

## Motivation

Die Kopplung der Laserablation (LA) mit der induktiv gekoppelten Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) hat sich zu einer bedeutenden Technik in der orts aufgelösten Elementanalytik von Festkörpern entwickelt. Aufgrund möglicher, elementabhängiger Fraktionierung, starker Matrixeffekte und einer geringen Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien ist eine verlässliche Kalibrierung für die quantitative Bestimmung häufig nur eingeschränkt möglich.

## Konzept

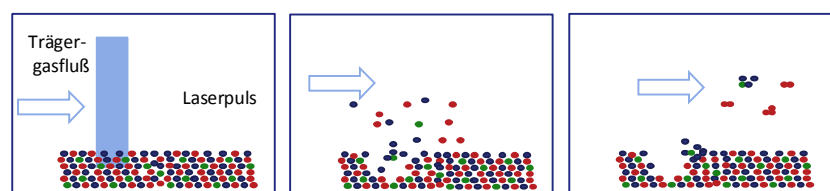


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Ablaufes einer konventionellen Kalibrierung, basierend auf der Ablation von verfügbarem Feststoffstandardreferenzmaterial.

- Bei der konventionellen Kalibrierung (Abb. 1) werden feste Standardreferenzmaterialien verwendet. Diese müssen in ihrer Matrix und Analytkonzentration mit der zu untersuchenden Probe möglichst übereinstimmen, um ein vergleichbares Ablationsverhalten zu erzielen. Zudem müssen sie eine hohe Homogenität aufweisen, damit auch bei geringen Ablationsmengen ein repräsentativer Probeneintrag gewährleistet ist.
- Die in der Entwicklung befindliche, neuartige Kalibrierstrategie (Abb. 2) basiert auf der vollständigen Ablation von Rückständen eingetrockneter Einzeltröpfchen mit bekanntem Analytgehalt.<sup>[1]</sup> Für den reproduzierbaren Transfer kleinster Flüssigkeitsmengen auf einen Probenträger wurde ein Einzeltröpfchengenerator entwickelt, der auf dem thermischen Tintenstrahlverfahren basiert.

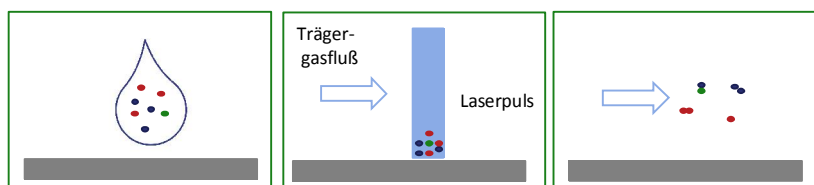


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Ablaufes der neuartigen Kalibrierung, basierend auf der Ablation von Rückständen aus Pikoliter-Einzeltröpfchen dosierter Flüssigstandards.

## Experimentelle Parameter

In allen hier präsentierten Experimenten wurde eine Sr Standardlösung (Merck, 1.0 g/L) dosiert. Für die TXRF-Analysen (Bruker AXS: S2 PICOFOX, Integrationszeit 1000 s) wurden silanisierte Quarzträger verwendet. Ebenso wurden bei allen Experimenten die ersten Tropfen zu Beginn des Dosierprozesses abgetrennt. Für die ICP-MS (Agilent 4500) Messungen wurden 50 Tropfen in GC-Autosampler-Gefäße dosiert und in 1 mL 5% Salpetersäure aufgenommen. Bei der Verwendung des neuen Interfaces wurden 5 mL/min Stickstoff als Schutzgas verwendet, das über einem Wasserbad mit 90 % Feuchtigkeit beladen wurde.

## Bisherige Ergebnisse

Zur Dosierung der Pikoliter-Einzeltröpfchen wurde ein sogenannter "Drop-on-Demand" (DOD) Generator entwickelt. Dieser besteht aus einer selbst entwickelten, elektronischen Steuerung und einer modifizierten Druckerpatrone (bisher verwendbar für Patronen der Typen: HP 29, 45 und 49).<sup>[2]</sup> Zudem verfügt der DOD-Generator über eine PC-Schnittstelle (Labjack U12), über die die Tropfenanzahl und die Verzögerungszeit zwischen zwei Dosiervorgängen softwaregesteuert (LabView 8.2) eingestellt werden können.<sup>[3]</sup> Ein xyz-Verschiebetisch in Verbindung mit einer USB-Mikroskopkamera erlaubt so die Dosierung kleinster Mengen von Standardlösungen auf verschiedene Oberflächen und Objekte. Mittels ICP-MS und TXRF Analysen konnte gezeigt werden,<sup>[4]</sup> dass die Verzögerungszeit zwischen zwei Dosiervorgängen bei Zeiten ab 10 s einen gravierenden Einfluss auf die dosierte Analytmenge pro Tropfen haben (Abb.3) als in der Literatur für Zeiten bis zu 1 s berichtet wird.<sup>[5]</sup>

