

■ Mikro-Probeneintrag in der Plasmaspektrometrie

Viele analytische Aufgabenstellungen erfordern heutzutage den Umgang mit immer kleineren Probenmengen. Die daraus resultierende Miniaturisierung analytischer Methoden und Geräte stellt die analytische Chemie vor immense Herausforderungen. Insbesondere der Probeneintrag in miniaturisierte Analysensysteme ist vor allem dann von Interesse, wenn Trenntechniken mit besonders niedrigen Eluentflüssen mit der Massenspektrometrie gekoppelt werden müssen, wie es z.B. im Bereich der Elementspeziesanalytik der Fall ist. Die Zerstäubung von Eluentflüssen in der Größenordnung weniger mikro- oder gar nanoliter pro Minute, wie sie typischer Weise in der Kapillarchromatographie (capLC) oder der Kapillarelektrophorese (CE) auftreten, ist problematisch. Wenn die capLC oder CE an ein Massenspektrometer gekoppelt werden, muss meist der Eluentfluss durch einen Zusatzfluss erhöht werden.

■ Neuer Ansatz zur Aerosolerzeugung

Probenvolumen von wenigen Picolitern können durch modifizierte Tintenstrahldruckerpatronen dosiert werden und wurden in der analytischen Chemie bereits erfolgreich eingesetzt.^[1] Ebenso konnte gezeigt werden, dass thermische Tintenstrahldrucker dazu genutzt werden können, um flüssige Proben auf eine Oberfläche zu dotieren. Die eingetrockneten Rückstände wurden mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) und induktiv gekoppelter Plasmamassenspektrometrie mit Laserablation (LA-ICP-MS) untersucht. Auf dieser Basis konnten neuartige Kalibrierstrategien für beide Analyseverfahren vorgeschlagen und Untersuchungen an einzelnen Partikeln durchgeführt werden.^[2] Allerdings kann die konventionelle Hard- und Software eines solchen Druckers nicht direkt zur Aerosolerzeugung verwendet werden, da die Tropfenerzeugung von Seitenvorschub- und Reinigungsschritten unterbrochen wird und somit keinen kontinuierlichen Probenfluss erlaubt. Der erste Schritt zu einem „drop-on-demand“ (DOD) Aerosolgenerator auf der Basis des thermischen Tintenstrahldruckverfahrens war daher die Entwicklung eines Mikrokontrollers, der den Tropfenerzeugungsprozess unabhängig von der Hard- und Software des Druckers steuern kann. Dieser erlaubt es nun, die Tropfenerzeugungsrate und damit die Probenflussrate über einen weiten Bereich, von einzelnen Tropfen bis hin zu mehreren Mikrolitern pro Minute, einzustellen.^[3]

■ DOD Kopplung mit Autosamplern

Um den neuen Aerosolgenerator mit Probenzuführungssystemen wie Autosamplern oder Trenntechniken koppeln zu können, muss die Dosiereinheit an einen kontinuierlichen Probenfluss angepasst werden. Für die Kopplung an einen Autosampler wurden dazu zwei Kapillaren angebracht, um die Dosiereinheit mit einem Lösemittel zu spülen als auch Probenflüssigkeit in das Dosierreservoir füllen zu können (Abb. 1).

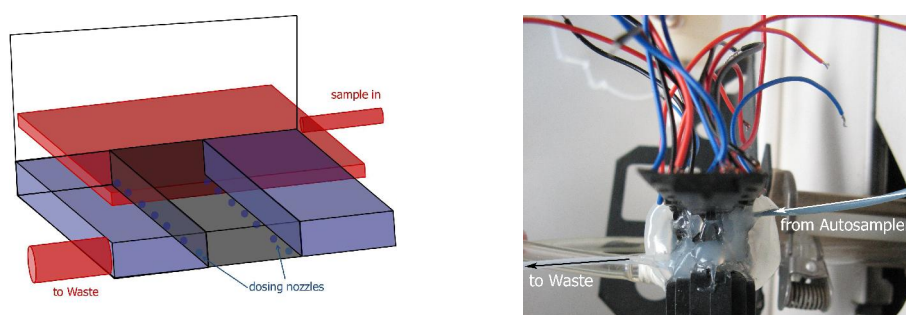


Abbildung 1: Modifikation einer HP45 Druckerpatrone zur Kopplung an einen Autosampler.

