

Die Strahlungsquelle

Als Strahlungsquellen werden bei kommerziell erhältlichen Linienstrahler-Geräten Hohlkathodenlampen (HKL) und Superlampen (S-HKL) eingesetzt. Da die Halbwertsbreite der Absorptionslinien sehr schmal ist, werden bei der Verwendung von Monochromatoren mittlerer und niedriger spektraler Auflösung an die Strahlungsquellen besonders hohe Anforderungen gestellt.

Hohlkathodenlampen (HKL)

Hohlkathodenlampen bestehen im Wesentlichen aus einem Glaszylinder, in dem die Kathode und Anode eingeschmolzen sind. Der Glaszylinder selbst ist mit Neon oder Argon unter einem Druck von einigen Millibar gefüllt. Die Kathode besitzt die Form eines Hohlzylinders und besteht aus dem zu bestimmenden Element oder ist mit ihm gefüllt. Beim Anlegen einer Spannung von einigen hundert Volt wird zwischen den Elektroden eine Glimmentladung gezündet. Es entsteht ein Strom positiver Gasionen (Neon oder Argon), der aus der Kathode Atome herausschlägt und zur Emission anregt. Die Lampe sendet die charakteristische Strahlung des Elementes aus, wobei die Linienbreite der einzelnen Linien nur wenige pm beträgt und damit schmäler ist als die Breite des Absorptionsprofils des Analyten im Atomisator. Je nach Wellenlänge der Hauptanalyselinie besteht das Austrittsfenster der HKL aus Quarz- oder Rasohermglas. Das Füllgas wird so ausgewählt, dass keine spektralen Interferenzen zwischen dem Emissionsspektrum des Füllgases und der Analyselinie des Analyten auftreten und dass das Elementspektrum eine möglichst hohe Strahlungsintensität aufweist.

