), ist die Elektronendichte direkt von der Temperatur abhängig. Die elektrische Streuleistung W pro Längeneinheit ergibt sich aus einem qualitativen Energiegleichgewichtsmodell⁵⁴⁾:

$$W = EI = I^2 / \sigma = I^2 / e \mu_e N_e \pi R^2 \quad (40)$$

E : Feldstärke in $V \text{ cm}^{-1}$

I : Stromstärke in A

σ : elektrische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

e : Elektronenladung ($1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$)

μ_e : Elektronenbeweglichkeit in $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

N_e : Elektronendichte in cm^{-3}

R : Zylinderradius in cm

Bei gegebener Stromstärke und Zylinderradius ist die elektrische Streuleistung umgekehrt proportional zur Elektronendichte. Durch eine direkte Relation zwischen Elektronendichte und Temperatur ist die Streuleistung umgekehrt proportional zur Temperatur.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Erhöhung der Temperatur einen Anstieg der Elektronendichte und damit auch der elektrischen Leitfähigkeit verursacht. Konsequenterweise nimmt die Streuleistung ab. Die entwickelte Wärme wird auf dem Wege der thermischen Leitfähigkeit abgeleitet⁵⁴⁾.

Im betrachteten Temperaturbereich zwischen 4000 - 7000 K sind die thermischen Leitfähigkeiten von Stickstoff und Argon als Funktionen der Temperatur in Abb. 10 dargestellt. Thermische Leitfähigkeit und Streuleistung sind als entgegenwirkende Kräfte in Abb. 11 schematisch abgebildet. Der Schnittpunkt x_1 entspricht dem Temperaturwert T_1 ,

wobei die Energieaufnahme den Verlusten durch die thermische Leitfähigkeit gleichgesetzt wird.

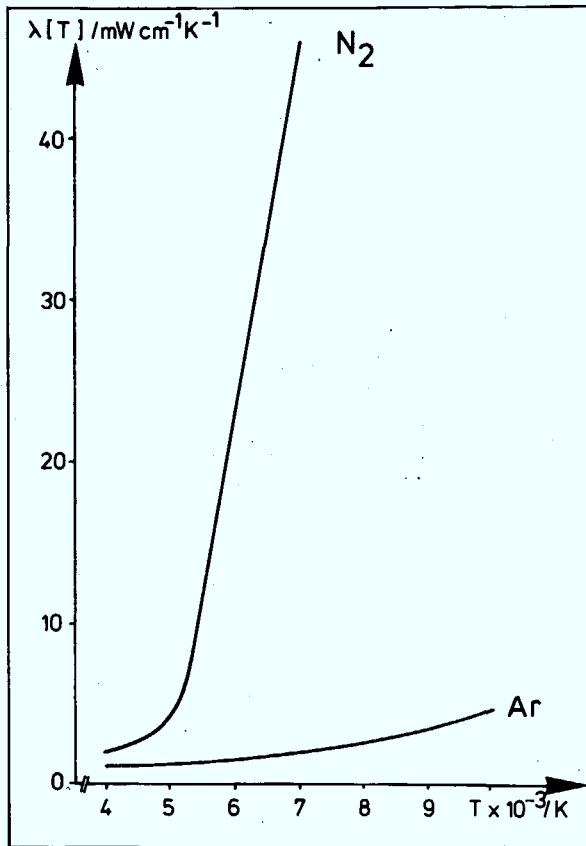


Abb. 10:

Wärmeleitfähigkeit λ von N_2 und Ar in Abhängigkeit von der Temperatur

Die thermische Leitfähigkeit wird im Bogen hauptsächlich durch die Dissoziation von N_2 -Molekülen bedingt und reagiert dadurch unempfindlich auf die Veränderungen der Metaldampfkonzentration im Plasma.

Die Streuleistung dagegen hängt von den leicht ionisierbaren Zusätzen ab, die die Elektronendichte und damit auch die elektrische Leitfähigkeit erhöhen.

Aus der Gl. 40 folgt, daß die Streuleistung mit Zunahme der Elektronendichte abnehmen muß. Die gestrichelte Kurve stellt die Streuleistung nach Zugabe eines Elementes mit niedrigem Ionisationspotential dar. Weil die Wärmeleitfähigkeit unverändert bleibt, wird das Gleichgewicht zum Punkt x_2 verschoben, was einer niedrigeren Temperatur T_2 entspricht.

Die daraus resultierende Verschiebung des Ionisationsgleichgewichts setzt die Dichte der ionisierten Teilchen herab.

Der Anstieg der Elektronendichte, verbunden mit einer Temperaturabnahme, steht nicht im Widerspruch zu der vorigen Feststellung, daß die Ionisation mit steigender Temperatur zunimmt. Für ein System mit wechselnder Zusammensetzung ist die umgekehrte Relation zwischen Elektronendichte und Temperatur eine dominierende Eigenschaft.

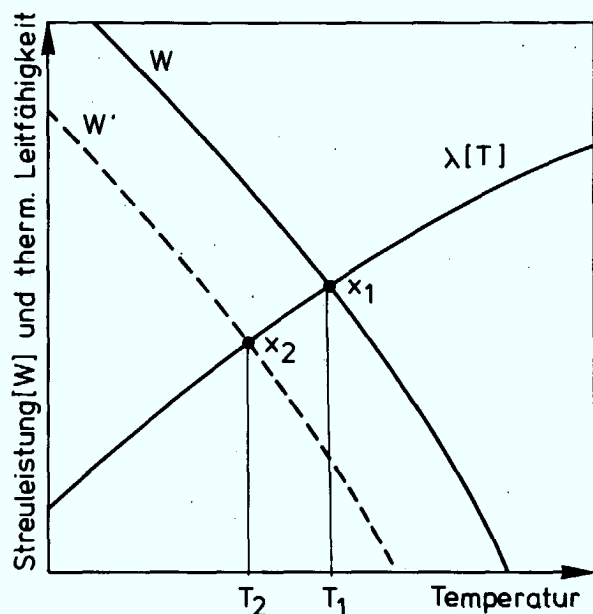


Abb. 11:

Schematische Darstellung des Gleichgewichts zwischen der Streuleistung und der thermischen Leitfähigkeit ohne (W) und mit Zugabe (W') eines leicht ionisierbaren Elementes

In Flammen ist dagegen der Temperaturwert fixiert und unabhängig von Matrixzusätzen. Der Ionisationsprozeß (Gl. 41) wird durch die Erhöhung der Elektronendichte (verursacht durch die Zugabe von Alkalimetallen) unterdrückt.



Aufgrund dieser Feststellung könnte man erwarten, daß das ICP der Flamme in dieser Beziehung ähnlich ist. Die Widerlegung der Annahme folgt aus dem hohen Wert der Elektronendichte im ICP von etwa 10^{16} cm^{-3} (28,30,33,71), der zwar nur zwei Größenordnungen höher ist als in Bogen, aber 5 - 6 Größenordnungen über den Werten der Flamme liegt³¹⁾.

Dies würde andeuten, daß die im ICP vorkommenden Ionisationsstörungen hauptsächlich durch die Temperaturabnahme verursacht werden. Im Widerspruch dazu stehen einige Literaturstellen^{32,33)}, wonach die Zugabe von Alkalielementen keine Veränderung der Anregungstemperatur im ICP bewirkt.

Es ist nachgewiesen, daß sich das ICP im Gegensatz zu Flamme und Bogen nicht unbedingt im thermischen Gleichgewicht befindet^{30,33,71)}.

Dadurch lassen sich aus der gleichbleibenden Anregungstemperatur keine Rückschlüsse auf den Verlauf der Ionisationstemperatur und auf die Ionisationsprozesse ziehen³⁴⁾.

Die Annahme, daß die Störeffekte der Alkalimetalle überwiegend mit den Ionisationsprozessen zusammenhängen, führt aufgrund der Verschiebung des Ionisationsgleichgewichts³⁵⁾ in Richtung der neutralen Teilchen zur Intensitätsverstärkung der Atomlinien und Intensitätsabnahme der Ionenlinien. Die Ionisationspotentiale der Analysen- und Matrixelemente sollen dabei mit dem Störeffekt korreliert werden.

2.5.2 Literaturübersicht

2.5.2.1 Einfluß der Alkalimetalle

Die Vielfalt der bisherigen, experimentellen Literaturergebnisse läßt keine klaren Tendenzen im Verlauf der Matrixeinflüsse und deren Wirkungsmechanismen im ICP erkennen.

Scott³⁶⁾ untersuchte den Einfluß von Li bei verschiedenen Beobachtungshöhen (15, 20, 25 mm) und wechselnden molaren Konzentrationsverhältnissen (10 - 2000). Die Atomlinien von Ca und Ba wurden verstärkt; der Effekt stieg mit zunehmender Beobachtungshöhe. Die Intensitätszunahme von Ba, Ca, Mg und Zn bei Zugabe von Li (Molverhältnis 500) aufgetragen gegen das Ionisationspotential des Analyselementes zeigte einen abnehmenden Trend bei 20 mm Beobachtungshöhe. Die Ionenlinienintensitäten wurden durch Li abgeschwächt. Der Effekt blieb unbeeinflusst von der Beobachtungshöhe und vom Ionisationspotential des Analyselementes, vergrößerte sich jedoch mit steigender Li-Konzentration. Bei einem molaren Konzentrationsverhältnis von 2000 betrug die Abschwächung des Liniensignals 40%.

Hoare et.al.³⁷⁾ beobachteten einen ähnlichen Einfluß von Li (1,6 Mol l⁻¹) auf Elemente mit niedrigem Ionisationspotential.

Boumans und De Boer²⁹⁾ bemerkten denselben Trend der Intensitätsabnahme (steigende Abweichungen mit abnehmendem Ionisationspotential des Analyseelementes) bei den Atomlinien von Mn, V, Sr und Ba, verursacht durch einen Überschuß von K (50 mmol l^{-1}). Die Atomlinien von Fe, Pd, Cd, Zn und As wiesen dagegen keine deutlichen Veränderungen der Intensität auf. Die Erhöhung des Signals zeigte ein Maximum für Cd (Ionisationspotential von 8,99 eV, Molverhältnis 13250), während für Fe mit niedrigerem und für As mit höherem Ionisationspotential im Vergleich zu Cd keine Veränderungen beobachtet wurden.

Zn mit einem Ionisationspotential, das zwischen denen von Cd und As liegt, emittierte ein Signal, das bei Anwesenheit von K (Molverhältnis 9000) um 20% verstärkt wurde. Dieselbe Zn-Atomlinie wurde bei Scott³⁶⁾ durch Zugabe von Li (Molverhältnis 500, Beobachtungshöhe 20 mm) um 20% abgeschwächt.

In einer früheren Publikation beobachteten Boumans et.al.²⁷⁾ ein ähnliches Verhalten der Li-, Al-, V-, Ti- und Pb-Atomlinien (Zuwachs der Linienintensität mit steigendem Ionisationspotential bei Anwesenheit von 15 mmol l^{-1} Cs). Die Intensität der Atomlinien von Ni, Mg und Fe dagegen blieb unverändert, obwohl ihre Ionisationspotentiale in demselben Bereich lagen.

Larson et.al.³⁸⁾ bestimmten bei Mo eine Intensitätszunahme der Atomlinien um 19% und Abschwächung der Ionenlinien um 4% durch Zugabe von K und Na (bei einem Molverhältnis von 440 Na/Mo und einer Beobachtungshöhe von 25 mm).

Kornblum und De Galan³⁴⁾ untersuchten den Einfluß von Cs und PO_4 -Ionen auf Ca bei verschiedenen Beobachtungshöhen. Die Ca Atomlinie wurde durch Zugabe von Cs bei 15 mm Beobachtungshöhe (Molverhältnis 750) um 38% verstärkt, bei 20 mm dagegen um 60% geschwächt. Die Ca-Ionenlinie nahm 50% ab bei 7,5 mm Beobachtungshöhe, dagegen 75% zu bei 15 mm Beobachtungshöhe, gegenüber dem Ca-Signal im Wasser. Die Zugabe von PO_4^{3-} bewirkte in allen Fällen bei Ionen- und Atomlinien eine Signalabschwächung, die mit steigender Beobachtungshöhe zunimmt.

2.5.2.2 Beeinflussung von Ca durch PO_4^{-3}

Der klassische Phosphat-Einfluß auf die Ca-Intensität wurde oft in der Literatur zitiert als der Beweis für das unterschiedliche Verhalten des ICP gegenüber anderen Anregungsquellen.

Greenfield et.al.²⁶⁾ berichten von einer Intensitätszunahme von 2% bei einem Molverhältnis $\text{PO}_4^{-3}/\text{Ca}$ von 4.

Fassel²⁵⁾ gibt eine Intensitätsabschwächung von 10 - 30% bei einem Molverhältnis von 20 an.

Für noch höhere Verhältnisse (bis 1000) wurden vor kurzem für Atom- und Ionenlinien die gleichen Abschwächungen von 5%^{38,39)} oder 15%³⁶⁾ gemessen.

Scott³⁶⁾ behauptet, daß der Störeinfluß unabhängig von der Beobachtungshöhe (15, 20, 25 mm) und den Molverhältnissen im Bereich von 10 - 200 zu sein scheint.

Boumans et.al.²⁹⁾ haben in ihrer Arbeit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ statt H_3PO_4 benutzt. Bei einem Molverhältnis von 2000 wurde ein Einfluß des PO_4^{-3} auf Ca in Höhe von 1% bestimmt.

2.5.2.3 Beeinflussung von Ca durch Al

In einem N_2/Ar -Plasma wurde von Greenfield et.al.²⁶⁾ eine Verstärkung einer Ca-Linie von 2% (bei einem Al/Ca Verhältnis von 50) gefunden.

Larson et.al.³⁸⁾ bemerkten keinen Einfluß auf diese Ca-Atomlinie bis zu einem Verhältnis von 100, eine Ca-Ionenlinie wurde dagegen um 5% abgeschwächt.

Der Einfluß der Beobachtungshöhe auf die Größe der Matrixstörungen in einem Al/Ca-System wurde von Scott³⁶⁾ deutlich demonstriert. Bei 15 mm war das Signal um 20% abgeschwächt, bei 20 mm wurde kein Einfluß bemerkt und bei der Beobachtungshöhe von 25 mm wurde schließlich eine Verstärkung des Signals um 50% beobachtet (Molverhältnis 200). Nach Zugabe von Li (Li/Ca Verhältnis von 570) zu der Lösung mit Al und Ca (Verhältnis 50) wurde der Einfluß aufgehoben. Für eine Atomlinie, die bei 15 mm eine Abschwächung von 20% zeigte, fiel der Wert auf 12% bei 25 mm Beobachtungshöhe.

Dieselbe Li-Konzentration bewirkte auf die Ionenlinie eine Abschwächung von 5% bei 15 mm, keine Veränderung bei 20 mm und einen Anstieg von 5% bei 25 mm Beobachtungshöhe.

Es ist deutlich erkennbar, daß der Einfluß von Al in beiden Fällen durch Li-Zugabe aufgehoben wurde, wobei die Wirkung von Li auf die Ionenlinien weniger ausgeprägt war. Larson et.al.³⁸⁾ untersuchten ebenfalls die Wechselwirkung in dem System Al-Ca-Alkalielement mit Hilfe von Na mit ähnlichen Resultaten. Zeigte sich ohne Na-Zugabe eine Abschwächung von 8% bei 15 mm, so konnte bei 25 mm Beobachtungshöhe eine Zunahme von 30% festgestellt werden. Atom- und Ionenlinien verhielten sich hier identisch.

Durch die Zugabe von Na (Na/Ca = 400) zu einer Lösung mit dem Molverhältnis Al/Ca von 300 erhöhte sich die Abschwächung auf 11% bei 15 mm, die Verstärkung des Signals bei 25 mm Beobachtungshöhe wurde dagegen von 30% auf 4% vermindert.

2.5.2.4 Einfluß der Anionen

Der Einfluß des Anions auf die Emissionsintensität wurde von Broekaert et.al.⁴⁸⁾ beschrieben. Ein Überschuß an Natriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - 11 000 $\mu\text{g ml}^{-1}$) bzw. an Borsäure verursachte eine Intensitätsabnahme der Y-Linien (die Summe von Ionisations- und Anregungsenergie der Linien lag zwischen 10 und 12 eV). Bei Zugabe von NaCl wurde diese Abschwächung nicht beobachtet. Die Erklärung des Effektes basiert auf der Unterdrückung des Anregungsprozesses durch metastabile Ar-Atome via "Auslöschen" von Ar-metastabilen Zuständen durch die hohe Bor-Konzentration; er hängt nicht von der Na-Konzentration ab. Nach Zugabe von 4000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ wurde eine Abnahme der Fe-Anregungstemperatur von 6200 K auf 4600 K festgestellt.

2.5.3 Veränderungen der Untergrundintensität

Eine Erhöhung des Untergrunds kann durch steigende Elektronendichte (Zugabe von Matrixelementen) verursacht werden. Dieser Annahme wurde, unter Voraussetzung des lokalen

thermischen Gleichgewichts (LTG), widersprochen durch die Berechnungen von Mermet et.al.³³⁾.

Mermets Messungen³²⁾ haben keinen Einfluß von Na auf das Intensitätsverhältnis $MgI/MgII$ (bis zum Molverhältnis Na/Mg gleich 960) ergeben. Auch das Verhältnis von zwei TiII-Linien mit unterschiedlichen Anregungspotentialen ist geblieben (bis zum Molverhältnis Na/Ti = 220), was bedeuten würde, daß sich unter diesen Bedingungen entweder die Elektronendichte oder die Temperatur deutlich verändert haben. Weiterhin wurde der Einfluß auf die Untergrundintensität untersucht.

Der Zusatz von Zr (55 mMol l^{-1}) erhöhte den Untergrund in der Nähe der Hf-Linie $264,14 \text{ nm}$ ⁴¹⁾.

Bei der Bestimmung von Blei mit Hilfe der Pb-Linie $405,8 \text{ nm}$ konnte eine Erhöhung des Untergrundes durch Zugabe von 25 mMol l^{-1} beobachtet werden⁴²⁾. Der gleiche Effekt wurde für die Linien von Al, Be, Mg und Sc gefunden⁴³⁾.

Lösungen mit 1000 µg ml^{-1} von Fe, Mn oder Al vergrößerten das Untergrundsignal neben der Zn-Atomlinie $213,86 \text{ nm}$ um einen Wert, der der Zn-Konzentration von 0,2; 0,14 und $0,06 \text{ µg ml}^{-1}$ entsprach⁴⁴⁾.

Allain et.al.⁴⁵⁾ haben den Einfluß auf den Untergrundwert der AlI-Linie $396,09 \text{ nm}$, verursacht durch Zugabe von 1000 µg ml^{-1} Ca, Li, Sr, Na, Fe, K, Cu und Mg, gemessen. Eine Erhöhung des Untergrundes (bis zu 400% bei Ca) wurde in allen Fällen festgestellt.

Zwei Al-Linien (Al $394,40 \text{ nm}$ und Al $396,15 \text{ nm}$) wurden deutlich von zwei benachbarten empfindlichen Ca-Ionenlinien ($393,37 \text{ nm}$ und $396,85 \text{ nm}$) beeinflusst. Eine steigende Ca-Konzentration erhöhte den Untergrund neben den Al-Linien⁴⁴⁾.

Die Erhöhung des Untergrundsignals kann entweder durch wirkliche Spektrallinieninterferenzen (Fremdlinien, Linienverbreiterung) oder durch Streulichteffekte (unerwünschte Strahlung, deren Ursprung in apparativen Fehlern liegt) verursacht werden. Das Problem des steigenden Untergrundes, dessen Ursache die Linienverbreiterung und nicht der Streulichteffekt zu sein scheint, wurde ausführlich von Larson⁴⁶⁾

diskutiert.

Die Linienverbreiterung setzt sich folgendermaßen zusammen:

- aus der natürlichen Verbreiterung infolge begrenzter Lebensdauer der angeregten Zustände (etwa 1×10^{-5} nm),
- der Doppler-Verbreiterung infolge ungeordneter Atombewegung (Proportional zu $\lambda \sqrt{T/M}$, wobei λ die Wellenlänge, T die absolute Temperatur und M das Molgewicht der emittierenden Spezies darstellt). Der Wert liegt zwischen 2×10^{-2} nm für H bis 1×10^{-3} nm für Hg bei 6000 K,
- der Lorentz-Verbreiterung infolge von Zusammenstößen mit neutralen Teilchen,
- der Stark-Verbreiterung infolge von Zusammenstößen mit geladenen Teilchen (e^- , Ar^+) und infolge des elektrischen Feldes.

Bei Anwesenheit intensiver Störlinien (meistens die des Hauptbestandteiles der Probe oder des Matrixelementes) soll ein notwendiger Abstand von wenigstens 0,22 nm eingehalten werden. Bei schwächeren Störlinien genügt für die Analysenlinie eine Entfernung von 0,04 nm⁴⁷⁾.

Linien der Erdalkalielemente, sofern deren Konzentration $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ übersteigt (CaII 393,37 nm und CaII 396,85 nm oder SrII 407,77 nm und SrII 421,55 nm), können bedeutende Veränderungen des Untergrundes bis zu 10 nm von der Störlinie entfernt, verursachen⁴⁶⁾. Diese Veränderungen können nicht nur durch einige intensive, sondern auch durch mehrere schwächere Spektrallinien oder durch Bandenspektren verursacht werden.

2.5.4 Arbeitsparameter und Tendenzen der Matrixeffekte

Das breite Spektrum der experimentellen Ergebnisse, das von den zitierten Autoren bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Arbeitsbedingungen erzielt wurde, läßt keine eindeutigen Erklärungen bezüglich des Mechanismus der Störeffekte im ICP zu.

Mehrere Arbeiten deuten daraufhin, daß die Höhe der beobachteten Matrixeffekte hauptsächlich von Plasmaparametern wie: Beobachtungshöhe, Hochfrequenz - Leistung oder Aerosolgasdurchfluß abhängig ist^{36,38,40)}. Die obengenannten Parameter können so optimiert werden, daß die Matrixeffekte im gegebenen System ein Minimum erreichen.

Boumans et.al.²⁹⁾ haben aufgrund eigener Untersuchungen und einer Literaturanalyse einige Beobachtungen beim Vorkommen von Matrixeffekten gemacht:

- 1) Der Störeffekt nimmt meistens mit steigender Leistung sowie mit abnehmender Beobachtungshöhe und abnehmendem Aerosolgasdurchfluß ab.
- 2) Der Störeffekt, der bei fixierten Arbeitsbedingungen und gegebenen Konzentrationen von Analysen- und Matrixelementen beobachtet wurde, steht nicht in direktem Zusammenhang mit dem Ionisationspotential des Analyseelementes; das betrifft Atom- und Ionenlinien.
- 3) Es ist anzunehmen, daß Ionisationsinterferenzen, die die Ionisationsgleichgewichte verschieben, im Plasma eine gewisse Rolle spielen können.
- 4) Diese Ionisationsstörungen können zusätzlich die Transportprozesse von Atomen und Ionen verändern. Ein Transport durch ambipolare Diffusion kann bei diesen Störungen von Bedeutung sein.
- 5) Die Größe der Matrixeffekte hängt von der Konzentration des Störelementes ab und nicht von dem Konzentrationsverhältnis von Matrix zum Analyseelement.
- 6) Einige Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Einfluß der Matrix auf die Anregungsbedingungen im Plasma (räumliche Verteilung der Temperatur und der Elektronendichte) eine wichtige Rolle bei den beobachteten Plasmaeffekten spielen kann.

3. Apparative Ausrüstung und Versuchsbedingungen =====

3.1 Versuchsapparatur

Die schematische Gesamtübersicht der Versuchsanordnung ist in Abb 12 dargestellt. Sie besteht hauptsächlich aus drei Teilen:

- 1) Elektrische Versorgung (HF-Generator)
- 2) Anregungsquelle (Plasmabrenner)
- 3) Meßanordnung (Monochromator und Auswertungssystem).

3.1.1 HF-Generator

Zur Erzeugung der HF-Leistung stand ein Generator mit Variabler Induktionsleistung an der Arbeitsspule der Firma LINN Elektronik GmbH. zur Verfügung.

Modell:	LINN FS 7
Generatorleistung:	bis 7 kW an der Arbeitsspule
Oszillator:	freischwingend, Topfkreis in Hut-Kühn-Schaltung
Leistungsstabilität:	$\pm 0,3\%$ (Angaben des Herstellers)
Arbeitsfrequenz:	27,12 MHz $\pm 0,5\%$ (Industriefrequenz)
Anzeigen:	Netz- und Anodenspannung, Anoden- und Gitterstrom, Reflektierte- und Vorwärtsleistung
Anpassung:	über verstellbare Koppelschleife im Topfkreis und verstellbaren Kondensator in Serie mit der Arbeitsspule ("Matchbox")
Kühlung:	Luftkühlung durch Absaugung (etwa 8 m ³ h ⁻¹)

Die wassergekühlte Induktionsspule aus einem Kupferrohr (Außen-Ø: 5 mm, Innen-Ø: 3 mm) hat drei Windungen. Die Gesamthöhe der Spule beträgt 20 mm.

3.1.2 ICP-Anregungseinheit

Als ICP-Anregungseinheit wurde das Modell ICP PLASMASPEC der Firma KONTRON benutzt.

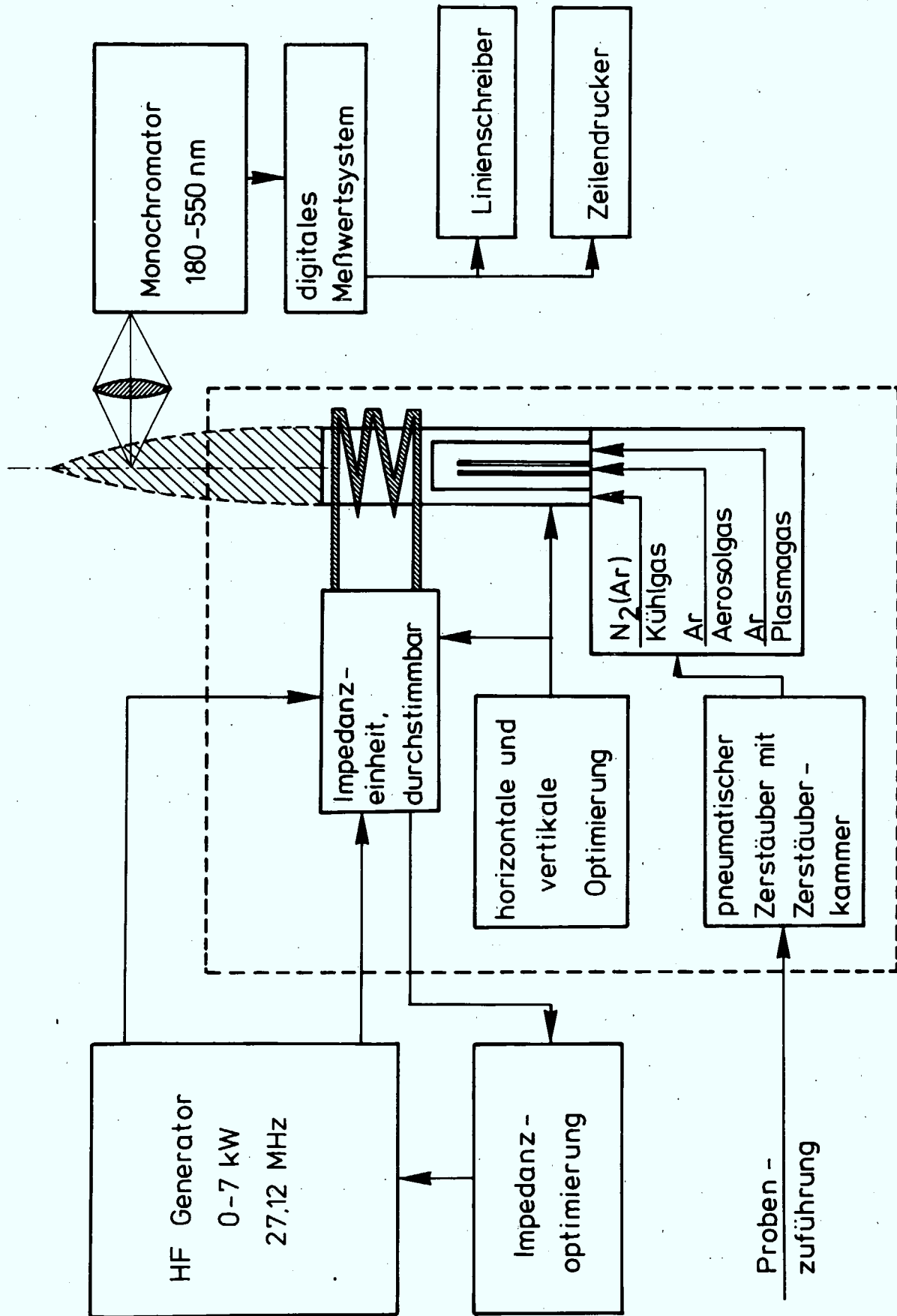


Abb. 12: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Zerstäuber:	pneumatischer, konzentrischer Glaszerstäuber nach Meinhard (T-230-A3)
Wirkungsgrad:	8% (wässrige Lösungen)
Zerstäuberkammer:	Doppelkammer-System nach Scott und Fassel
Plasmabrenner:	a) Quarzrohrsystem für Ar/Ar-Betrieb nach Fassel b) Quarzrohrsystem für N_2 /Ar-Betrieb nach Greenfield.

Der Brenner ist über eine Dreipunktzentrierung beliebig einstellbar. Das Plasma läßt sich durch einen Kreutztisch in vertikaler und horizontaler Richtung zum optischen System einstellen.

Die Gasdurchflüsse am Brenner für Kühl- und Plasmagas sind über Porterdruckventile und Durchflußmesser einstellbar.

Die Regelung des Aerosolgases wird durch ein Whitey Präzisionsventil und ein Porter-Durchflußmesser durchgeführt. Der Probenverbrauch wird über den Zerstäuber und die Aerosolgas-Durchflußmenge eingestellt.

Die beiden benutzten Brenner sind nach demselben Prinzip aufgebaut und unterscheiden sich lediglich in ihren Abmessungen.

Der Plasmabrenner nach Greenfield ist in Abb. 13b schematisch dargestellt. Abb. 13c zeigt den Brenner, wie er in der Arbeit verwendet wird.

Ein aus drei konzentrischen Quarzrohren zusammengesetzter Brenner wird in eine HF-Induktionsspule gesetzt. Wenn man das HF-Feld einschaltet und durch die einzelnen Quarzrohre Gas durchfließen läßt (Ar bzw. N_2), bildet sich nach "Zündung" der Entladung mit einem Tesla-Induktor ein Plasma. Das durch das blaue Rohr (Abb. 13b) fließende Kühlgas (Ar bzw. N_2) spielt die Rolle des Stabilisators und erschwert den Kontakt des Plasmas mit dem Außenrohr. Das Gas wird tangential ins Rohr eingeführt, wodurch seine ständige partielle Rezirkulation entsteht.

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen, die von der Frequenz, der Brennerkonstruktion und den Gasdurchflüssen abhängen, weist der in

der Spule befindliche Teil des Plasmas die Form eines Toroides auf, was mit dem Skineffekt des HF-Feldes und mit den aerodynamischen Faktoren der Gasströmung zusammenhängt. Diese Struktur erlaubt es, eine Probe in Form eines Aerosols in das Plasma einzubringen, ohne dessen Stabilität zu zerstören. Die Probe wird dann über den Tunnel nach den oberhalb der Spule gelegenen Zonen transportiert, in denen die Toroidstruktur des Plasmas allmählich verschwindet und das Plasma die Form einer Flamme (Fackel) annimmt (Abb. 13d)¹⁹⁾.