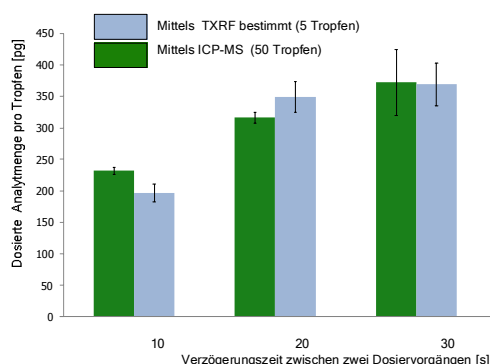


Abbildung 3: Einfluss der Verzögerungszeit zwischen zwei Dosiervorgängen auf die dosierte Analytmenge.

Die ermittelten, dosierten Analytmengen in pg pro Tropfen liegen um ein Vielfaches höher, als eine, vom Hersteller für die unveränderte Tintenpatrone angegebene Tropfengröße von 35 pL vermuten lässt. Da bei einer kontinuierlichen Dosierung im kHz Bereich unter identischen elektronischer Bedingungen dosierte Mengen von unter 20 pg pro Tropfen beobachtet werden können,<sup>[2]</sup> stärkt dies die Vermutung, dass vor allem eine Aufkonzentrierung der Standardlösung in der Patronenkammer durch Verdunstung der Flüssigkeit zwischen zwei zeitlich zu weit aufeinanderliegender Dosiervorgängen durch die Düsenöffnung eintritt. Dieser Effekt führt dazu, dass für eine reproduzierbare Dosierung die ersten Tropfen zu Beginn der Dosierung abgetrennt werden müssen so wie eine Kontrolle der Luftfeuchtigkeit im Bereich der Düsenöffnung ist.

## Neues Interface

Um die ersten, nicht reproduzierbaren Tropfen zu Beginn des Dosierprozesses automatisch abzutrennen, wurde ein neues Interface entwickelt, das über eine elektrisch steuerbare Verschlussblende verfügt (Abb. 4, links). Der Innenraum kann mit einem Schutzgas gespült werden, mit dessen Hilfe die Feuchtigkeit der die Düse umgebenden Atmosphäre variabel eingestellt werden kann und somit bezüglich einer möglichst präzisen Dosierung zu optimieren.

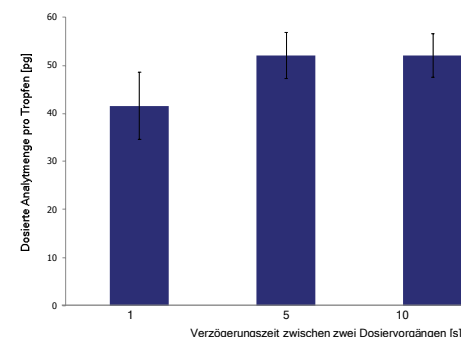
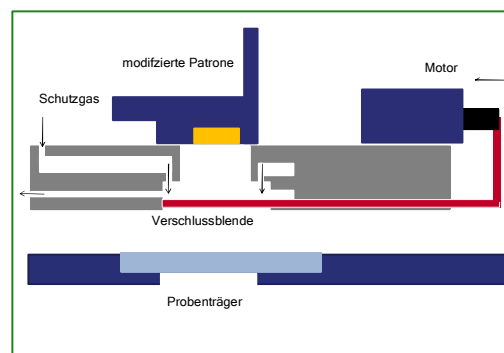


Abbildung 4: (links) Schematischer Aufbau des neuentwickelten Interfaces mit automatischer Verschlussblende und Kontrolle der die Düsen umgebenden Feuchtigkeit; (rechts) Einfluss der Verzögerungszeit zwischen zwei Dosiervorgängen auf die dosierte Analytmenge bei Verwendung des neuen Interface.

