

Optische Vorwärtsstreuung

Ein neuartiges Analysenprinzip zur Multielementanalyse von Umweltproben Von Heinz Bedenbender, Gerd Hermann und Arthur Scharmann

Die Spektrometrie der optischen Vorwärtsstreuung bietet sich als eine Methode zur qualitativen und quantitativen Multi-Element-Bestimmung von Spurenkonzentrationen in unserer Umwelt an. Die verdampfte Probe wird in einem von außen angelegten Magnetfeld optisch anisotrop und ändert die Polarisation des Lichtes im spektralen Bereich der Resonanzlinien der Elemente. Eine Anordnung, bei der sich der Probendampf zwischen gekreuzten Polarisatoren befindet, läßt nur das Resonanzspektrum der Elemente durch. Die in Durchlicht gemessenen Linienintensitäten ermöglichen die Bestimmung der Elementkonzentrationen. Bei Verwendung einer Xenon-Lampe, die ein kontinuierliches Spektrum aller Wellenlängen emittiert, erlaubt die Spektrometrie der Vorwärtsstreuung eine gleichzeitige Viel-Element-Analyse ohne den bei der Atomabsorptionsspektrometrie für fast jedes Element erforderlichen Lampenwechsel. Gegenüber dieser herkömmlichen Resonanzmethode werden entscheidende Vorteile erzielt. Am 1. Physikalischen Institut wurden sowohl ein Gerät zur simultanen, als auch ein Gerät zur sequentiellen Multi-Element-Analyse entwickelt.

Die zuverlässige und schnelle Bestimmung von Elementspuren in Umwelt, Medizin, Biologie und Technik ist kaum noch ohne spektrometrische Verfahren denkbar. Dabei hat die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ihren Stellenwert als sehr empfindliche Analysenmethode. Sie ist jedoch nur eine Ein-Element-Nachweismethode. Daran haben auch Mehrelementlampen wenig geändert. Die optische Emissionsspektrometrie (OES), ein ebenfalls häufig verwendetes Verfahren, erlaubt zwar eine sequentielle oder simultane Multi-Element-Analyse, sie ist jedoch in simultaner Arbeitsweise sehr aufwendig und unflexibel. In der OES treten neben den Resonanzlinien der Elemente viele Linien höher angeregter Zustände und Ionenlinien auf, deren Umfang erhebliche Anforderungen an das spektrale Auflösungsvermögen stellt. Deshalb besteht großer Bedarf für eine im Aufbau und in der Handhabung einfache Methode zur Multi-Element-Spektrometrie. Hier bietet sich die kohärente Vorwärtsstreuung von Licht an freien Atomen, die sich in einem Magnetfeld befinden, an. Sie zeichnet sich durch einen großen nachweisbaren Konzentrationsbereich, hohe Empfindlichkeit und niedrige Nachweisgrenzen aus. Zudem ist der simultane Nachweis vieler Elemente, bei geringer Anforderung an das spektrale Auflösungsvermögen, in einem Meßvorgang möglich. Beide apparativen Varianten der Methode wurden am 1. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität entwickelt und gebaut. Ein für die kostengünstigere sequentielle Arbeitsweise konzipierter Aufbau wird am Stand der Justus-Liebig-Universität Gießen auf der Hannover-Messe - Industrie 1987 vorgestellt. Das Vorhaben wird mit der Förderung des Bundesministers für Forschung und Technologie durchgeführt und von der Projektträger-schaft Wassertechnologie und Schlammbehandlung (Prof. Dr. S. H. Eberle) am Kernforschungszentrum Karlsruhe begleitet.

