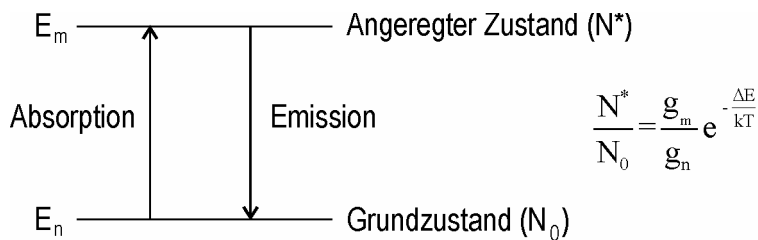


Schema eines Flammenemissions-Spektrometers



Resonanzlinie (λ in nm)	g_m/g_n	ΔE in eV	N^*/N_0	
			2000 K	3000 K
Cs	852,1	1,45	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
Na	589,0	2,10	$9,86 \cdot 10^{-6}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$
Ca	422,7	2,93	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$3,69 \cdot 10^{-5}$
Fe	372,0	3,33	$2,29 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
Cu	324,8	3,82	$4,82 \cdot 10^{-10}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$
Mg	285,2	4,35	$3,35 \cdot 10^{-11}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$
Zn	213,9	5,80	$7,45 \cdot 10^{-15}$	$5,50 \cdot 10^{-10}$

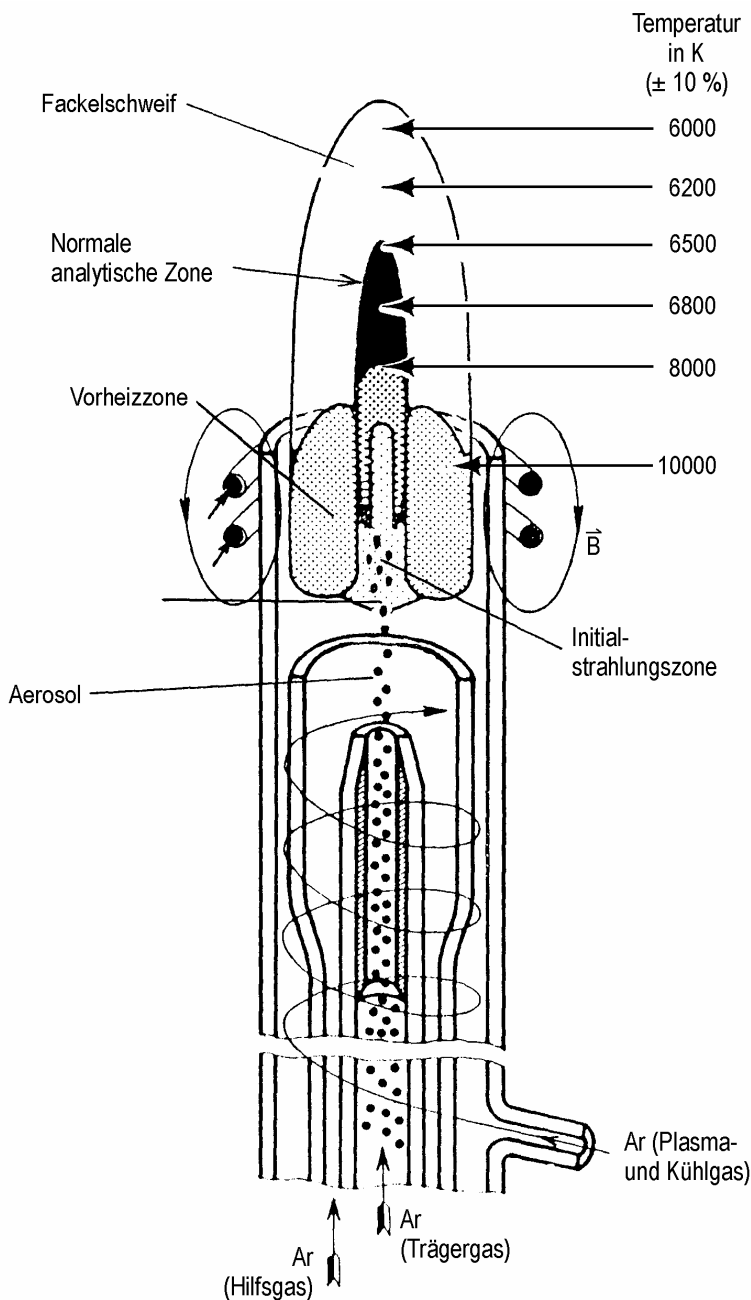
Anregungswahrscheinlichkeit für verschiedene Elemente bei unterschiedlichen Temperaturen

Element	Ionisationspotential in eV	Ionisierter Anteil beim angegebenen Partialdruck und der angegebenen Temperatur			
		$p = 0,1$ bar		$p = 0,001$ bar	
		2000 K	3500 K	2000 K	3500 K
Cs	3,893	0,01	0,86	0,11	> 0,99
Rb	4,176	0,004	0,74	0,04	> 0,99
K	4,339	0,003	0,66	0,03	0,99
Na	5,138	0,0003	0,26	0,003	0,90
Li	5,390	0,0001	0,18	0,001	0,82
Ba	5,210	0,0006	0,41	0,006	0,95
Sr	5,692	0,0001	0,21	0,001	0,87
Ca	6,111	$3 \cdot 10^{-5}$	0,11	0,0003	0,67
Mg	7,644	$4 \cdot 10^{-7}$	0,01	$4 \cdot 10^{-6}$	0,09

Ionisationsgrad von Metallen bei unterschiedlichen Temperaturen

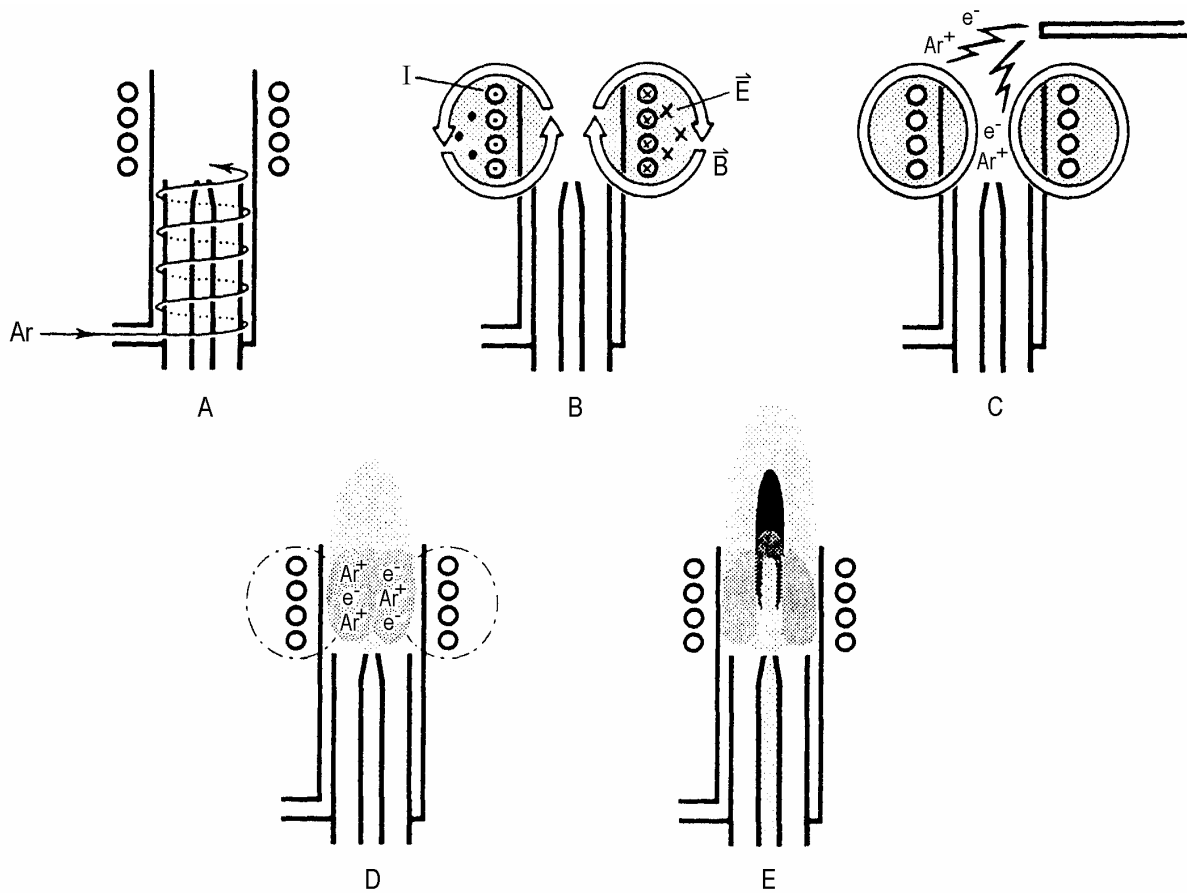
Verbrennungsflammen für analytische Zwecke:

Gasgemisch	Flammen-temperatur in °C	Flammen-charakteristik	Anregbare Elemente
Acetylen/Luft	2200	laminar	Alkalien, Erdalkalien
H ₂ / O ₂	2800	turbulent	Alkalien, Erdalkalien, Schwermetalle
Acetylen/O ₂	3100	turbulent	Ag, Cu, Mn,...
Acetylen/N ₂ O	3200	laminar	Schwermetalle



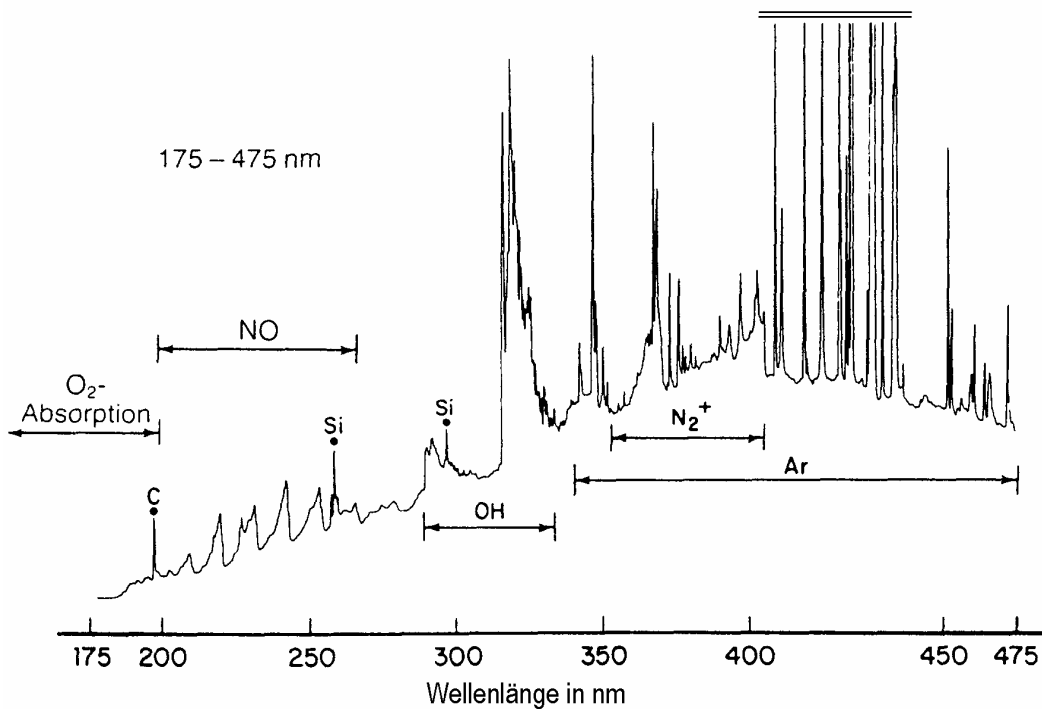
Schema einer ICP-Fackel

Die Fackel besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren. Um das obere Ende des äußeren Rohres ist eine Kupferspule zur Einkopplung des HF-Feldes gelegt. Es werden Frequenzen von etwa 27 MHz (Leistung 1,5 bis 4 kW) oder etwa 40 MHz (Leistung 1 bis 3 kW) verwendet. Das strömende Hilfsgas dient zur Höhenjustierung des Plasmas.



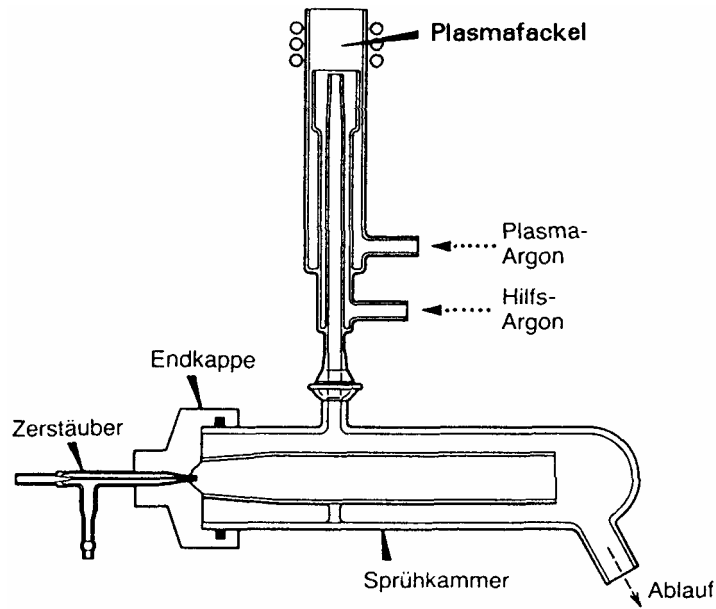
Vorgänge beim Zünden einer ICP-Fackel:

- A - Argongas strömt schraubenförmig nach oben
- B - HF-Leistung wird über die Pole eingekoppelt. Es bilden sich konzentrisch zum Fackelrohr ringförmig geschlossene elektrische Feldlinien aus.
- C - Ein Zündfunke erzeugt einige freie Elektronen im Argon:
 $\text{Ar} (3s^2 3p^6) \rightleftharpoons \text{Ar}^+ (3s^2 3p^5) + e^-$ mit $\Delta E_i = 15,76 \text{ eV}$
- D - Die freien Elektronen werden durch das HF-Feld beschleunigt, bewirken weitere Ionisationsprozesse und bilden ein Plasma.
- E - Der Strom des Proben-aerosols drückt eine Höhle in das Plasma.

