

Einführung

Der drop-on-demand (DOD) Aerosolgenerator, welcher auf dem thermischen Tintenstrahl-Verfahren beruht, zeigt in Vergleichen mit konventionellen und miniaturisierten Zerstäubern für die ICP-MS zwar bessere Empfindlichkeit jedoch höheres Signalrauschen [Orlandini v. Niessen *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom* **2011**, 27, 1234-44]. Eine Übersicht der Signal-Schwankungen in Abhängigkeit der Probenflussrate ist in Abb. 1 gezeigt. Obwohl der DOD bei Flussraten unterhalb $1 \mu\text{L min}^{-1}$ RSD's über 10 % zeigt, sind die Werte bei höheren Flussraten mit denen des selbst-ansaugenden MicroMist vergleichbar.

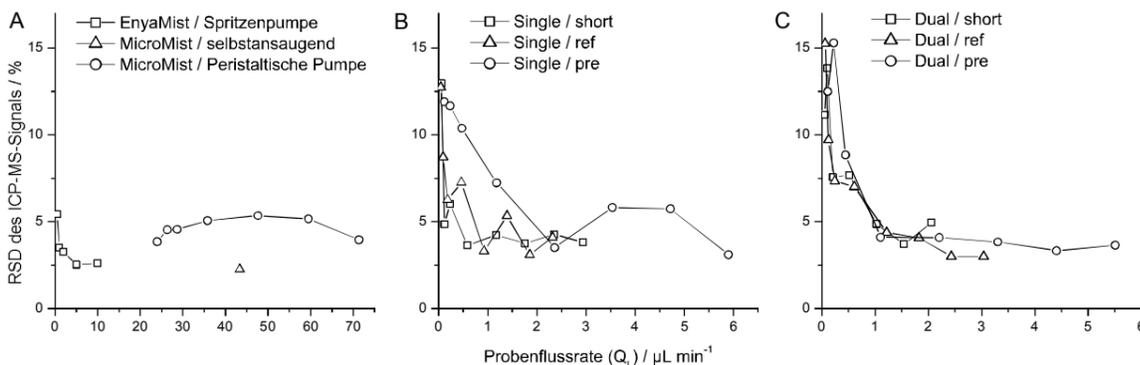


Abbildung 1: Signalrauschen in Abhängigkeit von der Probenflussrate verschiedener pneumatischer Zerstäuber (A) für je drei elektronische DOD Setups (Ref, Short und Pre) an zwei verschiedenen Aerosol-Transportkammern (B: single, C: dual).

Modifikationen des ICP-MS

Die zeitliche Auflösung konventioneller ICP-MS Systeme ist aufgrund der verwendeten Elektronik sehr begrenzt (10 - 100 ms pro Punkt / pulse counting).

Das Analog-Signal ist jedoch prinzipiell kontinuierlich. Um zeitlich hoch-auflösende ICP-MS Signale zu erhalten, wurde ein geeigneter Analog-Digital-Wandler mit dem Vorverstärker der Detektorplatte eines HP-4500 Massenspektrometers verbunden. Auf diese Weise gelang die kontinuierliche Signalerfassung mit $10 \mu\text{s}$ je Datenpunkt, welche sowohl hochfrequente Rauschspektren als auch die Erfassung einzelner Tropfen ermöglicht (siehe Abb. 2).

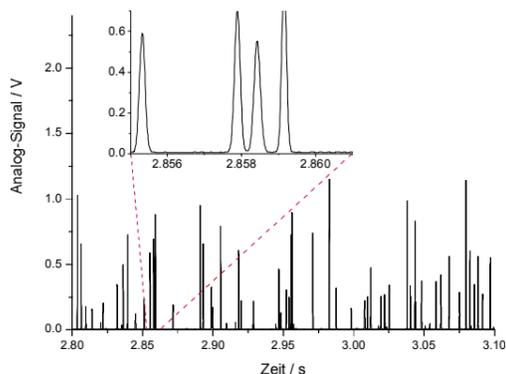


Abbildung 2: Signalverlauf beim Eintrag diskreter Tropfen mittels DOD. Verhältnis von Dosier- zu Messfrequenz $\geq 1:1000$.