3.1.3 Spektrometer

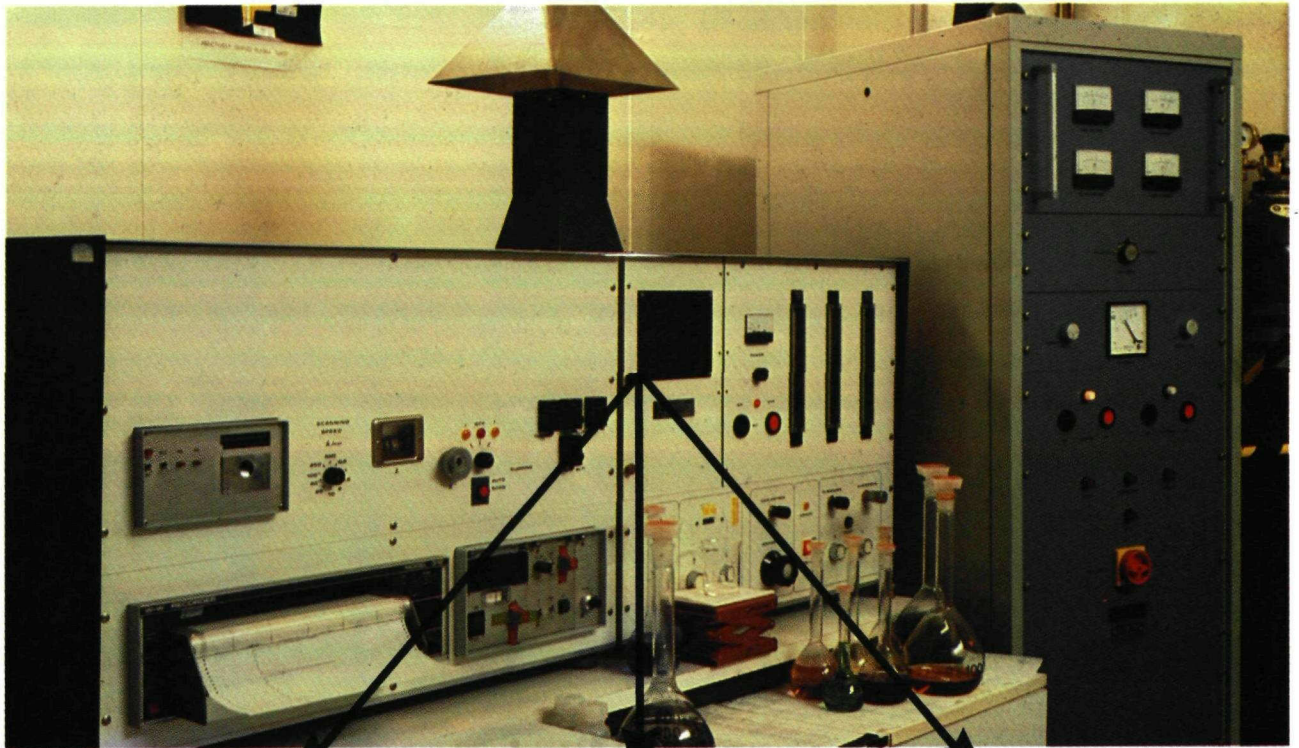
Die Bestimmung und Auswertung der Linienintensitäten der Emissionsspektren wurde mittels eines Sequenz-Emissions-Spektrometers (Monochromator) der Firma KONTRON durchgeführt.

Modell:	HRS 2
Brennweite:	0,6 m
Holographisches Gitter:	2400 Linien/mm
Gitterabmessungen:	80 x 110 mm
Wellenlängenbereich:	180 - 550 nm
Dispersion:	0,6 nm/mm
Auflösung:	0,015 nm
Streulicht:	10^{-5} bei 253,6 nm
Photomultiplier:	EMI 9781A

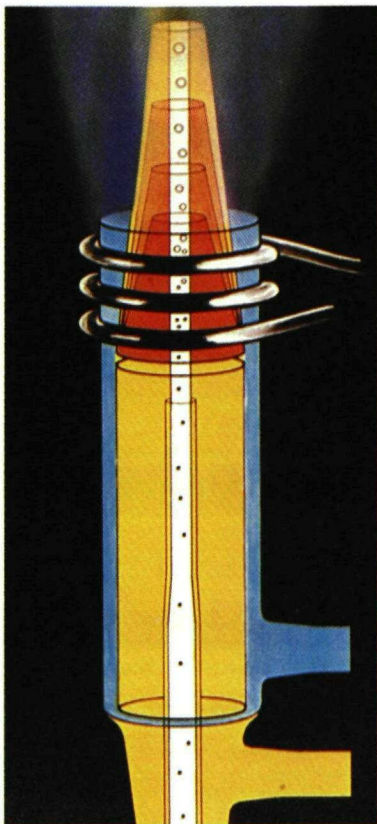
Der Monochromator ist mit einem Meßwertsystem Modell LEP 500 ausgestattet, mit dessen Hilfe sich die Integrationswerte der Intensität (bis 100 s, dynamischer Meßbereich über 5 Dekaden) registrieren lassen.

Außerdem standen ein Linienschreiber Modell KE 312-120 (mit einstellbarem Vorschub und Empfindlichkeit) und ein Zeilendrucker Modell LEP 22 zur Verfügung.

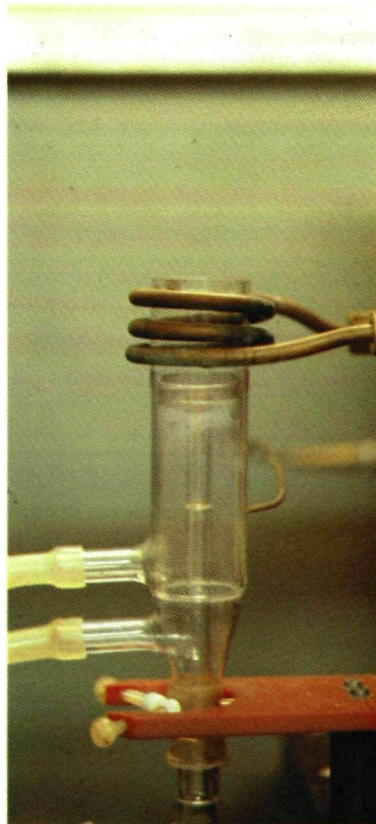
Die Ansicht des gesamten apparativen Aufbaues ist in Abb. 13a dargestellt.



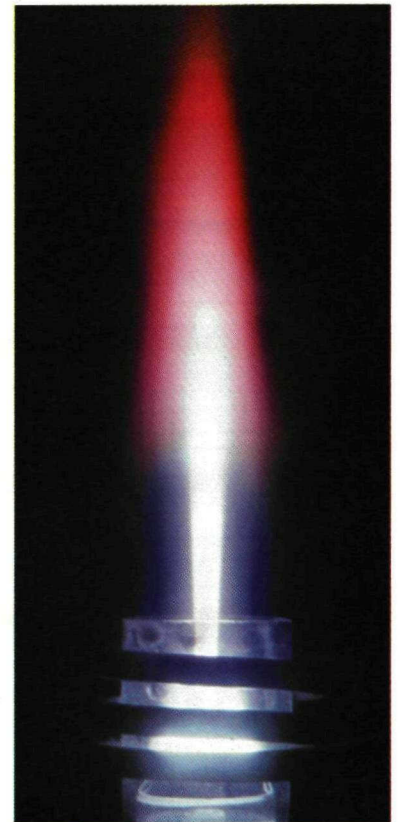
a)



b)



c)



d)

Abb. 13: Apparative Anordnung zur Erzeugung des HF-ICP (a) und der Plasmabrenner nach Greenfield, dargestellt: schematisch (b), im Aufbau (c) und mit gezündetem Plasma mit Zugabe von $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ Sr (d)

3.1.3.1 Optische Abbildung

Das Plasma wird durch die Quarzlinse ($f = 50 \text{ mm}$) auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet. Aus der Entfernung zwischen dem Eintrittsspalt und der Linse (a), die 90 mm beträgt und der Linsenbrennweite von 50 mm ergibt sich (nach Anwendung der Linsengleichung) ein Wert von 112 mm für den Abstand zwischen dem Bild und der Linse (b). Hieraus ergibt sich eine Vergrößerung von $0,8$ auf dem Spalt (a/b). Die optische Anordnung mit dem Monochromator in Czerny-Turner Aufstellung ist in Abb. 14 dargestellt.

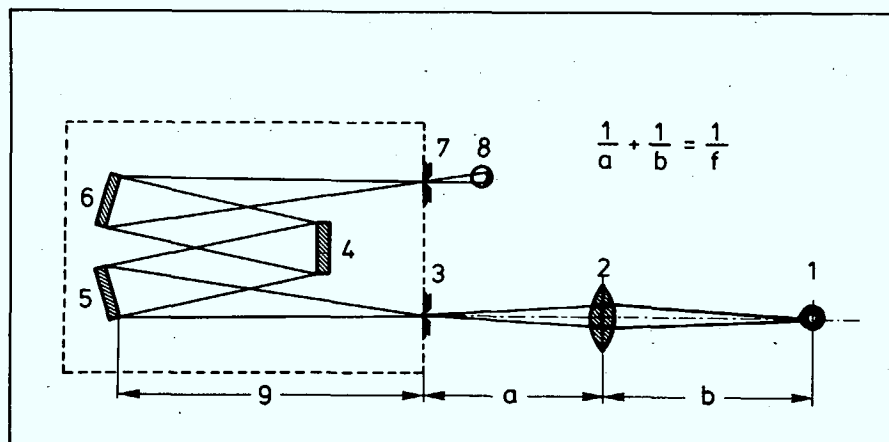


Abb. 14: Der optische Weg des Lichts von der Anregungsquelle bis zum Photomultiplier. 1) Plasmabrenner, 2) Linse, 3) Eintrittsspalt, 4) holographisches Gitter, 5-6) fokussierende Spiegel, 7) Sekundärspalt, 8) Photomultiplier, 9) Brennweite ($0,6 \text{ m}$)

3.2 Versuchsbedingungen

Es wurden anfangs drei Plasmaarten untersucht:

- Ar/Ar-Plasma im Fassel-Brenner
- Ar/Ar-Plasma im Greenfield-Brenner
- N_2/Ar -Plasma im Greenfield-Brenner

Für die Optimierungsuntersuchungen wurden die makroskopischen

Plasmaparameter folgendermaßen variiert:

Leistung: ^{x)}	Ar/Ar-Plasma	: 1,5; 2,0; 2,5 kW
	N ₂ /Ar-Plasma	: 2; 3; 4; 5 kW
Gasdurchflüsse:	Kühlgas (N ₂ oder Ar)	: 24 l min ⁻¹
	Plasmagas (Ar)	: 0 - 15 l min ⁻¹
	Aerosolgas (Ar)	: 0,5 - 3 l min ⁻¹
Beobachtungshöhe:	(die Entfernung zwischen der oberen Windung der Induktionsspule und der optischen Achse)	
		: 10; 15; 20; 25 mm
Horizontale Einstellung:	Alle Optimierungsuntersuchungen und Nachweisgrenzmessungen wurden an der zentrischen, vertikalen Achse des Brenners durchgeführt (R = 0)	
Probenverbrauch:	Alle Proben wurden durch das Zerstäubersystem frei eingesaugt. Die Abhängigkeit der angesaugten Probenmenge vom Aerosolgasdurchfluß ist in Abb. 15 dargestellt.	

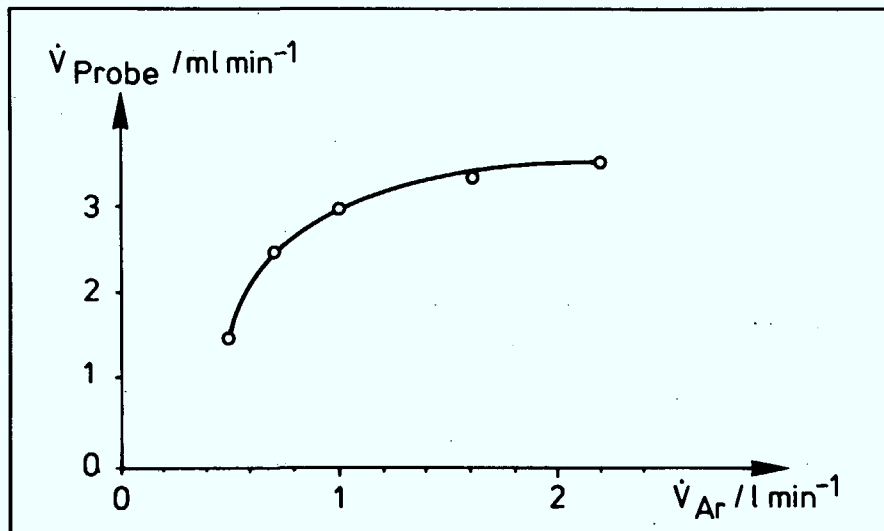


Abb. 15: Die angesaugte Probenmenge als Funktion des Aerosolgasdurchflusses

^{x)} Die Werte wurden an der Generatoranzeige abgelesen und bezogen sich auf die Leistung an der Induktionsspule. Kalorimetrische Untersuchungen ergaben einen Übertragungsfaktor ins Plasma von 0,4 - 0,5 des Ausgangswertes⁴⁹⁾

Spalteinstellung: Eintrittsspalt: 25 μm
 Austrittsspalt: 30 μm
 Spalthöhe : 2 mm (bei den Analysen der Hochtemperaturlegierungen wurde die Spalthöhe auf 5 mm vergrößert)

Hochspannungs-Versorgung des Photomultipliers: 600 V
Integrationszeit: 10 s

4. Experimentelle Ergebnisse

=====

4.1 Emissionsspektren der untersuchten Plasmen

4.1.1 Spektrum des Ar/Ar-Plasmas

In Abb. 16 ist das Emissionsspektrum des reinen Ar/Ar-Plasmas bei Zugabe von H_2O dargestellt.

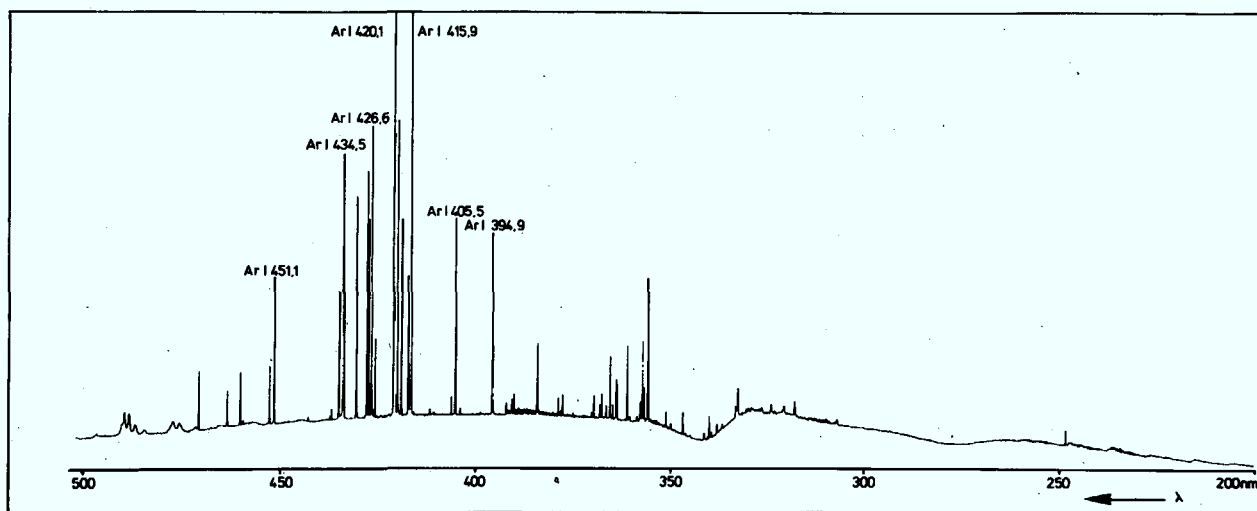


Abb. 16: Emissionsspektrum des Ar/Ar-Plasmas mit Zugabe von H_2O (Leistung 1,5 kW)

Das Spektrum besteht in dem Spektralbereich zwischen 200 und 500 nm ausschließlich aus den Ar-Atomlinien. Die angeregten Zustände, deren Emissionslinien gemessen wurden, liegen, auf den Grundzustand bezogen, zwischen $116\,660$ und $118\,870\text{ cm}^{-1}$ (14,46 und 14,73 eV). Das Ionisationspotential der Ar-Atom-

linien beträgt 15,755 eV, das der Ar-Ionenlinien dagegen 27,62 eV. Ar-Ionenlinien wurden in dieser Arbeit bei sämtlichen verwendeten Bedingungen nicht beobachtet.

Erkennbar sind aber die OH-Banden (306,36 nm) und die H_{β} -Linie (486,13 nm), die durch Anwesenheit von H_2O im Aerosol entstanden sind.

4.1.2 Spektrum des N_2/Ar Plasmas

In Abb. 17 ist das Emissionsspektrum des N_2/Ar -Plasmas bei verschiedenen Leistungen dargestellt. Das Spektrum setzt sich aus den Molekülbanden des neutralen N_2 -Moleküls (zweites positives System $C^3\Pi_n \rightarrow B^3\Pi_g$) und aus den Molekülbanden des ionisierten N_2^+ -Moleküls (erstes negatives System $B^2\Sigma_n^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) zusammen.

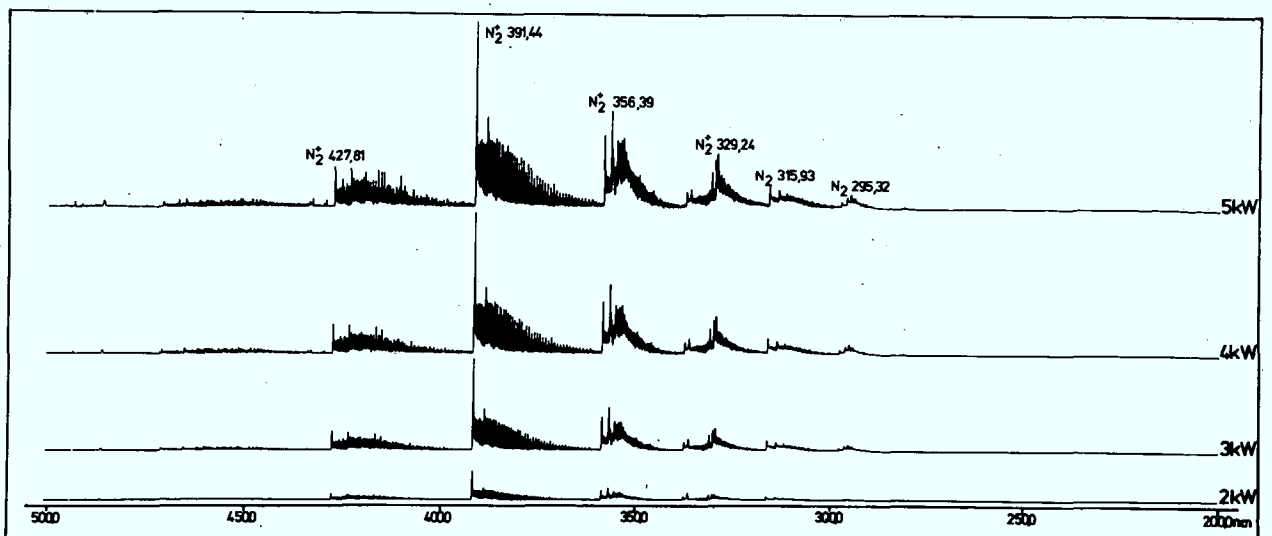


Abb. 17: Emissionsspektren des N_2/Ar -Plasmas bei verschiedenen Leistungen

Unter atmosphärischem Druck ist das N_2^+ -System intensiver als das neutrale N_2 -System, obwohl die Anregungsenergie des ersten bei 18,74 eV liegt im Vergleich zur Energie von 11,03 eV, die benötigt wird, um das Emissionsspektrum des N_2 -Systems anzuregen⁵⁰⁾ (siehe auch Abb. 8).

Mit steigender Leistung erhöht sich auch die Intensität der Stickstoffbanden.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden meistens der

Wellenlängenbereich zwischen 200 und 300 nm und einige Bereiche zwischen den Banden gewählt, da die Spektralstörungen der einzelnen Linien und die Erhöhung des Untergrundes durch die Banden die Messungen im übrigen Bereich erschweren.

4.2 Optimierung der Arbeitsparameter

Zur Optimierung wurden die folgenden Parameter untersucht:

- Plasmagasdurchfluß
- Aerosolgasdurchfluß
- Beobachtungshöhe
- Leistung

Das Optimum für die ersten drei Parameter wurde mit Hilfe der Linienintensität bestimmt. Als optimale Leistung wurde die gewählt, bei der sich die niedrigsten Nachweisgrenzen ergaben (siehe 4.3.4).

Der Kühlgasdurchfluß (N_2 bzw. Ar) wurde auf 24 l min^{-1} festgesetzt. Kleinere Gasmengen führen zum Schmelzen des Brenners vor allem bei höheren Leistungen) und größere beeinflussen stark die Stabilität des Plasmas.

4.2.1 Plasmagasdurchfluß

In Abb. 18 sind die Netto- und Untergrundsignale in Abhängigkeit vom Plasmagasdurchfluß im N_2 /Ar-Plasma bei verschiedenen Leistungen am Beispiel der Fe-Linienlinie 259,9 nm dargestellt.

Die Fe-Konzentration in einer wässrigen Lösung betrug $100 \mu\text{g ml}^{-1}$.

Das Nettoliniensignal (x_L) nimmt mit steigendem Ar-Durchfluß zu bis der Wert von 10 l min^{-1} erreicht wird. Danach erfolgt eine Abschwächung des Nettosignals. Das Signal steigt bei gleichem Gasdurchfluß mit zunehmender Leistung. Das Untergrundsignal (x_B) verändert sich kaum bei den Leistungen von 2, 3 und 4 kW. Bei 5 kW dagegen nimmt es mit steigendem

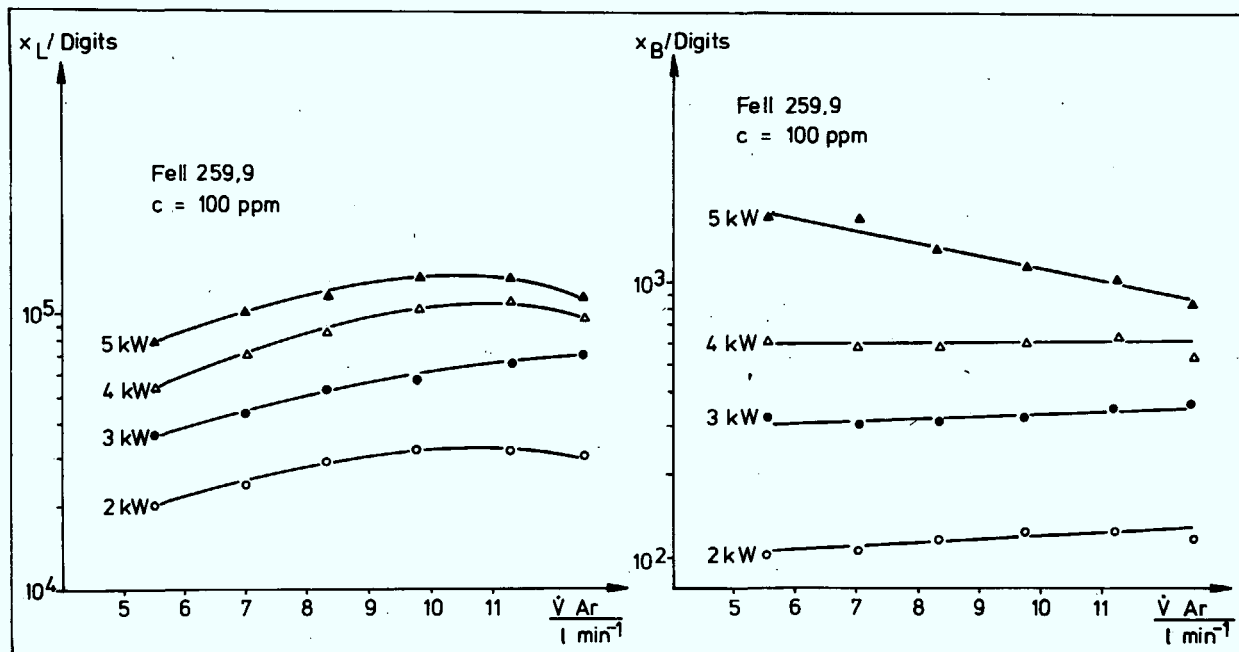


Abb. 18: Nettolinien- und Untergrundsignal der Fe 259,9 nm Ionenlinie als Funktion des Plasmagasdurchflusses im N_2/Ar -Plasma bei verschiedenen Leistungen

Ar-Durchfluß deutlich ab.

Betrachtet man in Abb. 19 das Verhältnis Nettoliniensignal/ Untergrundwert als Funktion des Plasmagasdurchflusses, so

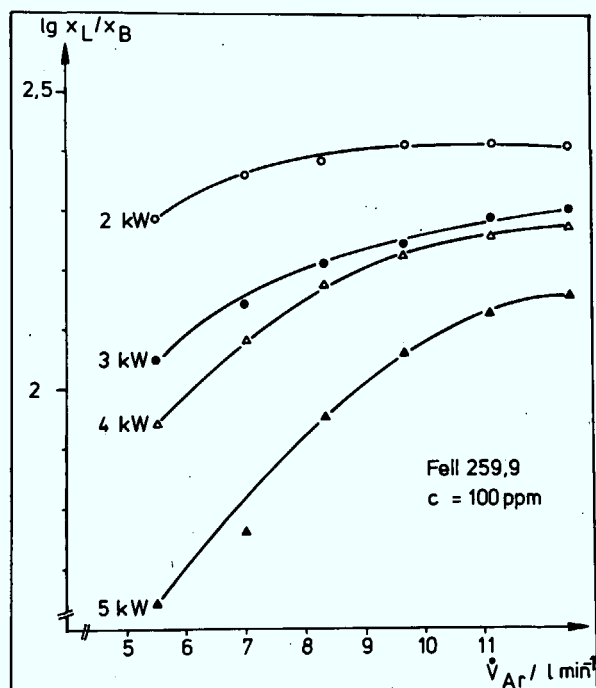


Abb. 19: Verhältnis Nettoliniensignal/ Untergrund als Funktion des Plasmagasdurchflusses im N_2/Ar -Plasma

ergibt sich für den Plasmagasdurchfluß im N_2/Ar -Plasma ein optimaler Wert von 10 l min^{-1} . Das Verhältnis nimmt mit steigender Leistung und konstantem Ar-Durchfluß ab, was mit einer sehr starken Abhängigkeit des Untergrundsignals von der Leistung zusammenhängt (Abb. 18). In ähnlicher Weise wurden die optimalen Plasmagasdurchflüsse für Ar/Ar-Plasma im N_2/Ar -Brenner (7 l min^{-1}) und für Ar/Ar-Plasma im Fassel-Brenner ($0,5 \text{ l min}^{-1}$) ermittelt. Die geringe Menge des Plasmagases im letzten Fall erklärt sich durch die Tatsache, daß im kleinen Ar/Ar-Brenner das Ar-Kühlgas teilweise ionisiert wird und die Rolle des Plasmagases übernimmt. Einige Autoren benutzen deshalb überhaupt keinen zusätzlichen Gasdurchfluß^{13,70,71)}.

4.2.2 Aerosolgasdurchfluß

Mit Hilfe derselben Fe-Ionenlinie $259,9 \text{ nm}$ wurde der optimale Aerosolgasdurchfluß ermittelt.

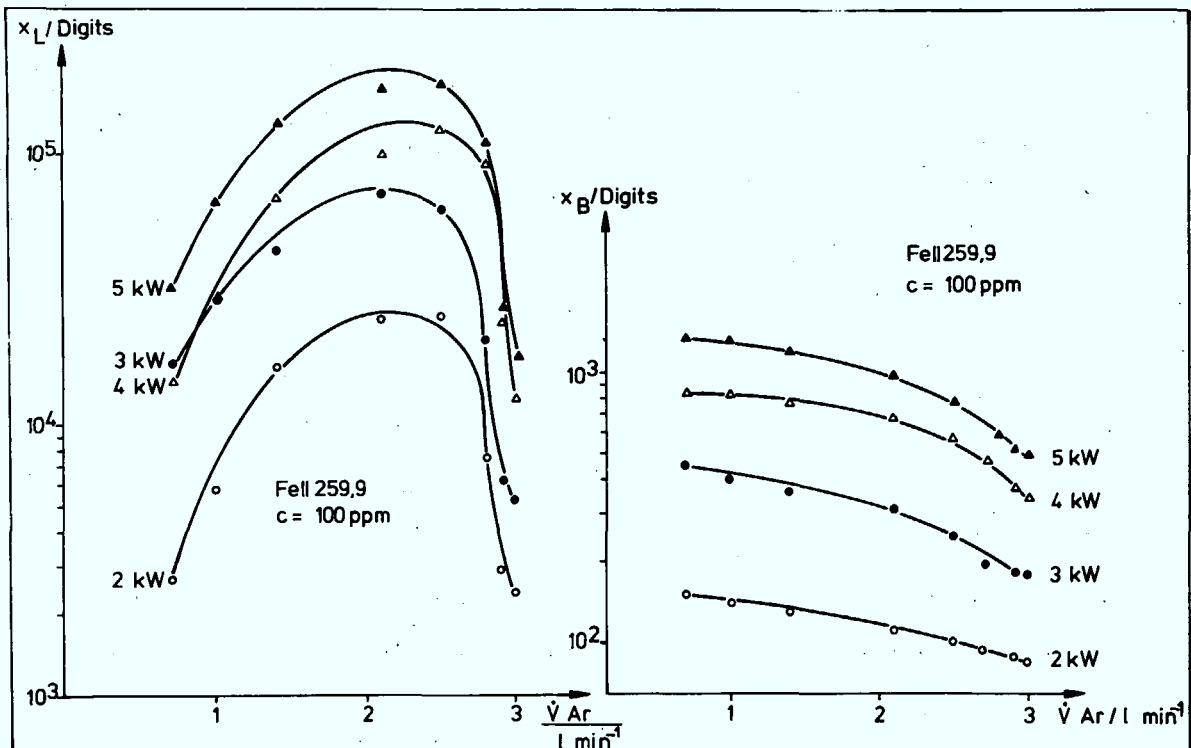


Abb. 20: Nettolinien- und Untergrundsignal als Funktion des Aerosolgasdurchflusses und der Leistung im N_2/Ar -Plasma

In Abb. 20 ist das Nettolinien- und Untergrundsignal als Funktion des Aerosolgasdurchflusses im N_2/Ar -Plasma dargestellt.

Während das Nettosignal ein scharfes Maximum aufweist, nimmt das Untergrundsignal mit steigendem Gasdurchfluß ab.

Aus der in Abb. 21 gezeigten Abhängigkeit des Verhältnisses Nettolinien-/Untergrundsignal vom Aerosolgasdurchfluß ergibt sich ein optimaler Wert von $2,2 \text{ l min}^{-1}$. Bemerkenswert sind die geringen Unterschiede der einzelnen Verhältnisse bei demselben Gasdurchfluß und verschiedenen Leistungen.

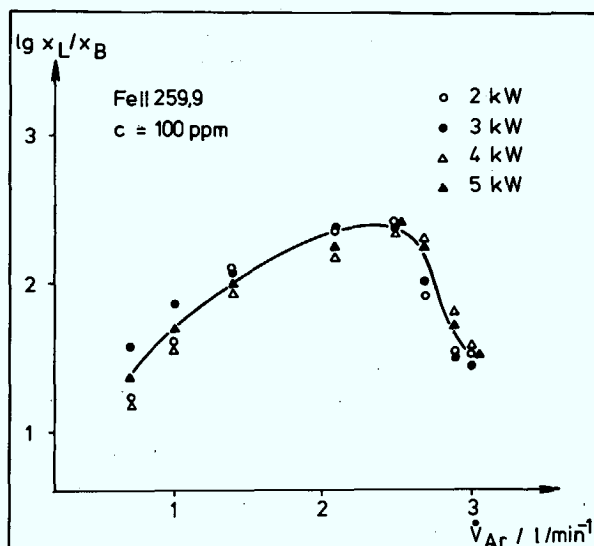


Abb. 21:

Verhältnis Nettolinien-/Untergrundsignal als Funktion des Aerosolgasdurchflusses im N_2/Ar -Plasma

Die optimalen Aerosolgasdurchflüsse in beiden Ar/Ar -Plasmen (Greenfield- und Fasselbrenner) betrugen 1 l min^{-1} .

4.2.3 Beobachtungshöhe

Das Verhältnis Linien-/Untergrundsignal wurde bei verschiedenen Beobachtungshöhen gemessen und für zwei Ionenlinien (FeII 259,9 nm und ZnI 213,8 nm) in Abb. 22 dargestellt.

Das Verhältnis nimmt mit steigender Beobachtungshöhe ab.

Ursache ist die Temperatur- und Elementenverteilung.

Aus diesem Grund wurde für alle Plasmatyphen die Beobachtungs-

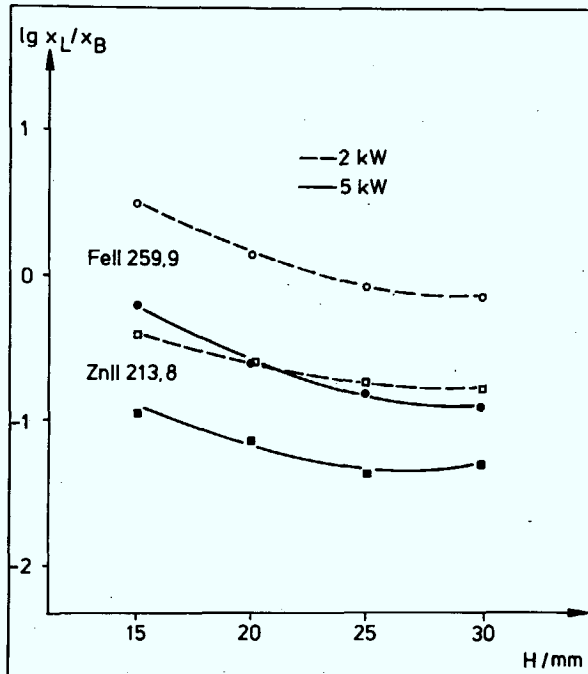


Abb. 22:

Verhältnis Linien-/Untergrundsignal als Funktion der Beobachtungshöhe im N_2/Ar -Plasma

höhe von 15 mm gewählt.

