

## Motivation

Die Kopplung der Laserablation (LA) mit der induktiv gekoppelten Plasmamasenspektrometrie (ICP-MS) hat sich zu einer bedeutenden Technik in der orts aufgelösten Elementanalytik von Festkörpern entwickelt. Aufgrund möglicher, elementabhängiger Fraktionierung, starker Matrixeffekte und einer geringen Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien ist eine verlässliche Kalibrierung für die quantitative Bestimmung häufig nur eingeschränkt möglich.

## Konzept

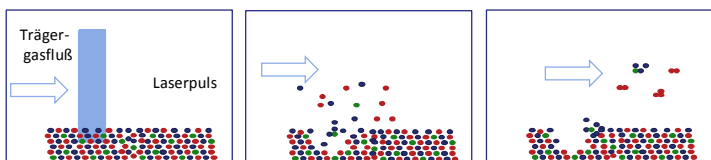


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Ablaufes einer konventionellen Kalibrierung, basierend auf der Ablation von verfügbarem Feststoffstandardreferenzmaterial.

- Bei der konventionellen Kalibrierung (Abb. 1) werden feste Standardreferenzmaterialien verwendet. Diese müssen in ihrer Matrix und Analytkonzentration mit der zu untersuchenden Probe möglichst übereinstimmen, damit die ablatierte Menge und die Größenverteilung des gebildeten Aerosols übereinstimmen. Zudem müssen sie eine hohe Homogenität aufweisen, damit auch bei geringen Ablationsmengen ein repräsentativer Probeneintrag gewährleistet ist.
- Die in der Entwicklung befindliche, neuartige Kalibrierstrategie (Abb. 2) basiert auf der vollständigen Ablation von Rückständen eingetrockneter Einzeltröpfchen mit bekanntem Analytgehalt<sup>[1]</sup>. Für den reproduzierbaren Transfer kleinster Flüssigkeitsmengen auf einen Probenträger wurde ein Einzeltröpfchengenerator entwickelt, der auf dem thermischen Tintenstrahl-druckverfahren basiert.

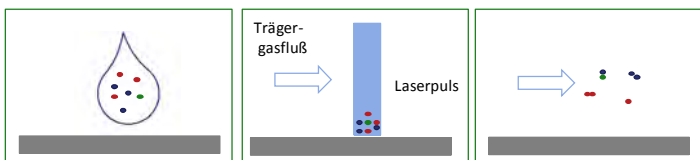


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Ablaufes der neuartigen Kalibrierung, basierend auf der Ablation von Rückständen aus Pikoliter-Einzeltröpfchen dosierter Flüssigstandards.

## Aufbau des DOD Generators

Zur Dosierung der Pikoliter-Einzeltröpfchen wurde ein sogenannter "Drop-on-Demand" (DOD) Generator entwickelt (Abb. 3). Dieser besteht aus einer selbst entwickelten, elektronischen Steuerung und einer modifizierten Druckerpatrone (bisher verwendbar für Patronen der Typen: HP 29, 45 und 49). Zudem verfügt der DOD-Generator über eine PC-Schnittstelle (Labjack U12), über die die Tropfenanzahl und Dosierfrequenz und Tropfenanzahl softwaregesteuert (LabView 8.2) eingestellt werden können. Ein xyz-Verschiebetisch in Verbindung mit einer USB-Mikroskopkamera erlaubt so die Dosierung kleinster Mengen von Standardlösungen auf verschiedene Oberflächen und Objekte.

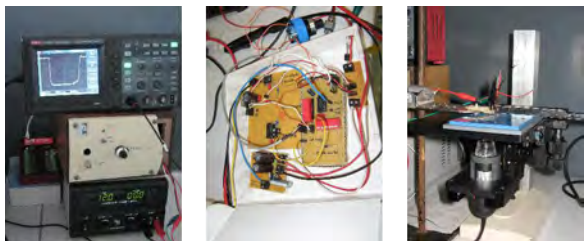


Abbildung 3: Bestandteile des DOD Generators: Steuerungseinheit (links), selbst entwickelter Mikrocontroller (Mitte), Positionierungstisch mit USB-Mikroskop und modifizierte HP 49 Patrone (rechts).

## Literatur

[1] FITTSCHEN, U. E. A., BINGS, N. H., *et al.*, Characteristics of Picoliter Droplet Dried Residues as Standards for Direct Analysis Techniques, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1967-77.

