

Entwicklung einer teilautomatisierten Verdampfungseinheit mit beheizter Wolframwendel (W-ETV) für die spektrometrische Analyse komplexer Proben

Alexander Fels¹, Nicolas H. Bings¹

¹Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Labor für anorganische Spurenanalytik und Plasmaspektrometrie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz

Ist der Einsatz eines kontinuierlichen Probenzuführungssystems für Flüssigkeiten aufgrund zu geringer Probenmengen nicht möglich, bietet sich die Verwendung von diskontinuierlich arbeitenden elektrothermischen Verdampfungsquellen als Probenzuführungssystem für die Plasmaspektrometrie an. Dabei sind diese nicht nur auf eine flüssige Probenmatrix beschränkt, sondern finden ihren Einsatz auch bei festen Proben. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit der Matrixabtrennung durch die Verwendung eines Temperaturprogrammes ohne den Einsatz aufwendiger Aufschlüsse. Elektrothermische Verdampfungseinheiten auf Basis eines Graphitrohrofens sind dabei seit vielen Jahren kommerziell erhältlich und im Routineeinsatz. Durch die einfache Verarbeitbarkeit von Wolfram lässt sich ein preiswerter und apparativ einfacher Aufbau verwirklichen, der eine Miniaturisierung des Systems zulässt und im Vergleich zu einem Graphitrohrfen einige Vorteile bietet.^[1-4]

1. Systemkomponenten

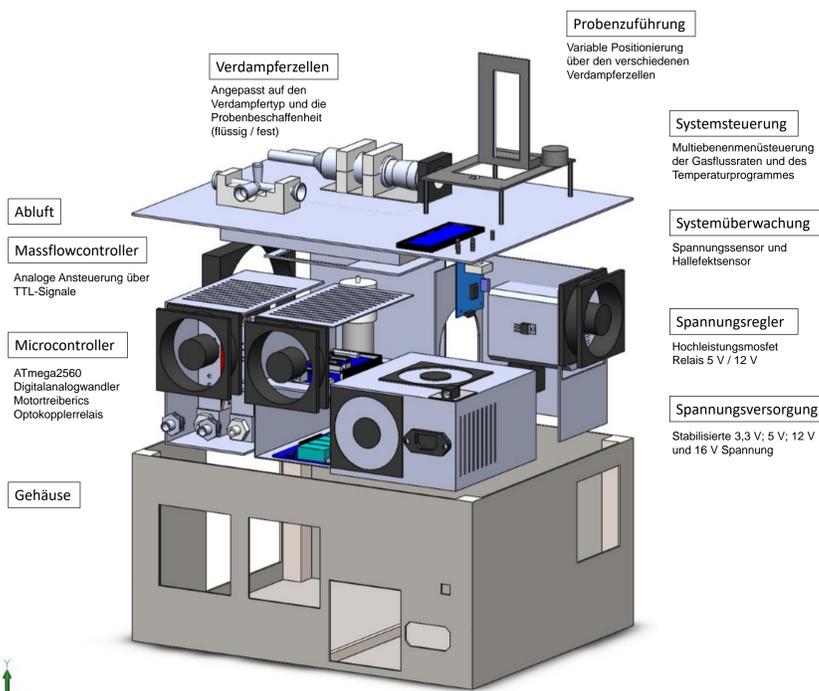
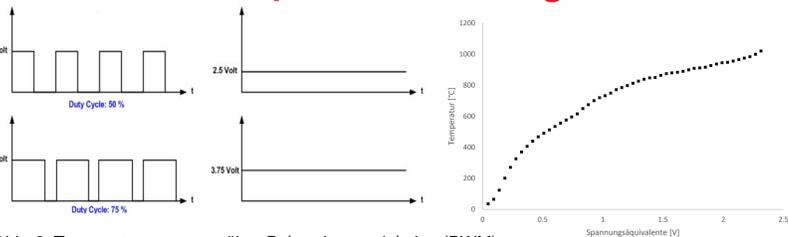


Abb. 1: Explosionszeichnung der teilautomatisierten Verdampfungseinheit.

- Transportables System mit modularem Aufbau für schnellen Austausch von Komponenten
- Verschiedene **Verdampferzellen** optimiert auf den jeweiligen **Verdampfertyp**
- Systemsteuerung auf Microcontrollerbasis
- Massflow Controller für die **präzise Regelung der Gasflüsse**
- Vorrichtung zur teilautomatisierten, **präzisen Beladung** der Verdampfer

2. Temperatursteuerung



- Die Technik der **Pulsweitenmodulation** (980 Hz) ermöglicht eine präzise Temperaturregelung für die Steuerung eines **Temperaturprogrammes** zur Matrixabtrennung.
- PWM mit 5 V / 12 V Eingangsspannung für kleine Temperaturschritte innerhalb des Temperaturprogrammes
- Bei einem Stromfluss durch die Wendel fällt die Spannung ab und **elektrische Energie** wird in **thermische Energie** umgesetzt.
- Der Verdampfer fungiert dabei als **Heizwiderstand**.