Der Abstand des Brennrandes von der oberen Kante der Induktionsspule betrug 10 mm. Messungen bei dieser Höhe wurden

		N ₂ /Ar-Plasma	Ar/Ar-Plasma[1]	Ar/Ar-Plasma[2]
Kühlgas	N ₂ /l min ⁻¹ -	24	-	-
Kühlgas	Ar/l min ⁻¹ -	-	24	24
Plasmagas	Ar/l min ⁻¹ -	10	7	0,5
Aerosolgas	Ar/l min ⁻¹ -	2,2	1	1
Beobachtungshöhe/mm	-	15	15	15
LeistungSMEA	/ kW -	5	1,5	1,5
- Ionenlinien	/ kW -	5	2,5	2,5
- Atomlinien	/ kW -	2	1,5	1,5

[1] N₂/Ar-Brenner.[2] Ar/Ar-Brenner

Tab. 4: Experimentell ermittelte optimale Arbeitsparameter für die N_2/Ar - und Ar/Ar -Plasmen

nicht durchgeführt, da der obere Rand des Brenners durch HF-Entladungen verfärbt war und die Gefahr bestand, daß die entstehende Strahlung teilweise absorbiert wurde. In der Tab. 4 sind die experimentell ermittelten optimalen Arbeitsparameter für die untersuchten Plasmen zusammengestellt.

4.3 Nachweisgrenzen

4.3.1 Intensitätsmessungen von Atom- und Ionenlinien

Es ist bekannt⁵³⁾, daß im Gleichstrombogen die Atomlinien im allgemeinen höhere Intensitäten aufweisen als die Ionenlinien desselben Elementes, abhängig von der Anregungsenergie der Spektrallinie, der Ionisierungsenergie des eingeführten Elementes und der Temperatur.

Die Intensität einer Atomlinie, die bei dem Übergang $q \rightarrow p$ entsteht, wird durch die Gl. 40 angegeben⁵⁴⁾:

$$I_{qp} = K C/M (1 - \alpha) 10^{-\alpha} A_{qp} g_q / \lambda_{qp} \cdot 1/Z_a \times 10^{-(5040/T)E_{na}} \quad (40)$$

Daraus folgt die Intensität einer Ionenlinie:

$$I_{qp} = K C/M \alpha 10^{-\alpha} A_{qp}^+ g_a^+ / \lambda_{qp}^+ \cdot 1/Z_i \times 10^{-(5040/T)E_{ni}} \quad (41)$$

K: Konstante (unabhängig vom Element)

C: Menge des Elementes in der Elektrode

M: Atomgewicht des Elementes

Z: Zustandssumme von Atomen (Z_a) und Ionen (Z_i)

(die übrigen Bezeichnungen wie in Gl. 19 - 20).

Der Faktor $(1 - \alpha)$ bzw. α beschreibt die Ionisation des Elementes im Plasma; die Größe $10^{-\alpha}$ berücksichtigt den Proben-transport.

Um den Einfluß der Leistung (und damit auch der Temperatur) auf die Linienintensität zu untersuchen, wurden Atom- und Ionenlinien mit dazugehörigen Untergrundwerten, sowie deren Verhältnisse in N_2/Ar - und Ar/Ar -Plasmen gemessen und in Abb. 23 bis 28 dargestellt.

Die Intensitäten der Atomlinien und deren Untergrund als Funktion der Leistung im N_2/Ar -Plasma sind in Abb. 23 abgebildet.

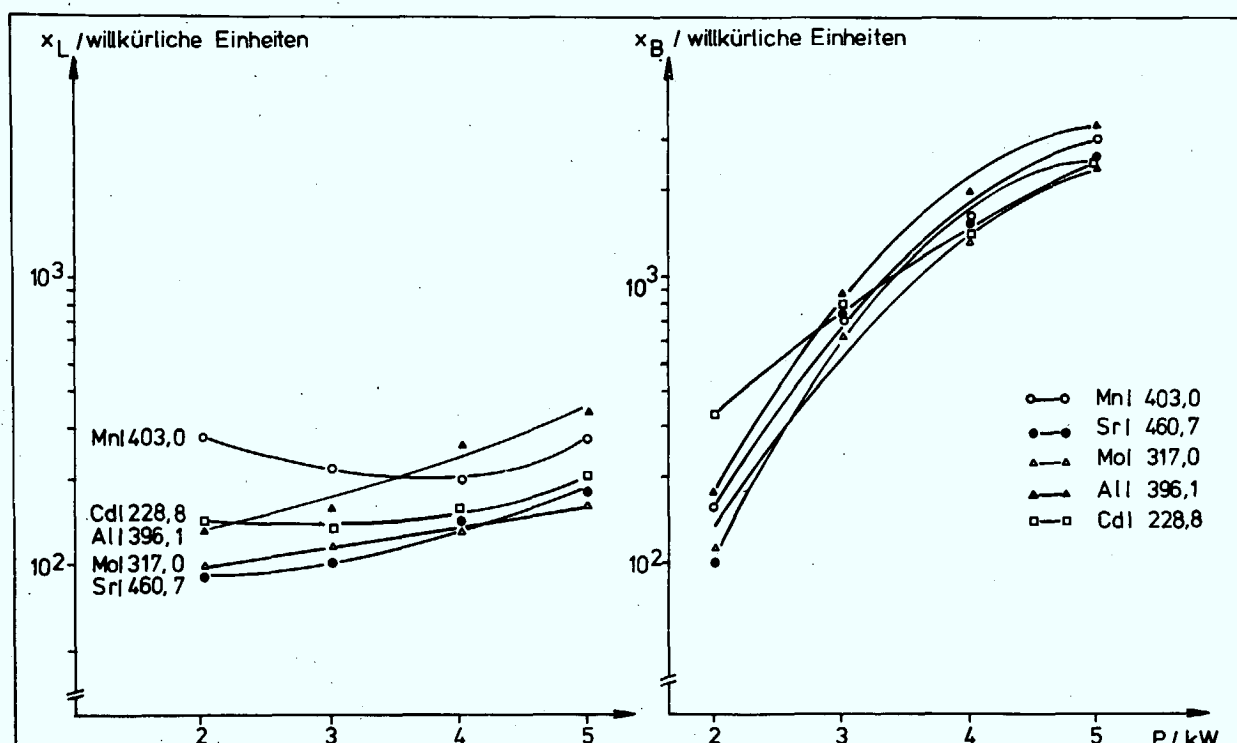


Abb. 23: Nettolinien- und Untergrundintensitäten von Atomlinien im N_2/Ar -Plasma als Funktion der Leistung (Konzentration der Elemente $1 \mu g \text{ ml}^{-1}$, Beobachtungshöhe 15 mm, Integrationszeit 10 s, Wellenlänge in nm)

Das Nettoliniensignal nimmt nur leicht mit Erhöhung der Leistung zu, der Untergrundwert dagegen steigt schnell an. Das Verhältnis der beiden Größen, in Abb. 24 dargestellt, sinkt zwischen Leistungen von 2 und 5 kW um das 10-fache. Wegen des kleinen Untergrundes ist es also vorteilhafter,

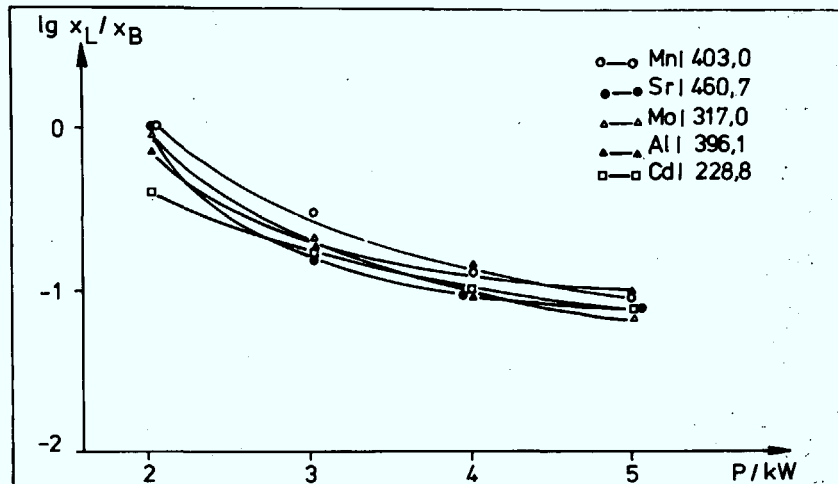


Abb. 24: Liniensignal/Untergrundwert Verhältnis von Atomlinien im N_2/Ar -Plasma (Bedingungen wie in Abb. 23)

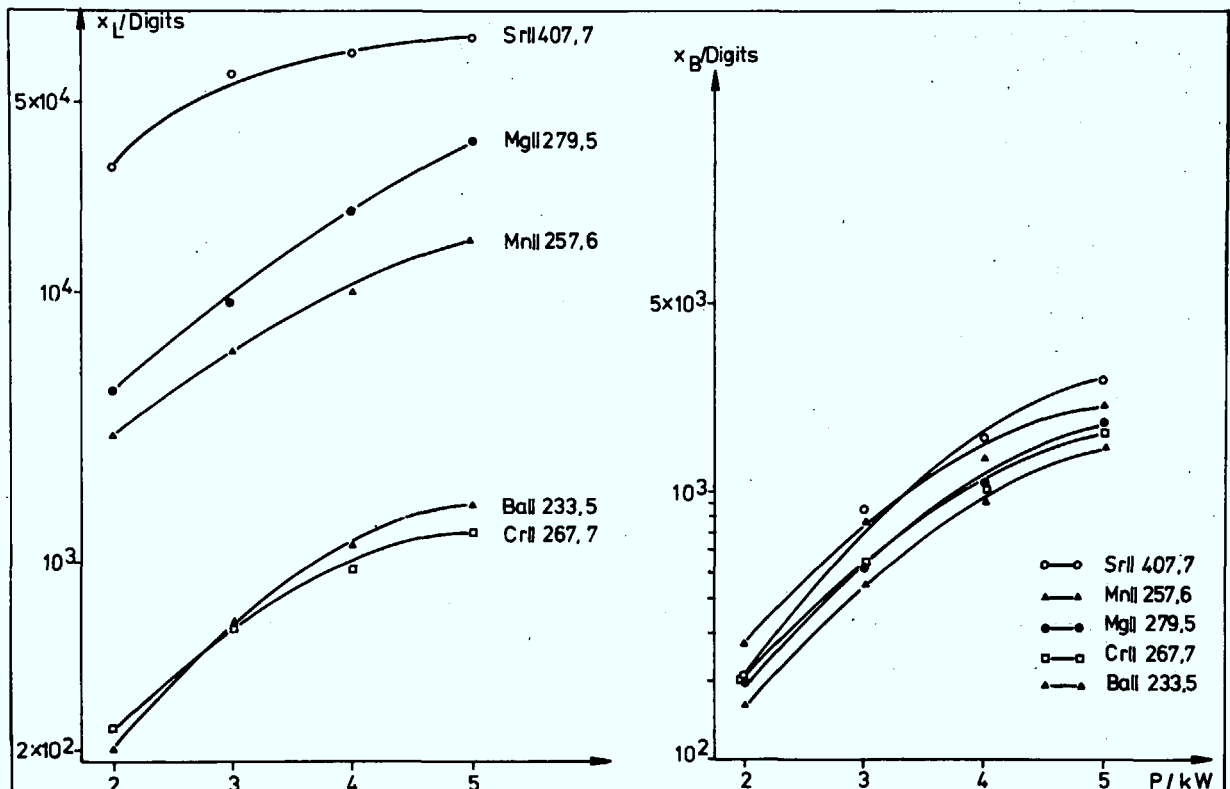


Abb. 25: Nettolinien- und Untergrundintensitäten von Ionenlinien im N_2/Ar -Plasma als Funktion der Leistung (Bedingungen wie in Abb. 23)

bei Anwendung von Atomlinien im N_2/Ar -Plasma bei niedrigeren Leistungen zu arbeiten.

Dieselben Messungen, - durchgeführt mit Ionenlinien, sind in Abb. 25 und 26 dargestellt.

Die Intensität der Ionenlinien steigt mit der Leistung und liegt gleich oder wesentlich höher als die des Untergrundes. Sie ist hauptsächlich von der Anregungsenergie der gemessenen Linie abhängig. Je niedriger die Anregungsenergie, desto höher liegt der Intensitätswert. Im Falle der Sr-Ionenlinie 407,7 nm beträgt die Anregungsenergie 3,04 eV, bei der Cr-Ionenlinie 267,7 nm dagegen 6,18 eV.

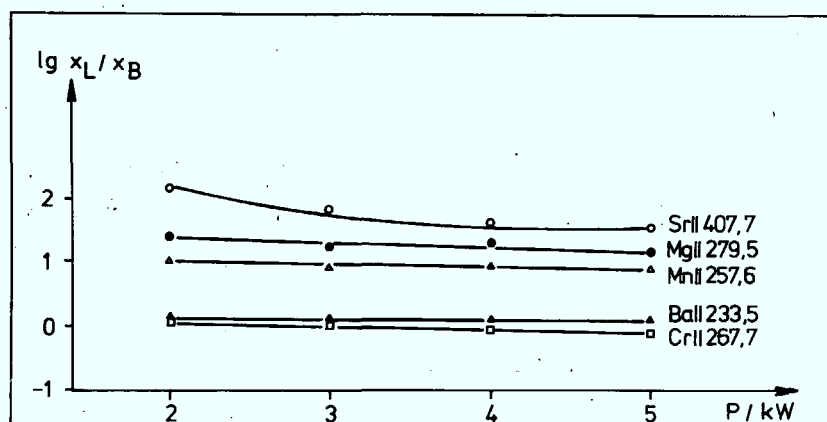


Abb. 26: Verhältnis Liniensignal/Untergrundwert von Ionenlinien im N_2/Ar -Plasma (Bedingungen wie in Abb. 23)

Betrachtet man in Abb. 26 das Verhältnis der beiden Signale, so ist festzustellen, daß es sich fast in allen Fällen um eine lineare Funktion mit nahezu konstantem Verlauf, d.h. unabhängig von der Leistung, handelt.

Auf dieselbe Weise wurden die Intensitätsmessungen in beiden Ar/Ar -Plasmen durchgeführt. Die jeweiligen Verhältnisse Linien-/Untergrundintensität für diese Plasmen sind in Abb. 27 und 28 dargestellt.

Ein ähnliches Verhalten der Atom- und Ionenlinien wurde in Ar/Ar -Plasmen beobachtet. Während das Intensitätsverhältnis

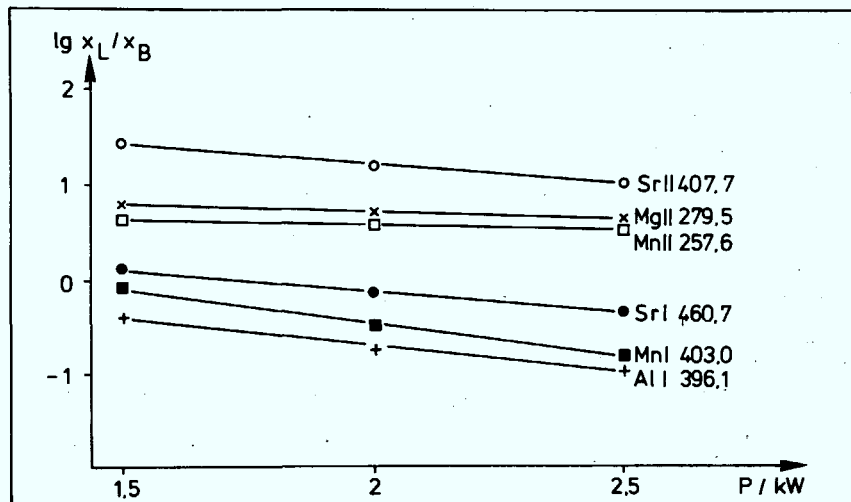


Abb. 27: Verhältnis Liniensignal/Untergrundwert der Atom- und Ionenlinien im Ar/Ar-Plasma (Ar/Ar-Brenner, Bedingungen wie in Abb. 23)

der Ionenlinien mit steigender Leistung sich nur wenig veränderte, nahmen die Werte für die Atomlinien zwischen 1,5 und 2,5 kW um 1 bis 2 Größenordnungen ab.

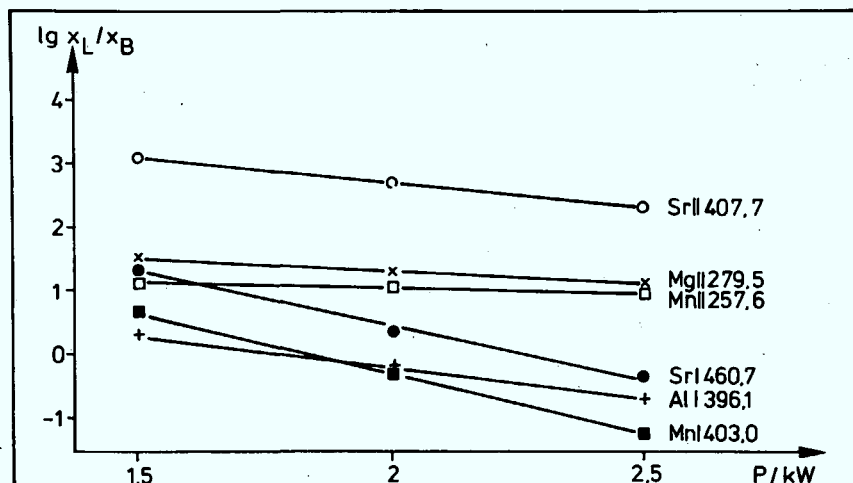


Abb. 28: Verhältnis Liniensignal/Untergrundwert der Atom- und Ionenlinien im Ar/Ar-Plasma (N₂/Ar-Brenner, Bedingungen wie in Abb. 23)

4.3.2 Untergrundsignal und Abweichungen

Die Untergrundsignale (gemessen an der Stelle der jeweiligen Spektrallinie des untersuchten Elementes im reinen Lösungsmittel) wurden in dem Spektralbereich zwischen 200 und 500 nm in allen betrachteten Plasmen an mehreren Stellen jeweils 20 mal gemessen. Mit Hilfe der Gl. 36 wurden die Standardabweichungen des Untergrundsignals ermittelt.

In Abb. 29 sind die Untergrundwerte und ihre Standardabweichungen im N_2/Ar -Plasma bei Leistungen von 2 und 5 kW zwischen 200 und 500 nm dargestellt.

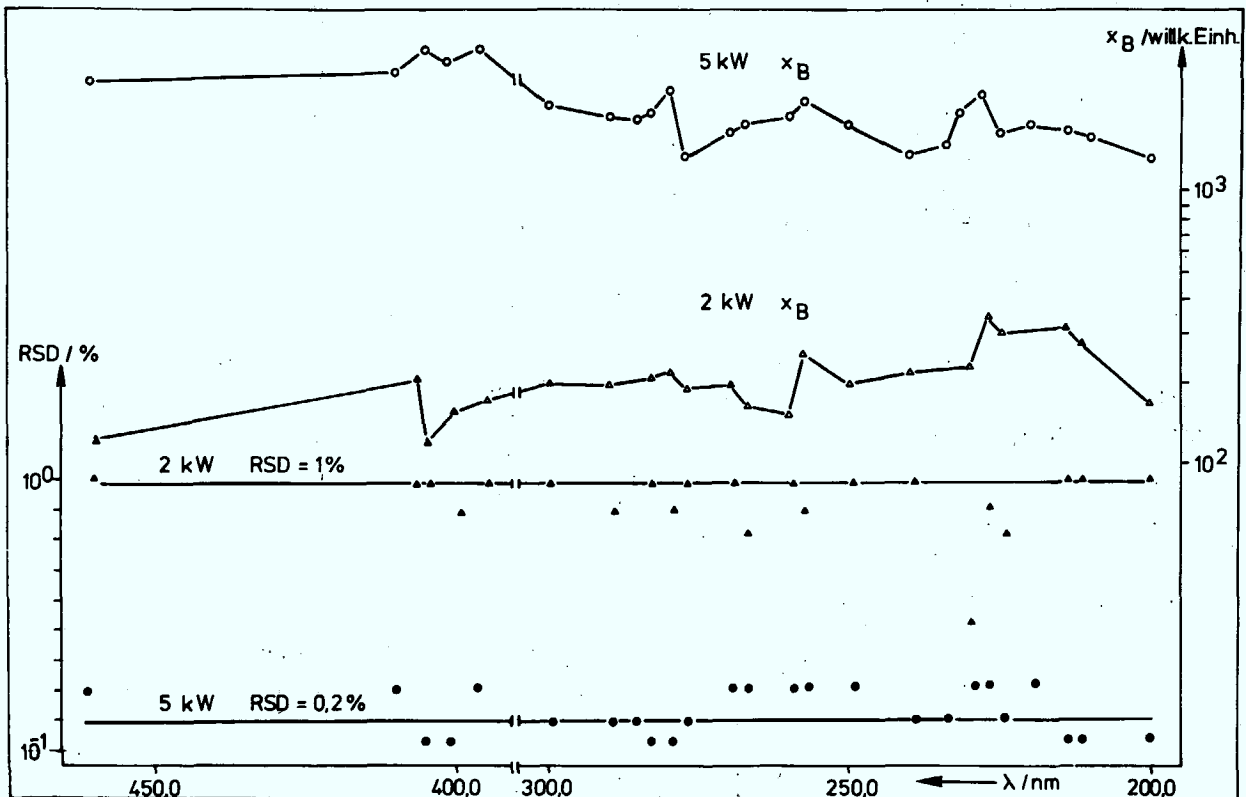
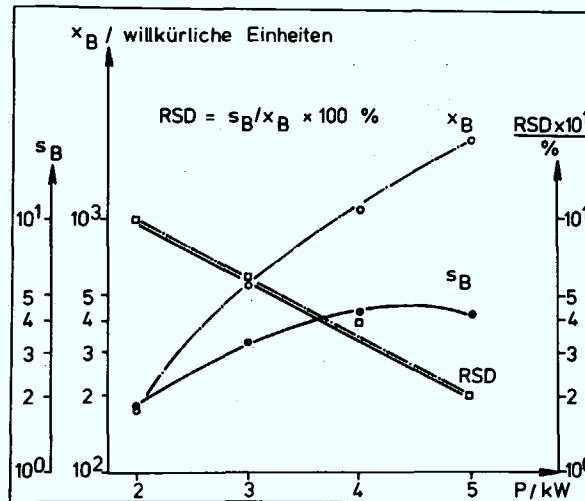


Abb. 29: Untergrundsignal und seine Standardabweichung als Funktion der Wellenlänge und Leistung in einem N_2/Ar -Plasma (Beobachtungshöhe 15 mm)

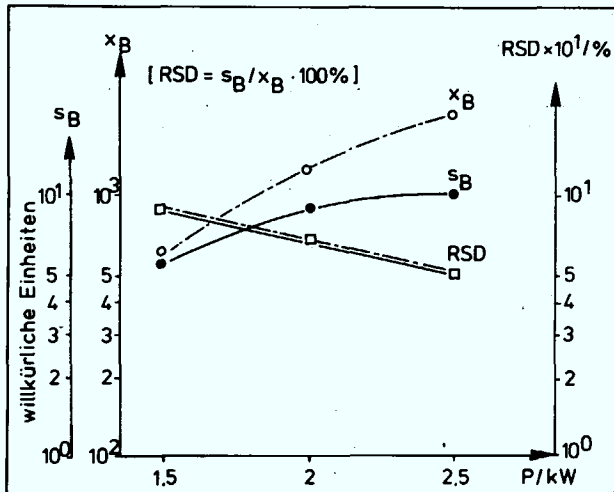
Während bei einer Erhöhung der Leistung von 2 auf 5 kW sich die Untergrundwerte verzehnfachen, nehmen die Standardabweichungen der entsprechenden Untergrundwerte ab.

Die niedrigeren Untergrundwerte bei 2 kW weisen eine 5-fach größere Abweichung (bis zu 1%) des Signals auf als die höheren Werte bei 5 kW (0,2%).

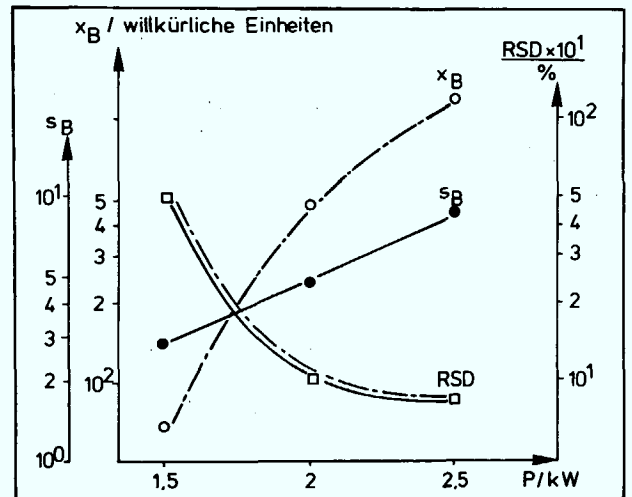
Die Abhängigkeit des Untergrundsignals und seiner Abweichungen von der Leistung sind in Abb. 30 dargestellt.



a)



b)



c)

Abb. 30: Untergrundsignal (x_B), Abweichung (s_B) und berechnete relative Standardabweichung (RSD) als Funktion der Leistung. a) N_2/Ar -Plasma, b) Ar/Ar -Plasma in einem N_2/Ar -Brenner, c) Ar/Ar -Plasma in einem Ar/Ar -Brenner (Mittelwerte bei allen Wellenlängen)

Es wurden jeweils der Untergrundwert x_B und seine Standardabweichung s_B , die aus mehr als 20 Messungen berechnet ist, als Funktion der Leistung aufgetragen. Wie aus der Abb. 30 folgt, nimmt in allen untersuchten Plasmen mit Erhöhung der Leistung der Untergrundwert x_B schneller zu als seine Abweichung s_B .

Bildet man das Verhältnis der beiden Werte, so bekommt man die relative Standardabweichung des Untergrundsignals RSD, die mit zunehmender Leistung deutlich kleiner wird, und zwar um den Faktor 5 in allen drei Plasmasystemen (zwischen 1,5 und 2,5 kW für beide Ar/Ar-Plasmen und zwischen 2 und 5 kW für N_2 /Ar-Plasma).

Das Verhältnis Nettolinien-/Untergrundsignal (siehe 4.3.1) und die Höhe der relativen Standardabweichung haben einen direkten Einfluß auf die zu ermittelnde Nachweisgrenze. Da sich das Verhältnis Nettolinien-/Untergrundsignal für die Ionenlinien mit Erhöhung der Leistung in allen Plasmen nur gering verändert (Abb. 26 - 28), ist es vorteilhaft, für die Bestimmung der Nachweisgrenzen mit Hilfe dieser Linien höhere Leistungen zu wählen. Bei diesen Bedingungen bleibt die relative Standardabweichung des Untergrundsignals gering. Nach der Definition des kleinsten meßbaren Wertes (Gl. 37 und 38) ist das die Voraussetzung für eine niedrige Nachweisgrenze.

Bestimmt man die Nachweisgrenze mit Hilfe einer Atomlinie, so ist es günstiger, die Messungen bei niedrigeren Leistungen durchzuführen.

Der negative Einfluß durch die Abnahme des Verhältnisses Linien-/Untergrundsignal mit steigender Leistung ist bei diesen Linien größer (1 - 2 Größenordnungen, siehe Abb. 24, 27, 28) als der Vorteil der geringeren Standardabweichung (Faktor 5).

4.3.3 Eichkurven

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden jeweils die Signale des untersuchten Elementes bei den Konzentrationen 0,1; 1,0; 5 und 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ gemessen und auf den Untergrund-

wert bezogen.

Die Messungen wurden bei Leistungen von 1,5; 2,0 und 2,5 kW in Ar/Ar-Plasmen und bei 2, 3, 4 und 5 kW im N₂/Ar-Plasma bei Beobachtungshöhen von 15, 20, 25 und 30 mm durchgeführt.

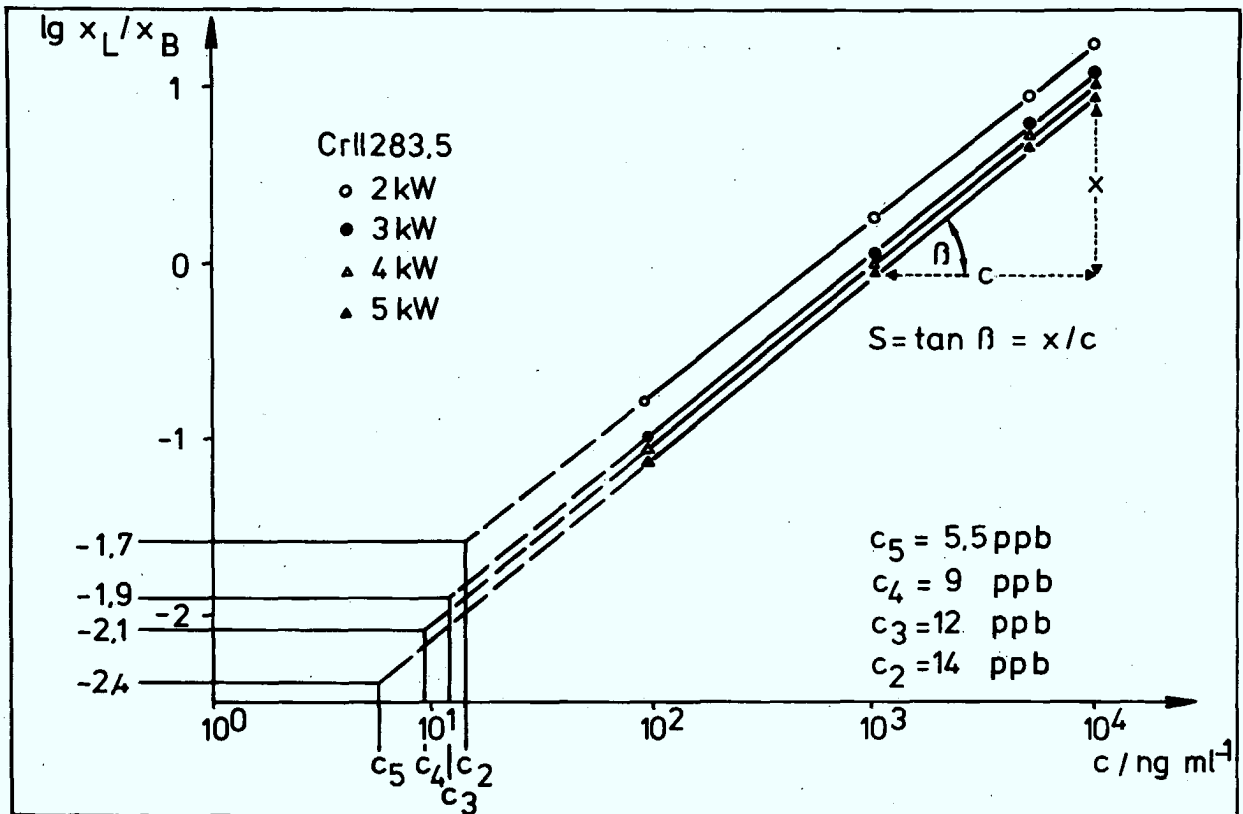


Abb. 31: Die Eichkurven zur Ermittlung der Nachweisgrenze von Cr bei verschiedenen Leistungen im N₂/Ar-Plasma

Die Steigung S der so entstandenen Eichkurven betrug 1,0. Die mit Hilfe eines Rechenprogramms ermittelten logarithmischen Regressionsgeraden durch die Meßpunkte wurden bis zu den entsprechenden $2s_B$ -Werten extrapoliert (über eine Größenordnung). Der oben beschriebene Vorgang ist in Abb. 31 dargestellt. Es wurden die Eichkurven aufgetragen, die mit Hilfe der Cr-Ionenlinie 283,5 nm gemessen worden sind. Die Messungen wurden in einem N₂/Ar-Plasma bei 15 mm Beobachtungshöhe durchgeführt.

Da sich die Konzentrationsverhältnisse x_L/x_B im Falle einer Ionenlinie bei verschiedenen Leistungen nur wenig voneinander unterscheiden, spielt hier die Größe des zweifachen s_B -Wertes (Standardabweichung des Untergrundsignals) bei der Bestimmung der Nachweisgrenze eine entscheidende Rolle. Bei einer Leistung von 5 kW wurde eine Nachweisgrenze von $5,5 \text{ ng ml}^{-1}$ bestimmt; die bei 2 kW ermittelte Nachweisgrenze weist dagegen einen 2,5-mal höheren Wert auf (14 ng ml^{-1}). In Abb. 32 wurde die Linearität der Eichkurven über bis zu vier Größenordnungen im N_2/Ar -Plasma dargestellt.