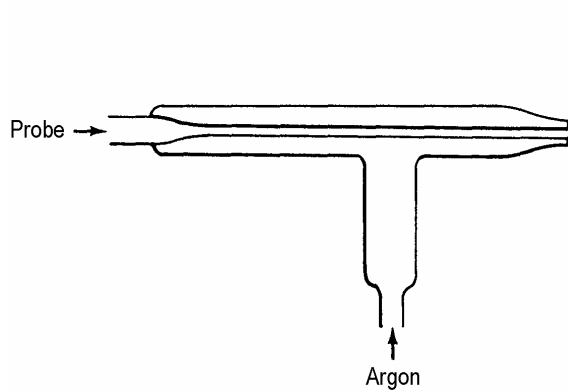


Emissionsspektrum eines reinen Ar-Plasmas

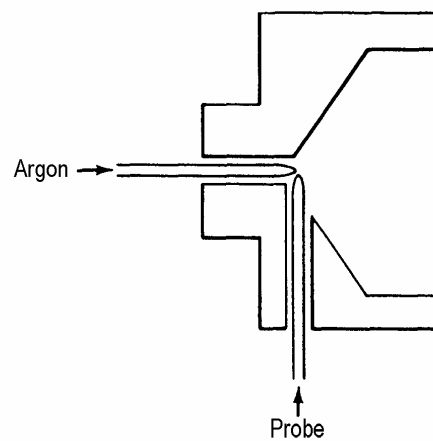
Die Notwendigkeit einer zuverlässigen Untergrundkorrektur wird hier deutlich.



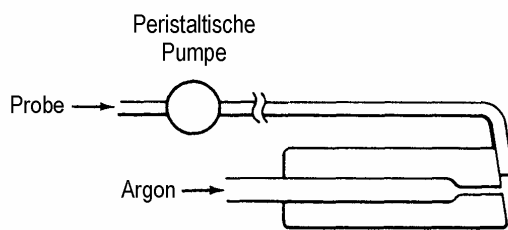
ICP-Fackeleinheit mit Sprühkammer und Zerstäuber



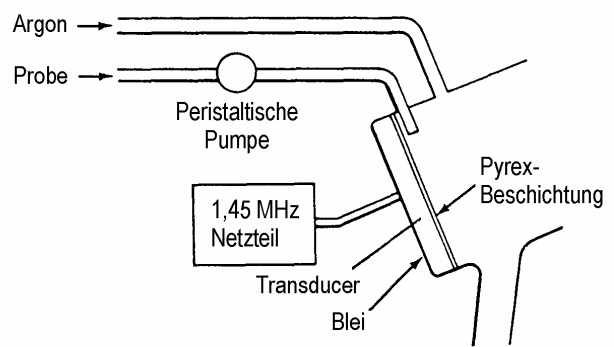
Meinhard-Zerstäuber



Cross-Flow-Zerstäuber

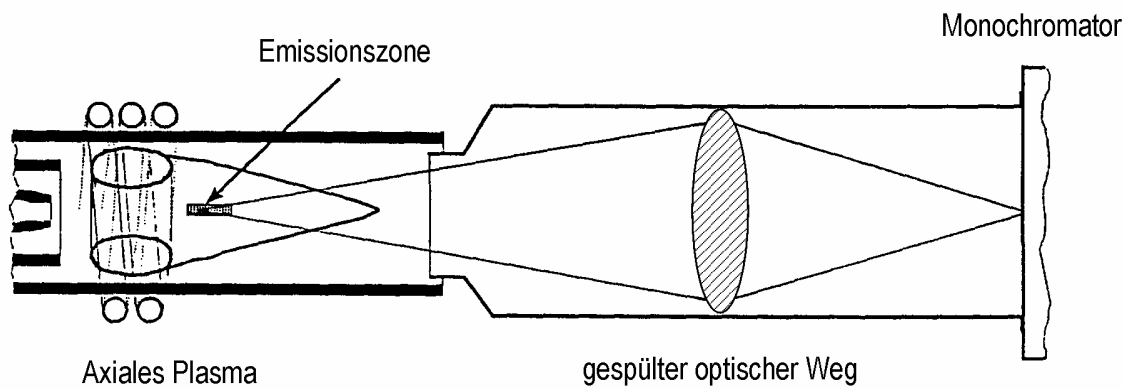


Babington-Zerstäuber



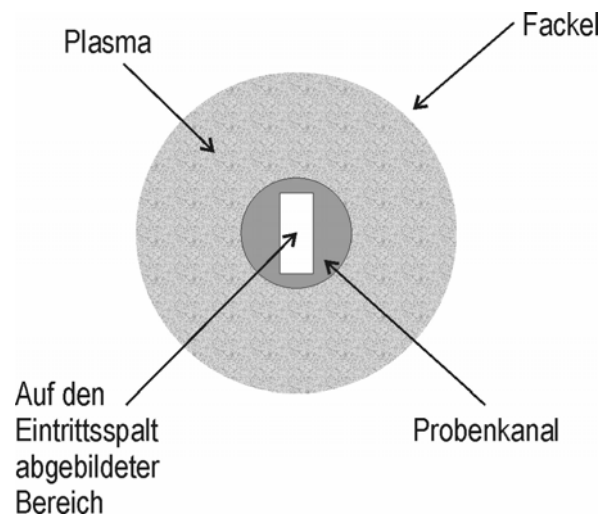
Ultraschall-Zerstäuber

Diverse Zerstäubertypen für Proben in verschiedenen Lösungsmitteln, mit unterschiedlichen Viskositäten und Salzgehalten.

