

■ Probenzuführung von Flüssigkeiten

Die Zuführung von flüssigen Proben in der Plasmaspektrometrie stellt u.a. durch die hohen Verluste bei der Zerstäubung noch immer eine Beschränkung der erzielbaren analytischen Gütefaktoren dar. Typischerweise werden dafür pneumatische Zerstäuber in Kombination mit Sprühkammern verwendet. Trotz der o.g. Schwächen sind solche Systeme - nicht zuletzt in Ermangelung einer praktikablen Alternative - weit verbreitet.

In dieser Arbeit wird die Charakterisierung und Anwendung eines neuartigen *drop-on-demand* Aerosolgenerators vorgestellt. Das System basiert auf dem Einsatz von modifizierten Druckerpatronen, welche vom thermischen Tintenstrahldruckverfahren bekannt und in der Lage sind, definierte Volumina im pL-Bereich zu reproduzieren.^[1] Für die Nutzbarkeit als Zerstäubungssystem wurde ein Mikrokontroller entwickelt, der sämtliche Druckerhardware und PC-Software ersetzt. Dieser ermöglicht den Betrieb und somit die volle Kontrolle der modifizierten Druckerpatronen mit Zugriff auf alle für den Tropfenerzeugungsprozess essentiellen Parameter.

■ Experimenteller Aufbau

- Eigenentwicklung eines dualen Mikrokontrollers zur unabhängigen Ansteuerung zweier Düsen (Abb. 1).
- Eigenentwicklung einer Aerosoltransportkammer mit dualen Gas-Einlass, optimiert für verlustfreien Eintrag.
- Zwei getrennte Kammern ermöglichen gleichzeitiges Dosieren verschiedener Proben mit unterschiedlichen Flussraten.
- Flussrate einer einzelnen Düse einstellbar im Bereich von 40 nL – 2,6 µL min⁻¹.^[2]

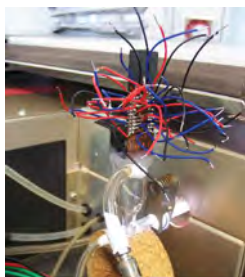


Abbildung 1: Fotografie des experimentellen Aufbaus.

■ "Plasma Load"

Bei Variation der Probenflussrate über den vollen Einsatzbereich zeigt sich deutlich ab einer bestimmten Flussrate eine Sättigung des Plasmas abhängig von der zur Verfügung stehenden Leistung (Abb. 2).

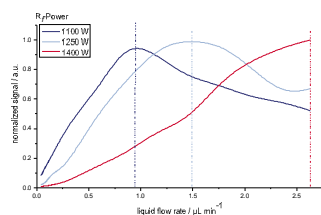


Abbildung 2: Sättigung des Plasmas bei unterschiedlichen R_f-Leistungen - beobachtet durch Variation der Probenflussrate.

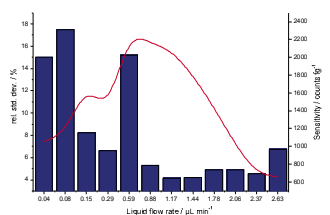


Abbildung 3: Auftragung der Empfindlichkeit, sowie des Signalrauschens (RSD) zur Ermittlung der optimalen Probenflussrate.

Eine Kalibration allein über die Flussrate des DOD-Systems ist daher nicht möglich, da der Probeneintrag und damit die Ionisationsfähigkeit des Plasmas nicht konstant ist.

Die Ermittlung der optimalen Probenflussrate des Systems basiert auf dem Signal/Rauschverhältnis (Abb. 3) und liefert für 1,25 kW R_f-Leistung ein Optimum von 1,16 µL min⁻¹.

■ Prinzip der Dosierfrequenz-basierten Kalibration

Bei der herkömmlichen externen Kalibration werden gleiche Volumina mehrerer unterschiedlich konzentrierter Standardlösungen verwendet (Abb. 4).

Im Unterschied dazu ermöglicht die exakte Kontrolle zweier unterschiedliche Probenflüsse den Eintrag nur **einer** Standardlösung mit unterschiedlichen Volumina, wodurch ebenfalls ein Gradient an dosiertem Analyten/Zeit entsteht (Abb. 5). Dieses Vorgehen vereinfacht den Kalibrierprozess, da z.B. sämtliche Spülschritte beim Wechsel der Standardlösungen obsolet und die damit verbundenen Fehlerquellen minimiert würden.