Transport-Effizienz

Aus der Erfassung diskreter Tropfen konnten die entsprechenden Peak-Flächen als Histogramm dargestellt werden. Durch den Vergleich mit Tropfengrößenverteilungen der primär generierten Tropfen ist es möglich, sowohl Tropfenzahl als auch -volumenbasierte Transporteffizienzen zu berechnen. In Tab. 1 sind diese für drei verschiedene elektrische Setups an beiden Aerosol-Transportkammern angegeben. Obwohl beide Kammern bei den Setups *short* und *ref* zahlenmäßig vergleichbare Transmission aufweisen, besitzt die *single* Kammer eine deutlich höhere Volumen-Transmission von bis zu 94 %. Jedoch ist der Einbruch bei Verwendung des *pre* Setups hier stärker als bei der *dual* Kammer.

Tabelle 1: Transport-Effizienzen basierend auf dem Vergleich der Tropfenvolumenverteilung des primär erzeugten Aerosols und dem als diskrete Tropfen am ICP-MS-Detektor identifizierten Peakflächen ($n \geq 3$).

Setup	Transmission / vol %		Transmission / count %	
	single	dual	single	dual
short	93.8 ± 1.1	52.7 ± 2.2	71.7 ± 0.5	68.5 ± 1.8
ref	91.5 ± 1.1	53.3 ± 1.1	67.5 ± 0.4	68.2 ± 2.6
pre	35.1 ± 1.0	42.9 ± 1.1	25.2 ± 0.7	44.0 ± 2.7

Rausch-Analyse und Ursachenklärung

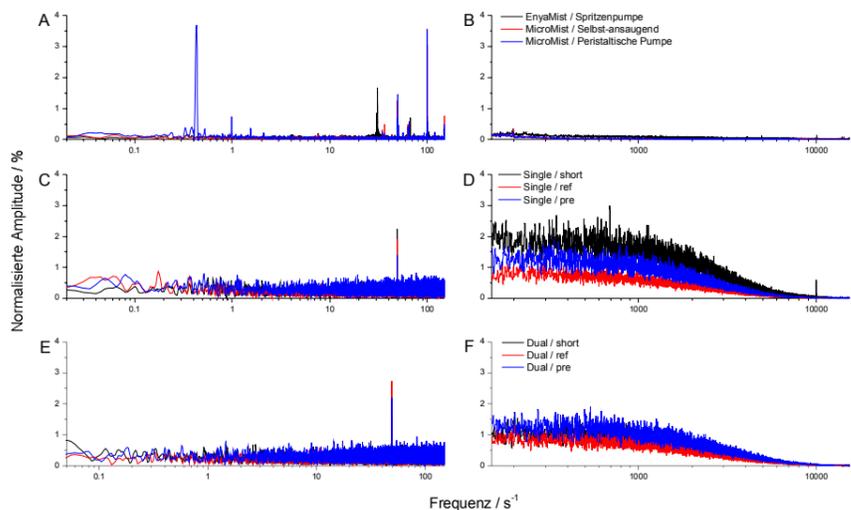


Abbildung 3: Systematische Untersuchung des frequenzabhängigen Signal-Rauschens (links: Infrarot-Bereich; rechts: akustischer Bereich) für verschiedene Probeneintragsysteme (A+B: Pneumatische Niedrigfluss-Systeme als Referenz, C+D: DOD mit Einzel-Aerosoltransport-Kammer; E+F: DOD mit Doppel-Aerosoltransportkammer).

Aus Abb. 3A-F ist deutlich zu sehen, dass sich das Signalrauschen der verschiedenen Systeme sehr unterschiedlich verteilt. Bei den pneumatischen Systemen - insbesondere denen mit mechanischer Probenzuführung - dominiert Rauschen bei definierten Frequenzen (Abb. 3A+B).

Alle DOD Setups hingegen (Abb. 3C-F) zeigen ein breitbandig erhöhtes weißes Rauschen zwischen $\approx 0.01 - 10 \text{ kHz}$. Die *single* Kammer zeigt hier nicht nur höhere Werte als die *dual* Kammer; es zeigen sich auch deutlichere Unterschiede für die verschiedenen elektrischen Setups. Dabei zeigt in beiden Kammern das *ref* Setup den niedrigsten Rauschpegel. In keinem Fall ist die jeweilige Dosierfrequenz (zwischen 480 - 1079 Hz) zu erkennen. Aufgrund des symmetrischen Profils des erhöhten Rauschens wäre ein entsprechendes frequenz-basiertes Rauschen - wenn auch von extrem geringer Güte (Verhältnis von Amplitude zu Halbwertsbreite)- nicht ausgeschlossen.