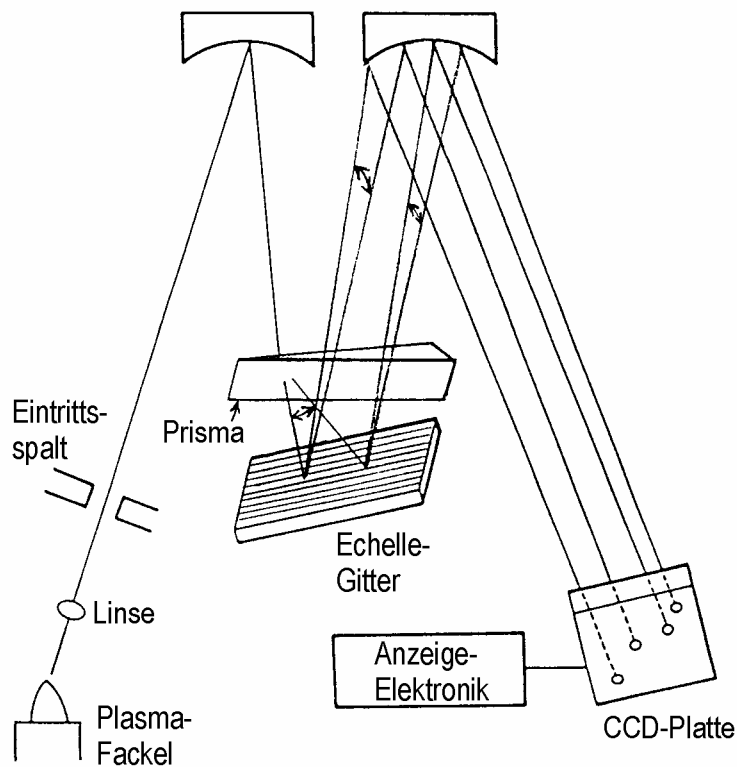


ICP-Fackel mit axialer Beobachtung

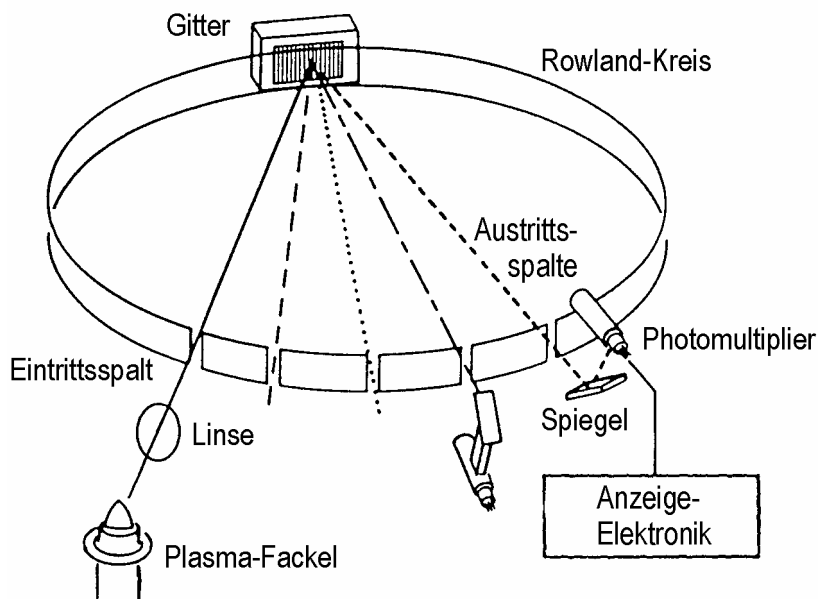
Durch das optische Design kann die Beobachtungszone vergrößert werden und der Anteil der beobachteten Plasmazonen zu den Probenanregungszonen wird gegenüber radialer Beobachtung deutlich verbessert. Der Untergrund wird stark reduziert.



Spaltprojektion der Emissionszone



ICP-AES-Simultan-Spektrometer mit Echelle-Gitter und CCD-Detektor
 Der Lichtstrahl durchläuft zuerst das Prisma und fällt dann auf das Echelle-Gitter.



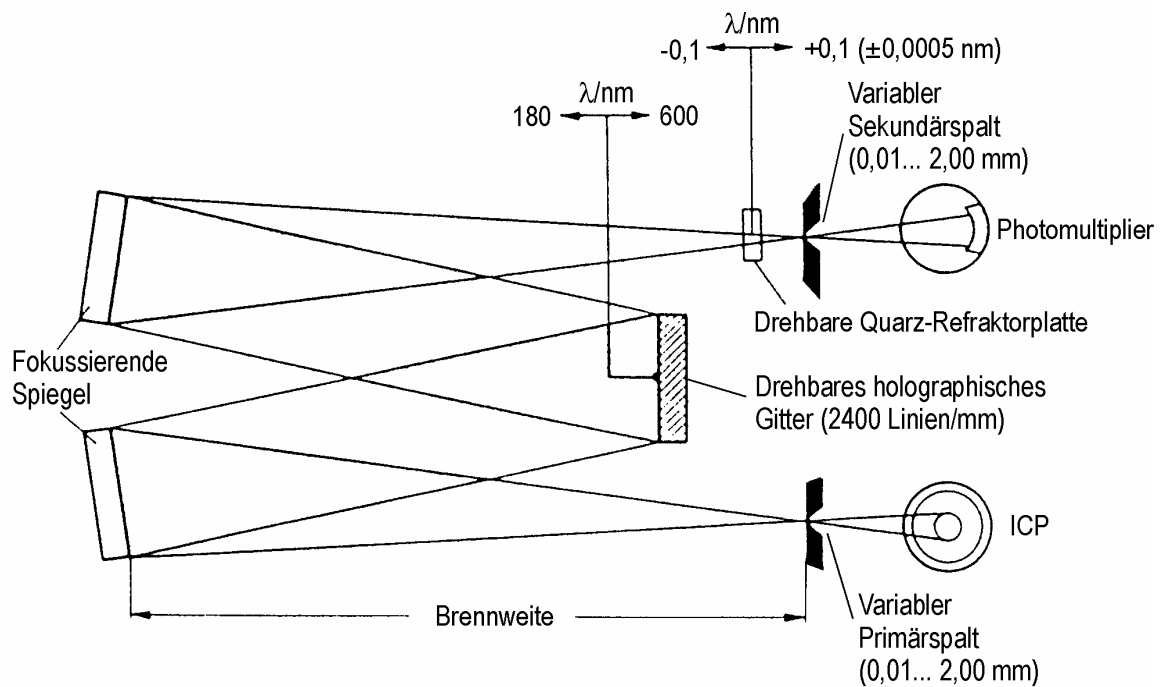
ICP-AES-Simultan-Spektrometer mit Anordnung im Rowland-Kreis

Vorteil der Simultan-ICP-AES:

- Hohe Analysengeschwindigkeit

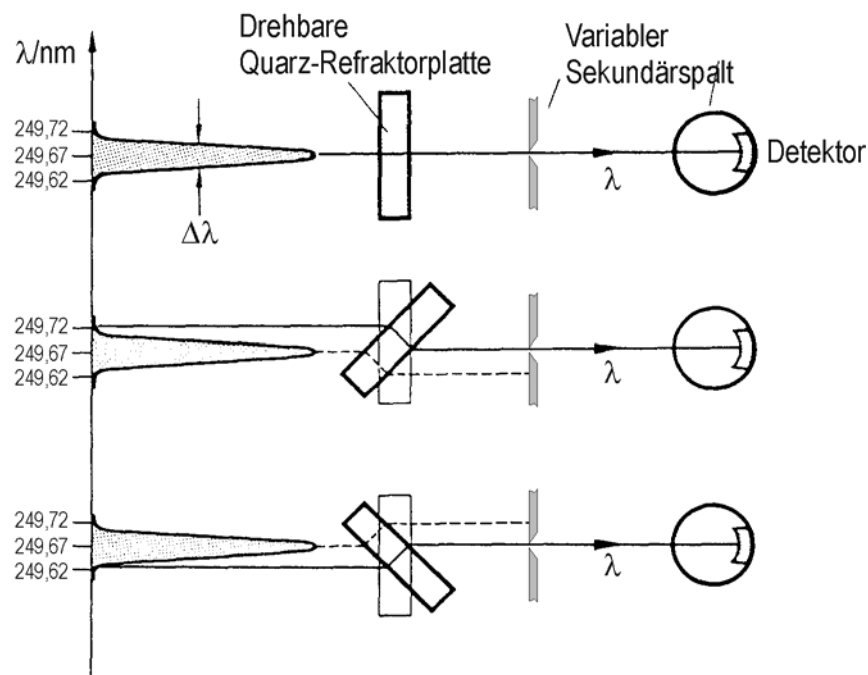
Nachteil der Simultan-ICP-AES:

- analytischer Kompromiss
- begrenzte Möglichkeit zur Untergrundkorrektur
- bei Rowland-Kreis: wenig flexible Wellenlängenwahl



Sequentielles ICP-AES-Spektrometer mit Czerny-Turner-Monochromator

Die Auflösung des Monochromators muß bei der AES unter 0,02 nm liegen. Deshalb werden häufig Doppelmonochromatoren eingesetzt.



Untergrundmessung durch Feinabstimmung mit einer drehbaren Quarz-Refraktorplatte. Je nach Winkelstellung der Platte werden etwas unterschiedliche Wellenlängen auf den Austrittsspalt abgebildet.