■ DOD Kopplung für geringe Flüsse

Das Ankoppeln einer capLC stellt hinsichtlich des Totvolumens besondere Anforderungen an eine Kopplung. Dazu wurde das Interface auf ein möglichst kleines Totvolumen hin optimiert (Abb.2), indem direkt über der Düsenplatte ein Deckel angebracht wurde. Es entsteht ein Probenkanal, durch den die Flüssigkeit direkt zu den Düsen transportiert wird, die die Tropfen erzeugen. Da in diesem Fall die Aerosolerzeugungsrate im Bereich der Kapillar-HPLC Flussrate von 1-5 $\mu\text{L}/\text{min}$ liegt, kann auf eine Probenauslasskapillare verzichtet werden. Um jedoch zu vermeiden, dass innerhalb der Flüssigkeitssäule ein Überdruck entsteht, ist der Probenkanal am Ende offen.

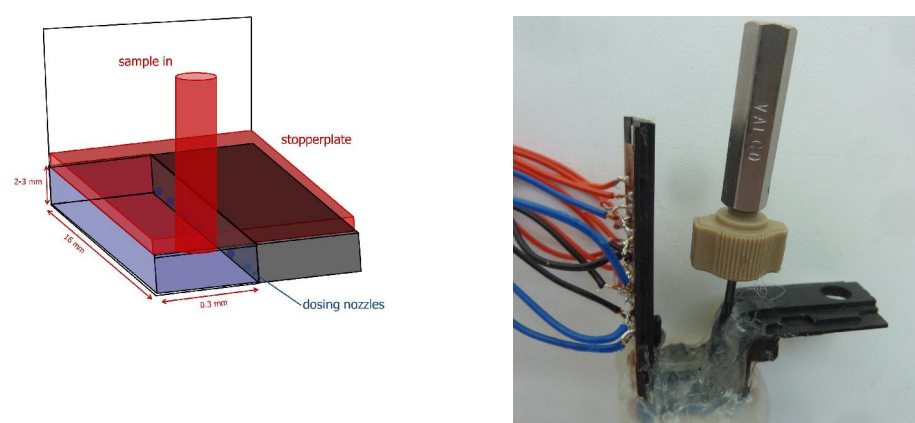


Abbildung 2: Modifikation einer HP45 Druckerpatrone zur Kopplung an eine Kapillar-HPLC.

■ Erste Ergebnisse

Der DOD Aerosolgenerator mit dem Autosamplerinterface konnte erfolgreich anstelle eines konventionellen Zerstäubers eingesetzt werden. Die Analysenzeit pro Probe, inklusiver aller Spül- und Konditionierungsschritte dauert etwa 1,5 Minuten bei einem Probenverbrauch von 1 mL, wovon der größte Teil zum Spülen verwendet wird. Um die Totvolumina des für die Trenntechnik gebauten Interfaces beurteilen zu können, wurden Fließinjektionsexperimente mit 1 μL einer 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ wässrigen Iod-Lösung durchgeführt. Dazu wurde ein modifizierter PerkinElmer Series 200 Autosampler und eine G1379A KapillarHPLC Pumpe von Agilent verwendet. Als Vergleichssystem diente ein EnyaMist Zerstäuber mit einer selbstgebauten Sprühkammer. In Abb. 3 und Abb. 4 sind die erhaltenen transienten Signale für beide Aerosolerzeugungssysteme zu sehen. Die erhaltenen Signalbreiten der transienten Signal sind in Bezug auf die Fläche unter dem Signal vergleichbar.