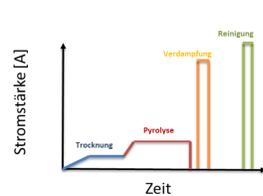


Abb. 3: Temperaturprogramm zur Matrixabtrennung.

$$T_w = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_T}{R_0} - 1 \right) + T_k$$

T_w Temperatur (warm) T_k Temperatur (kalt)
 R_T Elektrischer Widerstand bei Temperatur T
 R_0 Elektrischer Widerstand bei Raumtemperatur
 α Linearer Temperaturkoeffizient

3. Verdampfer / Verdampferzellen

Eigenschaften der **Wolframverdampfer**:

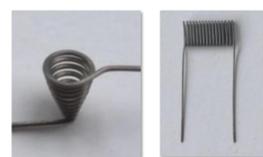


Abb. 4: Verdampfer in Korbform (links) klassische Wendelform (rechts).

- Hohe thermische Stabilität (Smp. 3420°C)
- Hohe chemische Beständigkeit
- Die Zugabe von Wasserstoff ermöglicht eine Verdampfung in reduktiver Atmosphäre zur Verhinderung von Wolframoxiden
- Hohe Flexibilität bei den Formen der Verdampferereinheit (Wendeln, Fäden, Schiffchen und Öfen)

Verdampferzellen entwickelt unter den Gesichtspunkten:



Abb. 5: Verdampferzelle mit geringen Totvolumen für flüssige Proben (Pyrolyseschritt).

- Thermisch belastbare Materialien mit geringer thermischer Ausdehnung (MACOR, Quarz)
- Verwirbelungsarmer Analyttransport mit geringem Totvolumen
- Berücksichtigung der Strahlungsenergie

4. Entwicklung der 2. Gerätegeneration

- Verbesserte Temperaturregelung durch veränderte Spannungsversorgung
- Prozesssteuerung durch einen Microcontroller ohne die Notwendigkeit eines Computers mit spezieller Software wie z.B. LabVIEW
- Keine komplexe Steuerung der Gasströme durch Magnetventile
- Präzise Regelung der Gasflüsse durch Massflow Controller
 - Kein zwingendes Bypassgas mehr nötig

Ergebnisse 1. Gerätegeneration:

Validierung einer Methode zur Bestimmung von Nickel in Öl mittels W-ETV-ICP-OES.
 ICP-OES JY Activa M
 Emissionslinie: Ni(II) 231,6396 nm
 Absolute Nachweisgrenze Ni: 600 pg
 Wiederfindungsrate 104%

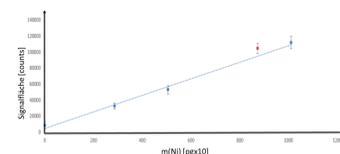
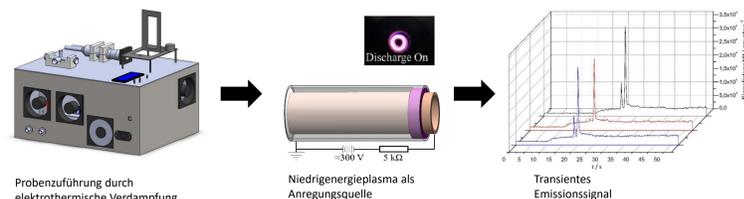


Abb. 6: Externe Kalibrierung mit Conostan S-21 Standard.

5. Kopplungsversuche mit Plasmaquellen

- Durchführung erster Kopplungsversuche mit verschiedenen ICP-OES Systemen (JY Activa M, Spectro Genesis)
 - Erzeugung transienter Signale
- Erste Versuche zur Kopplung mit einem Niedrigenergieplasma auf Basis einer Gleichstromglühentladung (*halo-FAPA*)



- Nachweis von Alkali- und Erdalkalimetallen in einer Mineralwasserprobe sind prinzipiell möglich (erste Anwendung, orientierende Versuche)

Zusammenfassung und Ausblick

- Weiterentwicklung eines bestehenden Probenzuführungssystems zur elektrothermischen Verdampfung mittels einer Wolframwendel (W-ETV) durch komplettes Redesign.
- Durchführung erster Kopplungsversuche mit verschiedenen Plasmaquellen, gekoppelt mit optischen Spektrometern.
- Geplante Kopplung mit einem ICP-OES (Spectro Arcos) und verschiedenen ICP-MS-Systemen und Überprüfung der Eignung des Systems zur Probenzuführung, insbesondere in Hinblick auf komplexe Matrices.



AK Bings



[1] N. H. Bings, Z. Stefánka, *J. Anal. At. Spectrom.* 2003, 18, 1088-1096
 [2] S. Winkler, *BSc.-Arbeit Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2016
 [3] P. Cwierz, *BSc.-Arbeit Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2017
 [4] A. Fels, *Dipl.-Arbeit Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2017