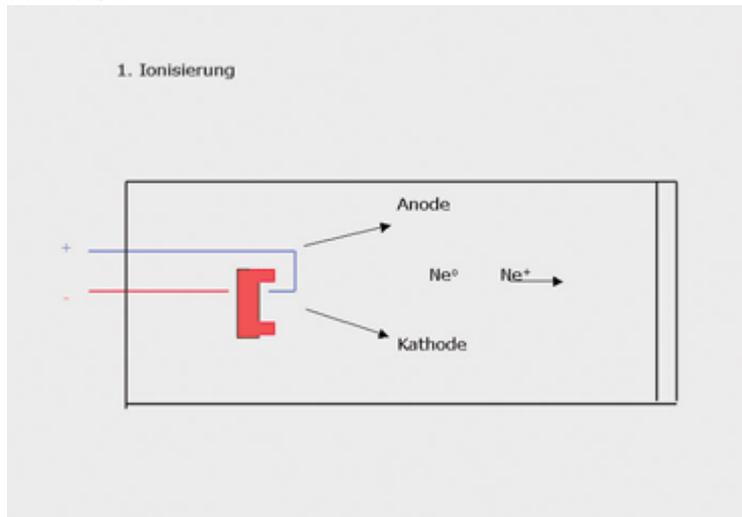


Bild 2-2: Ionisierung der Gasatome

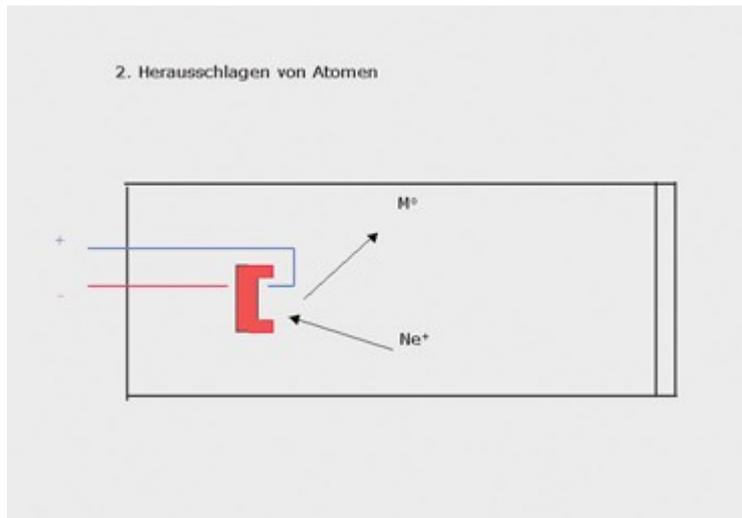


Bild 2-3: Herausschlagen von Metallatomen

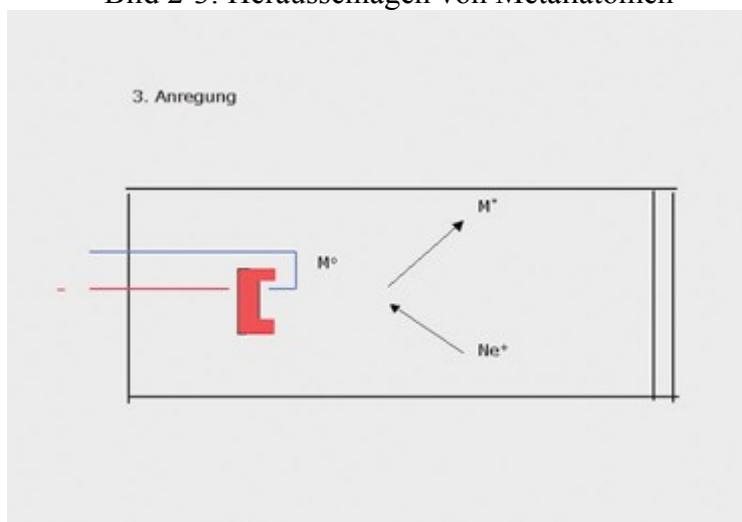


Bild 2-4: Anregung der Metallatome

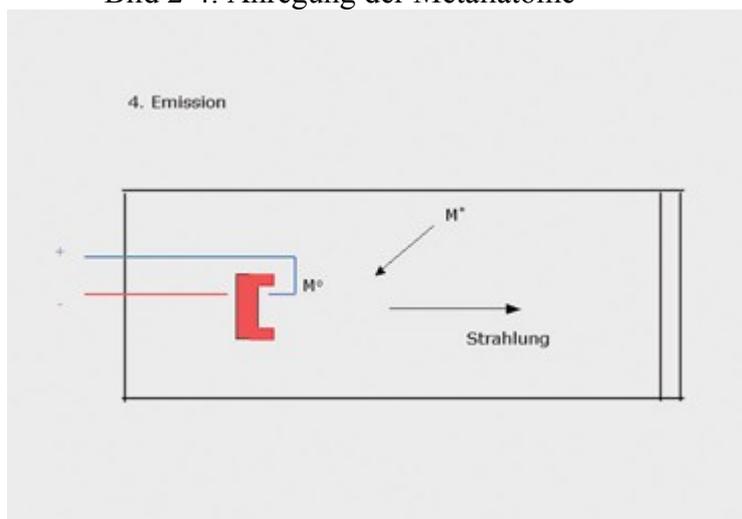


Bild 2-5: Emission von Strahlung

Hohlkathodenlampen haben eine begrenzte Lebensdauer. Zum einen schlagen sich während des Betriebs Metallatome an den kälteren Stellen der Lampe, z.B. am Glaszylinder, nieder (der sogenannte Metallspiegel entsteht), zum anderen wird das Füllgas langsam vom niedergeschlagenen Metall und dem Glas absorbiert.

Hohlkathodenlampen lassen sich für eine Vielzahl von Elementen herstellen. Für eine Reihe von Elementkombinationen gibt es auch sogenannte Mehrelementlampen, die eine Legierung oder Mischung verschiedener Elemente enthalten. Derartige Lampen haben den Vorteil, dass sie kostengünstiger als Einzelementlampen sind. Außerdem verkürzen sich die Umrüstzeiten, falls mehrere Elemente bestimmt werden sollen. Nachteilig sind jedoch die niedrigeren Intensitäten der Linien für jedes einzelne Element und die damit verbundene Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Beeinflusst werden hierdurch die Präzision und die Nachweisgrenze.

Superlampen (S-HKL)

Superlampen werden empfohlen bei der Bestimmung von Elementen, deren Hauptanalysenlinie sich im fernen UV-Bereich befindet, z.B: Arsen und Selen. Weiterhin setzt man Superlampen mit großem Erfolg bei der Bestimmung von niedrigsten Konzentrationen ein, da das Grundrauschen und auch die Linienbreite (schmalbandig) für einige Elemente besser sind als bei herkömmlichen Hohlkathodenlampen. Daraus resultiert ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis und somit auch eine niedrigere Nachweisgrenze.