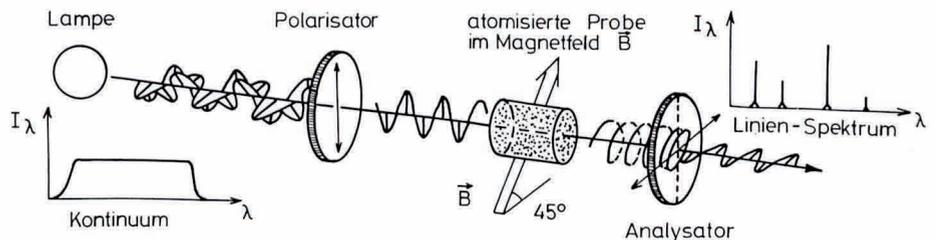


Abb.:1 Grundprinzip zur Messung in Vorwärtsstreuung

Prinzip der kohärenten optischen Vorwärtsstreuung

Die verdampfte Probe befindet sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren in einem äußeren Magnetfeld (Abb.1). Die Feldrichtung kann sowohl longitudinal, in Ausbreitungsrichtung (Faraday-Effekt), als auch transversal, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes (Voigt-Effekt) angelegt werden. Hier soll die Voigt-Konfiguration betrachtet werden. Die Polarisationsebenen bilden mit der Magnetfeldrichtung Winkel von jeweils 45° . Als Lichtquelle kann sowohl ein Linien- als auch ein Kontinuumstrahler verwendet werden. Ersterer ist zum besonders empfindlichen Spurennachweis geeignet, während der Kontinuumstrahler einen ebenfalls empfindlichen, jedoch gleichzeitigen Multi-Element-Nachweis zuläßt. Zwei gekreuzte Polarisatoren lassen das von der Lichtquelle kommende, zunächst unpolarisierte Licht nicht passieren. Schaltet man nun das Magnetfeld ein, so wird die verdampfte Probe anisotrop und die Polarisation des Lichtes ändert sich im Bereich der Resonanzlinien der Elemente derart, daß trotz gekreuzter Stellung der Polarisatoren eine Aufhellung hinter dem zweiten Polarisator (Analysator) beobachtet wird. Das durchgelassene Linien-Spektrum und die Linien-Intensitäten erlauben die Bestimmung der nachzuweisenden Elemente und ihrer Konzentrationen. Bei kleiner Teilchendichte läßt sich

die in kohärenter Vorwärtsstreuung meßbare Linienintensität durch eine quadratische Abhängigkeit von der Teilchendichte beschreiben:

$$I \sim N^2 \cdot f^2 \cdot L^2$$

I = Linienintensität, N = Teilchendichte, f = Oszillatorenstärke, L = Länge der Meßzelle

Dieser quadratische Zusammenhang zwischen Teilchendichte und Linienintensität ermöglicht es, Konzentrationen sehr empfindlich zu messen, da eine geringe relative Änderung der Konzentration eine zweifache relative Änderung der Intensität $dI/I = 2 \cdot dN/N$ bewirkt. Dies macht sich auch besonders an der Nachweisgrenze bemerkbar. Die Genauigkeit der Analyse wird gerade hier erheblich verbessert. Die Linienintensität hängt ebenfalls quadratisch von der Linienstärke (Oszillatorenstärke) ab. Durch gleichzeitiges Messen unterschiedlicher Linien eines Elementes kann der nachweisbare Konzentrationsbereich beträchtlich erweitert werden.

Apparativer Aufbau

a) Atomisierung mit Hilfe eines Laminarbrenners

Als Lichtquelle wird eine 450 W Xenonlampe verwendet, die im Wellenlängenbereich von etwa 200–770 nm ein kontinuierliches Spektrum emittiert (Abb. 2). Das von dieser