Vorteil der sequentiellen ICP-AES:

- flexible Wellenlängenwahl
- einfache Möglichkeiten zur Untergrundkompensation
- beste instrumentelle Bedingungen

Nachteil der sequentiellen ICP-AES:

- niedrige Analysengeschwindigkeit

AAS	AES
hohe Spezifität und Selektivität	großer dynamischer Bereich
Einelement-Verfahren	Mehrelement-Verfahren a) simultan b) sequentiell
linienarmes Spektrum (leicht überschaubar)	je höher die Temperatur, desto linienreicher das Spektrum
Selektion der Analysenlinie durch: a) elementspezifische Strahlungsquelle b) Modulationsprinzip	Selektion der Analysenlinie aus jeglicher Fremdstrahlung
übliche spektrale Spaltbreiten: 0,2 ... 2 nm	notwendige praktische Auflösung: 0,02 ... 0,03 nm

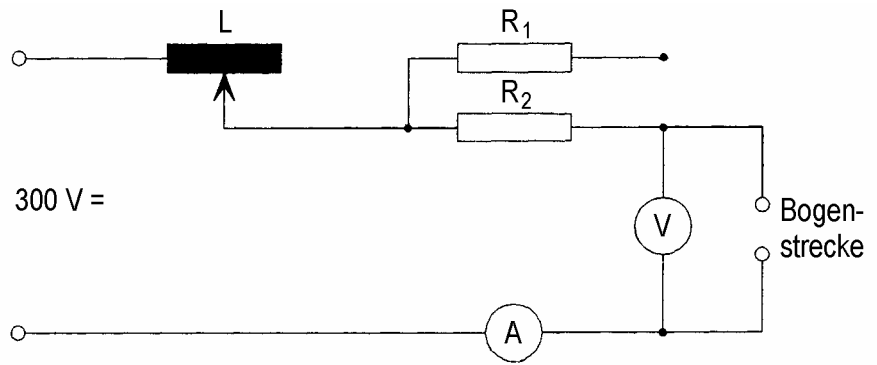
Nachweisgrenzen AAS/ICP im Vergleich:

Element	Nachweisgrenzen in µg/l		
	Flammen-AAS	ICP	Graphit-rohr-AAS
Ag	0,9	1,2	0,005
Al	30	4,7	0,04
As	100	7,4	0,2
Au	6	2,0	0,1
B	700	1,1	20
Ba	8	0,7	0,1
Be	1	0,13	0,01
Bi	20	7,4	0,1
Ca	1	0,07	0,05
Cd	0,5	0,6	0,003
Ce		9,3	
Co	6	2,0	0,01
Cr	2	1,0	0,01
Cs	8		0,05
Cu	1	0,9	0,02
Dy	50	1,0	
Er	40	0,7	
Eu	20	0,33	
Fe	3	1,0	0,02
Ca	50	7,4	0,1
Cd	1200	2,0	
Ge	200	6,0	0,2
Hf	200	3,3	
Hg	200	4,7	1
Ho	40	1,3	
In	20	17	0,05
Ir	600	6,0	2
K	2	20	0,02
La	2000	1,5	
Li	0,5	0,8	0,05
Lu	700	0,35	
Mg	0,1	0,07	0,004
Mn	1	0,20	0,01
Mo	30	5,0	0,04
Na	0,2	5,0	0,05

Element	Nachweisgrenzen in µg/l		
	Flammen-AAS	ICP	Graphit-rohr-AAS
Mb	1000	5,3	
Nd	1000	6,7	
Ni	4	2,7	0,1
Os	80	0,13	
P	50000	13	30
Pb	10	10	0,05
Pd	20	6	0,25
Pr	5000	6	
Pt	40	4,7	0,5
Rb	2		0,05
Re	500	3,3	
Rh	4	17	
Ru	70	6,7	
S		20	
Sb	30	7,4	0,2
Sc	20	0,4	
Se	70	14	0,2
Si	60	3,3	0,4
Sm	2000	6,7	
Sn	100	6,7	0,2
Sr	2	0,07	0,02
Ta	1000	5,3	
Tb	600	5,3	
Te	20	10	0,1
Th		5,4	
Ti	50	0,4	1
Tl	9	12	0,1
Tm	10	1,3	
U	10000	17	
V	40	0,8	0,2
W	1000	5,3	
Y	50	0,5	
Yb	5	0,3	
Zn	0,8	0,5	0,01
Zr	300	2,5	

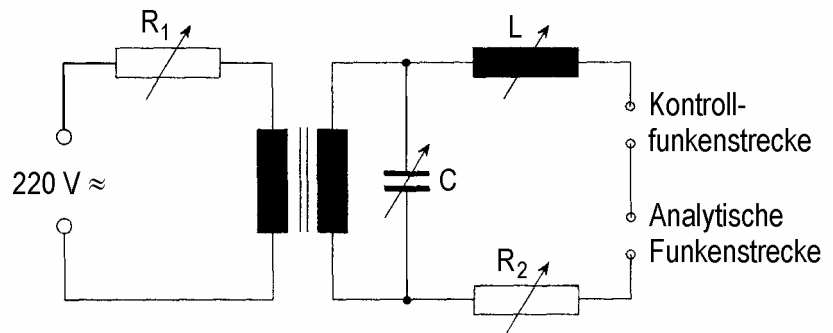
Stromversorgung für eine Bogenstrecke:

An der Bogenstrecke liegt eine Spannung von 10 bis 25 V, der Strom beträgt 5 bis 30 A. Im Bogen werden Temperaturen zwischen 4000 und 6000 K erreicht.



Spannungsversorgung für eine Funkenstrecke:

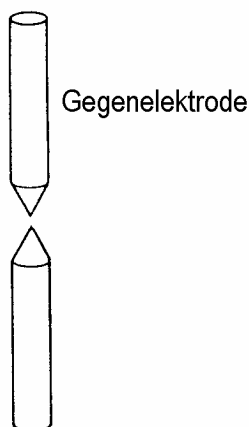
Die 50 Hz-Wechselspannung wird zunächst auf 15 bis 40 kV transformiert. Wenn in einer Halbperiode die Kapazität C genügend hoch aufgeladen ist, zünden die Funkenstrecken. Die Werte von C und L sind so gewählt, dass dann im Schwingkreis C, L und R₂ eine gedämpfte Schwingung mit einer Frequenz von 1000 bis 2000 Hz einsetzt. 1000 bis 2000 mal pro Sekunde springt jetzt ein Funke in wechselnder Stromrichtung mit jeweils einer Dauer von 10 bis 100 ps über. Die Entladung erlischt, wenn der Kondensator C in der Halbperiode teilweise entladen ist. Der Elektrodenabstand in der analytischen Funkenstrecke ist 2 bis 4 mm. Die analytischen Elektroden verändern sich während der Messung ständig. Die Elektroden der Kontrollfunkenstrecke sind sorgfältig gerundet und poliert. Ihr Abstand ist größer als der der analytischen Funkenstrecke. Dadurch wird trotz der Änderungen in der analytischen Strecke eine konstante Funkenfrequenz und -dauer aufrecht erhalten. Die Temperatur im Funken erreicht 10000 K.



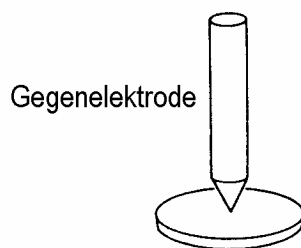
Vergleich zwischen Funken- und Bogenentladung:

Funken: Es entstehen sehr linienreiche Atom- und Ionenspektren. Wegen dieses hohen Untergrunds sind die Nachweisgrenzen hoch, jedoch ist quantitative Messung möglich. Wegen der wechselnden Stromrichtung ist der Elektrodenabbrand geringer als beim Lichtbogen.