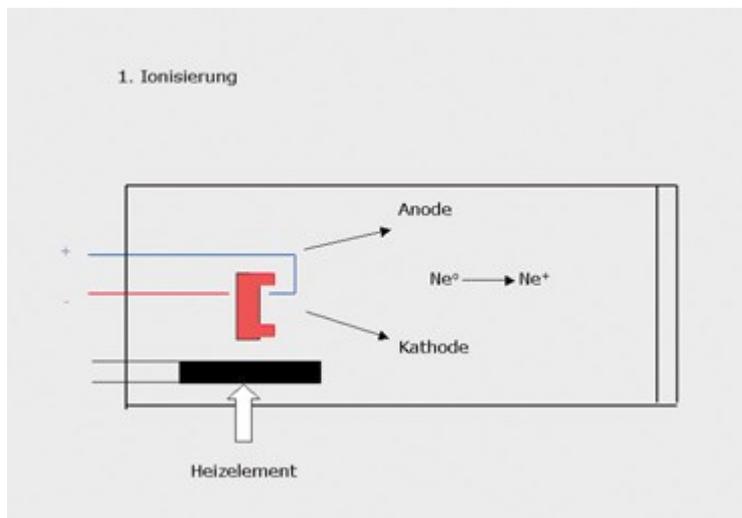


Bild 2-6: Ionisierung der Gasatome

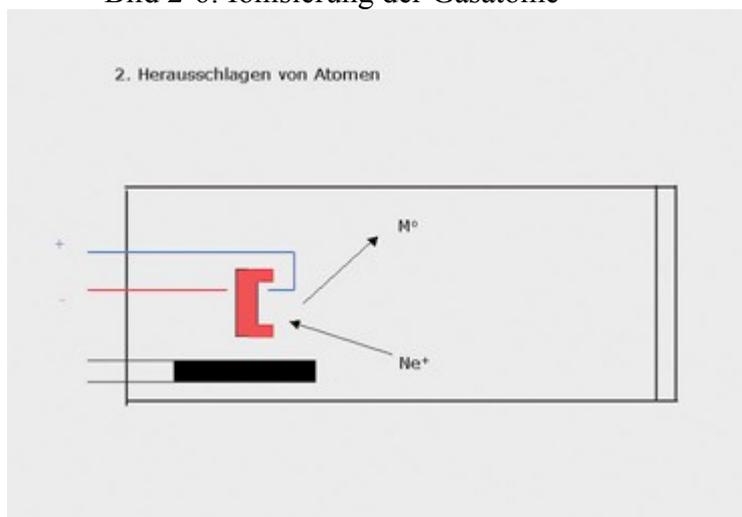


Bild 2-7: Herausschlagen von Metallatomen

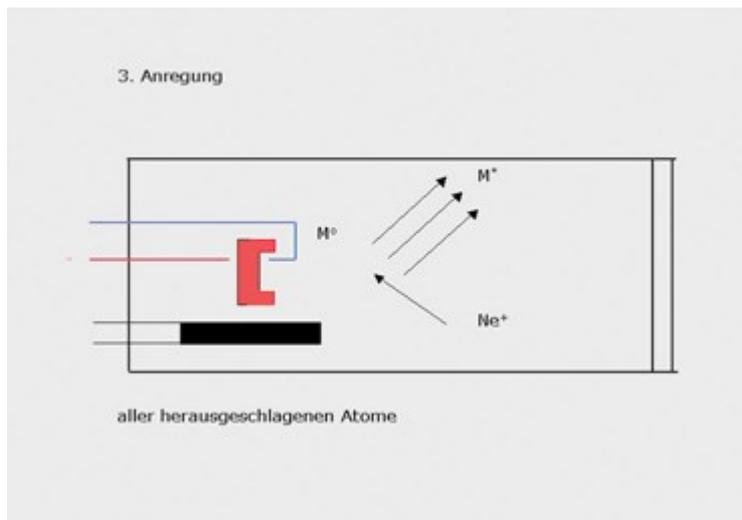


Bild 2-8: Anregung aller Metallatome

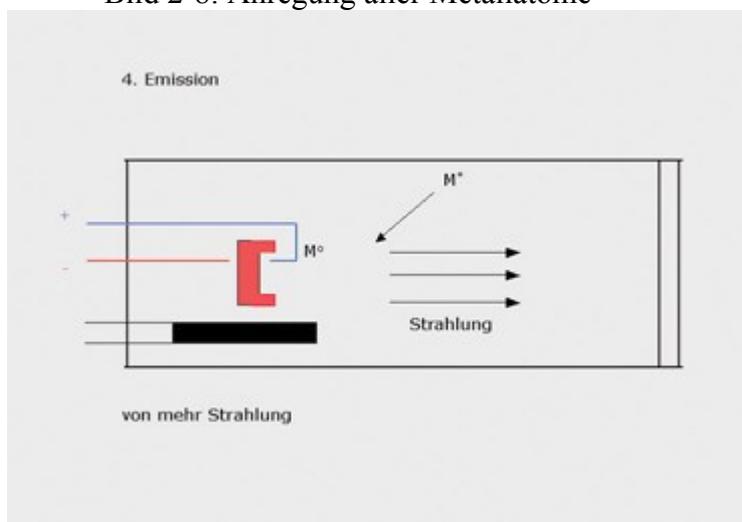


Bild 2-9: Emission von Strahlung (hohe Intensität)

Superlampen unterscheiden sich von normalen Hohlkathodenlampen durch ein zusätzliches Heizelement. Daher benötigen sie Sockel mit vier statt nur zwei stromführenden Leitungen. An das Heizelement wird der sogenannte boost-Strom angelegt. Er sorgt für eine Intensivierung des Stromflusses zur Kathode. Dadurch können bedeutend mehr herausgeschlagene Metallatome angeregt werden als in konventionellen HKL. Die Gefahr, dass sich oberhalb der Kathode eine Wolke aus Metallatomen im Grundzustand bildet, ist deutlich reduziert. In normalen HKL absorbieren solche Atome einen Teil der darunter erzeugten Emissionsstrahlung. Dieses Phänomen ist als Selbstabsorption und Selbstumkehr der Linie, besonders bei relativ hohen Lampenströmen, bekannt. Es tritt bei Superlampen praktisch nicht auf. Die zusätzlichen elektrischen Ströme oberhalb der Kathode sorgen außerdem dafür, dass die angeregten Metallatome eine vergleichsweise geringe Raumladungsdichte erreichen. Dadurch bleibt die Emissionslinie sehr schmal und die Empfindlichkeit der Messung ist höher als bei normalen Hohlkathodenlampen.

Für die Entladung zwischen Anode und Kathode benötigt eine Superlampe den gleichen Strom wie eine HKL desselben chemischen Elements. Aufgrund der hohen Effizienz der Anregung in der Super-HKL kann der Kathodenstrom jedoch auch höher gewählt werden. Der boost-Strom besitzt ein Optimum, bei dem die Intensität der S-HKL maximal wird. Die Lage dieses Optimums ist elementabhängig. Außerdem wird es durch die Eigenschaften des AAS und durch den gewählten Kathodenstrom beeinflusst. Der Anwender findet dieses