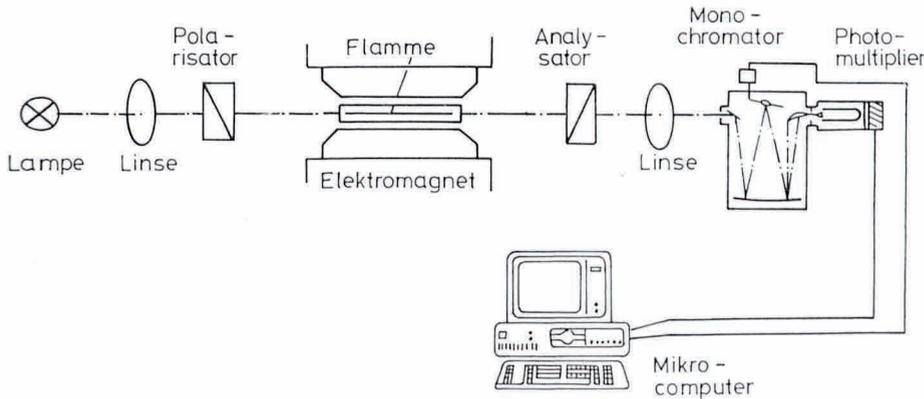


Abb. 2: Vorwärtsstreuung mit Hilfe der "Flammenatomisierung"

Lampe ausgestrahlte Licht wird über ein Linsensystem durch die Flamme des Brenners geführt. Es handelt sich um einen Laminarbrenner mit vorgeschalteter Mischkammer und pneumatischem Zerstäuber, der die Probe ansaugt und zerstäubt und mit einem Luft-Acetylen-Gemisch betrieben wird. Die Flammentemperatur beträgt etwa 2300 ° C. Sie ist somit für die Atomisierung der meisten Elemente ausreichend. Die beiden verwendeten Polarisatoren lassen in gekreuzter Stellung nur ein Hunderttausendstel des von der Lampe ausgesandten Lichtes zum Monochromator durch. Der Elektromagnet, in dem sich der Brenner befindet, erreicht Feldstärken von etwa einem Tesla bei einem 1,5 cm breiten Abstand der Polschuhe. Der Monochromator, dessen Auflösungsvermögen ausreicht, um die Linien der nachzuweisenden Elemente zu trennen, hat eine Fokallänge von etwa 12,5 cm. Das nachgeschaltete, elektronische Meßsystem arbeitet nach einem Photonen-zählverfahren. Es detektiert die am Monochromatorausgangsspalt ankommende Lichtintensität und besteht aus einem Photomultiplier, Diskriminator und einem elektronischen Zähler. Ein Schrittmotor verändert die Gitterstellung des Monochromators und damit die Wellenlängeneinstellung und fährt so das Spektrum ab. Sowohl die Zuordnung der Elemente, als auch die Konzentrationsbestimmung übernimmt ein eigens dafür entwickeltes Rechnerprogramm. Das hier beschriebene Gerät kann z. B. die in der Wasseranalyse wichtigen Elemente Na, K, Ca, Mg, Al, Fe und Mn nachweisen. Da der Schrittmotor die charakteristischen Wellenlängen nacheinander einstellt, spricht man hier von einem sequentiellen Verfahren.

b) Atomisierung mit Hilfe eines Graphitrohrofens

Die zweite Anordnung (Abb.3) arbeitet nach einem simultanen Nachweisverfahren für Elementspuren. Es realisiert den Wunsch aller Analytiker, an einer Probe

gleichzeitig viele Elementspuren nachzuweisen. Da die optische Vorwärtsstreuung nur Resonanzlinien zum Nachweis der Elemente verwendet, verursacht die Zuordnung der Elemente auch mit einem kleinen Spektralapparat kaum Schwierigkeiten. Zur Atomisierung wird nun ein Graphitrohrföfen mit automatisiertem Probenaufgeber verwendet. Der Graphitrohrföfen befindet sich in dem Magnetfeld (Feldstärke 0,8 Tesla) und eignet sich zum Nachweis von Elementspuren bis in den Picogramm-bereich. Der Probengeber pipettiert die Probe in das Graphitrohr, die dort getrocknet, verascht und atomisiert wird. Der Probenautomat kann das Probenmaterial sowohl dosieren, als auch mit anderen Stoffen mischen und verdünnen. Die Detektion übernimmt nun ein Polychromator, an den ein Bildverstärker mit einem Diodenarray angeschlossen ist. Die Spektren werden von einem Computer, der auch die gesamte Steuerung der Apparatur übernimmt, verarbeitet und ausgewertet.