Bogen: Es entstehen linienärmere Atomspektren. Deshalb sind die Nachweisgrenzen niedriger. Allerdings ist wegen des starken Elektrodenabbrands kaum quantitative Analytik möglich.



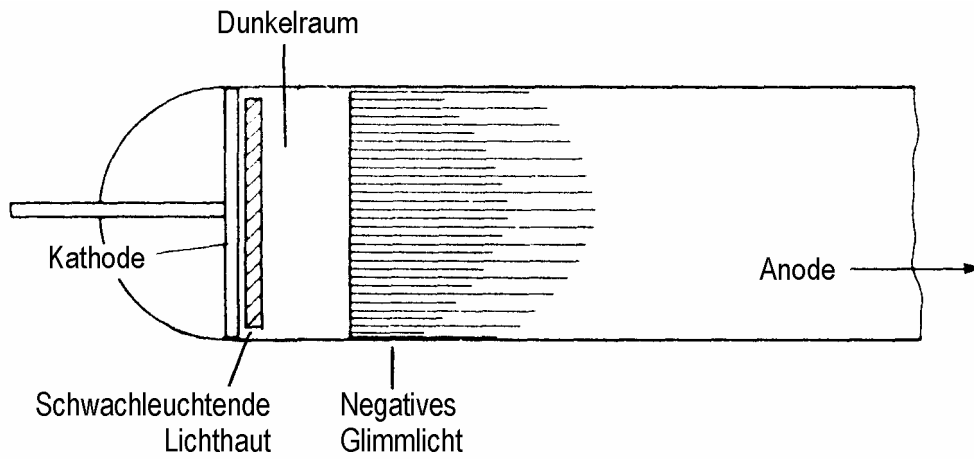
a) Probe als Stift



b) Probe als Scheibe

Übliche Elektrodenanordnungen in der Emissionsspektrometrie

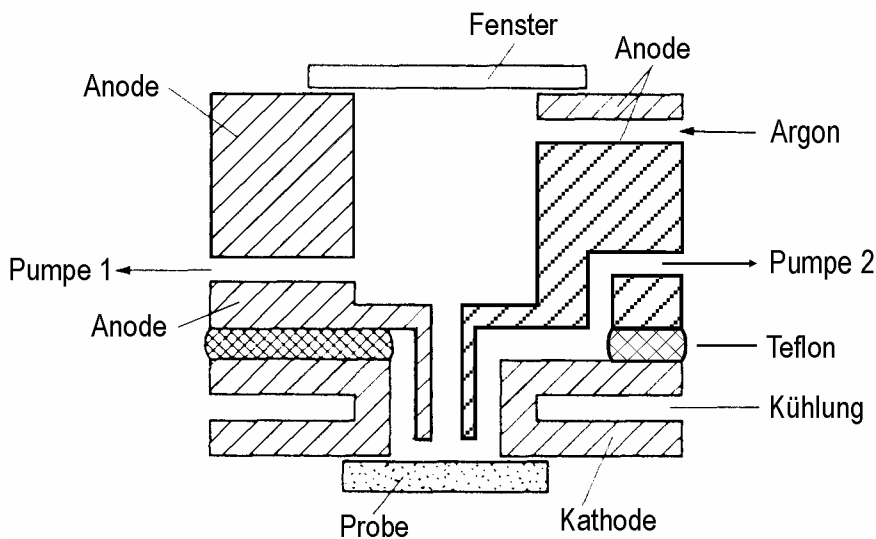
Daneben werden noch verschiedene Varianten (z.B. für Pulver, Pasten, Flüssigkeiten) verwendet.



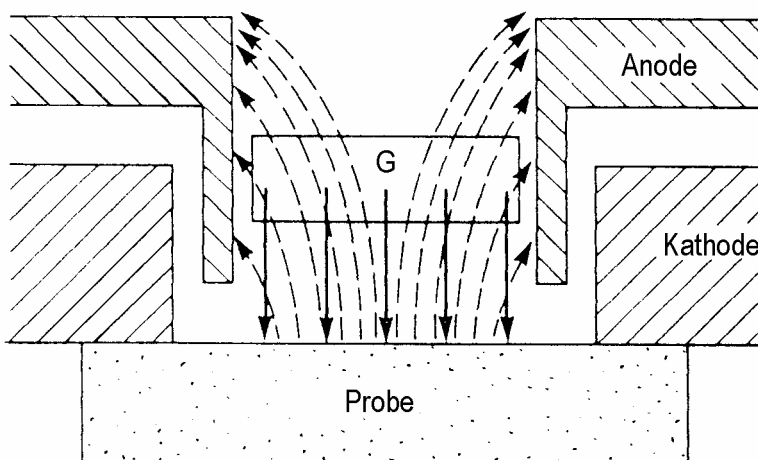
Kathodenbereich einer selbständigen Glimmentladung in Argon

$p \approx 15 \text{ hPa}$; $U \approx 1000 \text{ V}$; $I \approx 300 \text{ mA}$;

Der Aufprall positiver Ar-Ionen setzt aus der Kathode Elektronen frei, die durch das elektrische Feld so stark beschleunigt werden, dass ihre Energie zur Ionisation und Lichtanregung in der Lichthaut vor der Kathode ausreicht. Die Elektronen werden weiter beschleunigt und erzeugen im Abstand einer freien Weglänge das stark leuchtende negative Glimmlicht. In diesem Bereich besteht damit eine positive Raumladungswolke. In Richtung der Anode bildet sich die (hier nicht mehr dargestellte) positive Säule aus. In der positiven Raumladungswolke des negativen Glimmlichts befinden sich auch Atome des Kathodenmaterials, die von Ar^+ -Ionen aus der Kathode ausgeschlagen worden sind. Diese werden ebenfalls zur Emission angeregt.

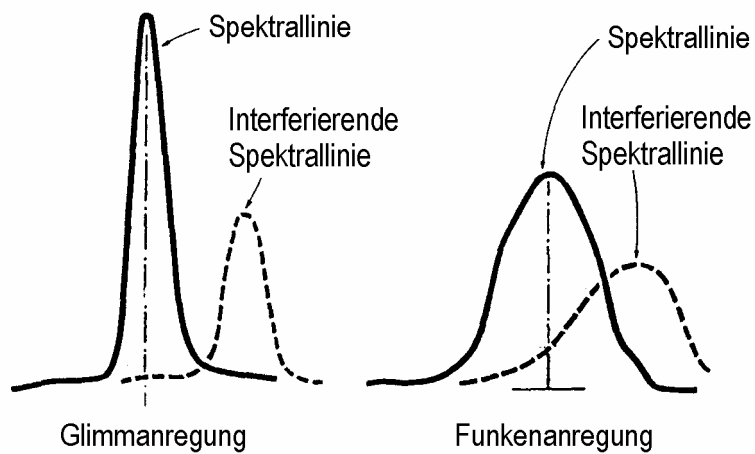


Glimmlampe (schematisch)