Optimum vergleichsweise einfach durch manuellen Abgleich des boost-Stroms. Die Lebensdauer von Superlampen ist mit der von normalen Hohlkathodenlampen vergleichbar. Wird jedoch die Superlampe oft mit hohem Kathodenstrom betrieben, reduziert sich die Lebensdauer entsprechend der Menge des herausgeschlagenen Kathodenmaterials.

Der technische Aufwand und die Anschaffungskosten liegen für Superlampen wesentlich höher, so dass der Anwender für sich die Entscheidung treffen muss, ob es für ihn Sinn macht, diese Lampen einzusetzen.

Der Atomisator

In der AAS werden heute folgende Atomisierungstechniken verwendet:

- Flammentechnik
- Graphitrohrtechnik
- Hydridtechnik / Kaltdampftechnik
- HydrEA-Technik (Kombination Hydrid- und Graphitrohrtechnik)

Atomisierung in der Flamme

Die Probe wird in eine flüssige Form überführt. Danach saugt ein Zerstäuber die Lösung an und zerstäubt sie in feinste Tröpfchen (Aerosol). Diese werden unter einem hohen Druck gegen eine Prallkugel geschleudert, um sie in noch kleinere Tröpfchen umzuwandeln. In der Mischkammer werden große Tröpfchen abgeschieden, sowie das Brenngas und zusätzliches Oxidans zugeführt. Es entsteht ein Aerosol-Brenngas-Oxidansgemisch, welches über dem Brennerkopf gezündet wird.



Bild 2-13: Schematische Darstellung Mischkammer-Zerstäuber-System

In der Flamme verdunstet das Lösungsmittel der Messlösung. Die entstehenden Salzpartikel schmelzen, verdampfen und dissoziieren zu Metallatomen. Die Gase zum Betreiben der Flamme werden über eine Gasautomatik druckschwankungsfrei dem System zugeführt. Damit werden definierte Durchflussmengen von Brenngas und Oxidans gewährleistet. Das Atomisierungsverfahren mit einer Flamme ist schnell, preiswert und liefert gute reproduzierbare Messwerte im mg/L- bzw. %-Bereich.