Anwendungen in der Umweltanalytik

Das mit der Flamme als Atomisierungseinheit beschriebene Gerät dient zur Analyse

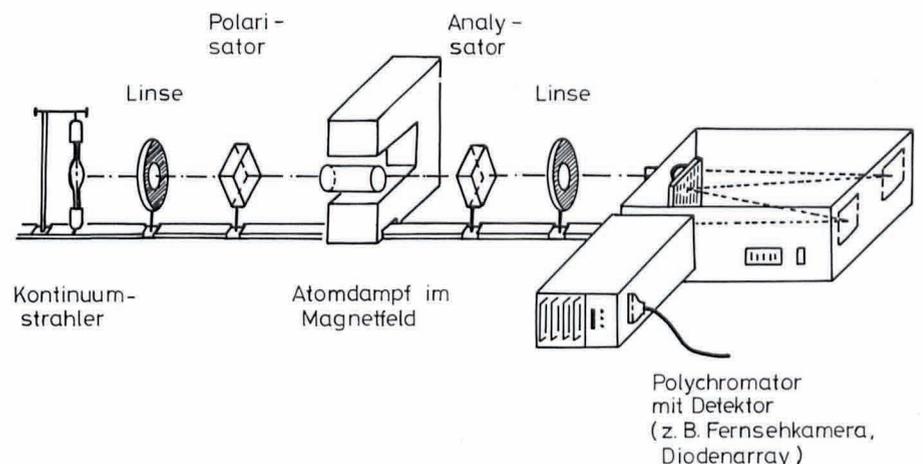


Abb. 3: Vorwärtsstreuung mit Hilfe der "Graphitrohratomisierung"

von wäßrigen Lösungen. Dabei ist ein extrem weiter Konzentrationsbereich von 100 ng/ml bis zu 10 mg/ml nutzbar.

Die Einschränkung, daß nur wäßrige Lösungen untersucht werden können, gilt für die Graphitrohrföfentechnik nicht. Hier können auch, wie in der Atomabsorptionsspektrometrie, Feststoffe untersucht werden, jedoch ist der Hauptanwendungsbereich, für den beide Anordnungen konzipiert sind, die Gewässeranalyse. Gerade hier bieten sich beide Geräte zur schnellen Untersuchung von Wässern auf Elementspuren an, da durch ihre Kombination der Konzentrationsbereich von 10 mg/ml bis zu 1 pg/ml abgedeckt wird. Da die Trinkwassergewinnung aus Flüssen, Grund- und Oberflächenwässern erfolgt, ist die Analyse der Inhaltsstoffe sowohl aus medizinischer, als auch aus technologischer Sicht dringend erforderlich. So wird im medizinischen Bereich die erhöhte Natriumkonzentration mit Bluthochdruck und Herz-Kreislauf-Beschwerden in Verbindung gebracht. Technologisch bestimmt die Kationenzusammensetzung und das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht die aggressiven Eigenschaften des Wassers, die besonders infolge des Mischens von Wässern Beachtung erfordern (Mischungskorrosivität!). Weiterhin lassen sich nicht aufbereitete Proben, etwa Blutproben, organisches Gewebe (Abb.4) und vieles andere mehr mit der Graphitrohrföfenapparatur untersuchen (Abb.5). Dies ist in Naturwissenschaft, Technik, Medizin, Rechtsmedizin und Ernährungswissenschaft gleichermaßen wichtig.

Nochmals die wesentlichen Vorteile des Verfahrens:

- Die Vorwärtsstreuung ist eine Nullmethode im Gegensatz zur Atomabsorptionsspektrometrie, d.h. ohne Probe erhält man kein Signal.