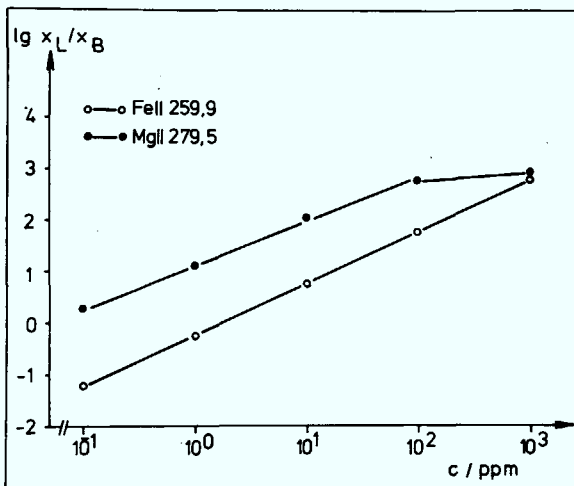


Abb. 32:

Die Linearität der Eichkurven im N_2/Ar -Plasma (Leistung 5 kW)

Während die Eichkurve für Fe über vier Größenordnungen linear blieb, wurde die Abweichung bei Mg, das bei $10^3 \mu\text{g ml}^{-1}$ als empfindliches Element sehr hohe Meßwerte zeigt, wahrscheinlich durch das Übersteuern des Photomultipliers verursacht.

4.3.4 Berechnete Nachweisgrenzwerte

Es wurden bei verschiedenen Arbeitsbedingungen (Leistung, Beobachtungshöhe) etwa 300 Nachweisgrenzen ermittelt. Als optimale Beobachtungshöhe erwies sich der vorher bestimmte Wert von 15 mm.

Bei mehreren Elementen (z.B. Cd, Mn, Sr) wurden die Nachweisgrenzwerte sowohl für Ionen- als auch für Atomlinien berechnet, um den Einfluß der Leistung auf die Linien dessel-

ben Elementes bei verschiedenen Ionisationsstufen zu untersuchen. In der Tab. 5 sind die ermittelten Nachweisgrenzen in einem Ar/Ar-Plasma bei steigenden Leistungen dargestellt.

Nr.	Element	λ [nm]	c_L / ng ml ⁻¹		
			1,5 kW	2 kW	2,5 kW
1	Al I	396,1	0,1	3	28
2	Ba II	233,5	0,3	0,2	0,2
3	Ba II	455,4	0,05	0,05	0,1
4	Cd I	228,8	4	22	23
5	Cd II	226,5	14	10	10
6	Cr II	283,5	14	19	9
7	Fe II	259,9	14	30	20
8	Mg II	279,5	2	0,8	0,6
9	Mn I	403,0	9	16	348
10	Mn II	257,6	4	1	0,8
11	Sr I	460,7	2	8	29
12	Sr II	407,7	0,07	0,05	0,07

Tab. 5: Nachweisgrenzen im Ar/Ar-Plasma (Ar/Ar-Brenner) bei verschiedenen Leistungen (Beobachtungshöhe 15 mm)

Es zeigt sich ein geringer Einfluß der Leistung auf die Werte ermittelt mit Hilfe der Ionenlinien. Bei den Nachweisgrenzen, die hingegen über Atomlinien erzielt wurden, zeigt sich mit steigender Leistung eine erhebliche Zunahme.

Der Vergleich experimentell ermittelter Nachweisgrenzen in verschiedenen Plasmatyphen bei optimalen Leistungen ist in Tab. 6 dargestellt.

Die im N₂/Ar-Plasma bei 5 kW mit Hilfe der Ionenlinien erzielten Nachweisgrenzen liegen meistens niedriger im Vergleich zu den beiden Ar/Ar-Plasmen bei der optimalen Leistung von 1,5 kW. Dagegen sind die mit Hilfe der Atomlinien berechneten Nachweisgrenzen im Ar/Ar-Plasma (Ar/Ar-Brenner) im allgemeinen günstiger als die im N₂/Ar-Plasma.

Das "Ar/Ar-Plasma im N₂/Ar-Brenner"-System wurde in weiteren

Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt, da die analytischen Leistungen dieses Plasmas denen der beiden anderen Plasmen unterlegen waren.

Nr.	λ [nm]	Element	c_L [ng ml ⁻¹]		
			N ₂ /Ar 5kW	Ar/Ar 1,5 kW _{1/}	Ar/Ar 1,5 kW _{2/}
1	396,1	Al I	0,7	0,9	0,1
2	233,5	Ba II	3	53	0,3
3	455,4	Ba II	-	3	0,05
4	228,8	Cd I	50	74	4
5	226,5	Cd II	17	87	14
6	283,5	Cr II	5	43	14
7	259,9	Fe II	7	45	14
8	279,5	Mg II	0,3	2	2
9	403,0	Mn I	25	20	9
10	257,6	Mn II	0,6	5	4
11	460,7	Sr I	54	11	2
12	407,7	Sr II	0,1	0,4	0,07

Tab. 6: Vergleich der experimentell ermittelten Nachweisgrenzen in N₂/Ar- und Ar/Ar-Plasmen. 1) N₂/Ar-Brenner, 2) Ar/Ar-Brenner

Betrachtet man die Nachweisgrenzwerte als Funktion der Anregungsenergie der verwendeten Spektrallinien, so ergibt sich eine Abhängigkeit, die in Abb. 33 dargestellt ist.

Die Atomlinien liefern höhere Nachweisgrenzen als die Ionenlinien mit der gleichen Anregungsenergie. Es sind deutlich zwei getrennte Kurven erkennbar.

Die Konzentration des Elementes an der Nachweisgrenze (c_L) hängt neben der Anregungsenergie der Spektrallinie zusätzlich von anderen Parametern ab⁵⁵⁾:

$$c_L = C (\lambda MZ/gA) e^{E/kT} \quad (41)$$

C: Konstante

M: Atommasse des Elementes

E: Summe der Anregungs- und Ionisationsenergie
(sonstige Bezeichnung wie in Gl. 18 - 19)

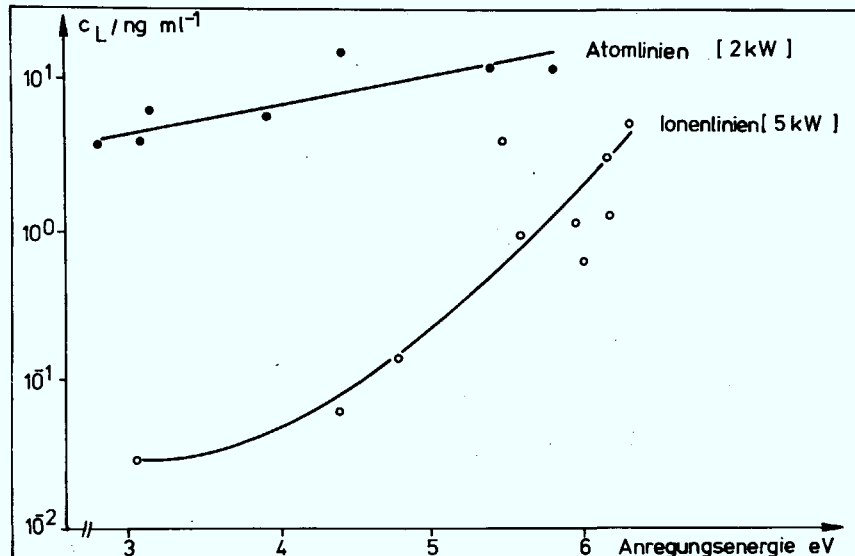


Abb. 33: Nachweisgrenzwerte als Funktion der Anregungsenergie der verwendeten Spektrallinien im N₂/Ar-Plasma

Nach Umstellung und Logarithmieren erhält man eine Beziehung, in der E in eV ausgedrückt wird:

$$\lg (gA c_L / \lambda MZ) = (5040/T) E + \lg C \quad (42)$$

Trägt man die linke Seite der Gl. 42 als Funktion der Energie auf (Anregungs- und Ionisationsenergie), so erhält man eine lineare Abhängigkeit, die in Abb. 34 wiedergegeben ist. Die Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit A wurden von Corliss und Bozman⁵⁶⁾ übernommen. Die Zustandssummen Z wurden mit Hilfe der Tabellen von Moore⁵⁷⁾ berechnet. Die Steigung der entstandenen Gerade mit dem Korrelationskoeffizienten von 0,93 betrug 0,79 und konnte laut Gl. 42 mit dem Wert 5040/T gleichgesetzt werden. Daraus ergab sich eine Temperatur von 6400 K, die höher lag als die, die mit Hilfe der Zn-Linien (ZnI 307,6 nm/328,2 nm, 5900 K) oder Fe-Linien (FeI 372,0 nm/376,5 nm, 5400 K) bei den gleichen experimentellen Bedingungen (Ar/Ar-Plasma, Leistung 1,5 kW, Beobachtungshöhe 15 mm) berechnet wurden.

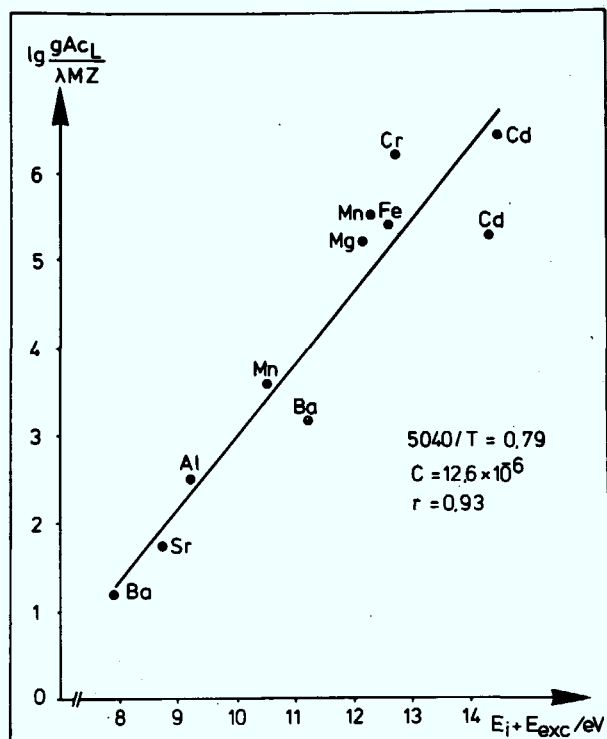


Abb. 34:

$\lg gA c_L / \lambda MZ$ als Funktion der Anregungs- und Ionisationsenergie im Ar/Ar-Plasma (Leistung 1,5 kW, Beobachtungshöhe 15 mm, R = 0)

Der Wert der Konstanten C ergab sich aus der Extrapolation der Geraden bis zu dem Punkt $E = 0$ und betrug $12,6 \times 10^{-6}$. Nachdem die Konstante C bestimmt wurde, konnte man die Gl. 41 in die praktische Form umwandeln:

$$c_L = 12,6 \times 10^{-6} (\lambda MZ / gA) \times e^{1,9 (E_i + E_n)} \quad (43)$$

Da in dieser Gleichung alle Größen für ein bestimmtes Element bekannt sind, kann man mit ihrer Hilfe eine Nachweisgrenze theoretisch berechnen.

In Abb. 35 werden nach dieser Weise berechnete Nachweisgrenzen c_L^2 mit den Werten c_L^1 , die aus den Eichkurven ermittelt worden sind, miteinander verglichen.

Die Gerade deutet eine ideale Abhängigkeit an, bei der die theoretischen Werte in den meisten Fällen mit den praktischen übereinstimmen.

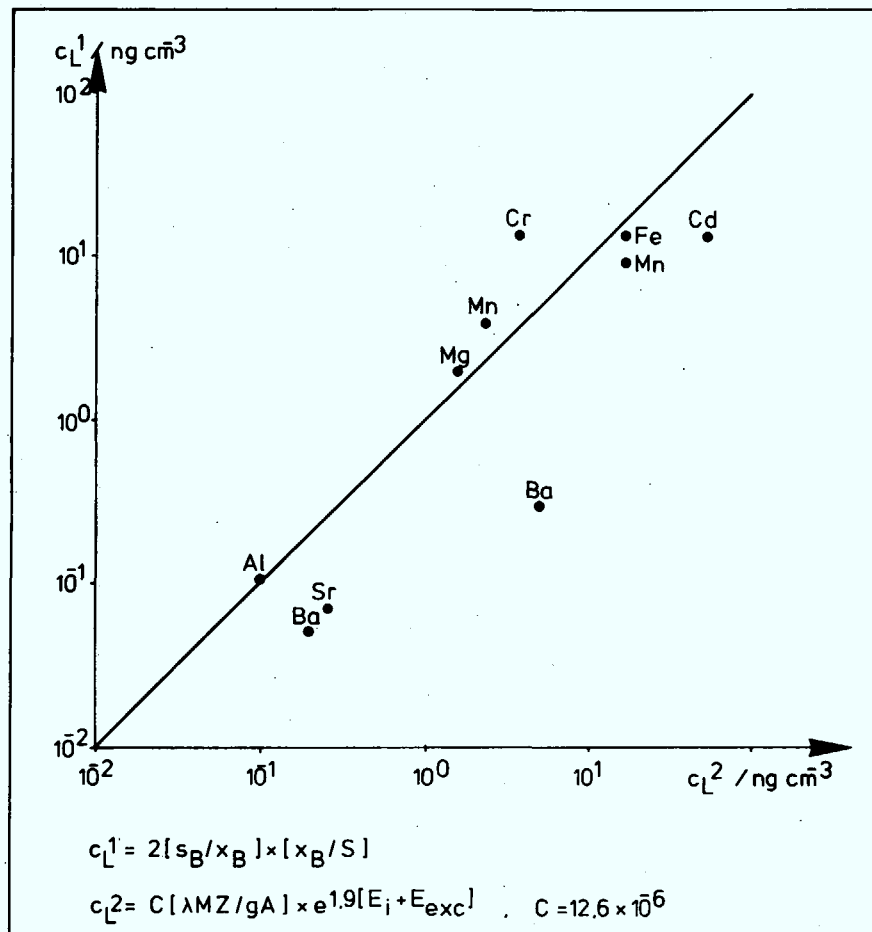


Abb. 35: Vergleich der theoretisch berechneten Nachweisgrenzen c_L^2 mit den Werten c_L^1 , die in einem Ar/Ar-Plasma (Leistung 1,5 kW, Beobachtungshöhe 15 mm) ermittelt wurden

4.4 Temperaturbestimmung

4.4.1 Horizontale Verteilung der Linienintensität

Die horizontale Verteilung der Netto-Linienintensität in einem Ar/Ar-Plasmabrenner bei 1,5 und 2,5 kW ist in Abb. 36 dargestellt.

Als Wert $R = 0$ wurde der auf der vertikalen Achse des Brenners liegende Mittelpunkt gewählt. Die Intensitätsmessungen wurden dann, ausgehend vom Nullpunkt, in Abständen von jeweils 0,6 mm, durchgeführt.

Die Werte wurden als Summe der Intensität über dem Querschnitt des Brenners integriert und nicht "geabelt" (d.h. der

horizontale Intensitätsverlauf wurde nicht nach der Abelschen Methode korrigiert)^{58,59)}.

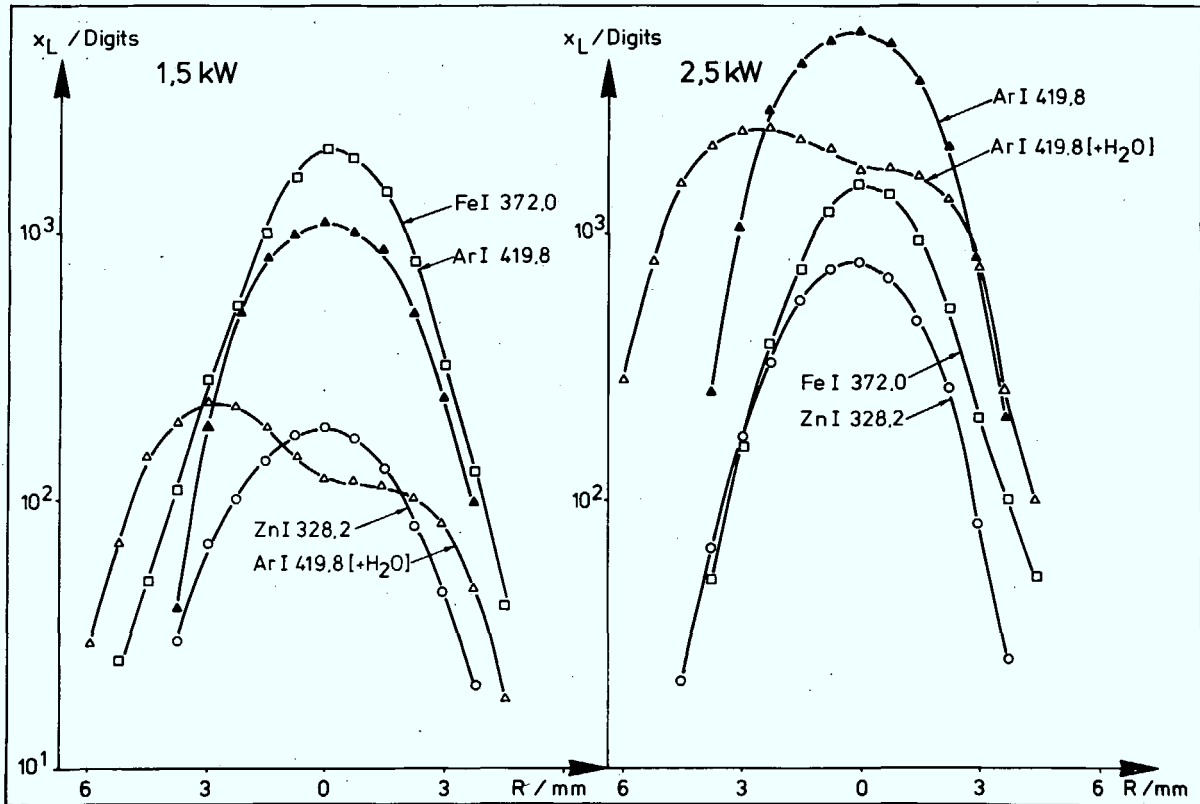


Abb. 36: Horizontale Verteilung der Linienintensität in einem Ar/Ar-Plasma bei 1,5 und 2,5 kW (Ar/Ar-Brenner, Beobachtungshöhe 15 mm)

Untersuchungen von Jarosz^{60,61)} und Boumans¹³⁾ haben ergeben, daß es nicht sehr vorteilhaft ist, die Abelsche-Integralrechnung zur Bestimmung der Intensitäts- und Temperaturverteilung zu verwenden. Der Aufwand und die damit verbundene Fehlermöglichkeit nivelliert die scheinbar verbesserte Präzision der Messungen.

Nach der Anwendung der Abelschen-Integralrechnung würden die Linienprofile ein Intensitätsminimum in der Mitte des Brenners ($R = 0$) aufweisen und sich dadurch an dieser Stelle von den nicht "geabelten" Werten deutlich unterscheiden. Nimmt man jedoch die Verhältnisse der Linienintensitäten z.B. zur Bestimmung der Anregungstemperatur mit Hilfe der Zweiliniemethode (siehe 4.4.2), so vermindern sich die Unterschiede zwischen den beiden Rechenmethoden.

Die Linienintensitäten der untersuchten Elemente und des Ar ohne Wasserzugabe zeigen in Abb. 36 eine reguläre Verteilung mit einem Maximum in der Mitte des Brenners ($R = 0$) und einem steilen Intensitätsabfall zur Seite, was mit dem Durchmesser des Plasmarohres ($\varnothing = 12 \text{ mm}$) zusammenhängt.

Mit Wasserzufuhr ändert sich die Intensitätsverteilung der Ar-Linie; sie zeigt ein Minimum in der Mitte und wird deutlich schwächer. Der Intensitätsverlauf wird asymmetrisch, wofür hauptsächlich die Inhomogenitäten des magnetischen und elektrischen Feldes verantwortlich sind. Sie werden durch die Abweichungen vom konzentrischen Aufbau der einzelnen Rohre im Brenner und des Brenners in der Induktionsspule verursacht. Auch die geringe Anzahl von Windungen der Induktionsspule (drei) spielt hier eine Rolle.

Beim Übergang von 1,5 auf 2,5 kW bleibt die Form der Verteilung der Linienintensität erhalten. Gleichzeitig verändert sich die Intensität der einzelnen Linien; einige wie z.B. die Ar-Linie 419,8 nm oder die Zn-Linie 328,2 nm nehmen mit steigender Leistung zu, andere dagegen wie die Fe-Linie 372,0 nm werden abgeschwächt, was durch die unterschiedlichen Anregungsenergien der gemessenen Linien erklärbar ist.

Die Abhängigkeit der Linienintensität von der Leistung (durch die Temperaturänderungen) und von der Anregungsenergie der Spektrallinie ist in Abb. 37 dargestellt.

Linien mit hohen Anregungsenergien (Ar 425,9 nm - 14,73 eV und Ar 419,8 nm - 14,57 eV) weisen einen deutlichen Intensitätsanstieg auf. Für Linien mit niedrigen Anregungsenergien (Fe 372,0 nm - 3,33 eV oder Zn 307,6 nm - 4,03 eV) nimmt der Intensitätswert zum Teil mit steigender Leistung ab.

In Teil "B" der Abb. 37 ist die Intensitätsdifferenz zwischen 1,5 und 2,5 kW als Funktion der Anregungsenergie für verschiedene Atomlinien dargestellt.

Die Abhängigkeit nimmt die Form einer linearen Funktion an; bei Verringerung der Anregungsenergie nimmt die Intensitätsdifferenz ab und erreicht bei etwa 4 bis 5 eV den Nullwert. Linien mit dieser Anregungsenergie, z.B. die Zn-Linie 307,6 nm, erreichen in diesem System zwischen 1,5 und 2,5 kW ihre Norm-

temperatur (siehe 2.2.2.4).

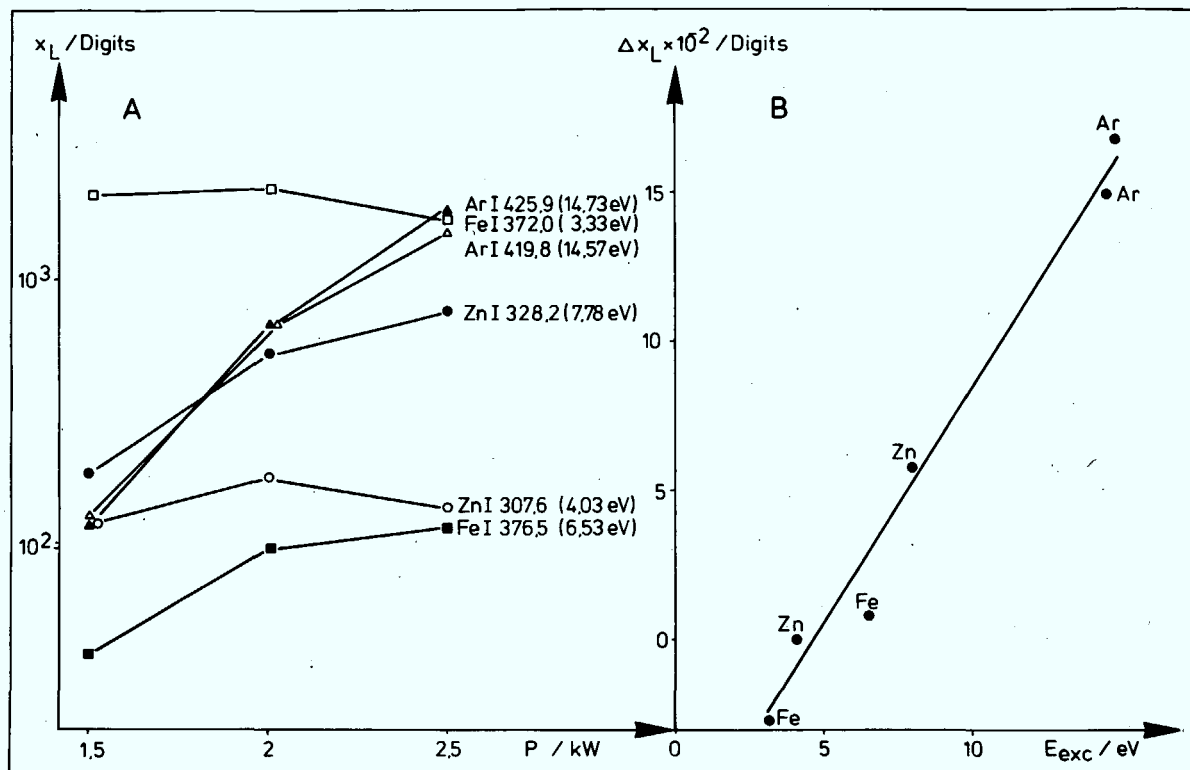


Abb. 37: Nettolinienintensität als Funktion der Leistung und ihre Veränderung zwischen 1,5 und 2,5 kW in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für die Atomlinien im Ar/Ar-Plasma ($R = 0$, Beobachtungshöhe 15 mm)

In der Abb. 38 ist die Verteilung der Linienintensität im N_2 /Ar-Plasma dargestellt.

Der Intensitätsverlauf nimmt eine ähnliche Form wie im Ar/Ar-Plasma an, ist aber wesentlich flacher, was direkt mit der Größe des Brenners zusammenhängt ($\emptyset$ des Plasmarohres im N_2 /Ar-Brenner = 18 mm).

Die Linienintensitäten der eingeführten Analyselemente wie Zn oder Fe weisen, ähnlich wie im Ar/Ar-Plasma, ein Maximum in der Mitte des Brenners auf.

Beim Übergang von 2 auf 5 kW ändert sich die Intensität, abhängig von der Anregungsenergie der gemessenen Linie.

Ähnlich, wie im Ar/Ar-Plasma (bei dem das Ar-Liniensignal nach Zugabe von Wasser abgeschwächt wurde), verhält sich das Signal des Bandenkopfes $N_2^+-391,4$ nm im N_2 /Ar-Plasma,

allerdings ohne Formänderung, also ohne das Erscheinen eines Minimums in der Mitte des Brenners.

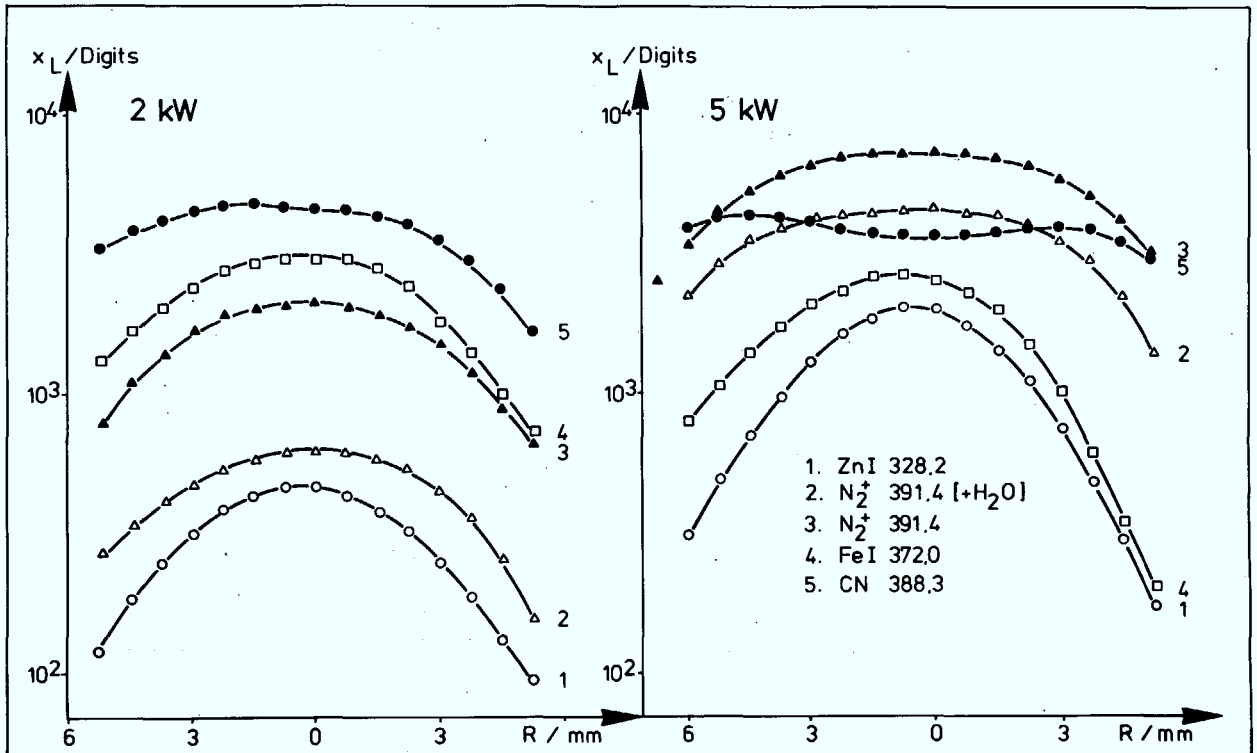


Abb. 38: Horizontale Verteilung der Linienintensität in einem N_2/Ar -Plasma bei 2 und 5 kW ($R = 0$, Beobachtungshöhe 15 mm)

Das CN-Bandensystem entstand im N_2/Ar -Plasma durch das Einsprühen einer 10%igen C_2H_5OH -Lösung.

Die Erhöhung der Leistung veränderte kaum die Intensität des Bandenkopfes CN-388,3 nm; das Intensitätsminimum in der Position $R = 0$ war stärker ausgeprägt.

4.4.2 Anregungstemperaturen

4.4.2.1 Ar-Anregungstemperatur

Anhand der in Kap. 2.2.2.2 beschriebenen Prozedur wurde die Ar-Anregungstemperatur ermittelt. Hierbei wurde der $\lg(x_L \lambda / gA)$ als Funktion des angeregten Energieniveaus E_n aufgetragen und die Temperatur T_n aus der Steigung der Geraden

berechnet.

ArI-Linien mit folgenden Wellenlängen wurden verwendet:

416,42; 418,19; 419,83; 425,12; 425,94; 426,63; 427,22;
430,01; 433,36; 433,53; 434,52 und 451,07 nm.

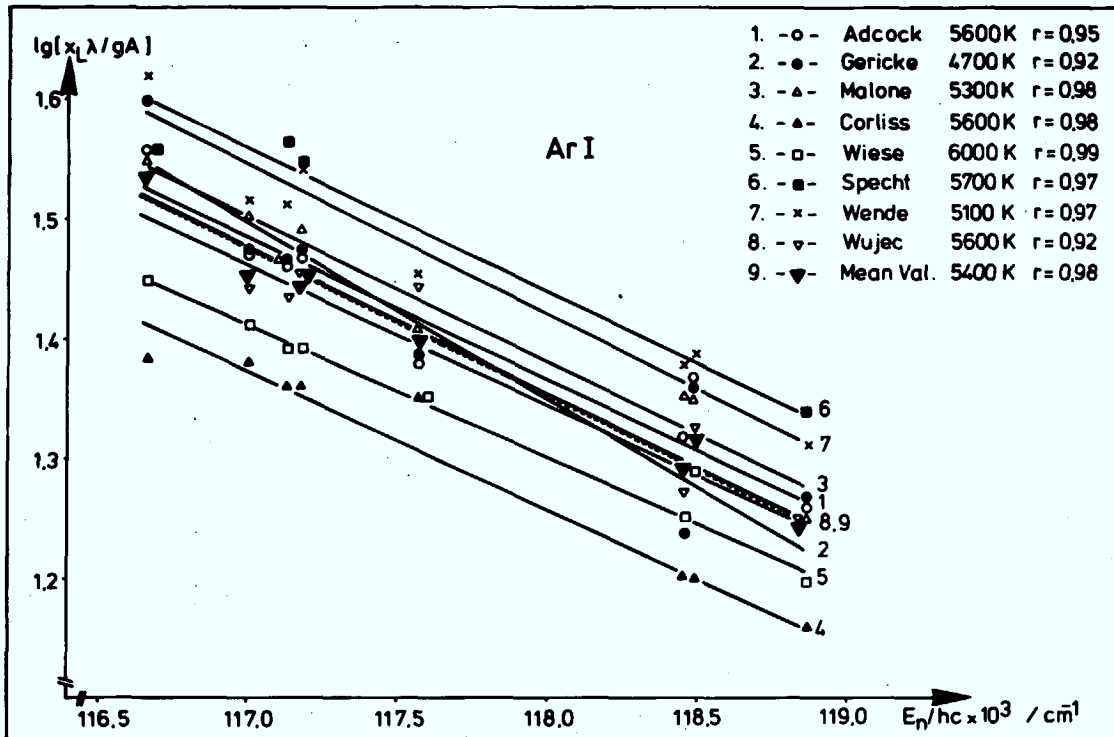


Abb. 39: Boltzmann-Gerade: $\lg(x\lambda/gA)$ als Funktion des oberen angeregten Energieniveaus E_n einer gemessenen ArI-Linie bei einer Wellenlänge λ mit einem Korrelationskoeffizienten r . Die verschiedenen gA -Werte sind den Arbeiten der oben rechts angegebenen Autoren entnommen (62-69). Die damit berechneten Anregungstemperaturen wurden ebenfalls oben rechts aufgeführt (Ar/Ar-Plasma, $R = 0$, Beobachtungshöhe 15 mm)

Die Streuung der in der Literatur angegebenen Übergangswahrscheinlichkeitswerte A beträgt bis zu 20%. Aus diesem Grunde wurde ein Vergleich durchgeführt, in dem dieselben Linienintensitäten mit verschiedenen A -Werten⁶²⁻⁶⁹⁾ als Funktion der Anregungsenergie aufgetragen wurden

Die Boltzmann-Gerade mit entsprechenden Korrelationskoeffizienten r und sich daraus ergebende Temperaturwerte sind in Abb. 39 dargestellt.