Atomisierung im Graphitrohr

Die zu untersuchende Probe, die bei diesem Verfahren sowohl flüssig als auch in fester Form vorliegen kann, wird in ein Graphitrohr dosiert. An das Graphitrohr wird eine regelbare, elektrische Spannung angelegt. Bedingt durch den Widerstand des Graphitrohres wird dieses in kürzester Zeit auf Temperaturen von 2000...2600°C aufgeheizt. Durch zeitgesteuerte stufenweise Aufheizung des Graphitrohres wird erreicht, dass die Probe zuerst getrocknet, danach die vorhandene Matrix weitgehend zerstört oder entfernt und schließlich das zu bestimmende Element atomisiert wird.

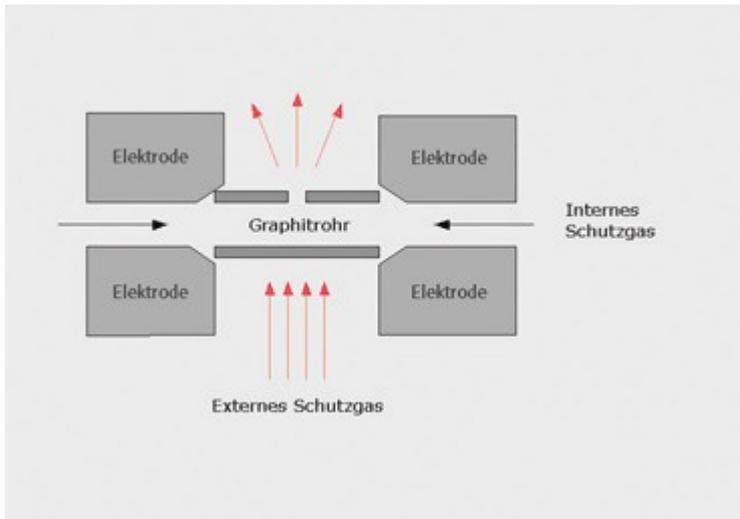


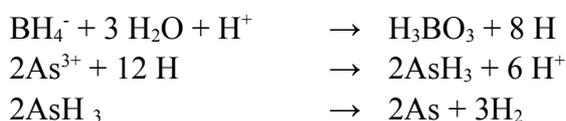
Bild 2-14: Schematischer Aufbau Graphitrohrfurnen

Das Graphitrohr wird während des Betriebes ständig mit Argon gespült. Die dabei entstehende Schutzgashülle verhindert den Sauerstoffzutritt und garantiert dadurch eine lange Lebensdauer des Graphitrohres und eine hohe Störungsfreiheit der Analyse. Nach Abschalten der Betriebsspannung sorgt eine integrierte Wasserkühlung für ein schnelles Abkühlen des Graphitrohres. Das Atomisierungsverfahren in einem Graphitrohr ergibt Nachweisgrenzen, die bis zu einem Faktor 1000 besser sind als die mit dem Flammenverfahren erreichten. Um Matrixeffekte so gering wie möglich zu halten, müssen teilweise zeitaufwendige Temperaturschritte während der Analyse angefahren werden.

Atomisierung im Hydrid- und Kaltdampfsystem

Quecksilber sowie Elemente, die flüchtige Hydride bilden (z.B. As, Se, Sb, Te, Sn, Bi) können mit der Kaltdampf- (Hg) bzw. mit der Hydridtechnik bestimmt werden. In einer geeigneten Apparatur wird die Probenlösung mit Natriumborhydridlösung versetzt. Die entstehenden Hydride werden mit Hilfe eines Trägergasstromes aus der Lösung ausgetrieben. Auf diese Weise können diese Elemente nahezu vollständig von der Matrix abgetrennt werden. Die Atomisierung kann in einer beheizten, an den Enden geschlossenen Quarzküvette erfolgen. Wegen der relativ niedrigen Temperatur der Quarzküvette ist die Atomisierung keine thermische Dissoziation, sondern erfolgt über freie Wasserstoff-Radikale [Einzelheiten siehe Welz „Atomabsorptionsspektrometrie“].