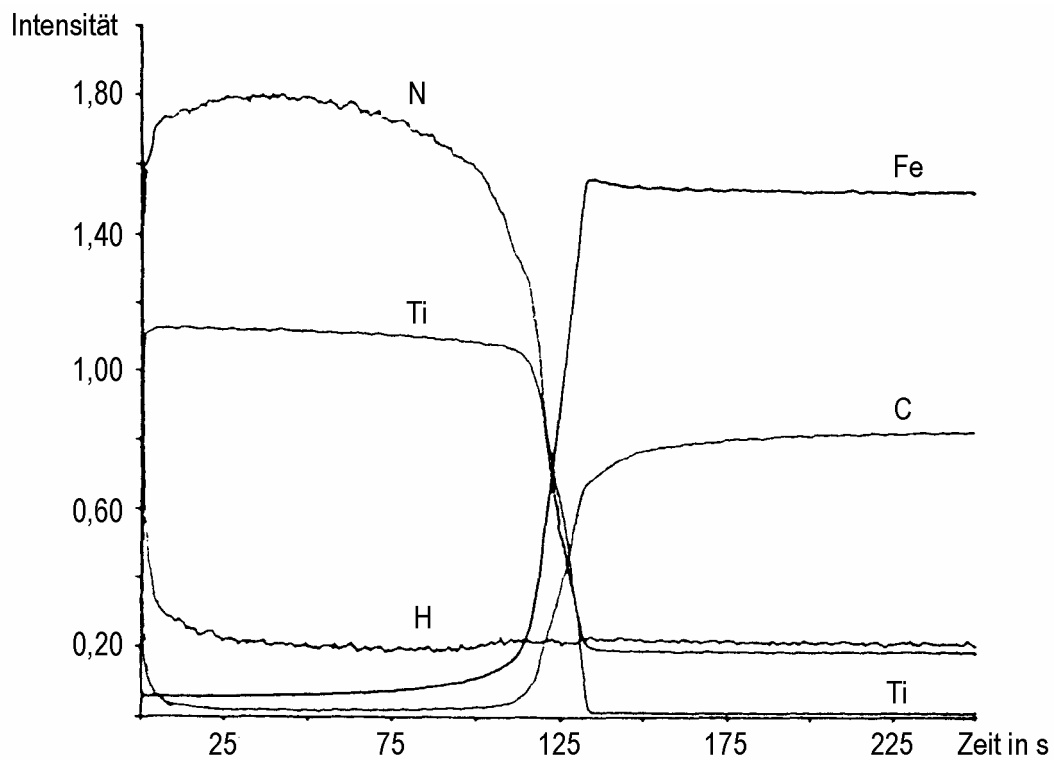


Brennende Glimmlampe (Ausschnitt aus dem Kathodenbereich)
Das negative Glimmlicht G ist der Analysenbereich. Dort werden von der Probenoberfläche abgesputterte Atome angeregt.

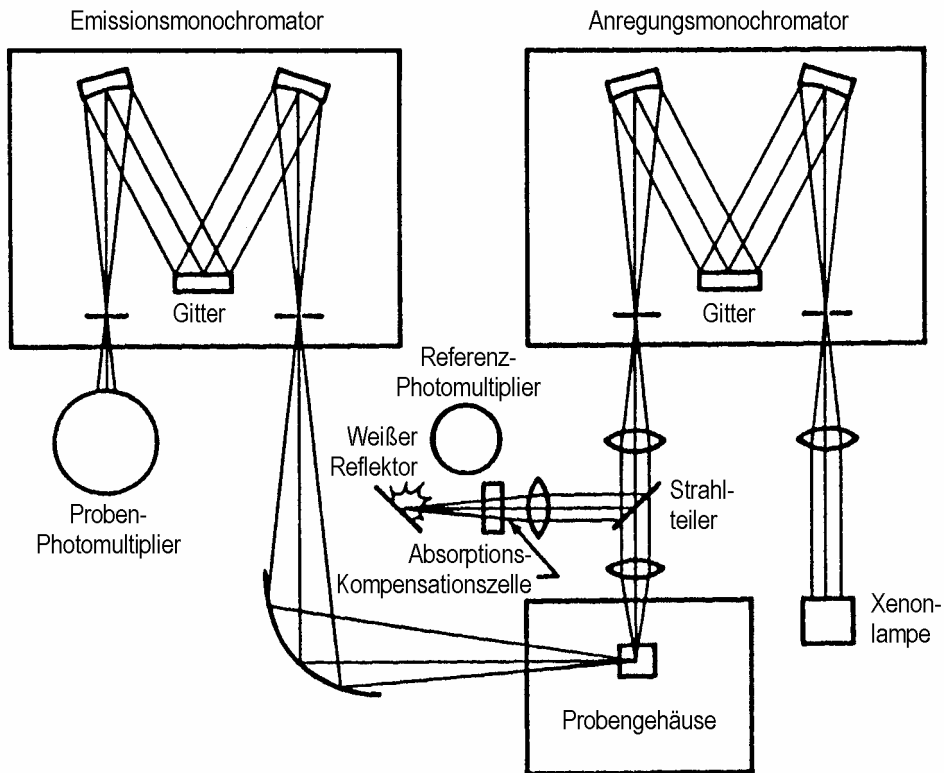
—→ positive Ionen
- - - → Elektronen



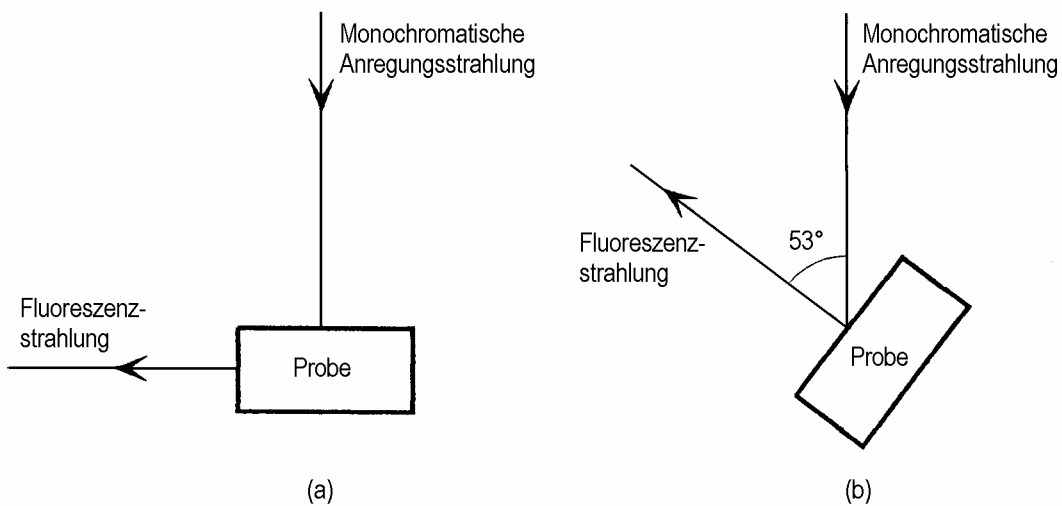
Vergleich der Spektrallinien bei Glimm- und Funkenanregung