Mit Hilfe der Blende ist es jetzt möglich, erste Tropfen bei der Dosierung automatisiert und reproduzierbar abzutrennen und zudem Verzögerungszeiten unter 10 s zu erreichen. In Kombination mit dem verwendeten Schutzgas konnte die dosierte Analytmenge pro Tropfen deutlich reduziert werden und erreicht nun den für die Düsengröße erwarteten Bereich. Außerdem zeigt sich diese Analytmenge als nahezu unabhängig von der gewählten Verzögerungszeit zwischen den einzelnen Dosiervorgängen. Eine unkontrollierte Veränderung der übertragenen Analytmenge ist somit nicht zu befürchten.

## Untersuchungen der Dosierpräzision bei Einfachdosierung

Unter Verwendung des neuen Interfaces wurde die Dosierpräzision mittels TXRF untersucht. Hierfür wurden die erhaltenen Intensitätsschwankungen bei wiederholtem Dosierungsablauf auf fünf Quarzträger mit den Ergebnissen aus fünf Wiederholungsmessungen dieser Proben verglichen (Abb. 5).

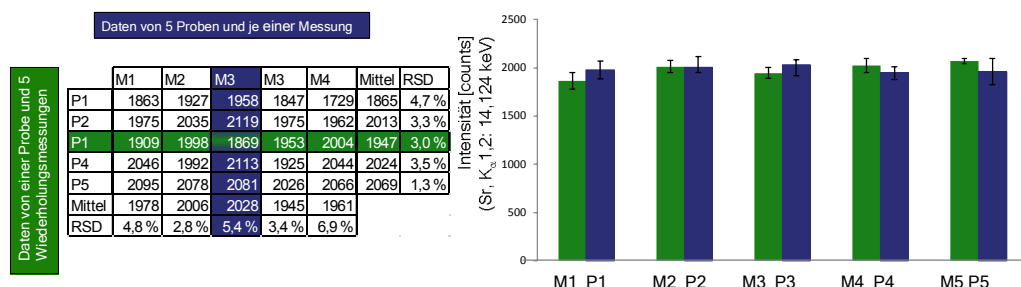


Abbildung 5: (links) Wertematrix für die erhaltenen Intensitäten bei wiederholter Einfachdosierung und Messung; (rechts) Säulendiagramm der so erhaltenen Messwerte mit Standardabweichung

Eine Analyse der so erhaltenen Daten zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen wiederholter Dosierung und wiederholter Messung (Abb. 5). Zu der Messunsicherheit von ca. 5% RSD (TXRF) liefert die entwickelte Pikoliter-Dosiermethode somit keinen weiteren signifikant erkennbaren Anteil.

## Ausblick

- Detaillierte Untersuchungen des Einflusses von Schutzgasfluss und Gasfeuchtigkeit auf die Präzision bei der Analytdosierung
- Vergleich der Kalibrierung mittels Einfachdosierung bei unterschiedlicher Standardkonzentration und der Kalibrierung mittels Mehrfachdosierung bei gleichbleibender dosierter Menge.
- Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Trägermaterialien und Lösungsmittelzusätze und gelösten Matrixbestandteilen
- Erzeugung von Kalibrierstandards für die Einzelpartikelanalyse mittels LA-ICP-MS

## Literatur

- FITTSCHEN, U. E. A., BINGS, N. H., et al., *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1967-77.
- ORLANDINI V. NIESSEN, J.O., PETERSEN, J.H., SCHAPER J.N., BINGS, N. H., *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, submitted.
- PETERSEN, J.H., MASSMANN, J., SCHAPER, J.N., BINGS, N.H., *37.th Annual Meeting of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies 2010*, Raleigh, USA, (Poster).
- PETERSEN, J.H., MASSMANN, J., SCHAPER, J.N., BINGS, N.H., *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2011*, Zaragoza, Spanien (Poster).
- FITTSCHEN, U. E. A., HAVRILLA, G. J., *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 297-306.

## Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Herrn O. Krollmann (feinmechanische Werkstatt des Instituts), Herrn Dr. C. Wolf und Herrn Dr. P. Leonhard (Merck KGaA, Möglichkeit zu TXRF-Messungen, bevor ein eigenes Gerät zur Verfügung stand) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie der GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker) für finanzielle Unterstützung.