

Diss. ETH Nr. 8195

**CHEMISCH-PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNG  
DER ATOMISIERUNGSPROZESSE  
BEI VERWENDUNG EINES INDUKTIV GEKOPPELTEN  
ARGONPLASMAS IN DER OPTISCHEN ATOMSPEKTROMETRIE**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von  
**PETER LIENEMANN**  
Dipl. Natw. ETH  
geboren am 19. Januar 1955  
von Zürich

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. B. Magyar, Referent  
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

*B. Magyar*

Zürich 1986

ADAG Administration & Druck AG

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendbarkeit des induktiv gekoppelten Argonplasmas (ICP) als Atomisierungseinrichtung in der optischen Atomspektrometrie wird bei der Spektralanalyse organischer Lösungen, in gewissen Spektralbereichen, durch eine hohe Untergrundintensität beeinträchtigt. Die starke Untergrundstrahlung wird durch die Emissionsstrahlung von kleinen angeregten Molekülen, wie CN und C<sub>2</sub> sowie durch die polychromatische Temperaturstrahlung von Graphitpartikeln verursacht.

Durch die Zumischung von einigen Volumenprozenten Sauerstoff zum Injektorgas kann eine Reduzierung der Untergrundstrahlung erzielt werden, was sich in einem drastisch verbesserten Signal-zu-Untergrund-Verhältnis und somit in einer verbesserten analytischen Leistungsfähigkeit ausdrückt. Neben der Reduzierung der bei Emissionsmessungen störenden Untergrundstrahlung führt die Sauerstoffzumischung jedoch sowohl bei Emissions- als auch bei Absorptionsmessungen zu einer Empfindlichkeitssteigerung des Analytsignals.

Dieser experimentelle Befund wird mit Hilfe von theoretischen Beziehungen erläutert, welche sämtliche für die Beschreibung der Emissions- bzw. Absorptionsempfindlichkeit notwendigen spektrochemischen Parameter enthalten. Insbesondere werden auch die chemisch-physikalischen Prozesse diskutiert, welche bei der Ueberführung eines Analyten aus der Messlösung in den atomaren Gaszustand reproduzierbar ablaufen müssen, um nicht-spektrale Interferenzen ausschliessen zu können.

Die Gefahr einer Herabsetzung des Atomisierungsgrades bei einer erhöhten Sauerstoffkonzentration im Plasma durch die Bildung von stabilen Oxidverbindungen wurde mit Hilfe einer speziellen Aerosoltrocknungsapparatur untersucht. Damit konnte der Sauerstoffgehalt für wässrige Lösungen in einem grösseren Bereich variiert werden.

Temperaturmessungen in der Plasmafackel mit der Zweiliniemissionsmethode ergaben, dass bei Zufuhr eines organischen Aerosols die Plasmatemperatur um einige hundert Grad erniedrigt

wird, was von einer Ueberladung des Injektorgasstromes mit Lösungsmittel herrührt. Die Zumischung von Sauerstoff verkleinert das Ausmass dieser Temperaturerniedrigung, da die Zersetzung des organischen Lösungsmittels durch den Sauerstoff begünstigt wird. Der Energieentzug, welcher zur Atomisierung des Lösungsmittels benötigt wird, verkleinert sich, und zudem erfolgt bei einer verbesserten Dissoziation der Lösungsmittelmoleküle eine raschere und vermehrte Freisetzung des Analyten.

Ein weiterer Vorteil der Sauerstoffzumischung ergab sich in der Verhinderung von Kohlenstoffablagerungen an der Spitze der Injektorkapillare, da solche Ablagerungen zur Instabilität oder sogar zum Auslöschen des Plasmas führen.

#### Summary

Analysing organic solutions the applicability of the inductively coupled argon plasma (ICP) as an atomization source in the optical atomic spectrometry is impaired in certain spectral ranges by a high background intensity. The high background radiation is caused by the molecular emission of small molecules such as CN and C<sub>2</sub>, as well as by the polychromatic temperature radiation of graphite particles.

By adding some percentage of oxygen (v/v) to the carrier gas-flow a reduction of the background radiation signal can be attained with the result of a drastically improved signal to background ratio and therefore of a much improved analytical performance. Besides the reduction of the background radiation which is interfering with the emission measurement the addition of oxygen, however, leads to an increase of the sensitivity of the analyte signal when measuring in emission as well as in absorption.

These experimental findings are interpreted with the help of theoretical equations which include all spectrochemicals para-

meters which are necessary for the description of the emission and absorption sensitivity, respectively. In particular the chemico-physical processes when an analyte of a solution is converted into the atomic state of gas are discussed. These processes have to be reproducible in order to prevent non-spectral interferences.

The danger of reducing the degree of atomization by the formation of stable oxygen compounds exists when the oxygen concentration in the plasma is enhanced. This possibility was examined with the help of a special aerosol drying equipment. In that way the oxygen concentration for water solutions could be varied in a wider range.

Measuring the temperature in the plasma torch using the two-line emission method, showed that the plasma temperature is reduced by some hundred degrees when an organic aerosol is introduced into the plasma. This is due to an overloading of the injector gas with the solvent. The addition of oxygen reduces the extent of this temperature reduction because the dissociation of the organic solvent is favoured by the oxygen. The consumption of energy which is needed for the atomization of the solvent is reduced. Moreover, the release of the analyte is faster and more frequent when the dissociation of the solvent molecules is improved.

Another advantage of the addition of oxygen is that the deposition of carbon on the top of the injector capillary could be prevented, especially as such depositions lead to the instability or even the extinction of the plasma.