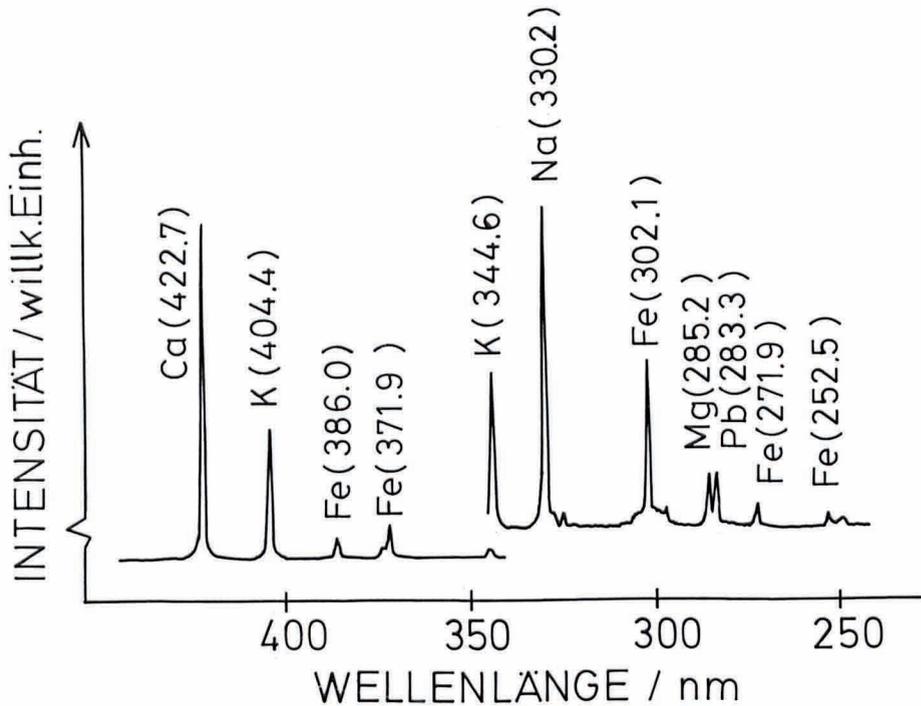


Abb. 4: Ein in Vorwärtsstreuung aufgenommenes Spektrum einer aufgeschlossenen menschlichen Haarprobe.

- Die Vorwärtsstreuung ist auf Resonanzlinien beschränkt und ergibt ein gegenüber der optischen Emissionsspektrometrie besonders übersichtliches und damit leicht auswertbares Spektrum.
- Die Lichtquelle, ein Kontinuumstrahler, ist universell einsetzbar, hat eine lange Lebensdauer von ca. 2000 Stunden und muß demzufolge kaum ausgetauscht werden.
- Die Vorwärtsstreuung ist wegen der quadratischen Abhängigkeit der Linienbreite von der Konzentration der zu bestimmenden Elementspuren eine sehr empfindliche Methode.
- Der größte Vorteil liegt jedoch in der Möglichkeit der simultanen Multielementanalyse in weitgehend automatisierter Arbeitsweise.