Der Mittelwert der aus den Boltzmann-Geraden berechneten Temperaturen betrug 5400 K, mit einer relativen Standardabweichung der Einzelwerte von 10%.

Die Werte der von Malone⁶⁴⁾ benutzten ArI-Linien zeigten die geringsten Abweichungen von der Boltzmann-Geraden mit gleichzeitiger Beibehaltung des richtigen Temperaturwertes und wurden deswegen bei den vorliegenden Untersuchungen für die Temperaturbestimmung verwendet. Malone hat seine A-Werte ebenfalls mit Hilfe einer ICP-Anregungsquelle berechnet. In Abb. 40 ist der Einfluß des zugeführten Wassers auf die Ar-Anregungstemperatur dargestellt.

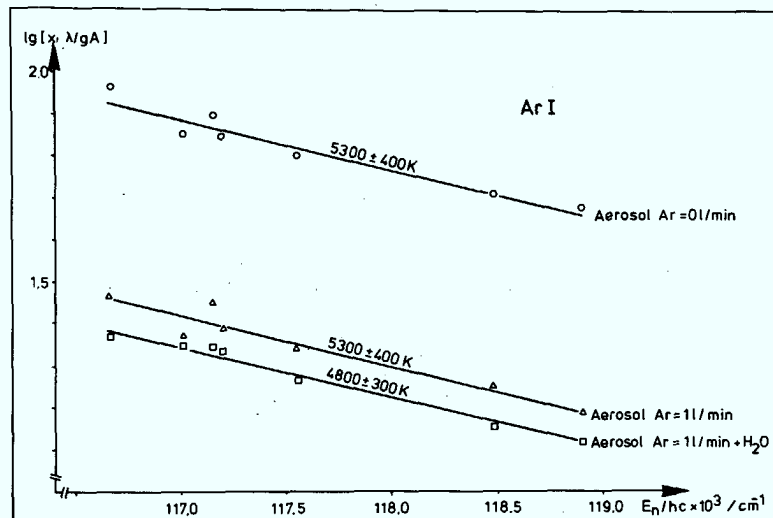


Abb. 40: Boltzmann-Gerade für ArI-Linien, berechnet anhand der gA-Werte von Malone⁶⁴⁾ ohne und mit Zugabe von Aerosolgas und Wasser und die daraus resultierenden Temperaturwerte (Ar/Ar-Plasma, P = 1,5 kW, R = 0, Beobachtungshöhe 15 mm)

Wie bereits in Abb. 36 dargestellt wurde, bewirkte die Zugabe von Wasser eine beträchtliche Abschwächung der Ar-Linienintensität. Aus Abb. 40 geht aber hervor, daß bereits das zugeführte Ar-Aerosolgas, und nicht das Wasser, die Intensität der Ar-Linien abgeschwächt hat.

Der Einfluß des Aerosolgasdurchflusses und damit auch der eingeführten Wassermenge auf die Stabilität des Plasmas (siehe Abb. 15) wird aus Abb. 41 deutlich.

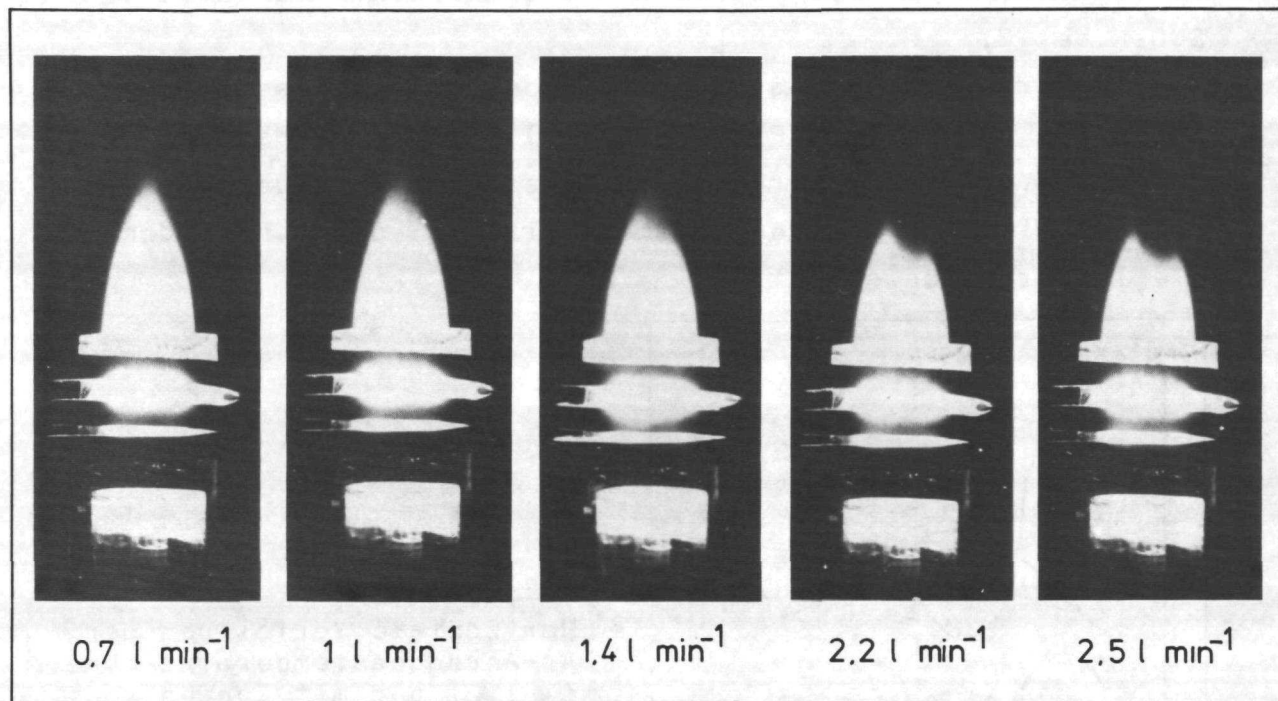


Abb. 41: Ar/Ar-Plasma bei verschiedenen Aerosolgasdurchflüssen ($P = 1,5 \text{ kW}$)

Oberhalb des Wertes 1 l min^{-1} tritt eine visuell erkennbare Störung des Plasmas durch das zugeführte Aerosolgas ein. Mißt man die Ar-Temperaturverteilung ohne und mit Zufuhr von Aerosol und Wasser, so ergibt sich ein Verlauf, der in Abb. 42 dargestellt ist.

In einem reinen physikalischen Plasma entspricht der horizontale Temperaturverlauf dem Intensitätsverlauf, wobei ein ausgeprägtes Maximum im Punkt $R = 0$ auftritt. Die Form des Verlaufes ist unabhängig von der zugeführten Leistung. Die einzelnen Temperaturwerte steigen mit Erhöhung der Leistung von $1,5$ auf $2,5 \text{ kW}$ um etwa 800 bis 1000 K , abhängig vom Wert R .

Führt man dem Plasma, durch Einbringen des Aerosolgases, Wasser zu, so bildet sich in der Mitte des Brenners ein deutliches Temperaturminimum mit gleichzeitigem Erscheinen von zwei Maxima, etwa 3 mm entfernt von der vertikalen Achse. Das entspricht wiederum dem Intensitätsverlauf der Ar-Linien nach dem Einbringen des Wassers. Der Temperaturunterschied

beträgt 500 K bei 1,5 kW und $R = 0$ und erhöht sich auf 800 K bei 2,5 kW.

Dieser Verlauf könnte durch die Verengung des Plasmas zwischen dem Aerosol mit Probe (Wasser) und den Wänden des Brenners verursacht werden. Die zugeführte Leistung wird dann in einem geringeren Volumen verteilt; dadurch werden die Temperaturen erhöht.

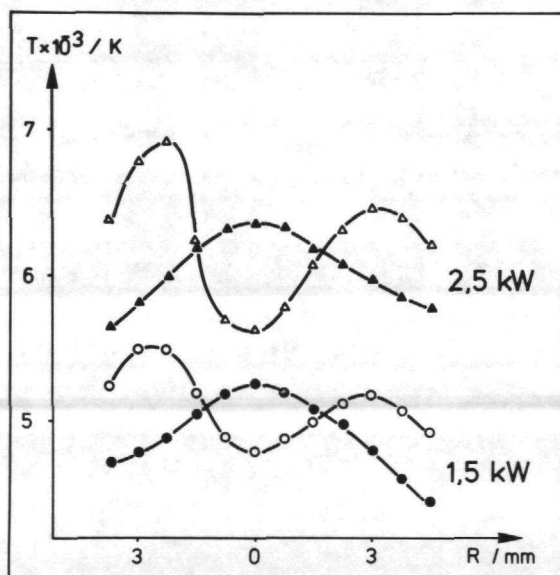


Abb. 42:

Horizontale Verteilung der Ar-Anregungstemperatur ohne (●, ▲) und mit Zugabe von Wasser (○, △) bei 1,5 und 2,5 kW im Ar/Ar-Plasma (Beobachtungshöhe 15 mm)

Ein Teil der Leistung wird auch dazu verwendet, das Wasser zu verdampfen und die H_2O -Moleküle zu dissoziieren, womit zwar das Temperaturminimum auf der vertikalen Achse des Brenners, aber nicht die seitlich entstehenden Maxima erklärt würden.

Nach einer Abschätzung von Boumans et.al.²⁹⁾ wurde etwa 20% von der auf das Aerosolgas übertragenen Gesamtleistung durch das Wasser verbraucht.

Die Ar-Anregungstemperatur ist als Funktion der Beobachtungshöhe und Leistung in Abb. 43 dargestellt. Die Temperatur wurde im Mittelausschnitt des Plasmas bei $R = 0$ gemessen. Die Temperaturwerte steigen mit Erhöhung der Leistung und abnehmender Beobachtungshöhe. Damit erreicht die Temperatur den höchsten Wert von 6800 K bei 2,5 kW und 10 mm Beobachtungshöhe im Vergleich zu 4100 K bei 1,5 kW und 25 mm.

Die entsprechenden Linienintensitäten, bezogen auf die Untergrundwerte, nehmen mit steigender Leistung und Beobachtungshöhe ab. Das hängt damit zusammen, daß der Untergrund-

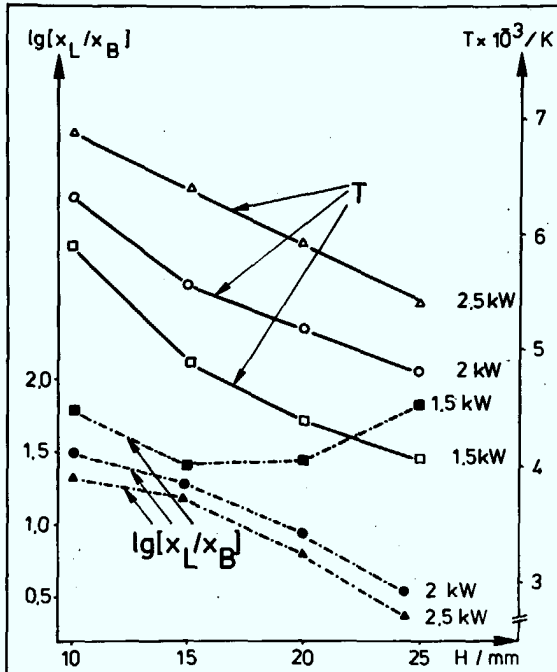


Abb. 43:

Ar-Anregungstemperatur und das Verhältnis Linien-/Untergrundintensität (x_L/x_B) der ArI-Linie 419,8 nm als Funktion der Beobachtungshöhe und Leistung in einem Ar/Ar Plasma (ArI 419,8 nm/ ArI 425,9 nm; $R = 0$)

wert mit Erhöhung der Leistung schneller zunimmt als das Nettoliniensignal. Bei 1,5 kW und einer Beobachtungshöhe oberhalb 20 mm wird der Untergrundwert so klein, daß das Verhältnis Linie -/Untergrundsignal ungewöhnlich ansteigt.

4.4.2.2 Fe-Anregungstemperatur

Fe-Anregungstemperaturen wurden mit Hilfe der Steigungsmethode (2.2.2.2) in Ar/Ar- und N_2 /Ar-Plasmen bestimmt. Es wurden die folgenden FeI-Linien verwendet: 370,92; 371,99; 372,26; 372,76; 373,33; 373,49; 373,71; 374,83; 374,95; 375,82; 376,38; 376,55; 381,58; 382,04; 382,44 und 382,59 nm.

Jarosz et.al.⁶⁰⁾ haben eine ausführliche Analyse der gA-Werte für FeI-Linien in dem Spektralbereich zwischen 370,9 bis 382,6 nm durchgeführt und festgestellt, daß die am besten zutreffenden Werte, die von Corliss und Bozman⁵⁶⁾ waren. In dieser Arbeit wurden ebenfalls die gA-Werte für die FeI-Linien von Corliss und Bozman⁵⁶⁾ genommen. In Abb. 44 sind die Boltzmann-Gerade für die FeI-Linien bei verschiedenen Leistungen aufgetragen.

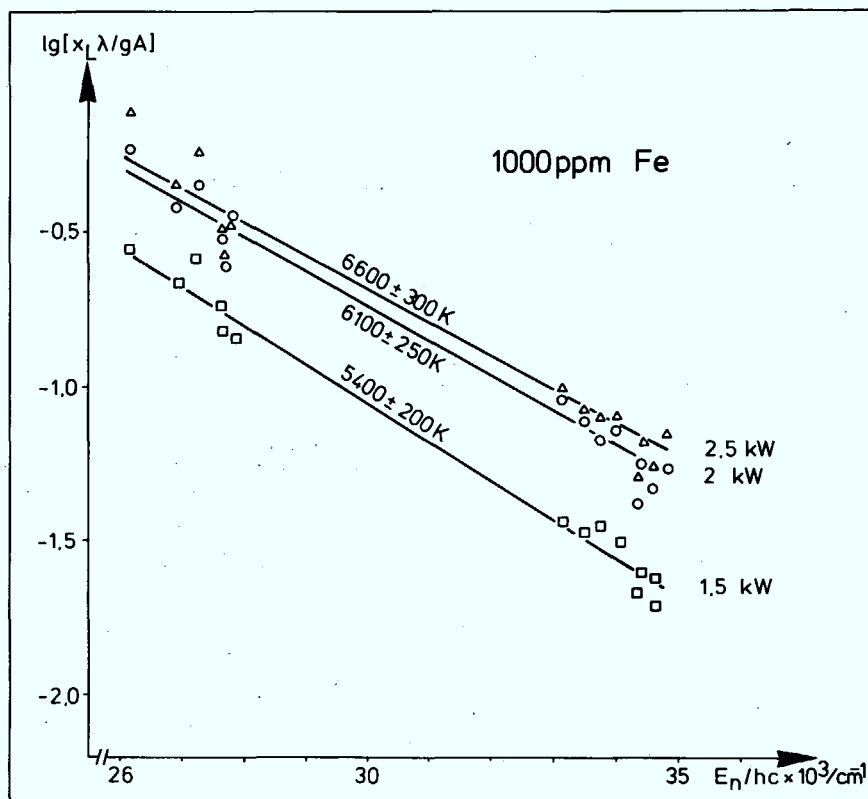


Abb. 44: Boltzmann-Gerade und daraus ermittelte Anregungstemperaturen für FeI-Atomlinien in einem Ar/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der Leistung ($R = 0$, Beobachtungshöhe 15 mm)

Bemerkenswert ist der deutliche Temperaturanstieg von 5400 K bei 1,5 kW bis auf 6600 K bei 2,5 kW.

Ein Vergleich der Fe-Anregungstemperatur in Ar/Ar- und N_2 /Ar-Plasmen bei verschiedenen Leistungen und Beobachtungshöhen, und die Verhältnisse Linien-/Untergrundintensität der bei der Temperaturmessungen verwendeten FeI-Linie 373,49 nm sind in Abb. 45 aufgetragen.

Die Werte der Linie -/Untergrund Verhältnisse liegen im N_2 /Ar-Plasma um den Faktor 10 höher als im Ar/Ar-Plasma bei der gleichen Leistung von 2 kW. Der ungewöhnlich hohe Anstieg des Intensitätsverhältnisses im Ar/Ar-Plasma bei 1,5 kW oberhalb 20 mm wird durch sehr geringe Untergrundwerte verursacht.

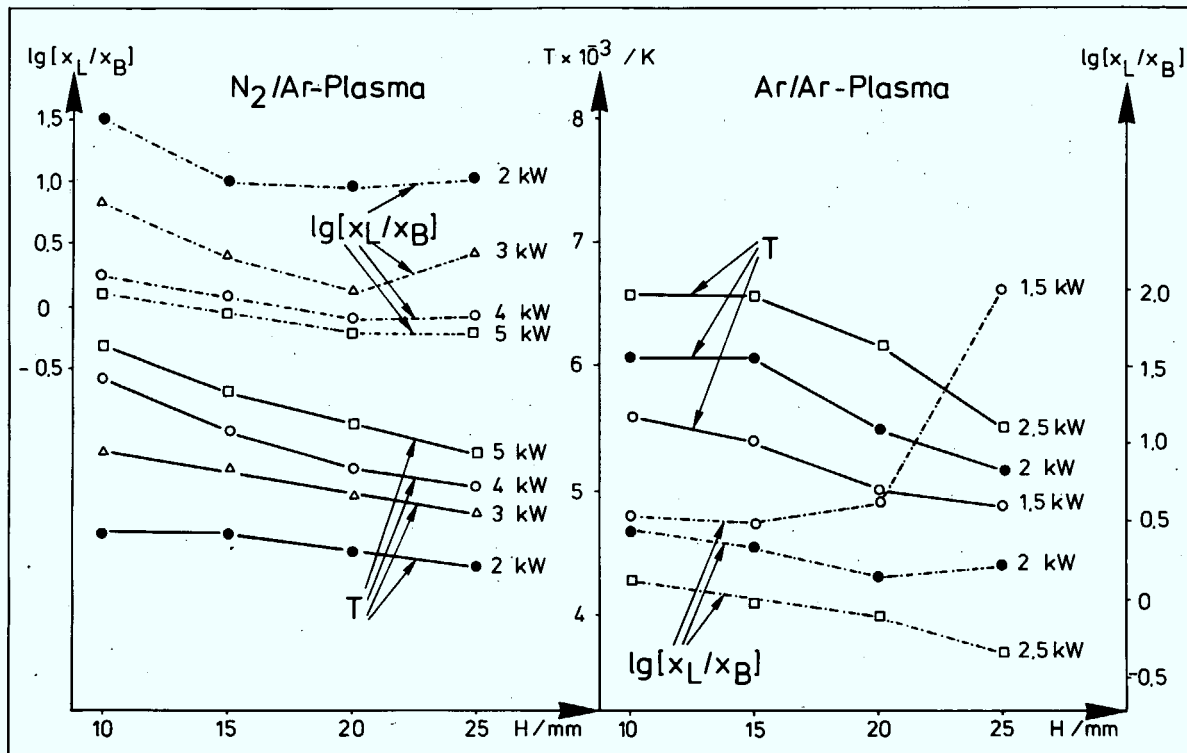


Abb. 45: Fe-Anregungstemperatur und Verhältnis Linien-/ Untergrundintensität der zur Temperaturbestimmung verwendeten FeI-Linie 373,49 nm in Abhängigkeit von der Beobachtungshöhe und der Leistung in N₂/Ar- und Ar/Ar-Plasmen (R = 0, FeI 371,99nm/FeI 373,49nm)

Der übliche abnehmende Trend dieser Größe mit steigender Beobachtungshöhe und Leistung ist erkennbar.

Die Fe-Anregungstemperaturen liegen im Ar/Ar-Plasma um etwa 1000 bis 1500 K höher als im N₂/Ar-Plasma.

4.2.3 Zn-Anregungstemperatur

Zur Bestimmung der Zn-Anregungstemperatur wurde die Zweiliniemethode (siehe 2.2.2.2) ausgewählt, da die verwendeten ZnI-Linien 307,6 nm und 328,2 nm sich gut zu diesem Zweck eignen⁵⁴⁾.

Die Zn-Anregungstemperaturen gemessen im Ar/Ar-Plasma (hier vergleichsweise im N₂/Ar- und im Ar/Ar-Brenner) und die entsprechenden Intensitätsverhältnisse der ZnI-Linie 328,2 nm

sind in Abb. 46 gezeigt.

Im N_2/Ar -Brenner beobachtet man einen leichten Anstieg der Temperatur mit Erhöhung der Beobachtungshöhe und eine Temperaturdifferenz von etwa 1000 K zwischen 1,5 und 2,5 kW. Die Linienintensitätsverhältnisse zeigen ein Maximum bei den Beobachtungshöhen von 15 bis 20 mm.

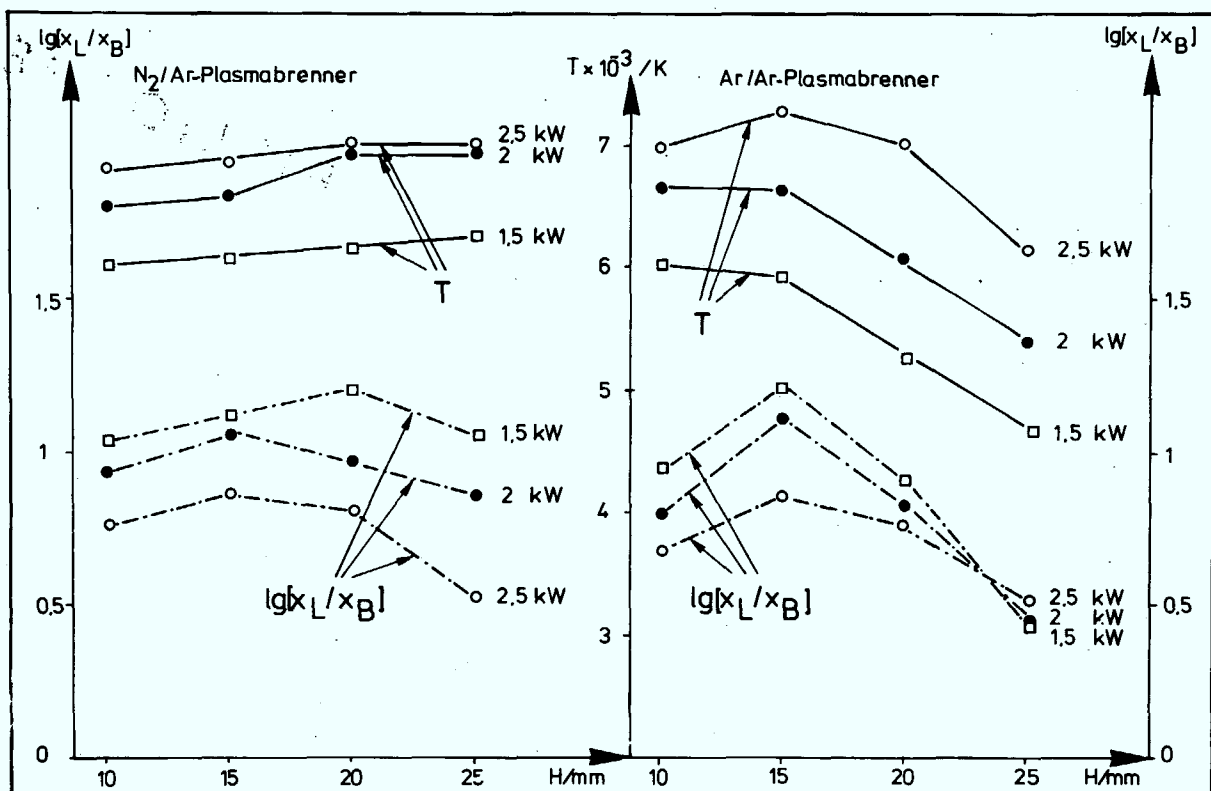
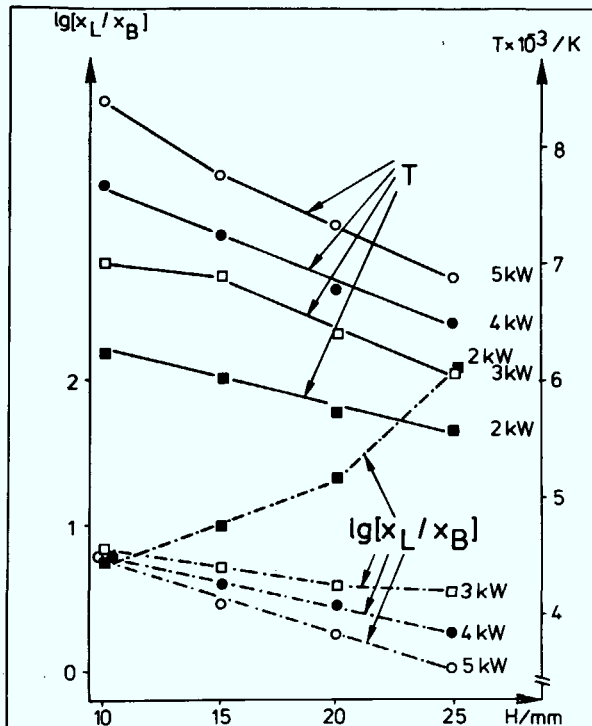


Abb. 46: Zn-Anregungstemperatur und Verhältnis Linien-/ Untergrundintensität der zur Temperaturbestimmung verwendeten ZnI-Linie 328,2 nm in Abhängigkeit von der Beobachtungshöhe und der Leistung im Ar/Ar -Plasma ($R = 0$, ZnI 307,6 nm/ZnI 328,2 nm)

Im Ar/Ar -Brenner (auf der rechten Seite der Abb. 46) beträgt der Temperaturabfall mit dem Anstieg der Beobachtungshöhe 1000 bis 1500 K. Die Intensitätsverhältnisse weisen ein deutliches Maximum bei 15 mm Beobachtungshöhe auf und liegen in derselben Größenordnung wie die im N_2/Ar -Brenner. In Abb. 47 sind die Zn-Anregungstemperaturen im N_2/Ar -Plasma als Funktion der Beobachtungshöhe und der Leistung dargestellt. Der Verlauf der beiden Größen (Tempera-

tur und Intensität) ist ähnlich wie im N_2/Ar -Plasma bei Bestimmung der Fe-Anregungstemperatur (Abb. 45). Der steile Anstieg des Intensitätswertes bei 2 kW ist wiederum durch sehr niedrige Untergrundwerte und nicht durch hohe Netto-
linienintensitäten verursacht.



BIBLIOTHEK

Abb. 47:

Zn-Anregungstemperaturen und das Verhältnis Linien-/ Untergrundintensität der ZnI-Linie 328,2 nm als Funktion von Beobachtungshöhe und Leistung im N_2/Ar -Plasma (ZnI 307,6 nm/ ZnI 328,2 nm; $R = 0$)

Die Zn-Anregungstemperaturen im N_2/Ar -Plasma sind vergleichbar mit denen im Ar/Ar -Plasma, liegen aber um 1200 bis 2000 K höher als die Fe-Anregungstemperaturen, gemessen bei den gleichen experimentellen Bedingungen.

Die mit Hilfe der ZnI-Linien gemessene Verteilung der Anregungstemperatur im N_2/Ar -Plasma bei unterschiedlichen Leistungen ist in Abb. 48 aufgetragen.

Bei den Beobachtungshöhen von 10, 15, 20 und 25 mm wurden jeweils 5 Meßfelder ausgewählt, die 3 mm voneinander entfernt lagen. Daraus ergab sich ein "Netz" von 20 Meßpunkten, die 20 entsprechende lokale Anregungstemperaturwerte lieferten.

Durch Extrapolation wurden die Punkte mit denselben Temperaturwerten durch Isothermen verbunden. Die entstandenen

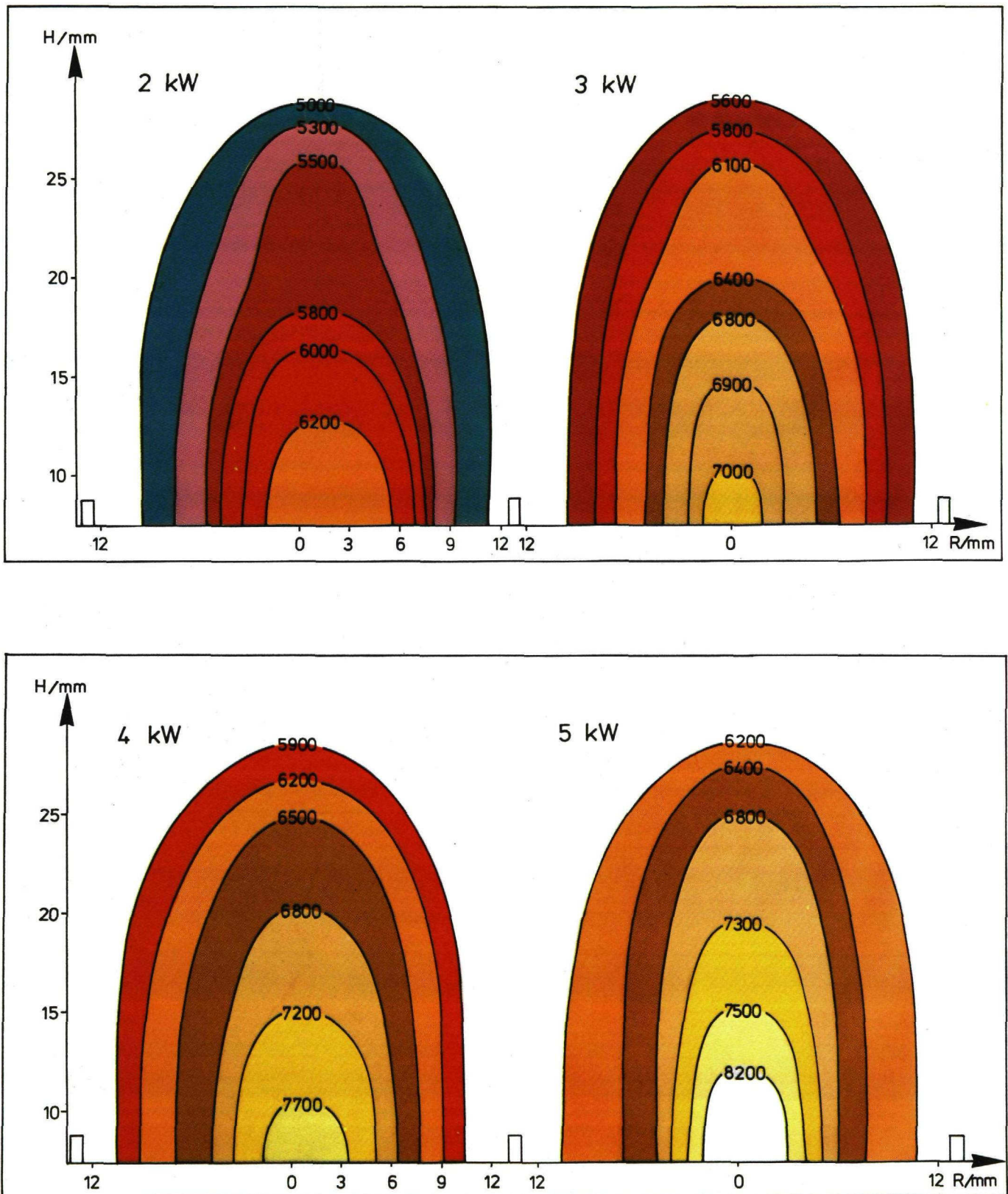


Abb. 48: Verteilung der Zn-Anregungstemperatur im N_2/Ar Plasma bei 2, 3, 4 und 5 kW ($ZnI\ 307,6/ZnI\ 328,2\ nm$)

isothermen Temperaturzonen wurden in verschiedenen Farben gekennzeichnet. Die gleichen Farben entsprechen den gleichen Temperaturbereichen, die mit dazugehörigen numerischen Werten auf den Isothermen aufgetragen worden sind.