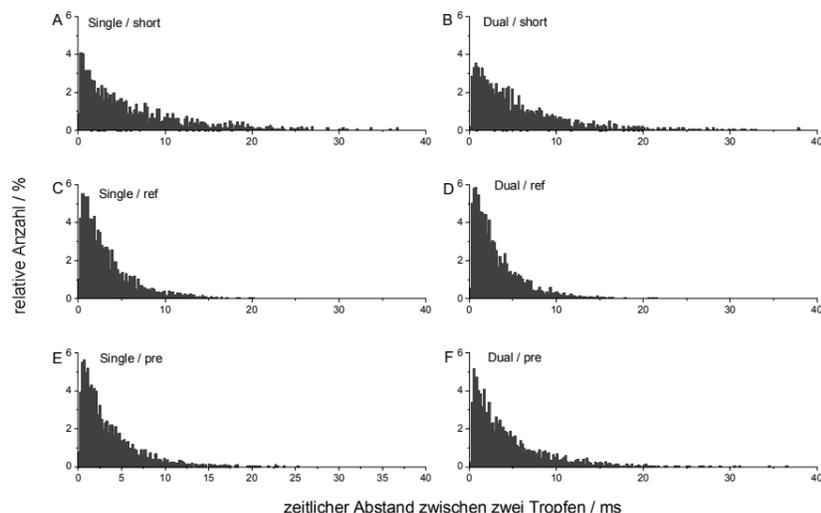


Abbildung 4: Verteilung der zeitlichen Abstände einzelnd detektierter Tropfen ($n \geq 1000$) im Vergleich für alle verfügbaren DOD Setups (links: DOD mit Einzel-Aerosoltransport-Kammer; rechts: DOD mit Doppel-Aerosoltransportkammer unter verschiedenen elektrischen Betriebsbedingungen).

Resultat:

Laufzeitstreuung (jitter)

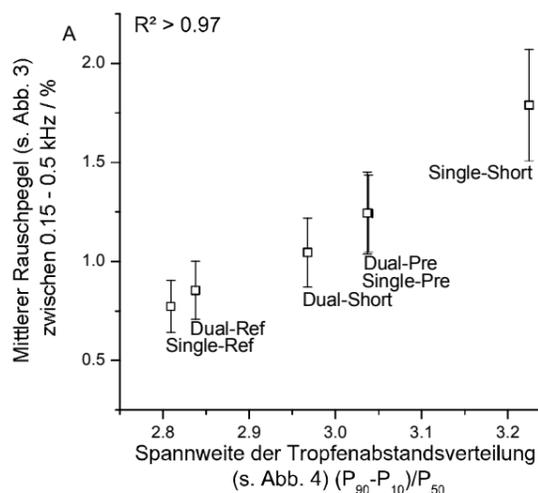


Abbildung 5: Korrelation der Verteilungsbreite der zeitlichen Abstände (siehe Abb. 4), mit dem mittleren Rauschpegel im Bereich von 0.15 - 0.5 kHz (siehe Abb. 3).

Fazit:

Aus der Detektion diskreter Tropfen (siehe Abb. 2) wurde der zeitliche Abstand zwischen den Tropfen ermittelt. Die Darstellung als Histogramm (Abb. 4) zeigt deutliche Abweichungen vom Idealfall des äquidistanten Eintrages. Wird die Höhe des Rauschpegels (siehe Abb. 3) gegen die Spannweite der zeitlichen Abstände zwischen zwei Tropfen aufgetragen (Abb. 4), so ergibt sich eine starke Korrelation ($R^2 > 0.97$) über alle sechs DOD Setups (Abb. 5).

Es kann daher gezeigt werden, dass das erhöhte Signalrauschen des DOD maßgeblich in der Varianz der Flugzeiten begründet ist, welche möglicherweise durch Turbulenzen innerhalb der Kammer hervorgerufen wird. Für zukünftige Arbeiten ist es daher erstrebenswert, diese durch geeignetes Design der Aerosoltransportkammer zu minimieren.