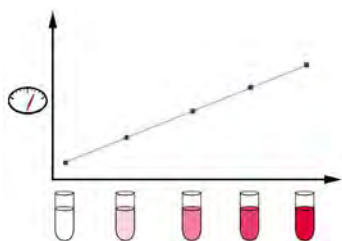


Abbildung 4: Prinzip konventioneller externer Kalibration: Einsatz verschiedener Standardlösungen bei konstantem Volumenfluss.^[2]

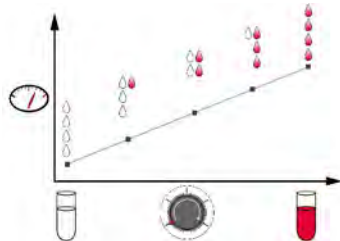


Abbildung 5: Prinzip der Dosierfrequenz-basierten Kalibration (DFC): Einsatz einer Standardlösung bei variablen Flussraten.^[3]

■ Anwendung der neuartigen Kalibrierstrategie

Für die Anwendung der in Abb. 5 beschriebenen Kalibrierstrategie wurde eine 10 µg L⁻¹-Indiumlösung und eine Blindprobe bei einem konstanten Summenfluss in unterschiedlichen Verhältnissen dosiert. Die daraus erhaltenen ¹¹⁵In-Signale sind in Abb. 6 gegen die pro Zeiteinheit eingetragene Analytmenge aufgetragen.

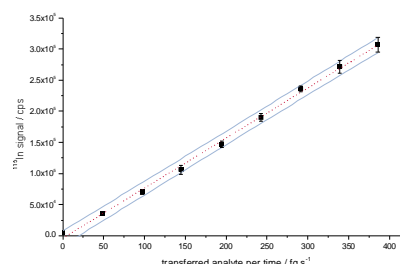


Abbildung 6: Anwendung der Dosierfrequenz-basierten Kalibration: Probensignal in Abhängigkeit von der eingetragenen Analytmenge pro Zeit.

Es ist deutlich ein guter linearer Zusammenhang erkennbar. Die Vertrauensbänder bei 2σ zeigen eine enge Verteilung.

Die Anwendbarkeit dieser Kalibrierfunktion zur quantitativen Analyse soll durch die Wiederfindungsrate mehrerer Vergleichsproben gezeigt werden. Die Berechnungen ergeben hier eine klare Zuordnung der ermittelten zu den erwarteten Werten (Abb. 7).

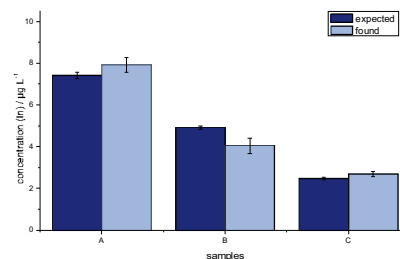


Abbildung 7: Exemplarische Wiederfindungsrate anhand verschiedener Vergleichsproben.

Trotz der in Einzelfällen höheren Abweichung vom Sollwert findet sich kein systematischer Trend für Mehr- oder Minderbefunde. Lediglich die Präzision der Wiederfindung bietet Optimierungspotential für zukünftige Arbeiten.

■ Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass der einsetzbare Bereich der Probenflussrate des entwickelten dualen DOD Aerosolgenerators neue Möglichkeiten für die Kalibration eröffnet.

Neben der Eignung für die Untersuchung von Sättigungseffekten des Plasmas konnte erfolgreich ein linearer Zusammenhang zwischen der pro Zeiteinheit eingebrachten Probenmenge und dem Analysensignal hergestellt werden. Dabei traten durch das duale Dosiersystem keine Sättigungseffekte auf, wie sie bei der simplen Variation der Probenflussrate zu beobachten waren. Die Wiederfindung von Vergleichsproben zeigte gute Resultate.

Zukünftige Arbeiten werden unter anderem die Optimierung der Wiederfindungsrate, sowie die Anwendbarkeit auf reale Proben zum Ziel haben.

■ References

- [1] Massmann, J.; Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2009.
- [2] Massmann, J., Petersen, J.H., Schaper, J.N., Bings, N.H.; 2010 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Myers, USA (poster).
- [3] Orlandini, A.; *Ausgewählte Illustrationen*, Universitätsmedizin Mainz, 2010.