Reaktionsmechanismus für As mit NaBH₄



Quecksilber besitzt als einziges metallisches Element bei Raumtemperatur einen relativ hohen Dampfdruck. Es kann daher zum Metall reduziert (entweder mit SnCl_2 oder mit NaBH_4), aus der Probenlösung ausgetrieben und direkt ohne zusätzlichen Atomisierungsschritt mittels AAS bestimmt werden.

Reaktionsmechanismus für Hg mit SnCl_2



Reaktionsmechanismus für Hg mit NaBH_4



Mit der Hydridtechnik werden Nachweisgrenzen erreicht, die in Abhängigkeit vom eingesetzten Probenvolumen mit denen der Graphitrohrtechnik vergleichbar oder besser sind.

Ein Vorteil gegenüber der Graphitrohrtechnik ist, dass in der Hydridtechnik durch die chemische Vorbehandlung kaum Matrixeffekte auftreten. Liegen im Reaktionsgefäß allerdings gelöste Schwermetalle vor, so bilden die entstandenen Hydride mit ihnen schwer lösliche Verbindungen. Die Hydride gehen so für den Absorptionsprozess verloren, wenn keine Gegenmaßnahmen getroffen werden. Es ist also von Fall zu Fall zu entscheiden, welche der Techniken angewendet werden soll.

Atomisierung mit der HydrEA-Technik

Die HydrEA-Technik ist eine Kombination aus Graphitrohr- und Hydridtechnik. Sie wird eingesetzt, um noch geringere Nachweisgrenzen für die hydridbildenden Elemente zu erreichen. Dazu wird das Hydrid nicht in eine beheizte Quarzzone, sondern in ein mit Iridium beschichtetes Graphitrohr überführt und dort angereichert. Anschließend wird das Graphitrohr einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen, der Analyt atomisiert und mit AAS gemessen.

Der Detektor

Die Detektion der Atomabsorptionsstrahlung erfolgt in konventionellen AAS-Geräten mit Hilfe eines Photomultipliers. Ein Photomultiplier ist eine spezielle Elektronenröhre, die den Photonenstrom in ein elektrisches Signal umwandeln und verstärken kann. Er besteht aus einer Photokathode und einem nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher.

Photonen treffen auf die Photokathode und schießen so Elektronen aus deren Oberfläche heraus. Die freigesetzten Photoelektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und treffen auf weitere Elektroden (sogenannte Dynoden), aus deren Oberfläche jedes auftreffende Elektron mehrere Sekundärelektronen ausschlägt. Die Anzahl der Elektronen nimmt somit kaskadenartig zu. Damit das funktioniert, müssen die Dynoden auf zunehmend positiverem Potential liegen. Zum Schluss treffen die Elektronen auf eine Anode und fließen zur Masse ab. Dabei erzeugen sie einen Spannungsabfall über einen Widerstand. Dieses Signal wird ausgekoppelt.

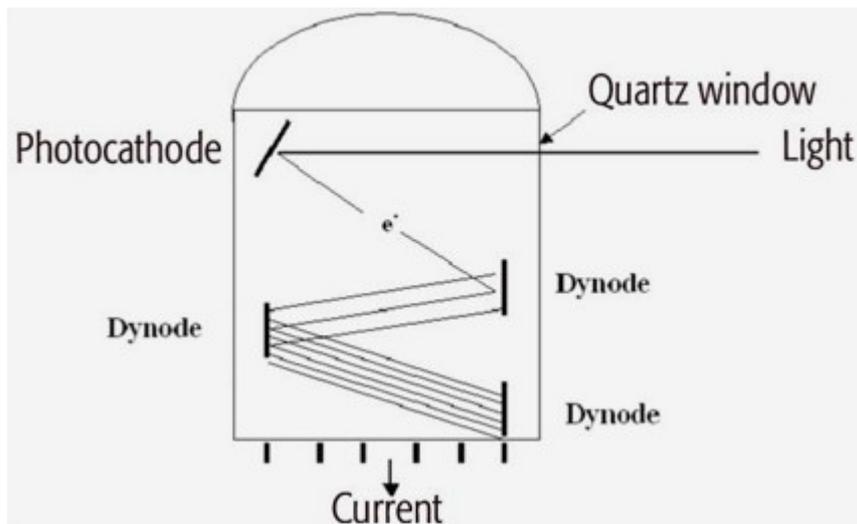


Bild 2-15: Funktionsweise Photomultiplier

Der Verstärkungsfaktor wächst exponentiell mit der Anzahl der Dynoden. Typische Photomultiplier haben ca. 10 Dynoden, was einem Verstärkungsfaktor von etwa 10^7 entspricht.