

Einführung: DOD-Systeme als neuartige Probenzuführung von Flüssigkeiten

Die neuartige Probenzuführung basiert auf dem Einsatz modifizierter Tintenstrahl-Druckerpatronen. Durch einen selbst entwickelten Mikrokontroller ist der volle Zugriff auf alle essentiellen Parameter möglich, um das präzise Dosieren von Tropfen im pL-Bereich zu ermöglichen. Durch die hohe Zahl an Freiheitsgraden ist das System sehr flexibel. Die neuartige Aerosoltransportkammer ermöglicht die erfolgreiche und effiziente Kopplung des Aerosolgenerators an ein ICP-MS.

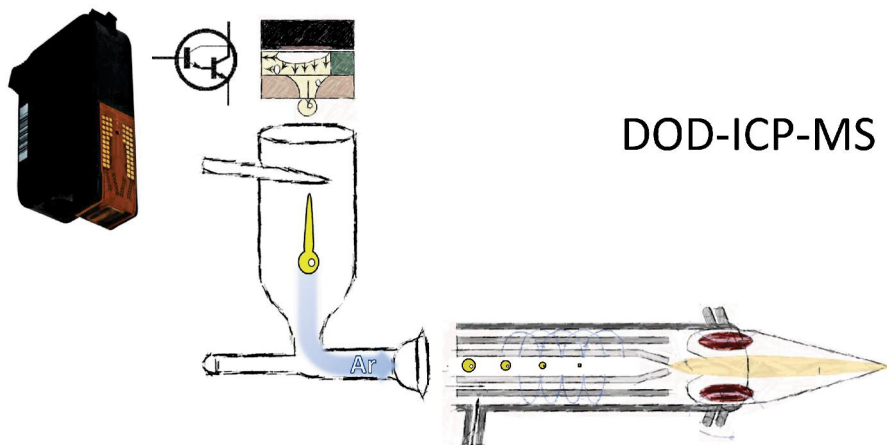


Abb. 1: Vereinfachte schematische Darstellung des DOD-ICP-MS-Prinzips.

Dieses DOD-ICP-MS-System zeigt im Vergleich zu herkömmlichen und miniaturisierten Zerstäubern eine deutlich gesteigerte Empfindlichkeit. Bisher konnten Flussraten von 40 nL - 6.2 µL min⁻¹ mit nur einer Düse erzielt werden. Ebenso ist der parallele Betrieb mehrerer Düsen (max. 300) - auch mit verschiedenen Lösungen - möglich. Insgesamt kann die Entwicklung sowohl als *nano-flow*, als auch als *total consumption* Probenzuführungssystem charakterisiert werden.¹⁻³

Minimierung des Tropfenvolumens: Vorpuls-Technik

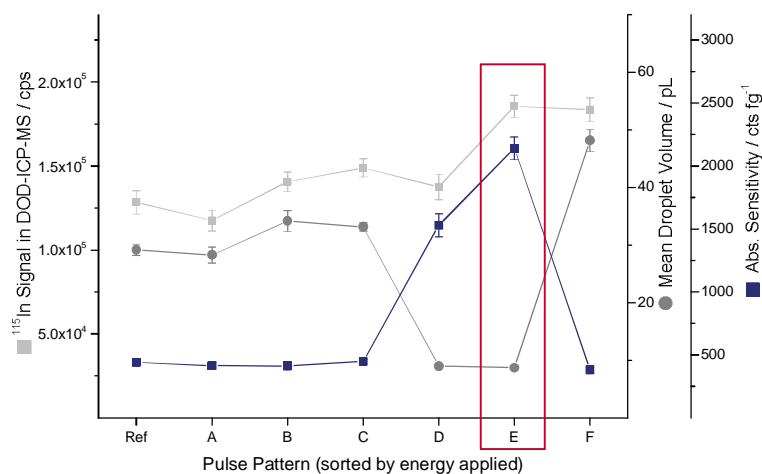


Abb. 2: Systematische Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Pulsmuster, bestehend aus Vor- und Hauptpuls auf das mittl. Tropfenvolumen. Vergleichende Gegenüberstellung der mittl. Tropfenvolumina (grau) zu den entsprechenden ¹¹⁵In-Signale (10 µg L⁻¹) in DOD-ICP-MS (hellgrau), sowie der entsprechend der jeweiligen Flussrate resultierenden Empfindlichkeit (blau).

Minimierung des Tropfenvolumens: U_{Düse} / Pulsbreite

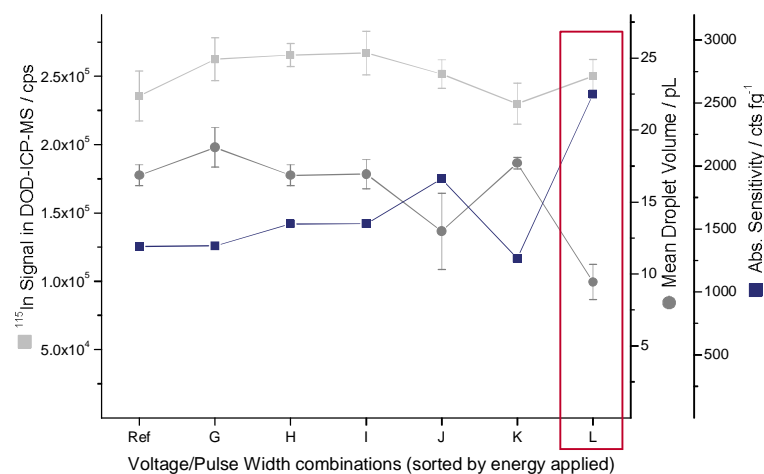


Abb. 3: Systematische Untersuchung des Einflusses der Betriebsspannung (U) und der Pulsbreite auf das mittl. Tropfenvolumen. Vergleichende Gegenüberstellung der mittl. Tropfenvolumina (grau) zu den entsprechenden ¹¹⁵In-Signale (10 µg L⁻¹) in DOD-ICP-MS (hellgrau), sowie der entsprechend der jeweiligen Flussrate resultierenden Empfindlichkeit (blau).