Die ermittelten Zn-Anregungstemperaturen und die dazugehörenden Zonen liegen symmetrisch zu der vertikalen Achse des Brenners mit einem Temperaturmaximum in der Mitte und systematischem Abfall der Temperaturwerte zu den Wänden des Brenners.

Es ist ein Temperaturanstieg mit abnehmender Beobachtungshöhe und steigender Leistung zu beobachten.

4.4.3 Ionisationstemperaturen

Mehrere Autoren^{33,70-72)} haben aus dem Intensitätsverhältnis der Ionen- und Atomlinien die Elektronendichte berechnet. Dazu haben sie eine vereinfachte, kombinierte Version der Saha- und Boltzmann-Gleichung verwendet, in der nur die Anregungstemperatur T_n vorkommt.

Da aber die Frage des LTE nicht ausreichend geklärt ist, muß man die Ionisationstemperatur unabhängig von der Anregungstemperatur, mit Hilfe der Gl. 45 bestimmen⁶⁰⁾:

$$I_i / I_a = 4,83 \times 10^{15} / N_e (g_q A_{qp} / \lambda_{qp})_i (\lambda_{qp} / g_q A_{qp})_a \cdot T_i^{3/2} 10^{-5040(E_i + E_{ni} - E_{na})T_i} 10^{-5040(E_{ni} - E_{na})T_n} \quad (45)$$

Das letzte Glied der Gl. 45 berücksichtigt die Anregungstemperatur T_n , die mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung berechnet wird (siehe 4.4.2).

In der Tab. 7 sind die notwendigen Daten zur Berechnung der Ionisationstemperatur zusammengestellt.

Es wurden zusätzlich Cd- und Mg-Anregungstemperaturen mit Hilfe der Zweilinien-Methode berechnet. Die Elektronendichten, ermittelt in einem ähnlichen IC-Plasma aus der Verbreiterung der

Linienprofile durch den Starkeffekt, wurden von Jarosz et.al.⁶⁰⁾ übernommen.

Spektral- linie / nm	x _L (10ppm, H =15mm)/Digits				E / eV			$\frac{g_i A_i \lambda_a}{g_a A_a \lambda_i}$	T _n (H =15mm)			
	Ar/Ar		N ₂ /Ar		E _i	E _{na}	E _{ni}		Ar/Ar		N ₂ /Ar	
	1,5kW	2,5 kW	2kW	5 kW					1,5 kW	2,5kW	2 kW	5 kW
CdI 228,80	1170	2700	1430	1250	-	5,41	-	0,33	5600	6400	5200	6300
CdII 226,50	700	2300	2440	5050	8,99	-	5,47					
MgI 285,21	18000	43900	15600	117100	-	4,34	-	0,71	6800	7200	7000	7500
MgII 279,55	41500	86800	41550	363500	7,64	-	4,43					
FeI 371,99	145	330	380	500	-	3,33	-	70,96	5400	6600	4700	5800
FeII 259,94	370	3950	3870	12560	7,87	-	4,77					

Tab. 7: Daten zur Bestimmung der Ionisationstemperatur mit Hilfe der Gl. 45. Die Intensitätswerte x_L wurden in willkürlichen Einheiten angegeben, und gA -Werte nach Corliss und Bozman⁵⁶⁾ übernommen. Die Anregungstemperaturen wurden mit der Zweiliniem-Methode berechnet (CdI 325,2 nm/CdI 326,1 nm; MgI 277,9 nm/MgI 285,2 nm; FeI 372,0 nm/FeI 373,4 nm; R = 0, Beobachtungshöhe 15 mm)

Die Ionisationstemperaturen in Ar/Ar- und N₂/Ar-Plasmen bei unterschiedlichen Leistungen sind in Abb. 49 dargestellt. Die Werte der Ionisationstemperatur (Cd, Mg und Fe) stimmen bei den gleichen experimentellen Bedingungen (Leistung, Beobachtungshöhe) gut überein. Die Werte nehmen mit steigender Leistung deutlich zu und liegen im Durchschnitt um 1000 bis 3000 K höher als die entsprechenden Anregungstemperaturen. Jarosz et.al.⁶⁰⁾ haben die Mg-Ionisationstemperatur mit Hilfe der MgI-Linien 285,2 nm/279,6 nm und 285,2 nm/280,2 nm bestimmt. Der Wert betrug 7040 bis 7320 K $\pm$ 400 K, abhängig von den verwendeten gA -Werten. Die Messungen wurden in einem Ar/Ar Plasma bei 40 MHz und 1,3 kW, 2 mm oberhalb der Induktionsspule durchgeführt. Kornblum und De Galan³⁰⁾ bestimmten eine Mg-Ionisationstemperatur ohne Benutzung der gA -Werte, mit Hilfe einer Methode, die auf dem Zusammenhang zwischen der Absorptions-

und der Emissionsintensität der Linie und der Elektronendichte beruht. Die in einem Ar/Ar-Plasma bei 50 MHz und 0,53 kW Leistung erzielte Temperatur betrug 5500 K.

Es ist sehr schwer, einen Vertrauensbereich für die berechneten Temperaturen anzugeben, da sie nicht nur von den klassischen Fehlern der gA -Werte und der Intensitätsmessungen abhängig sind, sondern auch von der Anregungstemperatur T_n und der Elektronendichte N_e .

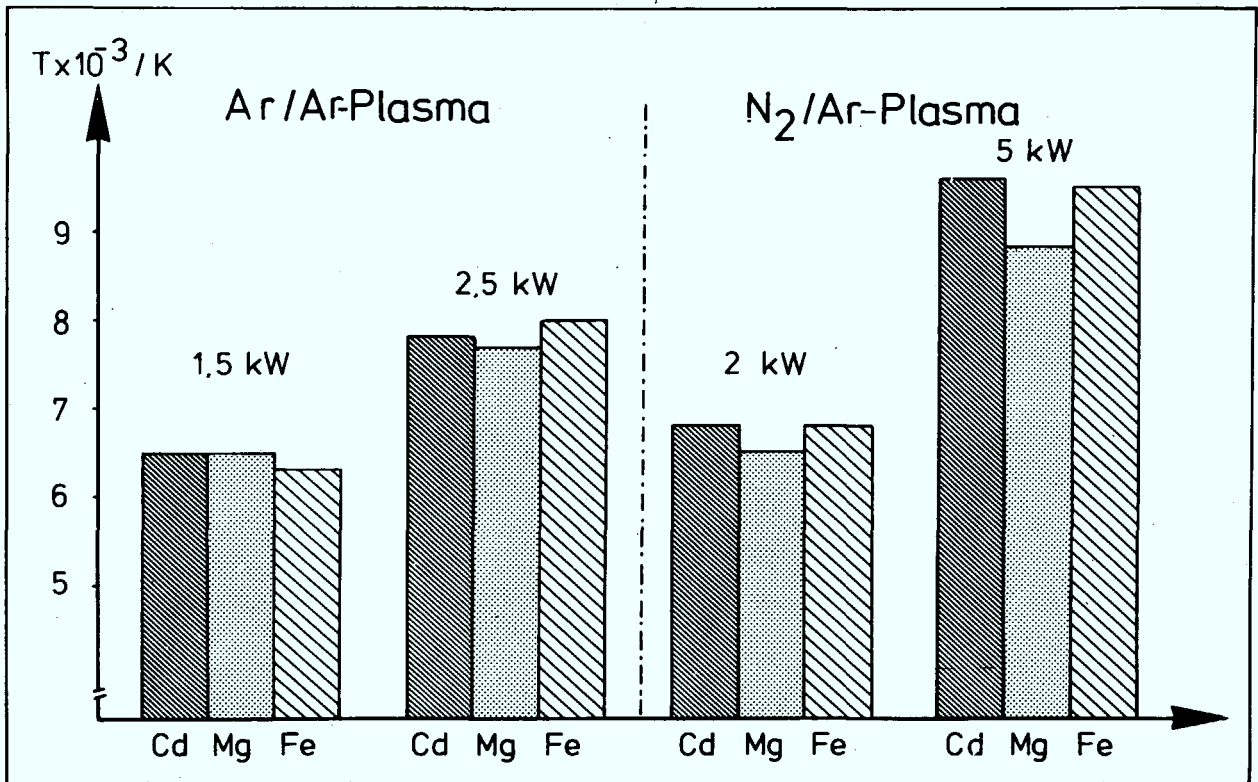


Abb. 49: Ionisationstemperaturen von Cd, Mg und Fe in Ar/Ar- und N₂/Ar-Plasmen, ermittelt mit Hilfe der Daten aus Tab. 7 (Konzentrationen der eingeführten Elemente 10 µg ml⁻¹, Beobachtungshöhe 15 mm, R = 0)

Jarosz et.al.⁶⁰⁾ haben versucht, den Gesamtfehler der Methode für die Linien MgI 285,2 nm/MgII 280,2 nm abzuschätzen. Für $\Delta N_e / N_e$ wurde ein Wert von 20%, für $\Delta I / I$ - 5% und für $\Delta A / A$ gleich 20% angenommen. Bei $\Delta T_n = 300$ K, $\Delta E_n =$

$(E_{ni} - E_{na}) = 620 \text{ cm}^{-1}$ und $E_i = 61700 \text{ cm}^{-1}$, wurde ein Wert von 0,05 für $\Delta T_i / T_i$ erhalten. Daraus ergab sich ein Vertrauensbereich von $\pm 400 \text{ K}$ für die Ionisationstemperaturen zwischen 7000 und 8000 K.

4.4.4 Normtemperaturen

Im allgemeinen besteht ein analytisches Plasma aus mindestens zwei Komponenten; dem Plasmagas (Ar) und dem eingeführten Analyseelement. Das Verhältnis der beiden Größen wird durch den Molenbruch a gekennzeichnet:

$$a = \frac{(\text{Analyseelement})}{(\text{Analyseelement}) + (\text{Plasmagas})} \quad (46)$$

Der Molenbruch ist gleich dem Quotienten aus der Anzahl der Atome und Ionen des Zusatzelementes zur Gesamtzahl der Atome und Ionen im Plasma.

Bei konstantem Gesamtdruck nimmt nach Diermeier und Kremp⁷³⁾ die Normtemperatur einer bestimmten Spektrallinie mit wachsendem "a" zu.

Die Atomlinien können zwei Normmaxima aufweisen. Das zweite Maximum verschwindet allerdings für leicht ionisierbare Elemente bei höheren Molenbrüchen im Plasma. Dagegen entfällt das erste Maximum für Elemente, die ein hohes Ionisationspotential und niedrige Molenbrüche im Plasma aufweisen⁷³⁾.

In Tab. 8 sind die ermittelten Normtemperaturen einiger in dieser Arbeit verwendeter Spektrallinien dargestellt.

Die Werte wurden mit Hilfe von Gl. 21 (nach Kremp⁷⁾) für das erste Maximum berechnet (vergl. Boumans¹³⁾).

Die Ergebnisse beziehen sich auf ein Ar/Ar-Plasma^{x)}

($N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 6000 \text{ K}$). Das Molverhältnis des Analyseelementes zum Plasmagas wurde zu etwa 3×10^{-10} angenommen (unter Berücksichtigung der Arbeitsbedingungen und der Lösung mit der Ausgangskonzentration des Analyseelementes $c_x = 10 \mu\text{g ml}^{-1}$). Das Verhältnis der Zustandssummen wurde gleich eins gesetzt.

^{x)} mit einer überthermischen Elektronenkonzentration

Nimmt man an, daß der Temperaturbereich im untersuchten Ar/Ar-Plasma zwischen 5400 K (1,5 kW) und 6800 K (2,5 kW) liegt (siehe 4.4.2), so läßt der Vergleich der berechneten Normtemperaturen folgende Schlußfolgerungen zu:

Spektrallinie nm.	$\frac{E_i}{\text{eV}}$	$\frac{E_n}{\text{eV}}$	$\frac{T_N}{\text{K}}$
BaII 455.4	10.001	2.72	7900
BaII 233.5	10.001.	6.00	8700
SrI 460.7	5.690	2.69	5200
SrII 407.7	11.027	3.04	8600
MgI 285.2	7.644	4.35	6800
MgII 279.5	15.031	4.43	12300
FeI 372.0	7.870	3.33	6700
FeII 259.9	16.180	4.77	12100
CdI 228.8	8.991	5.42	8000
CdII 226.5	16.904	5.47	12600
ZnI 307.6	9.391	4.03	7900
ZnI 328.2	9.391	7.78	8900
ArI 425.9	15.755	14.73	14300

Tab. 8: Näherungswerte der Normtemperatur für einige in dieser Arbeit benutzte Spektrallinien (berechnet nach Gl. 21 unter Annahme eines Zweikomponentensystems von Ar und Analyseelement, wobei das Molverhältnis "a" gleich 3×10^{-10} gesetzt wurde. LTE Bedingungen: $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 6000 \text{ K}$)

- 1) Atomlinien von Elementen mit niedrigen oder mittleren Ionisationspotentialen (SrI, MgI, FeI) haben ihre Intensitätsmaxima innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches.

- 2) Atomlinien von Elementen mit hohen oder sehr hohen Ionisationspotentialen (CdI, ZnI, ArI) liegen oberhalb des Temperaturbereiches.
- 3) Dasselbe trifft für Ionenlinien mit niedrigem zweiten Ionisationspotential zu.
- 4) Andere Ionenlinien (MgII, CdII, FeII) erreichen das Maximum weit oberhalb des untersuchten Bereiches.

4.4.5 Vibrations- und Rotationstemperaturen

Mit Hilfe der in Abb. 5 und 7 aufgetragenen Intensitätsverhältnisse wurden in einem N_2/Ar -Plasma Rotations- und Vibrationstemperaturen berechnet und in Abb. 50 dargestellt.

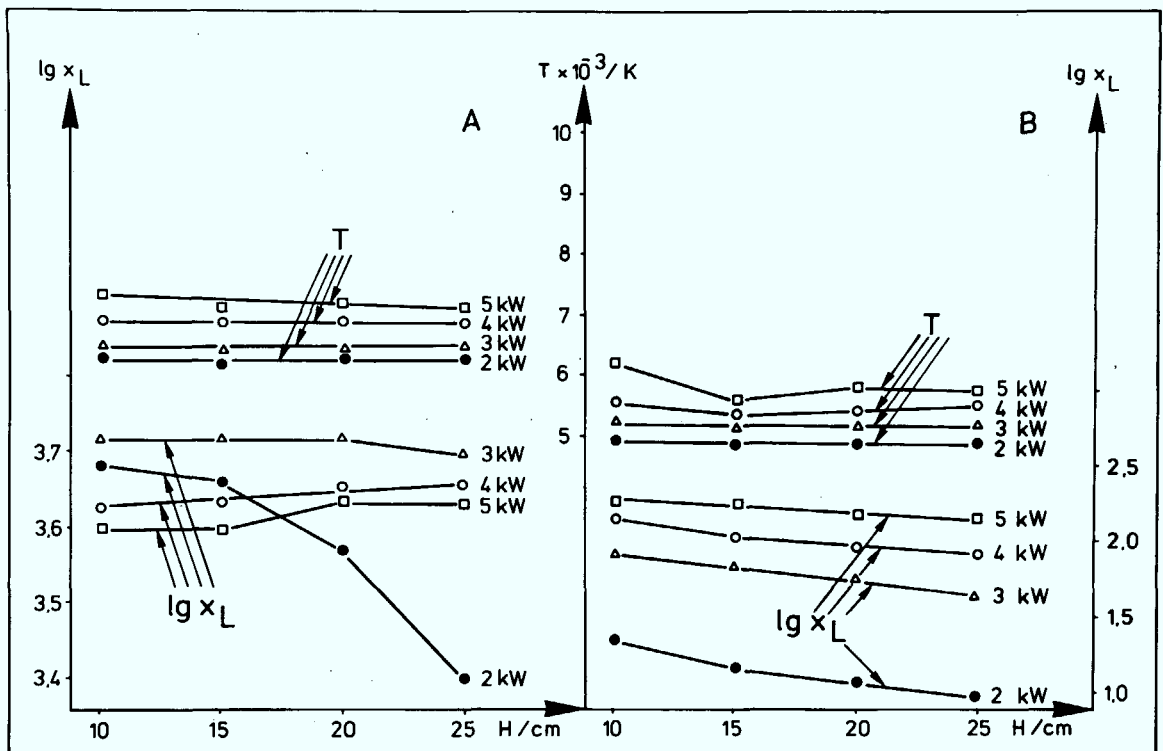


Abb. 50: CN-Vibrationstemperaturen (A) berechnet mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses der CN-Bandenköpfe $0 \rightarrow 0$ (388,3 nm) und $1 \rightarrow 1$ (387,2 nm) und die N_2 -Rotationstemperaturen (B) ermittelt mit Hilfe der Rotationslinienpaare der $0 \rightarrow 0$ (391,4 nm) N_2^+ -Bande ($K_1; K_2$) = (30, 74; 34, 70; 38, 72) in einem N_2/Ar -Plasma ($R = 0$)

In Abb. 50A sind die CN-Vibrationstemperaturen und die Netto-Linienintensitäten (CN-Bandenkopf 388,3 nm) als Funktion der Beobachtungshöhe bei verschiedenen Leistungen aufgetragen. Die Temperaturwerte bleiben unverändert mit steigender Beobachtungshöhe und nehmen beim Übergang von 2 kW (6200 K) auf 5 kW (7100 K) zu.

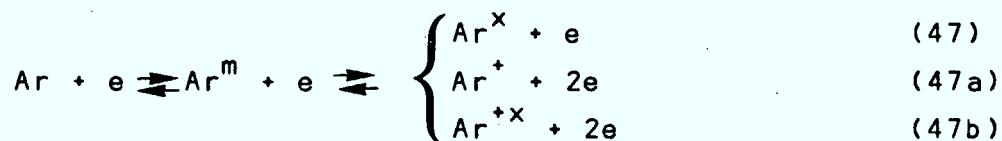
Das Liniensignal nimmt nur bei 2 kW ab; bei höheren Leistungen wurden nur geringe Veränderungen des Liniensignals mit steigender Beobachtungshöhe gemessen. Oberhalb einer Leistung von 3 kW wird die CN-Linie (bei derselben Beobachtungshöhe) abgeschwächt. Abb. 50B enthält die ermittelten N_2^+ -Rotationstemperaturen. Die Temperaturwerte liegen um etwa 1000 bis 1500 K niedriger als die bei den gleichen Bedingungen (Beobachtungshöhe, Leistung) gemessenen Vibrationstemperaturen.

Die Linienintensität (N_2^+ - 390,7 nm, entsprechend der Vibrationslinie K = 34) nimmt mit steigender Beobachtungshöhe leicht ab und stark zu bei Erhöhung der Leistung von 2 auf 3 kW. Die berechneten N_2^+ -Rotationstemperaturen beziehen sich auf die äußeren Zonen des Plasmas ($R > 0$), in denen die Anregung der N_2^+ -Moleküle des Kühlgases stattfindet. Die CN-Banden wurden erzeugt, in dem man eine 10%ige C_2H_5OH -Lösung als Aerosol zentrisch ins Plasma einbrachte. Insoweit würden sich die berechneten CN-Vibrationstemperaturen eher auf die Mitte des Plasmas ($R = 0$) beziehen. Der Unterschied in beiden Temperaturwerten würde die Annahme der toroidalen Struktur des Plasmas (nach dem Einbringen des Aerosols mit der Probe soll in der Mitte des Plasmas ein kühlerer Kanal entstehen) im Falle des N_2/Ar Plasmas in Frage stellen. Dieses Ergebnis stimmt überein mit der ermittelten Verteilung der Zn-Anregungstemperatur, bei der ein deutliches Maximum der Temperatur in der Mitte des Brenners zu erkennen war (Abb. 48), widerspricht aber der berechneten Ar-Anregungstemperaturverteilung (Abb. 42), die allerdings im Ar/Ar-Plasma durchgeführt wurde.

4.5 Anregungsprozesse im Plasma

4.5.1 Ar/Ar-Plasma

In einem rein physikalischen Ar/Ar-Plasma (ohne Aerosolgas mit Probe) werden hauptsächlich die Ar-Atome angeregt. Die möglichen Anregungsvorgänge sind in Gl. 47 dargestellt:



Wie bereits in Kap. 2.3.1 erwähnt wurde, werden die Ar-Atome durch Elektronenstöße angeregt (Gl. 47), ionisiert (Gl. 47a) oder ionisiert und angeregt (Gl. 47b), abhängig von der Anzahl der Stöße und der übertragenen Energie. Die Ar-Atome neigen während des Übergangs zu einem höherliegenden Energieniveau dazu, die metastabilen Niveaus zu besetzen (11,55 eV und 11,72 eV) und nicht eine direkte Anregung von dem Grundzustand zu verfolgen.

Mit Erhöhung des Plasmagasdurchflusses, unter konstanter Energiezufuhr, steigt die Anzahl der angeregten Ar-Atome bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Eine weitere Erhöhung des Plasmagasdurchflusses verursacht eine deutliche Abnahme der Besetzung der angeregten höheren Niveaus, was sich an der Intensitätsabschwächung der Ar-Linien zeigt.

Führt man dem Plasma Aerosolgas mit Wasser zu, so bildet sich in der Mitte ein Kanal und das Plasma nimmt eine toroidale Form an. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Ar-Linien um den Faktor 2 bis 3 ab. Die Ar-Anregungstemperatur bleibt unverändert (Abb. 40). Die horizontale Intensitätsverteilung der Ar-Linien weist ein deutliches Intensitätsminimum in der Mitte des Plasmas ($R = 0$) auf (Abb. 36).

Verantwortlich dafür könnte die Durchflußgeschwindigkeit des Aerosolgases sein (über 1500 cm s^{-1}), die die Aufenthaltszeit der angeregten Ar-Atome im Plasma erheblich senkt.

Durch die Erhöhung des Plasmagasdurchflusses steigt die Geschwindigkeit des Plasmagases im Brenner. Aufgrund der kurzen Relaxationszeit (ähnlich wie beim Aerosolgasdurchfluß)

werden die Ar-Atome nur teilweise angeregt und verlassen sehr schnell die heiße Plasmazone.

Bei konstantem Kühlgasdurchfluß und erhöhtem oder gleichbleibendem Plasmagasdurchfluß (Erhöhung von $0,5 \text{ l min}^{-1}$ bei optimalen Bedingungen auf 5 l min^{-1}) wurde die zugeführte Leistung zwischen 1,5 und 2,5 kW variiert. Beim direkten Übergang von 1,5 auf 2,5 kW entstand ein ähnlicher Kanal wie beim Einbringen von Aerosolgas mit Wasser in das Plasma. Die Ar-Linienintensitäten wurden in der Mitte des Plasmas ebenfalls um den Faktor 2 abgeschwächt. Die Tatsache wurde auf den Skineffekt zurückgeführt.

Die Frage lautete: Ist dieser für die Plasmadiagnostik so bedeutende Kanaleffekt durch die Variation der Gasdurchflüsse, also durch die aerodynamischen Faktoren, oder durch den Skineffekt verursacht?

Unter der Annahme, daß das Plasma einem metallischen, zylindrischen Leiter ähnlich ist, und unter bestimmten experimentellen Bedingungen (Frequenz, Gasleitfähigkeit, Ausmaße des Leiters) fließt der elektrische Strom hauptsächlich in einer schmalen Schicht an der Oberfläche des Leiters. Der mittlere Teil des Leiters wird durch Strahlung und thermische Diffusion erhitzt. Dieses Phänomen ist als Skineffekt bekannt^{74,75}.

Die Eindringtiefe ("skin depth"), bei der der Strom einen Wert von $1/e$ (etwa 37%) des Oberflächenwertes erreicht, ist umgekehrt proportional zur Frequenz und Leitfähigkeit:

$$\delta = 5,03 / \sqrt{\mu \cdot \sigma \cdot \nu} \quad (48)$$

δ : Eindringtiefe (cm)

μ : relative Permeabilität (für Gase = 1,0)

σ : spezifische elektrische Leitfähigkeit ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

ν : Frequenz des elektromagnetischen Feldes (MHz)

Die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Argons von der Temperatur ist in Abb. 51 dargestellt. Eine Zn-Anregungstemperatur von 6000 K wurde in einem Ar/Ar-Plasma bei 1,5 kW gemessen (Abb. 46). Bei dieser Temperatur

beträgt die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Ar $1,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die mit Hilfe von Gl. 48 berechnete Eindringtiefe 0,97 cm. Da der Durchmesser des inneren Plasmarohres im Ar/Ar Brenner 0,8 cm beträgt, ist anzunehmen, daß der Strom gleichmäßig über den ganzen Querschnitt des Plasmas verteilt ist. Mit Erhöhung der zugeführten Leistung auf 2,5 kW steigt die Zn-Anregungstemperatur auf 7200 K. Bei dieser Temperatur hat Ar eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $7,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Eindringtiefe nimmt bis auf 0,37 cm ab und bildet eine inhomogene Verteilung der leitenden Schicht im Plasma. Der entstehende Tunnel erlaubt es dem hohen Gasdurchfluß, ins Innere einzudringen, ohne die Stabilität des Plasmas zu beeinflussen.

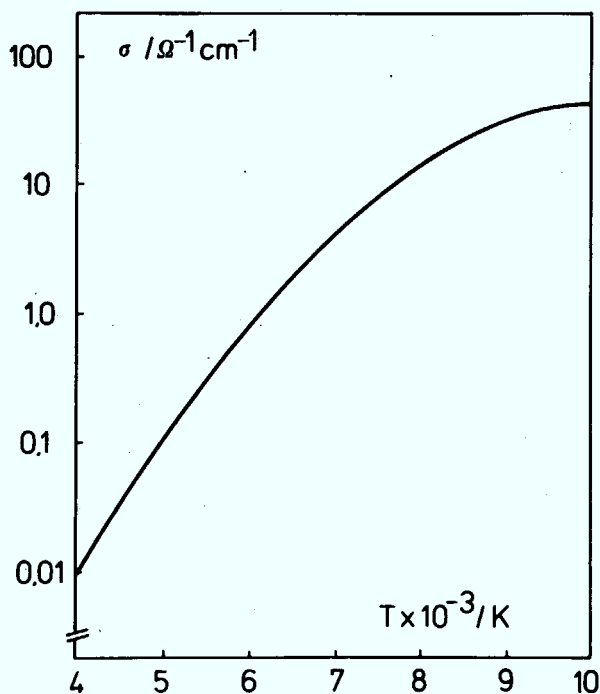


Abb. 51:

Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Ar als Funktion der Temperatur unter atmosphärischem Druck 75)

Es wäre auch möglich, daß der höhere Gasdurchfluß (5 l min^{-1}) und die dabei entstehende höhere Gasgeschwindigkeit (75 cm s^{-1}) die breite und flache Basis (der untere Rand des Plasmas) des Plasmas, die bei der Leistung von 2,5 kW entsteht, leichter durchdringen kann. Bei einer Leistung von 1,5 kW wird die kleinere und schmalere Plasmawolke von der hohen Gasströmung hochgehoben und das Gas fließt an den Seiten des Plasmas vorbei.

Greenfield et.al.⁷⁶⁾ konnten keinen wesentlichen Unterschied in der Form des Plasmas bei 7 MHz und 36 MHz feststellen. Sie nehmen an, daß der Kanaleffekt mehr eine Funktion des Aerosolgasdurchflusses als der Eindringtiefe zu sein scheint.

Barnes et.al.⁷⁷⁾ haben die Einschränkungen des angenommenen Modells des metallischen Zylinders diskutiert.

4.5.2 N₂/Ar-Plasma

Wie bereits in Kap. 2.3.1 erwähnt wurde, sind die Reaktionen, die im N₂/Ar-Plasma stattfinden, denen im Ar/Ar-Plasma ähnlich. Die zusätzliche Anregung der N₂-Moleküle kann auf den in Gl. 31 bis 33 beschriebenen Wegen erfolgen. Die Anregung durch die N₂-metastabilen Zustände mit einer geringen Energie von 6 bis 8 eV, verglichen mit den metastabilen Zuständen des Ar (11,55 und 11,72 eV), spielt keine führende Rolle im "Penning Ionisation"-Prozeß. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, das Plasma nur mit Hilfe von N₂-Gas zu zünden. Das Plasma erlosch in dem Moment, als die Ar-Zufuhr abgeschaltet wurde.

In einem reinen N₂/Ar-Plasma nimmt die Intensität der N₂- und N₂⁺-Bandensysteme mit steigendem Ar-Plasmagasdurchfluß, bei geringen Ar-Durchflüssen von 2 bis 4 l min⁻¹, leicht zu. Bei höheren Ar-Plasmagasdurchflüssen (oberhalb 5 l min⁻¹) wird die Intensität aller N₂- und N₂⁺-Linien stark abgeschwächt. Beim Übergang von niedrigen zu höheren Leistungen wurde das Intensitätsmaximum in Richtung geringerer Ar-Plasmagasdurchflüsse verschoben.

Die Erhöhung des Ar-Gasdurchflusses verursachte einen Anstieg der Ar-metastabilen Niveaus bis ein Gleichgewicht erreicht wurde. Eine weitere Steigerung des Ar-Gasdurchflusses konnte einerseits keine zusätzliche Anregung bewirken, andererseits fing das Ar-Gas teilweise an, als Kühlgas zu wirken, wodurch die Temperatur der N₂- und N₂⁺-Moleküle herabgesetzt wurde.

Nach Einführen von Aerosol mit Wasser wurde eine weitere Abschwächung der N₂- und N₂⁺-Linienintensität beobach-

tet. Ein Teil der übertragenen Energie, die vorher zur Anregung der N_2 -Moleküle verwendet worden war, wurde jetzt zur Verdampfung und Dissoziation der H_2O -Moleküle eingesetzt. Die Linienintensität der eingeführten Elemente nahm mit steigendem Ar-Plasmagasdurchfluß zu.

4.6 Intensitätsverhältnisse der Ionen- und Atomlinien bezogen auf LTE

Es wurde von verschiedenen Autoren bewiesen^{13,14,71)} und in dieser Arbeit demonstriert, daß sich in Ar/Ar- und N_2 /Ar-Plasmen eine größere Empfindlichkeit und eine sich daraus ergebende höhere Nachweisempfindlichkeit mit Hilfe von Ionenlinien im Vergleich zu Atomlinien erzielen lassen.

Mermet¹⁴⁾ hat angenommen, daß der "Penning Ionisation"-Prozeß, verursacht durch Ar-metastabile Atome, hier als Ursache für die Abweichungen der Besetzung der Ionen- und Atomenergieniveaus vom LTE-Wert in Frage kommen kann.

Die experimentell ermittelten Intensitätsverhältnisse $(I_i/I_a)_{Exp}$ der Ionen- und Atomlinien würden dann höher liegen als der LTE-Wert $(I_i/I_a)_{LTE}$, der nach Gl. 19 berechnet werden kann.

In Tab. 9 sind die experimentellen Intensitätsverhältnisse und die mit Hilfe von Gl. 19 berechneten Werte, sowie die Verhältnisse $(I_i/I_a)_{Exp}/(I_i/I_a)_{LTE}$ für Ar/Ar- und N_2 /Ar-Plasmen dargestellt.

Die experimentell ermittelten Verhältnisse liegen um 1 bis 3 Größenordnungen höher als die berechneten LTE-Werte in beiden untersuchten Plasmen, was andeuten würde, daß die LTE-Abweichungen in beiden Fällen durch denselben Anregungsmechanismus mit Beteiligung der Ar-metastabilen Atome verursacht worden sind.

Ähnliche Abweichungen in einem vergleichbaren ICP-System wurden von Kornblum und DeGalan³⁰⁾ als Unterschiede zwischen verschiedenen Temperaturwerten ($T_{Gas} < T_n < T_i$) demonstriert (siehe 4.4.2 - 4.4.4).