## AFM Untersuchungen

Mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM: JPK, NanoWizard) konnte gezeigt werden, dass der entwickelte DOD-Generator eine reproduzierbare, orts aufgelöste Dosierung ermöglicht (Abb. 4).

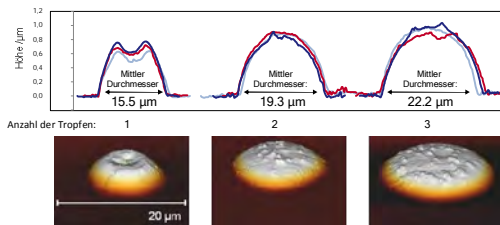


Abbildung 4: Charakterisierung der getrockneten Rückstände mittels AFM in Abhängigkeit von der Tropfenanzahl: (oben) Querschnittsprofile, (unten) AFM Aufnahmen.

Hierfür wurde eine Indium Standardlösung (Alfa Aesar, 1.0 g/L) mit Hilfe einer modifizierten HP 49 Patrone auf silanisierte Glasträger dosiert. Zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen war eine Dosierung nur durch einen manuellen Taster möglich. Die Zeit zwischen zwei Dosierungen lag bei ca. 300 ms, die Zeit vor der ersten Dosierung lag bei ca. 10 s. Die aus den Querschnitten berechneten mittleren Volumina (73, 140, 206  $\mu\text{m}^3$ ) der Rückstände deuten auf eine größere dosierte Stoffmenge durch den ersten Tropfen hin, so dass im Folgenden weitere Untersuchungen zum Einfluss der Pausenzeiten dargestellt sind.

## TXRF Untersuchungen

Zur Untersuchung des Einflusses der Dosierfrequenz auf die transferierte Menge wurde eine Softwaresteuerung entwickelt, die eine exakte Einstellung der Pausenzeit zwischen zwei Dosierprozessen ermöglicht. Die Rückstände der dosierten Lösung wurden mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF: Bruker AXS: S2 PICOFOX) untersucht (Abb. 5).

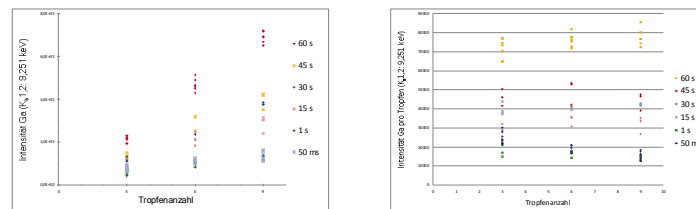


Abbildung 5: Darstellung der transferierten Substanzmenge als TXRF-Signalintensität von der gewählten "Pausenzeit" beim Dosieren mehrerer Tropfen.

Zur Dosierung wurde eine Gallium Standardlösung (Alfa Aesar, 1.0 g/L) verwendet. Um erste Tropfen (ggf. nicht reproduzierbares Volumen) beim Dosieren zu entfernen wurde der Probenträger in der Pause zwischen diesen und den Folgetropfen entsprechend positioniert (Entfernung der ersten Tropfens), was allerdings bei schnellen Dosierfolgen von 50 ms und 1 s nicht möglich war. Abb. 5 (links: Intensität vs. Tropfenanzahl) zeigt somit in diesen Fällen ein vom linearen Zusammenhang abweichendes Verhalten. Durch die manuelle Abtrennung ist es gelungen eine konstante dosierte Stoffmenge pro Tropfen zu erzielen.

## Ausblick

- Erweiterung des bestehenden DOD-Systems zur automatisierten Abtrennung der ersten Tropfen
- Quantifizierung der dosierten Menge mittels TXRF und ICP-MS
- Untersuchung der Rückstände mittels LA-ICP-MS
- weiterführende Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Trägermaterialien und Lösungsmittelzusätze

## Danksagung

Herrn O. Krollmann (feinmechanischen Werkstatt des Instituts), Herrn Dr. C. Wolf und Herrn Dr. P. Leonhard (Merck KGaA, Möglichkeit zu TXRF-Messungen), Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Kühnle (Institut für Physikalische Chemie, Unterstützung bei AFM-Messungen), Gesellschaft Deutscher Chemiker (Gewährung eines Reisestipendiums)