Tiefenprofil einer TiN-beschichteten Stahloberfläche



Optisches Schema eines Spektralfluorimeters



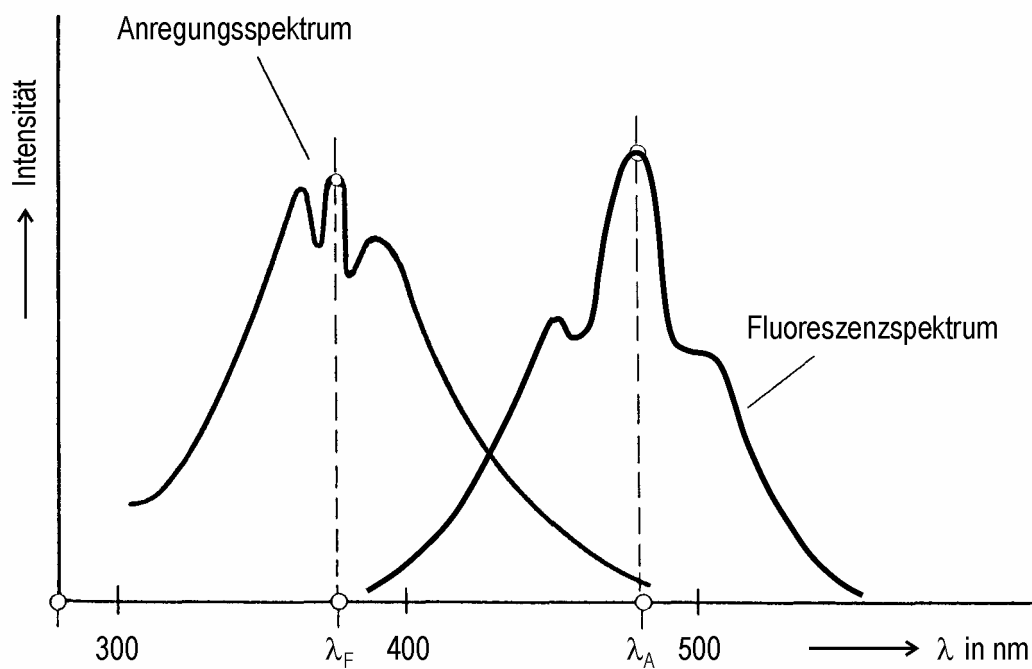
- a) Bei schwach absorbierenden Proben wird die Fluoreszenzstrahlung unter 90° beobachtet.
- b) Bei stark absorbierenden oder trüben Proben sowie bei Feststoffen wird die Probenoberfläche mit einem Einfallswinkel von 53° bestrahlt und die Fluoreszenzstrahlung senkrecht zur Oberfläche beobachtet. Der Winkel 53° ist der Brewstersche Winkel für $n = 1,33$ (Wasser). Damit wird die störende Reflexion minimiert.

Quantenausbeute der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei 77 K für einige wichtige Verbindungen

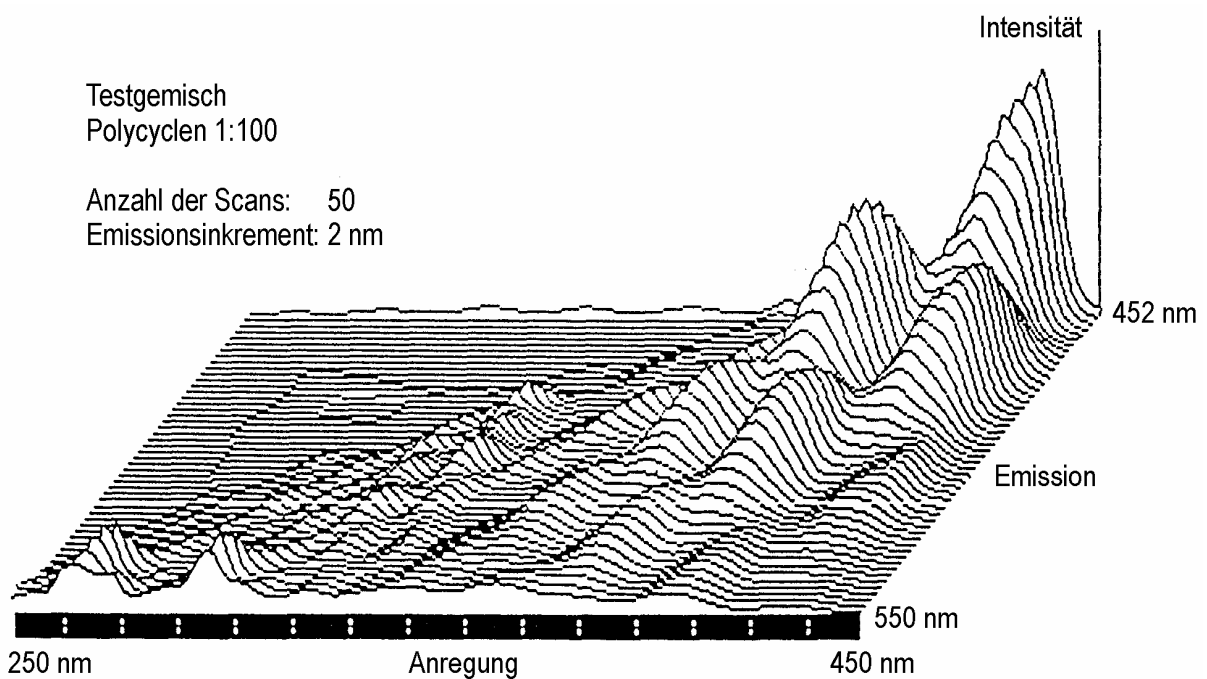
$$\Phi_F = \frac{\text{Anzahl der emittierten Fluoreszenzquanten}}{\text{Anzahl der in einen angeregten Singulett-Zustand absorbierten Quanten}}$$

$$\Phi_P = \frac{\text{Anzahl der emittierten Phosphoreszenzquanten}}{\text{Anzahl der in einen angeregten Singulett-Zustand absorbierten Quanten}}$$

Verbindung	Absorption		Fluoreszenz		Phosphoreszenz		Φ_P/Φ_F	
	λ_{max} in nm	ϵ_{max} in $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$	λ_{max} in nm	Φ_F	λ_{max} in nm	Φ_P		τ_P in s
Fluoren	311	250	325	0,19	510	0,05	2,4	0,26
Naphtalin								0,30
Phenantren								0,80
Benzol								0,89
Phenol								0,93
Biphenyl								1,4
N-Phenyl-2-naphthylamin								1,7
Acetaldehyd	292	10	406	$8,4\cdot 10^{-4}$	430	$3,4\cdot 10^{-3}$	$\approx 10^{-6}$	4,0
Triphenylen								5,1
Acetophenon								>10
Antrachinon								>10
Aceton	275	14	407	$1,2\cdot 10^{-3}$	445	0,04	$6\cdot 10^{-4}$	33
Benzophenon	331	167	390	$4,0\cdot 10^{-6}$	450	0,74	$5,2\cdot 10^{-3}$	$1,9\cdot 10^5$



Relative Lage von Anregungs- und Fluoreszenzspektrum



Dreidimensionale Darstellung der Fluoreszenzspektren eines Polycyclen-Gemisches

Fluorimetrische und phosphorimetrische Nachweisgrenzen

Verbindung	Nachweisgrenze in µg/l
Fluorimetrie	
1. Aromatische Kohlenwasserstoffe	
Benzo[a]pyren	3
Benzo [ghi]perylen	5
Dibenz[a, c]anthracen	7
20 -Methyl-cholanthren	8
2. Aminosäuren	
Phenylalanin	100
Tryptophan	3
Tyrosin	10
3. Alkaloide	
Cocain	0,1
Strychnin	0,5
Reserpin	8
Chinin	2
Tetrahydrocannabinol	1
4. Vitamine	
Folsäure	7
Riboflavin	0,1
Vitamin-A-Acetat	1
Phosphorimetrie	
1. Aromatische Kohlenwasserstoffe	
Phenanthren	30
Coronen	20
Triphenylen	2
2. Aromatische Carbonylverbindungen	
Benzaldehyd	4
Benzoessäure	5
Anthrachinon	10
Anthron	1
3. Aminosäuren	
Phenylalanin	400
Tryptophan	2
Tyrosin	10
4. Pharmazeutika und Alkaloide	
Aspirin	100
Phenacetin	200
Atropin	100
Cocain	10
Codein	10
Morphin	10
Nicotin	10