Ar/Ar Plasma [P=1,5 kW, H=15mm, R=0]

Linienpaar / nm	$(I_i/I_a)_{\text{exp}}$	$(I_i/I_a)_{\text{LTE}}$	$I_{\text{exp}}/I_{\text{LTE}}$	$c_L(I)/c_L(II)$
SrII 407,7/SrI 460,7	$2,4 \times 10^2$	$7,8 \times 10^1$	$3,0 \times 10^2$	$2,9 \times 10^1$
MnII 257,6/MnI 403,0	$1,9 \times 10^0$	$2,9 \times 10^1$	$0,7 \times 10^1$	$2,3 \times 10^0$
MgII 279,5/MgI 285,2	$2,3 \times 10^0$	$1,9 \times 10^1$	$1,2 \times 10^1$	$5,0 \times 10^0$
CdII 226,5/CdI 228,8	$0,6 \times 10^0$	$3,7 \times 10^2$	$1,6 \times 10^1$	$2,9 \times 10^{-1}$

N₂/Ar Plasma [P=5 kW, H=15mm, R=0]

SrII 407,7/SrI 460,7	$4,7 \times 10^2$	$1,6 \times 10^1$	$2,9 \times 10^1$	$5,4 \times 10^2$
MnII 257,6/MnI 403,0	$2,1 \times 10^1$	$2,0 \times 10^1$	$1,1 \times 10^0$	$4,2 \times 10^1$
MgII 279,5/MgI 285,2	$3,1 \times 10^0$	$7,0 \times 10^0$	$0,4 \times 10^0$	$1,3 \times 10^1$
CdII 226,5/CdI 228,8	$4,0 \times 10^0$	$2,0 \times 10^0$	$2,0 \times 10^0$	$2,9 \times 10^0$

Tab. 9: Experimentell ermittelte und berechnete LTE-Werte für die Intensitätsverhältnisse (I_i/I_a) der Ionen- und Atomlinien sowie die Verhältnisse der Nachweisgrenzwerte in Ar/Ar- und N₂/Ar-Plasmen bei optimalen Arbeitsbedingungen (angenommene LTE-Bedingungen: $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T_{n,Zn} = 5900 \text{ K}$ für Ar/Ar-Plasma bei $P = 1,5 \text{ kW}$ und $T_{n,Zn} = 7500 \text{ K}$ für N₂/Ar-Plasma bei $P = 5 \text{ kW}$)

Das würde bedeuten, daß die Ionen-Energieniveaus im Vergleich zu den entsprechenden Atomniveaus überbesetzt sind oder, daß die höheren Energieniveaus überbesetzt sind im Bezug auf die niedrigen Energieniveaus derselben Elemente.

4.7 Elektronendichte und Dichte der Ar-metastabilen Atome

Setzt man in Gl. 19 die Zn-Anregungstemperaturen im Bereich zwischen 6000 und 8000 K und die experimentell ermittelten $(I_i/I_a)_{\text{Exp}}$ Werte ein, so kann die Elektronendichte im Plasma berechnet werden, die bei LTE-Bedingungen zutreffen würde.

P kW	T / K		N _e /cm ⁻³		n _{Ar^m} /cm ⁻³		n _{Ar^m} /cm ³ x)	
	Ar/Ar	N ₂ /Ar	Ar /Ar	N ₂ /Ar	Ar/Ar	N ₂ /Ar	Ar /Ar	N ₂ /Ar
1.5	5900		1 × 10 ¹⁴		8 × 10 ⁹		8 × 10 ¹³	
2	6700	6000	1 × 10 ¹⁵	8 × 10 ¹³	3 × 10 ¹¹	4 × 10 ⁹	3 × 10 ¹³	7 × 10 ¹³
2.5	7000		2 × 10 ¹⁵		7 × 10 ¹¹		2 × 10 ¹³	
3		6800		1 × 10 ¹⁵		2 × 10 ¹¹		2 × 10 ¹³
4		7200		3 × 10 ¹⁵		1 × 10 ¹²		1 × 10 ¹³
5		7700		7 × 10 ¹⁵		4 × 10 ¹²		8 × 10 ¹²

x) N_e = 10¹⁶ cm⁻³

Tab. 10: Elektronendichte (N_e) und die Dichte der Ar-metastabilen Atome (n_{Ar^m}) in Ar/Ar- und N₂/Ar-Plasmen in Abhängigkeit von der zugeführten Leistung (Temperatur). Die n_{Ar^m}-Werte wurden erstens für die experimentell ermittelten Elektronendichten und zweitens bei einem Wert von N_e = 10¹⁶ cm⁻³ berechnet

Die Mittelwerte der Elektronendichten, die mit Hilfe der in Tab. 9 angegebenen Intensitätsverhältnisse für beide Plasmaarten ermittelt wurden, sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Die Elektronendichte nimmt in beiden Plasmen mit steigender Leistung (Temperatur) zu.

Der Ionisationsprozeß der Ar-metastabilen Atome durch Elektronenstöße ist in Gl. 49 dargestellt:



Unter der Annahme des LTE kann anhand der Saha-Gleichung die Gleichgewichtskonstante der Gl. 49 berechnet werden.

$$K_{Ar^m} = n_{Ar^+} n_e / n_{Ar^m} = 4,83 \times 10^{15} T^{3/2}$$

$$(Z_i / g_m) 10^{-5040 (E_i^{Ar} - E_m) / T} \quad (50)$$

- K_{Ar^m} : Saha-Gleichgewichtskonstante der Gl. 49 (cm^{-3})
 n_{Ar^+} : Dichte der Ar-Ionen in allen Energieniveaus (cm^{-3})
 n_{Ar^m} : Dichte der Ar-Atome in einem der beiden metastabilen Energieniveaus (cm^{-3})
 T : Absolute Temperatur (K)
 Z_i : Zustandssumme der Ar^+ -Ionen
 g_m : Statistisches Gewicht der Ar^+ -Ionen
 E_m : Anregungsenergie des metastabilen Niveaus (11,55 oder 11,72 eV)
 E_i^{Ar} : Ar-Ionisationsenergie (15,755 eV)

Nach dem Anregungsmodell von Boumans¹³⁾ und unter der Annahme, daß die direkte Rekombination bis zum Grundzustand im Vergleich zur Rekombination bis zu den metastabilen Niveaus vernachlässigt werden kann, ist die Dichte der metastabilen Ar-Atome n_{Ar^m} :

$$n_{Ar^m} = N_e^2 / K_{Ar^m} \quad (51)$$

Wird Gl. 51 in Gl. 50 eingesetzt, so erhält diese eine praktische Form, die zur Berechnung der n_{Ar^m} dienen kann.

$$n_{Ar^m} = \frac{N_e^2}{4,83 \times 10^{15} T^{3/2} (Z_i / g_m) 10^{-5040 (E_{i,Ar} - E_m) / T}} \quad (52)$$

Die berechneten Dichten der metastabilen Ar-Atome sind ebenfalls in Tab. 10 dargestellt.

Aus den (auf Grund der LTE-Annahme) ermittelten Elektronendichten wurden die n_{Ar^m} -Werte berechnet. Sie liegen um etwa 2 bis 4 Größenordnungen unter denen, die mit einem Wert von $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erzielt worden sind.

4.8 Untersuchung der Matrixeinflüsse

4.8.1 Einfluß von Na, Cr, Ni und Fe auf die Emissionsintensität von Al und Ti

Die Veränderungen der Linienintensitäten von Al und Ti wurden bei Zugabe von Na, Cr, Ni und Fe mit steigender Konzentration gemessen.

Cr, Ni und Fe wurden gewählt, weil sie als Hauptbestandteile der in Kap. 4.9 behandelten Hochtemperaturlegierungen vorkommen. Da sich die Ionisationspotentiale dieser Elemente nur wenig voneinander unterscheiden (Cr - 6,76 eV; Ni - 7,63 eV; Fe - 7,87 eV), wurde zusätzlich der Einfluß von Na mit einem Ionisationspotential von 5,14 eV untersucht, um eine eventuelle Abhängigkeit des Matrixeffektes vom Ionisationspotential des Störelementes festzustellen.

Die ausgesuchten, störungsfreien Linien der Analyselemente: TiII 308,8 nm und AlI 396,15 nm wurden jeweils in einer Konzentration von $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ gemessen.

Die Konzentration des Matrixelementes variierte zwischen 10 und $10\,000 \mu\text{g ml}^{-1}$. Die Arbeitsparameter entsprachen den im Kap. 4.2 beschriebenen Optimalbedingungen.

In Abb. 52 sind die Intensitätsverläufe (bezogen auf die Intensität in Wasser) der AlI-Linie 396,15 nm und der TiII-Linie 308,8 nm bei steigenden Matrixzusätzen im N_2/Ar -Plasma bei 2 und 4 kW und im Ar/Ar -Plasma bei 2 kW dargestellt.

Die Funktionen zeigen für alle vier Störelemente einen ähnlichen Verlauf bei entsprechenden Plasmatypen und Leistungen. Die Abweichung von den ursprünglichen (Al oder Ti)

Bezugssignalen in Wasser (normalisiert auf 100) sind bei einer Konzentration des Matrixelementes von $10\,000 \mu\text{g ml}^{-1}$ für Fe größer als für Ni und vergleichbar mit denen von Na und Cr, obwohl Fe das höchste Ionisationspotential hat.

Bis zu einer Konzentration des Matrixelementes von $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ sind nur leichte Veränderungen des Signals erkennbar.

Die größte Verstärkung der Intensität wurde bei der AlI-Linie im N_2/Ar -Plasma bei 2 kW gemessen (50 bis 153%), während die TiII-Linie am stärksten abgeschwächt wurde (13 bis 32%).

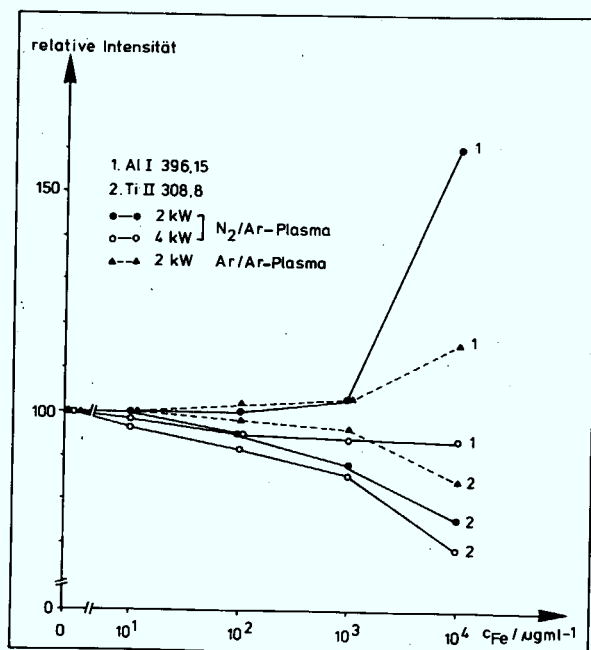
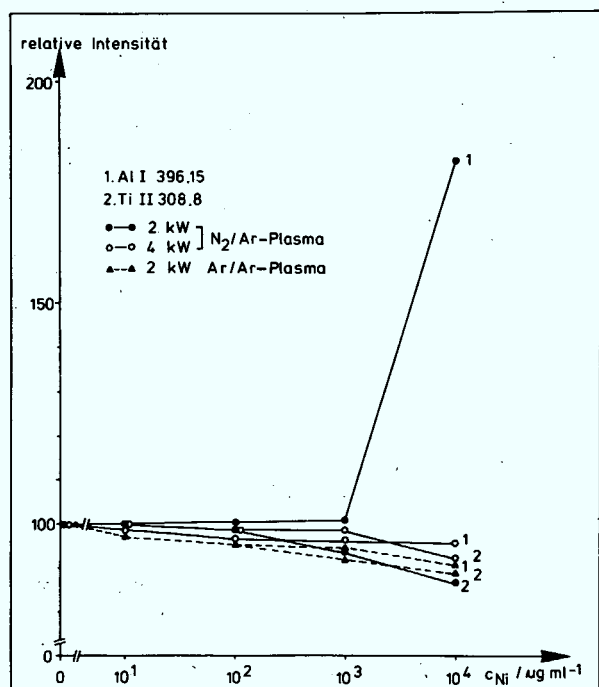
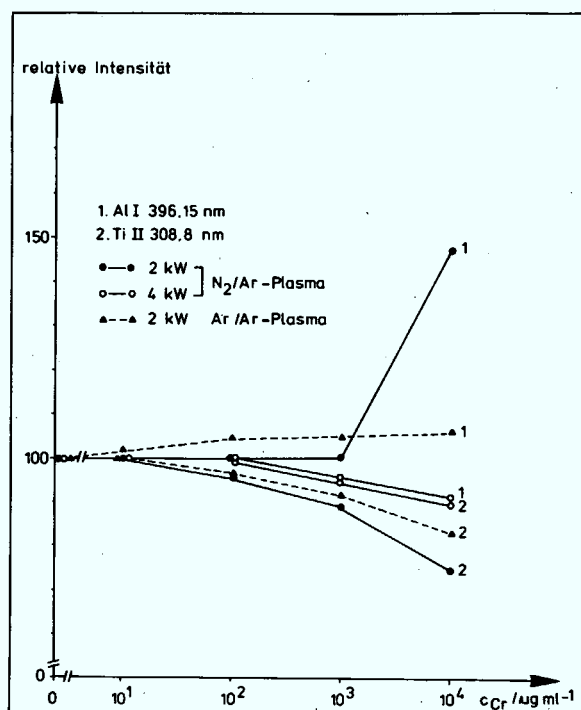
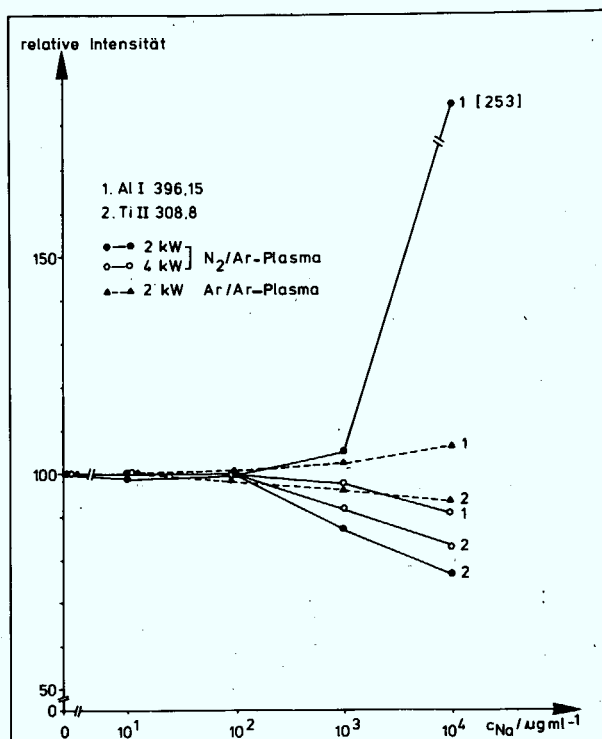


Abb. 52: Einfluß von Na(a), Cr (b), Ni (c) und Fe (d) auf die Emissionsintensität von $10 \mu g ml^{-1}$ Al und Ti ($R = 0$, Beobachtungshöhe 15 mm)

Im Ar/Ar-Plasma beobachtet man einen ähnlichen Trend: eine Intensitätszunahme bei der Atomlinie von Al (5 bis 13%) und eine Intensitätsabnahme bei der Ionenlinie von Ti (4 bis 17%);

allerdings sind hier die Abweichungen geringer.

Eine Ausnahme stellt der Einfluß von Ni dar, dessen Zugabe eine leichte Abschwächung beider Linien (AlI- und TiII-Linie) verursacht.

Im N₂/Ar-Plasma wird bei einer Leistung von 4 kW die Intensität aller Linien herabgesetzt und zwar die der Ionenlinien stärker als die der Atomlinien.

4.8.2 Einfluß von Na, Cr, Ni und Fe auf die Emissionsintensität von V

Aus den Ionen-/Atomlinien-Intensitätsverhältnissen (bei konstanten Arbeitsbedingungen) lassen sich sowohl die Veränderungen des Ionisationsgleichgewichts als auch die der Temperatur und der Elektronendichte bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden störungsfreie V-Linien ausgewählt: die Atomlinie VI 318,54 nm und eine Ionenlinie VII 318,85 nm. In Abb. 53 sind die Intensitätsverläufe der Ionen- und Atomlinien von V als Funktion der steigenden Matrixkonzentration (Na, Cr, Ni und Fe) im N₂/Ar-Plasma bei 2 und 4 kW und im Ar/Ar-Plasma bei 2 kW aufgetragen.

Die daraus resultierenden Intensitätsverhältnisse VII/VI wurden berechnet und ebenfalls dargestellt.

Die V-Linien verhalten sich unter der zunehmenden Matrixkonzentration ähnlich wie die Al- bzw. Ti-Linien. Die Erhöhung der Atomlinienintensität wird von einer Abschwächung der Ionenlinien in beiden Plasmen bei 2 kW begleitet.

Im 2 kW N₂/Ar-Plasma ist der Effekt größer als im Ar/Ar-Plasma bei gleicher Leistung (Verstärkung der Atomlinie um 43% bei Fe und bis zu 140% bei Na gegenüber der Abnahme um 12% bei Ni bzw. 36% bei Na im Falle der Ionenlinie).

Im N₂/Ar-Plasma bei 4 kW nehmen, mit Ausnahme der V-Atomlinie bei Zugabe von 10 000 µg ml⁻¹ Cr (8% Erhöhung), bei allen Matrixelementen die beiden Linien ab. Bei der V-Ionenlinie ist der Effekt stärker (5% bei Cr und Ni bis 28% bei Na) als bei der V-Atomlinie (3% bei Ni bis 20% bei Na).

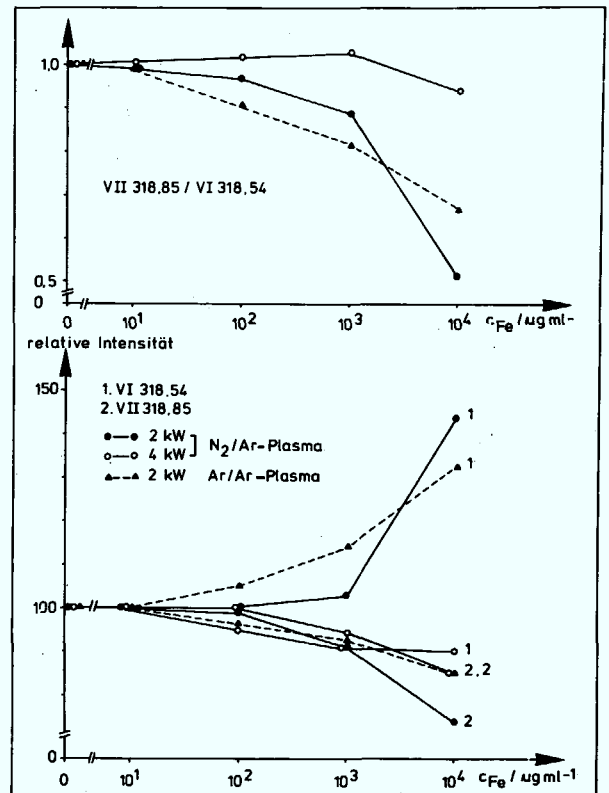
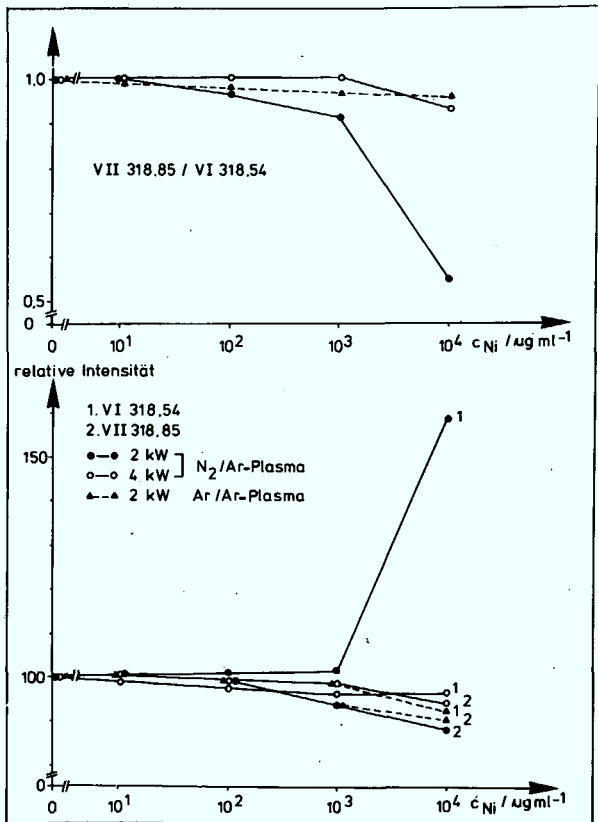
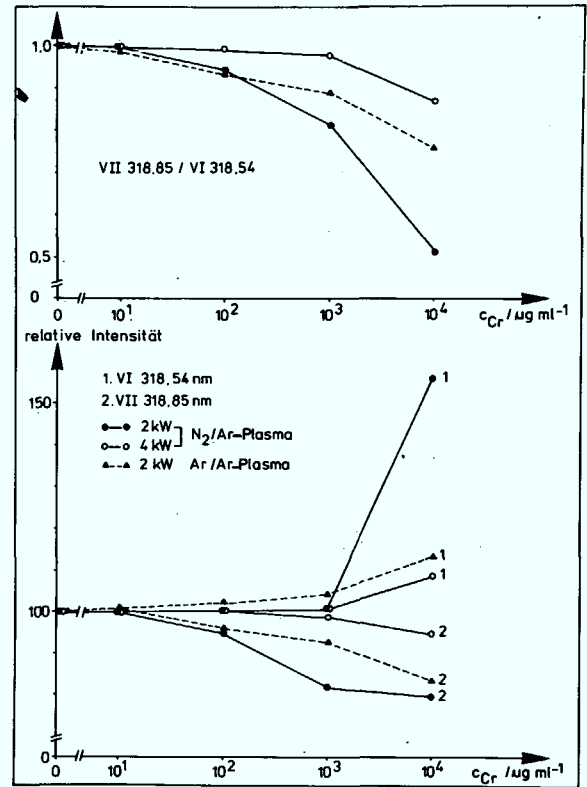
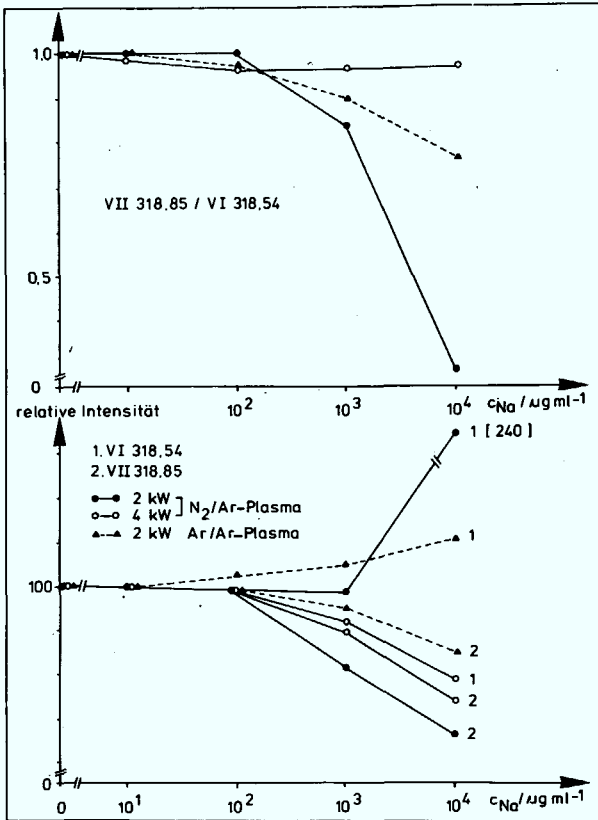


Abb. 53: Einfluß von Na (a), Cr (b), Ni (c) und Fe (d) auf die Emissionsintensität von $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ V und daraus berechnete Linienintensitätsverhältnisse VII/VI (Wellenlänge ausgedrückt in nm)

Die Verhältnisse der Linienintensitäten VII/VI zeigen die größten Abweichungen aller untersuchten Matrixeinflüsse im 2 kW N_2 /Ar-Plasma (48% bei Ni bis 70% bei Na).

Das Verhältnis im Ar/Ar-Plasma (mit gleicher Tendenz) liegt zwischen 3% Abweichung bei Ni (hier wurden allerdings beide Linien durch Ni-Zusatz abgeschwächt) und 34% bei Fe.

Die geringsten Veränderungen haben sich im N_2 /Ar-Plasma bei 4 kW ergeben (3% bei Na bis 14% bei Cr). In diesem Fall, ähnlich wie bei Ni-Einfluß im Ar/Ar-Plasma, wurden beide Ionen- und Atomlinien abgeschwächt. Die Veränderungen der Intensitätsverhältnisse blieben gering, obwohl die beiden Linien bedeutend abgeschwächt wurden.

Abb. 54 zeigt einen Ausschnitt des Ar/Ar-Plasmaspektrums mit qualitativ angedeuteten Intensitätsveränderungen der VI und VII-Linien bei Zugabe von $10\,000\,\mu\text{g ml}^{-1}$ Na (vergl. Abb. 53a) bei einer Leistung von 2 kW. Die Stärke der Atomlinien nimmt zu, während sich die Ionenlinien nur minimal verändern.

In Abb. 55 ist ein Teil des Emissionsspektrums von $10\,\mu\text{g ml}^{-1}$ V im N_2 /Ar-Plasma ohne und mit Zusatz von $10\,000\,\mu\text{g ml}^{-1}$ Na bei 2 und 4 kW dargestellt (vergl. Abb. 53a).

Bei einer niedrigen Leistung von 2 kW beobachtet man, nach Zugabe von $10\,000\,\mu\text{g ml}^{-1}$ Na, eine deutliche Intensitätszunahme im Falle der Atomlinien und eine starke Intensitätsabnahme bei den Ionenlinien. Erhöht man die Leistung bis auf 4 kW und setzt $10\,000\,\mu\text{g ml}^{-1}$ Na zu, so nehmen die Intensitäten sowohl der Atom- als auch der Ionenlinien ab.

Bei Erhöhung der Leistung von 2 auf 4 kW steigt der Untergrundwert und läßt die Struktur der Stickstoffbanden erkennen. Mit Hilfe von Zn-Atomlinien (ZnI 328,2 nm/ZnI 307,6 nm) wurden die Anregungstemperaturen im N_2 /Ar-Plasma bei 2 und 4 kW mit und ohne Zugabe von $10\,000\,\mu\text{g ml}^{-1}$ gemessen.

Die Temperaturwerte (5800 K für 2 kW und 7000 K für 4 kW), die durch die Veränderung der Na-Konzentration unbeeinflußt blieben, stimmen gut überein mit denen, die bei gleichen experimentellen Bedingungen ermittelt worden waren (6000 K und 7200 K; vergl. Kap. 4.4.2.3).

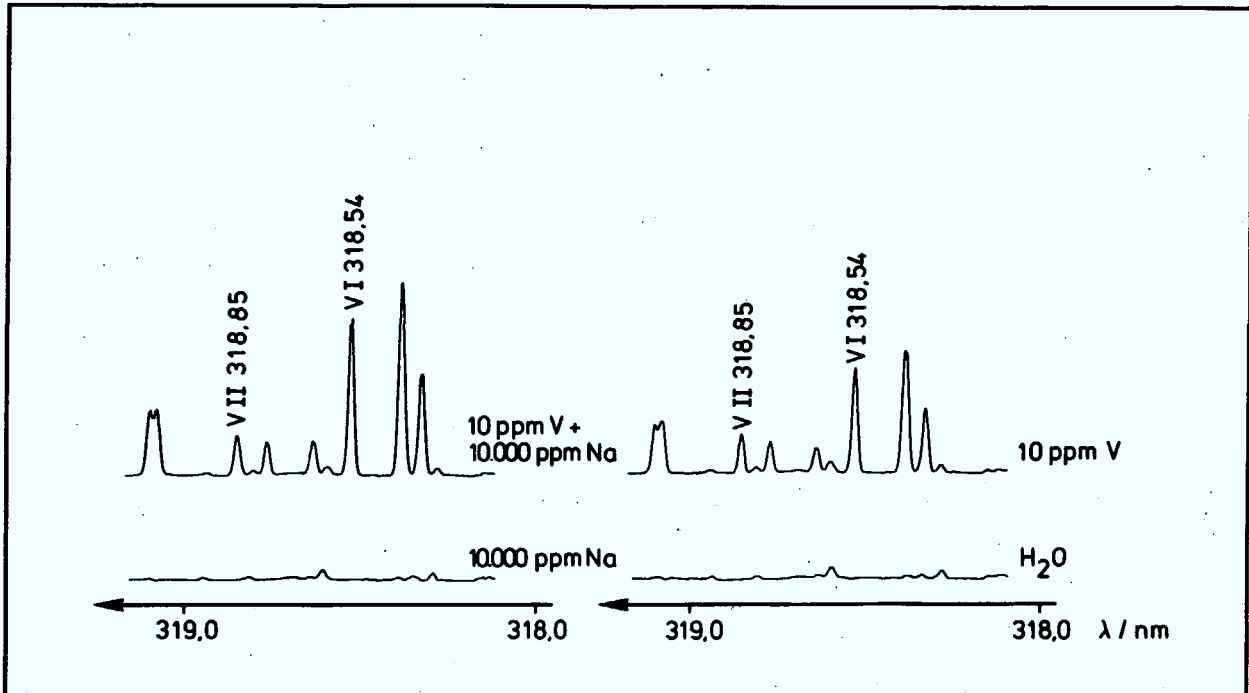


Abb. 54: Ausschnitt des Emissionsspektrums im Ar/Ar-Plasma bei 2 kW. Einfluß von Na auf die V-Emissionsintensität (Beobachtungshöhe 15 mm, R = 0)

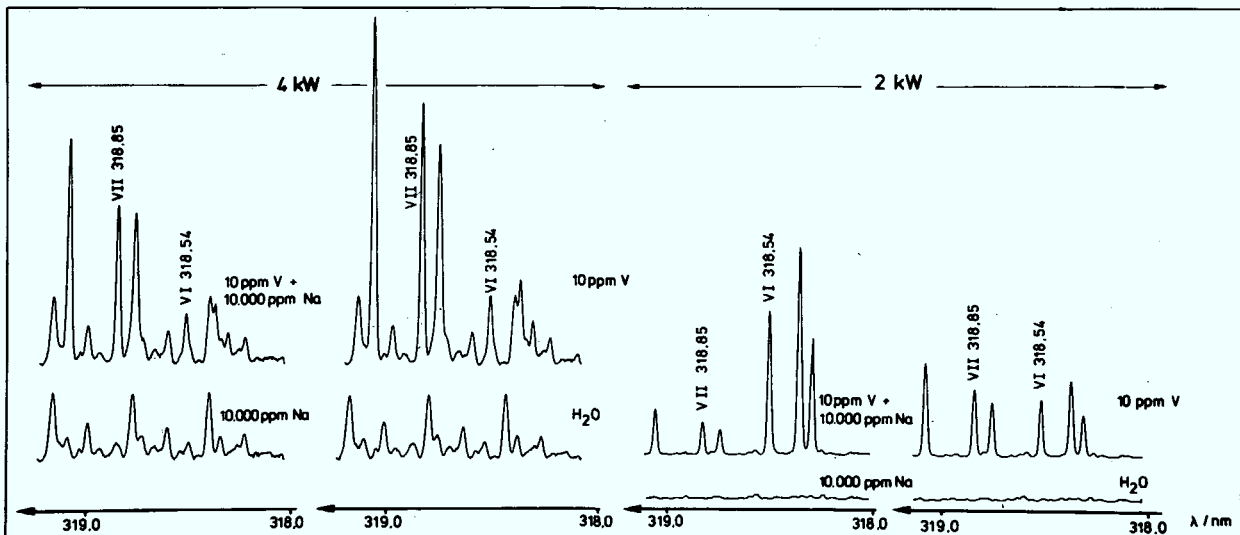


Abb. 55: Ausschnitt des Emissionsspektrums im N₂/Ar-Plasma bei 2 und 4 kW. Einfluß von Na auf die V-Emissionsintensität (Bedingungen wie bei Abb. 54)

4.8.3 Diskussion der Matrixeffekte

Das Ionisationspotential des Matrixelementes scheint keinen direkten Einfluß auf die Höhe des Störeffektes zu haben. Wie aus den Abb. 52 und 53 hervorgeht, bewirkt die Zugabe von Fe ähnliche Abweichungen der Linienintensität wie die Zugabe von Na und Cr, obwohl sich die Ionisationspotentiale dieser Elemente deutlich unterscheiden (Fe - 7,87 eV; Cr - 6,76 eV; Na - 5,14 eV). Ni (7,63 eV) zeigt den schwächsten Einfluß auf die Analyselemente.

Eine Erhöhung der Elektronendichte, verursacht durch die Ionisation des Matrixelementes, kann die Ionisationsgleichgewichte der Analyselemente verschieben. Die gemessene, konstante Zn-Anregungstemperatur, mit und ohne Zusatz eines leicht ionisierbaren Elementes (Na), läßt keine Rückschlüsse auf die Ionisationsprozesse zu, da die Frage des lokalen thermischen Gleichgewichts nicht eindeutig geklärt ist. Diese Interpretation findet in den allgemeinen Trends der in Abb. 52 und 53 aufgetragenen Kurven eine Bestätigung. Die Atomlinien (All und VI) werden stark erhöht bei gleichzeitiger Abschwächung der Ionenlinien (TIII und VII). Mit steigender Leistung nimmt auch die Temperatur, der Parameter, der die Ionisationsprozesse beschleunigt, zu. Wie aus Gl. 53



folgt, wird die Wirkung des Ionisationsgleichgewichtsfaktors K_2 (der bei Zugabe von Matrixelementen durch freigesetzte Elektronen erhöht wird) durch den entgegenwirkenden Faktor K_1 (Erhöhung der Temperatur) teilweise aufgehoben. Die verbliebene Ionisationsunterdrückung macht sich dadurch bemerkbar, daß die Ionenlinien stärker abgeschwächt werden als die Atomlinien. Eine andere Erklärung basiert auf der Theorie, die von Boumans und DeBoer¹³⁾ auf das ICP übertragen wurde und nach der die Ar-Atome in metastabilen Zuständen gleichzeitig als "Ionizer" (durch Penning Ionisation) und "Ionisant" (leicht

ionisierbares Element) eine dominierende Rolle spielen (vergl. Kap. 2.3.1).