Vorteile der Minimierung des Tropfenvolumens auf die analytischen Güteziffern in DOD-ICP-MS

Linearer Zusammenhang von Flussrate und Signal

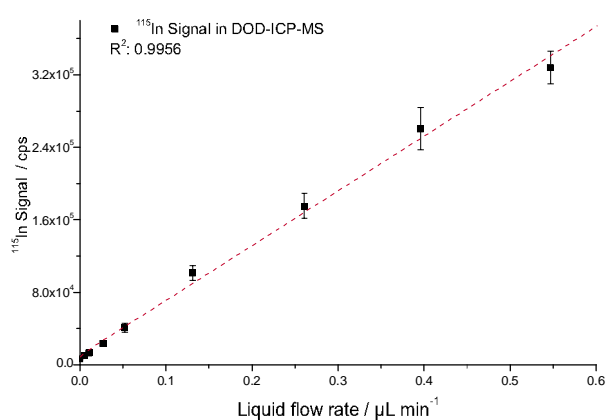


Abb. 4: Abhängigkeit des ¹¹⁵In-Signals in DOD-ICP-MS von der Flussrate, resultierend aus der Tropfenerzeugungsfrequenz. Parameter: Pulsmuster E (8.7 pL), 10 µg L⁻¹ In Standardlösung, Tropfenerzeugungsfrequenz von 0.01 - 1.0 kHz.

nano-flow Probenzuführung

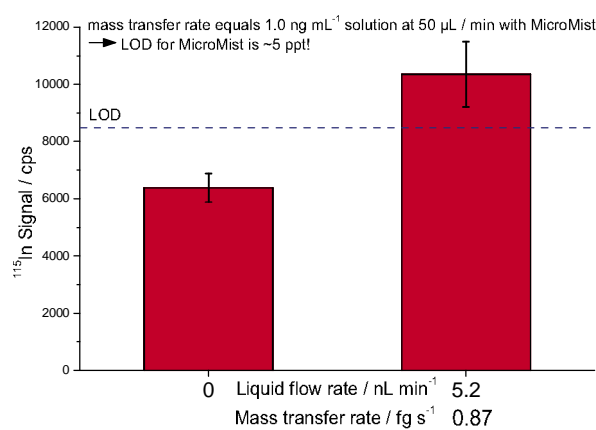


Abb. 5: Stabile Aerosolerzeugung bei 5.2 nL min⁻¹ (< 8 % RSD) mit signifikantem Signal im Vergleich zum Gas-Blank (0). Blaue Linie: LOD Signal-Level bezogen auf 3 · √2 · σ_{BW}. Parameter: Pulsmuster E (8.7 pL), 10 µg L⁻¹ In Standardlösung, Tropfenerzeugungsfrequenz 10 Hz.

Empfindlichkeit und Signalrauschen in Abhängigkeit von der Flussrate

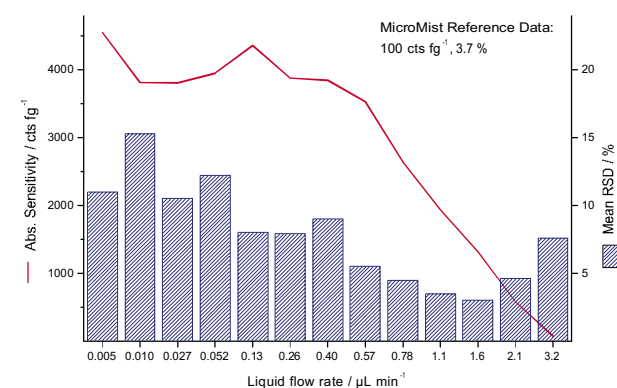


Abb. 6: Abhängigkeit der Empfindlichkeit und des Signalrauschens von der Flussrate, resultierend aus der Tropfenerzeugungsfrequenz. Parameter: Pulsmuster E (8.7 pL), 10 µg L⁻¹ In Standardlösung, Tropfenerzeugungsfrequenz von 0.01 - 6.0 kHz.

Literatur

- [1] Orlandini v. Niessen, J., Schaper, N., Petersen, J., Bings, N.H., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, submitted.
- [2] Massmann, J., Petersen, J.H., Schaper, J.N., Bings, N.H.; 2010 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Myers, USA (poster).
- [3] Massmann, J., Schaper, J.N., Petersen, J.H., Bings, N.H.; 2011 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Zaragoza, Spain (oral).

Danksagungen

Die Autoren bedanken sich auf diesem Wege für die Förderung der Tagungsteilnahme bei der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker.



Zusammenfassung

- Die Verwendung von Vorpulsen ist eine vielversprechende Möglichkeit zur Verringerung des dosierten Volumens ohne mechanische Änderungen am System, bzw. dem Zusatz von org. Lösungsmitteln.
- Reduzierung des mittl. Tropfenvolumens von 29 auf 8.7 pL durch Pulsmuster E.
- Extrem geringe und stabile Probenflussrate von 5 nL min⁻¹.
- Verbesserung der Empfindlichkeit und des Signalrauschens.
- Linearer Zusammenhang des Analytsignals mit der Probenflussrate über zwei Dekaden bis 0.5 µL min⁻¹ ermöglicht Kalibration über die Flussrate.