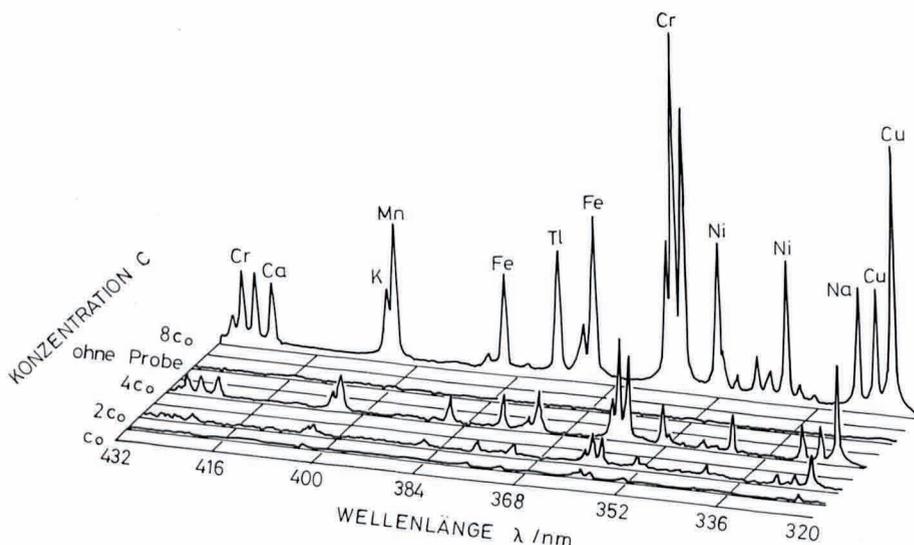


Abb. 5: In Flammtechnik mit einem Photodiodenarray simultan aufgezeichnetes Spektrum der Vorwärtsstreuung für verschiedene Konzentrationen der Elemente. (Konzentration c_0 ($\mu\text{g/ml}$) in Klammern) Cr (25), Fe (12,5), Ni (6,25), Ca (0,625), Mn (2,5), Na (25), K (25), Tl (12,5), Cu (2,5). Der dargestellte Ausschnitt gibt nicht für alle Elemente die stärksten Linien wieder.

Auf der Suche nach „Ersatz-Energien“: Erdwärme

Auf der Suche nach „Ersatz-Energien“ haben Forscher schon seit längerem auf die Geothermie, die im Erdinnern vorhandene Wärme, hingewiesen. Wenn auch die Versuche, sie für die Heizung und Stromerzeugung zu nutzen, noch in den Kinderschuhen stecken, schlummern hier noch gewaltige Kapazitäten. Das „Internationale Energie-Forum“, das erstmals als Congress-Messe vom 7. bis 12. Juli von der Hamburg Messe veranstaltet wird, beschäftigt sich unter anderem auch mit Fragen der Geothermie.

Bereits im Jahr 1970 wurde die Frage nach der Energie im Erdinnern von amerikanischen Physikern des Los Alamos-Forschungsinstituts aufgegriffen. Aber schon seit der Antike werden die Thermalbäder genutzt, und seit 1928 beliefert Erdwärme die isländische Hauptstadt Reykjavik mit Fernwärme.

Diese, auf Grund günstiger geologischer Gegebenheiten verfügbaren „Gratis-Energien“, sind allerdings nur in begrenztem Umfang unter wirtschaftlich akzeptablen Bedingungen zu erschließen. Geht man von der Erkenntnis aus, daß die Erdwärme je 100 Meter Tiefe um etwa drei Grad Celsius steigt, so wird verständlich, daß praktisch nutzbare Geothermie erst in Tiefen ab 2000 Metern interessant zu werden beginnt. Das heißt: Nur an Stellen mit dünner Erdkruste („geothermischen Anomalien“) kann man durch Bohrungen in einen Temperaturbereich vordringen, der für eine ökonomische Nutzung der Erdwärme sinnvoll erscheint. Hier wird sich auf dem „Internationalen Energie-Forum“ genug Stoff für Erörterungen und Diskussionen bieten.

Aus den in der Bundesrepublik bestehenden geothermischen Anomalien im Oberrheingraben und in Oberschwaben werden zwar Warmwassermengen gewonnen, die jedoch nur von örtlicher Bedeutung sind. Deshalb konzentriert sich die Forschung auf das in den USA entwickelte Hot-Dry-Rock (HDR)-Verfahren, bei dem zunächst parallel zueinander Tiefbohrungen niedergebracht werden. Das Urgestein wird dann hydraulisch gesprengt. Durch die dabei entstandenen Risse kann dann eine Wasserzirkulation in Gang gesetzt werden. Der bis zu 200 Grad Celsius heiße Wasserdampf kann für Heizungszwecke oder zur Elektrizitätserzeugung verwendet werden.