Die Ionisations- und Rekombinationsprozesse, die im Ar-Plasma stattfinden, führen gleichzeitig zur Freisetzung von Elektronen:



"Ar^m" stellt einen metastabilen Ar-Zustand mit der Energie zwischen 11,55 bis 11,72 eV dar. Das zugeführte leicht ionisierbare Element M kann durch folgende Prozesse ionisiert werden:



Wenn die Gl. 55 in den Ar-Ionisationsprozessen die entscheidende Rolle spielte, dann müßte sie bei der Ionisation von Analysen- und Matrixelementen dieselbe Bedeutung haben (Gl. 56). Dies würde aber nicht zur Erschöpfung der metastabilen Ar-Zustände und zur Zunahme der Elektronendichte führen, da die durch Penning Ionisation von Matrixelementen freierwerdenden Elektronen sich mit Ar-Atomen zu metastabilen Ar-Atomen rekombinieren könnten. Die resultierenden Matrixionen würden die Ar-Ionen ersetzen, wodurch die Elektronendichte und die Anzahl der metastabilen Ar-Atome unverändert blieben. Die metastabilen Ar-Atome bewirkten auf diese Weise einen "self-Puffer" Effekt, was gegen die Verstärkung der Atomlinien in Abwesenheit eines leicht ionisierbaren Elementes sprechen würde.

Die Theorie des Gleichgewichtszustandes zwischen Elektronen, metastabilen Ar-Atomen und Ionen des zugeführten Matrixelementes setzt eine Elektronendichte von 10^{16} cm^{-3} bei einer Temperatur von 6000 K voraus¹³⁾. Da in den beiden untersuchten Plasmasystemen (Ar/Ar und N₂/Ar) bei der oben genannten

Temperatur die Elektronendichte nur etwa 10^{14} cm^{-3} beträgt (siehe Kap. 4.7), ist die vorausgesetzte Bedingung für das thermische Gleichgewicht in diesem Fall nicht erfüllt.

4.9 Analyse von Hochtemperaturlegierungen

In den zur Verfügung stehenden Proben von Hochtemperaturlegierungen auf Cr-Ni-Basis: Hastelloy X (KFA Bezeichnung - AAX), Inconel 617 (ABC) und Incoloy 800 H (ADU) wurden mit Hilfe des IC-Plasmas Hauptbestandteile wie Cr, Ni und Fe, sowie die Nebenelemente Al und Ti quantitativ bestimmt. Ein Gramm der zerkleinerten Probe wurde in einer Mischung von 30 ml 1:1 HCl und 5 ml HNO_3 aufgelöst. Die Lösung wurde fast bis zum Trocknen abgedampft. Der Rest wurde mit 10 ml HCl verdünnt und auf 1000 ml mit doppelt-destilliertem Wasser aufgefüllt, wodurch eine Lösung von 1000 μg Probe pro ml entstand.

Im Falle von Hastelloy X und Incoloy 800 H verblieb in der Lösung ein sichtbarer, unlöslicher Niederschlag, der nach Abtrennung mit Hilfe einer Lichtbogen-Anregung qualitativ untersucht wurde. Es wurden neben Si geringere, unbedeutende Mengen von allen Legierungsbestandteilen entdeckt. Die Eichproben wurden aus spektralreinen Substanzen (Firma Johnson-Matthey) hergestellt und mit HCl versetzt.

Zur Analyse von Cr, Ni und Fe wurde die Ausgangslösung 10-fach verdünnt (100 μg Probe pro ml).

Möglichst störungsfreie Spektrallinien mit günstigen Linien-signal/Untergrundsignal Verhältnissen wurden ausgesucht.

In Abb. 56 sind die Eichkurven für Cr, Ni und Fe dargestellt, in denen die Signalwerte für die untersuchten Proben aufgetragen sind. Fe wurde bei unterschiedlichen Leistungen gemessen um eventuelle Abweichungen des Analysenwertes in Abhängigkeit von der Leistung festzustellen (siehe Tab. 11). Die Fe-Spuren in der Probe Inconel 617 wurden hier nicht untersucht.

In Abb. 57 sind die Eichkurven für Al und Ti aufgetragen. Um einen Einfluß der Matrixelemente (Cr, Ni und Fe) auf die Emis-

sionsintensität der Al- und Ti-Linien zu finden, wurden die Eichsignale zuerst in H_2O und danach mit Zugabe von Cr, Fe und Ni in Mengen, die den Konzentrationen in Proben entsprachen, gemessen.

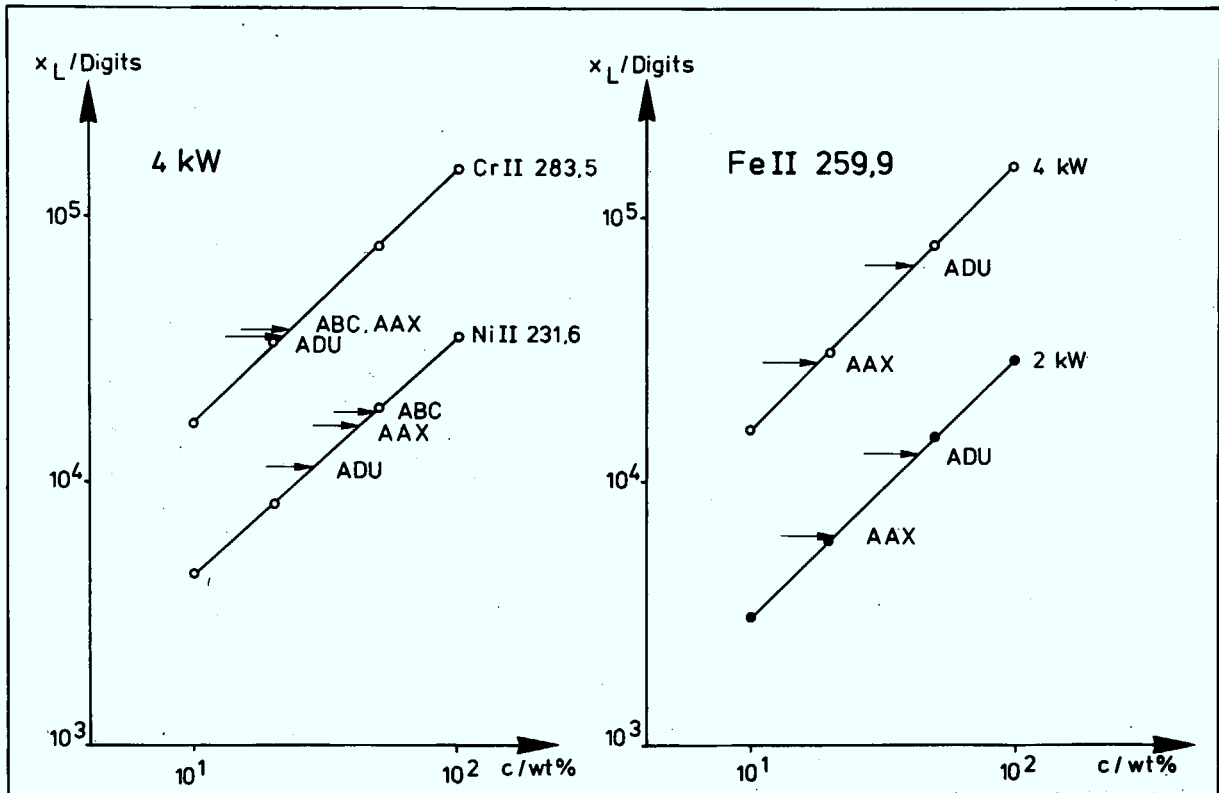


Abb. 56: Die Eichkurven zur Bestimmung von Cr, Ni, Fe in Hochtemperaturlegierungen (N_2/Ar Plasma, $R = 0$, Beobachtungshöhe 15 mm)

Die resultierenden Kurven zeigen einen Signalunterschied im niedrigen Konzentrationsbereich; oberhalb des Wertes von $1 \mu g \text{ ml}^{-1}$ für Al und $5 \mu g \text{ ml}^{-1}$ für Ti stimmen die Kurven überein. Es ist schwer zu sagen, ob die Intensitätsunterschiede aufgrund des Matrixeinflusses oder aufgrund der Abweichung des Meßsignals entstanden sind. Das kleine Linie / Untergrund Verhältnis bei Konzentrationen unterhalb $1 \mu g \text{ ml}^{-1}$ (das zu großen Abweichungen führt) würde andeuten, daß die gemessenen Unterschiede als Meßfehler betrachtet werden sollten.

Es ist nicht zu erwarten, daß die Matrixzusätze, die bei

höheren Ti- und Al-Konzentrationen keinen Einfluß zeigen, in dem unteren Konzentrationsbereich einen anderen Wirkungsmechanismus aufweisen (da die absolute Matrixkonzentration und nicht das Matrix/Analyseelement-Konzentrationsverhältnis von Bedeutung ist).

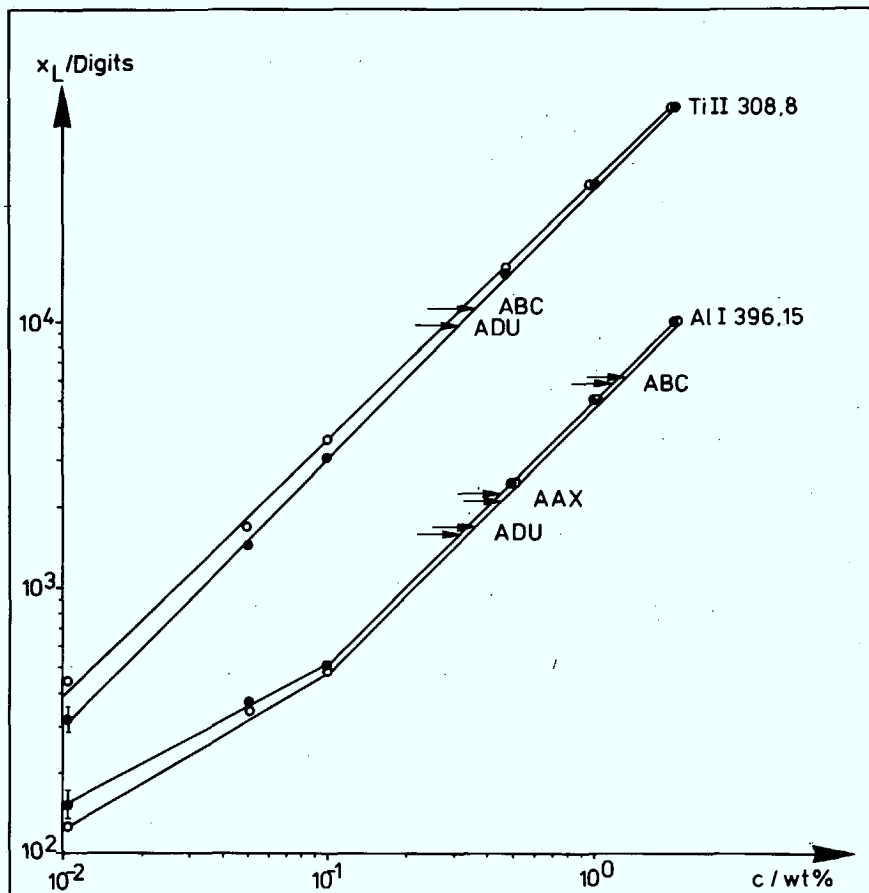


Abb. 57: Eichkurven zur Bestimmung von Ti und Al in Hochtemperaturlegierungen (N_2 /Ar-Plasma, $R = 0$, Beobachtungshöhe 15 mm, $\circ$ reine H_2O Lösungen, $\bullet$ Lösungen mit Zugabe von $200 \mu g \text{ ml}^{-1}$ Cr + $400 \mu g \text{ ml}^{-1}$ Fe und Ni)

Die deutliche Abweichung von der Linearität unterhalb des Konzentrationswertes von $1 \mu g \text{ ml}^{-1}$ im Falle der Al-Eichkurve kann nicht durch die Verunreinigungen des Lösungsmittels (H_2O) erklärt werden, da die Liniensignalwerte mit Unter-

grundkorektur anstelle der Linie in Abwesenheit des Analy-
senelementes gemessen worden sind.

Die Analyseergebnisse und die Werte des Herstellers für die
erwähnten Materialien sind in der Tab. 11 zusammengestellt.

Material	Hastelloy X [AAX]					Inconel 617 [ABC]					Incoloy 800H [ADU]				
Element	Fe	Ni	Cr	Al	Ti	Fe	Ni	Cr	Al	Ti	Fe	Ni	Cr	Al	Ti
1.	19	46,8	22,3	-	-	0,15	54,8	22,3	1,06	-	43,6	32,7	21,1	0,42	0,38
2.	20,5	44	24,2	0,44	-	^x -	50	24,1	1,15	0,35	43	28,4	22	0,32	0,31
3.	-	-	-	0,42	-	-	-	-	1,20	0,33	-	-	-	0,34	0,28
4.	18,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42	-	-	-	-

Tab. 11: Die Bestimmung einiger Elemente in den Hochtempera-
turlegierungen (N₂/Ar-Plasma, R = 0, Beobachtungs-
höhe 15 mm, alle Werte in Gew.%)

1. Angaben des Herstellers
 2. Analyse in H₂O-Lösungen (2 kW)
 3. Analyse bei Anwesenheit von Matrixelementen
(200 µg ml⁻¹ Cr, 400 µg ml⁻¹ Fe und Ni, 2 kW)
 4. Analyse in H₂O-Lösungen (4 kW)
- ^x nicht gemessen

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte unterscheiden sich
meistens um 5 bis 10%, in Einzelfällen über 20% von den An-
gaben des Herstellers. Die mit und ohne Matrixzugabe er-
mittelten Konzentrationen und bei 2 und 4 kW durchgeführten
Messungen für Fe stimmen gut überein. Die verhältnismäßig
geringen Unterschiede deuten darauf hin, daß der Matrixein-
fluß bei diesen Konzentrationsverhältnissen unbedeutend
bleibt. Auffallend ist der gefundene Ti-Gehalt in Inconel 617
(0,35 Gew.%) und Al in Hastelloy X (0,44 Gew.%), wo keine da-
zugehörigen Werte des Herstellers angegeben waren.

5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

=====

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen der induktiv gekoppelten Ar/Ar- und N_2 /Ar-Plasmen sollten einen Beitrag zu den Grundlagenuntersuchungen von Anregungsmechanismen und deren Abhängigkeit von physikalischen Parametern liefern.

Dabei war es das Ziel, mittels spektroskopischer Methoden die Parameter der Plasmen und ihre Zusammenhänge bei verschiedenen äußeren Bedingungen (Leistung, Beobachtungshöhe, Gasdurchflüsse) zu untersuchen, um beide Systeme weitgehend vergleichen zu können.

Weiterhin sollte überprüft werden, inwieweit sich die neuartige Anregungsquelle zur Durchführung von quantitativen Analysen ausgewählter Hochtemperaturlegierungen eignet.

Im einzelnen lassen sich die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen folgendermaßen zusammenstellen:

- 1) In den mit einem 7 kW, 27 MHz-Generator erzeugten N_2 /Ar- (Leistungsbereich 2 bis 5 kW) und Ar/Ar- (Leistungsbereich 1,5 bis 2,5 kW) Plasmen wurden die optimalen Arbeitsbedingungen wie Plasma- und Aerosolgasdurchfluß sowie die Beobachtungshöhe mit Hilfe von Intensitätsverhältnissen experimentell ermittelt.
Die Bedingungen, die für einzelne Elemente unterschiedlich sind, und mit der Anregungsenergie der verwendeten Spektrallinie bzw. mit dem Ionisationspotential des Elementes zusammenhängen, wurden für die Multielementanalyse optimiert.
- 2) Die berechneten Nachweisgrenzen für acht ausgewählte Elemente lagen zwischen $0,1$ und 50 ng ml^{-1} im N_2 /Ar-Plasma, zwischen $0,07$ und 14 ng ml^{-1} im Ar/Ar-Plasma und zwischen $0,4$ und 87 ng ml^{-1} im Ar/Ar-Plasma betrieben in einem N_2 /Ar-Brenner. Da die im letzten Fall erreichten Nachweisgrenzwerte den anderen in analytischer Hinsicht unterlegen waren, wurde das Ar/Ar-Plasma im N_2 /Ar-Brenner nicht weiter untersucht.

Bei der Wahl von Arbeitsbedingungen zur Bestimmung der Nachweisgrenze spielen zwei gegensätzliche Faktoren eine wichtige Rolle:

- Das Verhältnis Nettolinienintensität zu Untergrund und
- die Höhe der relativen Standardabweichung des Untergrunds.

Der Ionenlinienvorteil war in beiden Plasmen deutlich vorhanden; im N_2/Ar -Plasma war er größer als im Ar/Ar -Plasma. Das Ar/Ar -Plasma liefert bessere Nachweisgrenzen für Elemente mit niedrigem Ionisationspotential (< 6 eV); das N_2/Ar -Plasma dagegen kann günstiger für die Anregung der Elemente mit hohem Ionisationspotential (> 6 eV) eingesetzt werden. Dieser Effekt ist durch den direkten Einfluß der unwahrscheinlich kleinen relativen Standardabweichung erklärbar.

Aus demselben Grund erscheinen die Atomlinien im Ar/Ar -Plasma intensiver und mit deren Hilfe ermittelte Nachweisgrenzen sind günstiger im Vergleich zum N_2/Ar -Plasma. Die Werte der Nachweisgrenzen, erzielt mit Hilfe der Ionenlinien, liegen in beiden Plasmen in derselben Größenordnung. Im allgemeinen steigt die Nachweisgrenze mit der Erhöhung der Summe der Anregungs- und Ionisationsenergie der Linie des betrachteten Elementes.

Es wurde eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Nachweisgrenzen mit den theoretisch berechneten festgestellt.

- 3) Die horizontale Intensitätsverteilung der Analyselemente zeigt in beiden Plasmen ein Maximum in der Mitte des Brenners ($R = 0$), was hauptsächlich mit der Teilchenverteilung im Plasma zusammenhängt (bei allen Beobachtungshöhen).

Der Anstieg des Liniensignals mit der Leistung ist proportional zur Anregungsenergie der Spektrallinie. Ar - und N_2 -Linienintensitäten nehmen in entsprechenden Plasmen nach der Aerosol- und Wasserzugabe stark ab. Bei den Ar -Linien, die gleichmäßig im ganzen Ar/Ar -Plasma verteilt sind, beobachtet man nach Einsprühen von Wasser ein deutliches Intensitätsminimum in der Mitte des Brenners.

Beim Entstehen eines toroidförmigen Plasmas scheinen die

Geschwindigkeiten der einzelnen Gase (Plasma- und Aerosolgas) eine wichtigere Rolle als der "Skin-Effekt" zu spielen.

- 4) Anregungstemperaturen wurden mit Hilfe der ArI-, FeI- und ZnI-Linien in beiden Plasmen gemessen. Die Verteilung der Anregungstemperatur wurde mit ZnI-Linien bei verschiedenen Leistungen und Beobachtungshöhen bestimmt.

Die anhand der Zweiliniemethode berechneten Anregungstemperaturwerte für ZnI- und FeI-Linien sind mit einem Fehler von etwa $\pm 5\%$, die mit ArI-Linien von ± 30 bis 50% belastet. Erklärt wird dies durch den Unterschied in der Anregungsenergie der verwendeten Linien, der für die gewählten ZnI- und FeI-Linien zwischen 3 und 4 eV, für die ArI-Linien aber nur bei 0,2 eV liegt.

Die Anregungstemperatur steigt in beiden Plasmen mit Erhöhung der Leistung sowie axial mit Verringerung des Abstandes von der Induktionsspule.

Die Verteilung der Ar-Anregungstemperatur im Ar/Ar-Plasma verläuft ähnlich wie die Ar-Intensitätsverteilung. Ohne Aerosolzufuhr beobachtet man ein Temperaturmaximum in der Mitte. Nach Einbringen von Wasser ins Plasma verschiebt sich das Maximum zur Seite bei gleichzeitigem Entstehen eines Temperaturminimums in der Mitte des Plasmas.

Im N_2 /Ar-Plasma dagegen wurde mit Hilfe der ZnI-Linien ein Temperaturmaximum in der Mitte des Brenners festgestellt. Auch die im N_2 /Ar-Plasma gemessenen N_2^+ -Rotations- und CN-Vibrationstemperaturen deuten darauf hin, daß die toroid-ähnliche Form des Ar/Ar Plasmas im Falle des N_2 /Ar-Plasmas keine Analogie findet.

Die fehlende Übereinstimmung der verschiedenen Anregungstemperaturen (Ar, Zn, Fe) sowie die Unterschiede zwischen den Anregungs-, Vibrations-, Rotations- und Ionisationstemperaturen ($T_i > T_n = T_{vib} > T_{rot}$) weisen darauf hin, daß in den betrachteten Systemen kein thermisches Gleichgewicht herrscht.

- 5) Es wurden Elektronendichten in beiden Plasmen berechnet.

Im N_2 /Ar-Plasma lagen die Werte (für die Beobachtungshöhe - 15 mm) zwischen 10^{14} und 10^{16} cm^{-3} bei Leistungen von 2 bis 5 kW. Im Ar/Ar-Plasma betrug die Elektronendichte

10^{14} bis 10^{15} cm^{-3} bei 1,5 bzw. 2,5 kW.

Die berechneten Besetzungen der metastabilen Ar-Niveaus, die im Ar/Ar-Plasma für 1,5 bzw. 2,5 kW zwischen 10^{10} und 10^{12} cm^{-3} lagen, weisen auf einen starken Einfluß dieser Zustände im Anregungsprozeß hin. Es ist anzunehmen, daß im N_2/Ar -Plasma derselbe Anregungsmechanismus stattfindet, wobei die metastabilen Ar-Atome die Energieübertragung auf die Analyselemente übernehmen ("Penning Ionisation").

- 6) Der Einfluß der Matrixelemente Cr, Ni, Fe und Na auf die Linienintensitäten von Al, Ti und V wurde untersucht. Es zeigte sich, daß die Matrixelemente bis zu einer Konzentration von $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ einen verhältnismäßig geringen Einfluß bis höchstens $\pm 20\%$ aufweisen. Erst bei einer Matrixkonzentration von $10\,000 \mu\text{g ml}^{-1}$ wurden die Linienintensitäten stark beeinflusst.

In beiden Plasmen nehmen die Intensitäten der Atomlinien, durch den Einfluß der Matrixelemente, bei einer Leistung von 2 kW zu, während die Ionenlinien abgeschwächt werden.

Nach Erhöhung der Leistung auf 4 kW (N_2/Ar -Plasma) werden die Intensitäten aller Linien (Atom- und Ionenlinien) durch die Zugabe der Matrixelemente abgeschwächt. Dabei werden die Ionenlinien stärker abgeschwächt als die Atomlinien. Durch Optimierung der Plasmaparameter (Leistung, Beobachtungshöhe, Gasdurchflüsse) können die Matrixeffekte im ICP gering gehalten werden.

Die Analysen von Hochtemperaturlegierungen (Bestimmung von Hauptbestandteilen wie Fe, Ni und Cr sowie von Nebenelementen wie Al und Ti in Hastelloy X, Inconel 617 und Incoloy 800 H) führten zu Ergebnissen, die mit den Angaben des Herstellers vergleichbar sind.

6. Literaturverzeichnis

=====

- 1.) Bates, H.G.A., Graham, L.W., Lupton, D.F., Schmidt, U.: Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-1533 (1978)
- 2.) Smit, J.A.: Physica, 12, 683 (1946)
- 3.) Goykhman, V.Kh., Gol'dfarb, V.M.: ICP Information Newsletter, 12, 537 (1979)
- 4.) Eckert, H.U., Kelly, F.L., Olsen, H.N.: J. Appl. Phys., 39, 1846 (1968)
- 5.) Goykhman, V.Kh., Gol'dfarb, V.M.: ICP Information Newsletter, 5, 15 (1979)
- 6.) Griem, H.R.: Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, Inc., New York (1964)
- 7.) Krempf, H.: Z. Physik, 167, 302 (1962)
- 8.) Smit, J.A.: Ph. D. Thesis, Utrecht (1950)
- 9.) Baronnet, J.M., Fauchais, P.: J. Physique, 32, C5b-58 (1971)
- 10.) Baronnet, J.M., Fauchais, P.: C.R. Acad. Sci., B272, 102 (1971)
- 11.) Greenfield, S., McGeachin, H.McD., Smith, P.B.: Talanta, 22, 15 (1975)
- 12.) Robin, J.: ICP Information Newsletter, 4, 495 (1979)
- 13.) Boumans, P.W.J.M., DeBoer, F.J.: Spectrochim. Acta, 32B, 365 (1977)
- 14.) Mermet, J.M.: C. R. Acad. Sci., B281, 273 (1975)
- 15.) Mermet, J.M., Trassy, C.C.: Rev. Phys. Appl., 12, 1219 (1977)
- 16.) Mika, J., Török, T.: Analytical Emission Spectroscopy, Butterworth & Co. Ltd., London (1974)
- 17.) Kaiser, H.: Z. Analyt. Chem., 209, 1 (1965)
- 18.) Skogerboe, R.K.: Spectrosc. Letters, 3, 215 (1970)
- 19.) Boumans, P.W.J.M.: Z. Anal. Chem., 279, 1 (1976)
- 20.) Irwing, H.M.N.H., Freiser, H., West, T.S.: Compendium of Analytical Nomenclature (IUPAC), Pergamon Press (1977)
- 21.) Kaiser, H., Specker, H.: Z. Analyt. Chem., 149, 46 (1956)
- 22.) Fassel, V.A., Kniseley, R.N.: Analyt. Chem., 46, 1110A (1974)
- 23.) Winefordner, J.D., Svoboda, V., Cline, L.J.: CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry (1970)
- 24.) Omenetto, N., Fraser, L.M., Winefordner, J.D.: Appl. Spectrosc. Rev., 1, 147 (1973)

- 25.) Fassel, V.A.: Proc. 16th. Coll. Spectrosc. Int., Heidelberg 1971, Plenary Lectures and Reports, Hilger, London (1972)
- 26.) Greenfield, S., Jones, I.L., Berry, C.T.: Analyst, 89, 713 (1964)
- 27.) Boumans, P.W.J.M., DeBoer, F.J., Dahmen, F.J., Hoelzel, H., Meier, A.: Spectrochim. Acta, 30B, 449 (1975)
- 28.) Mermet, J.M., Robin, J.: Anal. Chim. Acta, 70, 271 (1975)
- 29.) Boumans, P.W.J.M., DeBoer, F.J.: Spectrochim. Acta, 31B, 355 (1976)
- 30.) Kornblum, G.R., DeGalan, L.: Spectrochim. Acta, 32B, 71 (1977)
- 31.) Kornblum, G.R., DeGalan, L.: Spectrochim. Acta, 28B, 139 (1973)
- 32.) Abdallah, M.H., Mermet, J.M., Trassy, C.: Anal. Chim. Acta, 87, 329 (1976)
- 33.) Mermet, J.M.: Spectrochim. Acta, 30B, 383 (1975)
- 34.) Kornblum, G.R., DeGalan, L.: Spectrochim. Acta, 32B, 455 (1977)
- 36.) Scott, R.H.: Rept. FIS 51, Nat. Phys. Lab., C. S. I. R., Pretoria, South Africa (1974)
- 35.) Magyar, B., Aeschbach, F.: GIT Fachz. Lab., 22, 756 (1978)
- 37.) Hoare, H.C., Mostyn, R.A.: Analyt. Chem., 39, 1153 (1967)
- 38.) Larson, G.F., Fassel, V.A., Scott, R.H., Kniseley, R.N.: Analyt. Chem., 47, 238 (1975)
- 39.) Larson, G.F., Fassel, V.A.: Analyt. Chem., 48, 1161 (1976)
- 40.) Boumans, P.W.J.M., DeBoer, F.J.: Spectrochim. Acta, 30B, 309 (1975)
- 41.) Souilliant, J.C., Robin, J.P.: Analusis, 1, 427 (1972)
- 42.) Scott, R.H., Kokot, M.L.: Anal. Chim. Acta, 75, 257 (1975)
- 43.) Borms, A.G.J.M., Kornblum, G.R., DeGalan, L.: 3rd Int. Congress of Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry, Paris, 1971, Hilger, London (1973)
- 44.) Larson, G.F., Fassel, V.A., Winge, R.K., Kniseley, R.N.: Appl. Spectrosc., 30, 384 (1976)
- 45.) Allain, P., Mauras, Y.: Analyt. Chem., 51, 2089 (1979)
- 46.) Larson, G.F., Fassel, V.A.: Appl. Spectrosc., 33, 592 (1979)
- 47.) Mermet, J.M.: Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 28, 393 (1979)
- 48.) Broekart, J.A.C., Leis, F., Laqua, K.: Spectrochim. Acta, 34B, 167 (1979)

- 49.) Greenfield, S.: ICP Information Newsletter, 5, 295 (1979)
- 50.) Abdallah, M.H., Mermet, J.H.: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 19, 83 (1978)
- 51.) Finkelburg, W., Maecker, H.: Handbuch der Physik, Band XXII, Springer, Berlin-Heidelberg-Göttingen (1956)
- 52.) Schrön, W., Rost, L.: Atom-Spektralanalyse, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1969)
- 53.) Boumans, P.W.J.M.: Spektrochim. Acta, 23B, 805 (1968)
- 54.) Boumans, P.W.J.M.: Theory of Spectrochemical Excitation, Hilger & Watts (1966)
- 55.) Mermet, J.M.: C.R. Acad. Sci., B284, 319 (1977)
- 56.) Corliss, C.H., Bozmann, W.R.: Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, N.B.S., Washington (1962)
- 57.) Moore, C.E.: Atomic Energy Levels, N.B.S., Washington, 1 (1949), 2 (1952), 3 (1958)
- 58.) Cremers, C.J., Birkebak, R.C.: Appl. Optics, 5, 1057 (1966)
- 60.) Jarosz, J., Mermet, J.M., Robin, J.P.: Spectrochim. Acta, 33B, 55 (1978)
- 61.) Jarosz, J., Mermet, J.M., Robin, J.P.: Spectrochim. Acta, 33B, 365 (1978)
- 62.) Adcock, B.D., Plumtree, W.E.G.: J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 4, 29 (1964)
- 63.) Gericke, W.E.: Z. für Astrophys., 53, 68 (1961)
- 64.) Malone, B.S., Corcoran, W.H.: J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 6, 443 (1966)
- 65.) Corliss, C.S., Shumaker, J.B.Jr.: J. Res. Nat. Bur. Stand., (U.S.), 71A, 575 (1967)
- 66.) Wiese, W.L., Smith, M.W., Miles, B.M.: Nat. Bur. Stand., (U.S.), 22, 187 (1969)
- 67.) Specht, J.: Astron. und Astrophys., 34, 363 (1974)
- 68.) Wende, B.: Z. für Physik, 213, 341 (1968)
- 69.) Wujec, T.: Acta Phys. Polonica, 36, 269 (1969)
- 70.) Kornblum, G.R., DeGalan, L.: Spectrochim. Acta, 29B, 249 (1974)
- 71.) Kalnicky, D.J., Kniseley, R.N., Fassel, V.A.: Appl. Spectrosc., 31, 137 (1977)
- 72.) Abdallah, M.H., Jarosz, J., Mermet, J.M., Trassy, C., Robin, J.: Reprints 18th. Coll. Spectrosc. Int., Grenoble, 1975, Vol.III, 758, Paris (1975)
- 73.) Diermeier, R., Krempf, H.: Z. Physik, 200, 239 (1967)
- 74.) Boumans, P.W.J.M., DeBoer, F.J., DeRuiter, J.W.: Philips tech. Rev., 33, 50 (1973)

- 75.) Scott, R.H., Fassel, V.A., Kniseley, R.N., Nixon, D.E.:
Anal. Chem., 46, 75 (1974)
- 76.) Greenfield, S., Jones, I.L.L., McGeachin, H.Mc.D., Smith,
P.B.: Anal. Chim. Acta, 74, 225 (1975)
- 77.) Barnes, R.M., Schleicher, R.G.: Anal. Chem., 46, 1342
(1974)
- 78.) Reif, I., Fassel, V.A., Kniseley, R.N.: Spectrochim.
Acta, 28B, 105 (1973)
- 79.) Kaiser, H.: Optik, 21, 309 (1964)
- 80.) Fassel, V.A., Kniseley, R.N.: Analyt. Chem., 46, 1110A (1974)