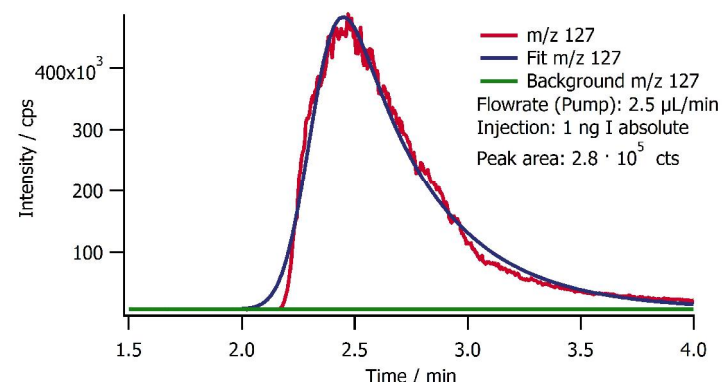


Abbildung 3: ICP-MS Fließinjektion mit dem EnyaMist Zerstäuber.

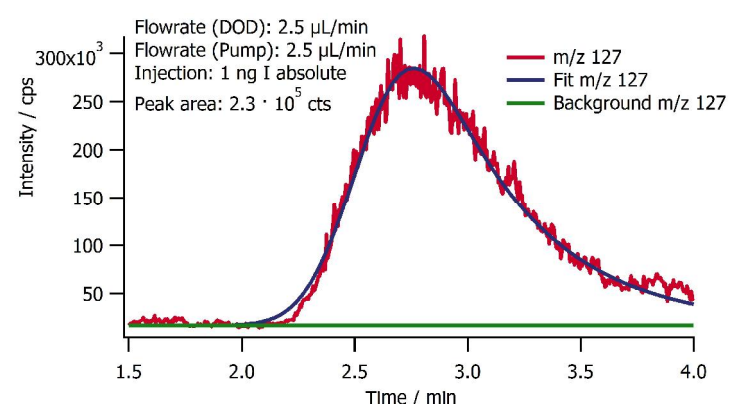


Abbildung 4: ICP-MS Fließinjektion mit dem DOD Aerosolgenerator.

■ Zusammenfassung

In diesem Beitrag konnte gezeigt werden, dass der DOD Aerosolgenerator anstelle eines konventionellen Niedrigflusszerstäubers eingesetzt werden kann, ohne Einbußen hinsichtlich des Komforts bei der Benutzung von Autosamplern hinzunehmen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der DOD mit einem neuen, miniaturisierten Interface auch für Probenflüsse im Mikroliterbereich eingesetzt werden kann. Frühere Versionen des DOD Aerosolgenerators und Kopplungseinrichtungen basierten auf einem wesentlich höheren Probenfluss von mehreren mL.^[4] Somit erlaubt dieses neue System prinzipiell auch eine Kopplung von miniaturisierten Trenntechniken wie der capHPLC mit der Elementmassenspektrometrie.

■ Literatur

- [1] ORLANDINI V. NIESSEN, J.O., SCHAPER, J.N., PETERSEN, J.H., BINGS, N.H. Development and characterization of a drop-on-demand aerosol generator for micro-volume sample introduction in analytical atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, submitted.
- [2] FITTSCHEN, U.E.A., BINGS, N.H. et al., Characteristics of Picoliter Dropled Dried Residues as Standards for Direct Analysis Techniques, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1967-77.
- [3] SCHAPER, J.N., MASSMANN, J., PETERSEN, J.H., BINGS, N.H., XXXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, Budapest (Ungarn) **2009** (poster).
- [4] SCHAPER, J.N., MASSMANN, J., PETERSEN, J.H., BINGS, N.H., 2010 Winterconference on Plasma Spectrometry, Fort Myers (USA) **2010** (poster).

■ Danksagung

Die Autoren Bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem interdisziplinären Graduiertenkolleg „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklung und Anwendungen“ sowie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) für finanzielle Unterstützung.