

Automatisierung der Ultrapurenanalytik für die Matrices Molybdän und Wolfram

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Silke Straßburg

geboren am 27.04.1972 in Hannover

Hannover
1999

Referent:
Korreferent:
Tag der Promotion:
Datum der Veröffentlichung:

Prof. Dr. G. Wunsch
Priv.-Doz. Dr. A. Seubert
29. April 1999
Mai 1999

Meinen Eltern

Das Schönste, was wir erleben können,
ist das Geheimnisvolle.
Wer es nicht kennt und sich nicht wundert,
nicht mehr staunen kann,
der ist sozusagen tot und sein Auge erloschen.

Albert Einstein

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis April 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Wünsch möchte ich für die Anregungen zu dieser Arbeit sowie sein fortwährendes Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Seubert danke ich für die Übernahme des Korreferates und die Molybdän- und Wolframproben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für das freundliche Arbeitsklima und die Unterstützung. Für zahlreiche Gespräche, Anregungen und Unterstützung in gerätetechnischen Fragen möchte ich meinem Laborkollegen Herrn Wollenweber danken.

Frau Dr. S. Locmelis half mir bei den Transportreaktionen. Herr Schollbach und Herr Turk von der Klimawerkstatt betreuten mit großem Einsatz die Reinraumtechnik. Die mechanischen und elektrischen Werkstätten haben viele Spezialteile angefertigt, ohne die die Arbeit in dieser Form nicht zustande gekommen wäre. Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Ganz besonders herzlich danke ich Herrn A. Beer für seine Geduld und seine moralische Unterstützung. Nicht unerwähnt lassen möchte ich an dieser Stelle meine Freunde vom Uni-Sport, die immer gute Laune verbreitet haben.

Ich danke meinen Eltern, die zu jeder Zeit für mich dagewesen sind und mich in allen Lebenslagen unterstützt haben.

Abstract

Die Bestimmung von Spuren in hochreinem Molybdän und Wolfram für die Mikroelektronik erfordert in vielen Fällen eine Spuren-Matrix-Trennung, die mit großem Aufwand an Personal und Zeit verbunden ist.

Es wird eine automatisierte Spuren-Matrix-Trennung für die Matrices Molybdän und Wolfram entwickelt. Das Trennprinzip beruht auf Ionenaustausch, weswegen bei anionisch vorliegender Matrix nur kationisch in der Aufschlußlösung vorliegende Analyten bestimmt werden können. Die Detektion der Elemente Lithium, Natrium und Kalium erfolgt im offline-Betrieb mit GFAAS. Elf andere Elemente werden mit ICP-MS durch online-Messungen bestimmt. Die erzielten Nachweisgrenzen liegen im unteren ng/g-Bereich.

Besonderes berücksichtigt wird bei der Verfahrensentwicklung für die Analyten Natrium und Kalium die Gefahr der Kontamination durch eingesetzte Gefäße, Reagenzien und das Labor.

Zur Kontrolle der Richtigkeit werden Vergleichsproben analysiert, die bereits mit anderen Methoden untersucht wurden. Außerdem wird die Isotopenverdünnungsanalyse eingesetzt. Zur Überprüfung der GFAAS-Detektion werden Kontrollkarten geführt.

Schlüsselwörter: Ultraspurenanalytik, Automatisierung, Molybdän und Wolfram

In most cases the analysis of ultrapure Molybdenum and Tungsten requires trace-matrix-separation, which involves high time consumption and personnel costs.

An automated trace-matrix-separation-system for the analysis of Molybdenum and Tungsten has been developed. The separation is done by ion-exchange. Therefore only elements in cationic state after decomposition can be detected, because the matrix is in anionic state after decomposition. The detection of the elements Lithium, Sodium and Potassium is done in offline-mode with GFAAS. Eleven other elements are detected in online-mode by ICP-MS. Detection limits are typically 1 to 60 ng/g in the metal sample.

In consideration of danger of contamination with Na and K there is special attention to the purity of vessels, chemicals and laboratory.

The results are controlled by analysis of samples, which are already characterized by other methods. In addition isotope dilution is used. For the control of the GFAAS detection control-charts are applied.

Key words: ultra trace analysis, automation, Molybdenum and Tungsten

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CVD	chemical vapor deposition
DIN	Direct injection nebulizer
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRAM	dynamic random access memory
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
FDA	Food and Drug Administration
FEP	Fluorethylenpropylen
FIA	Fließinjektionsanalyse
GDMS	Glow discharge mass spectrometry
GFAAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie
GLP	Gute Laborpraxis
HKL	Hohlkathodenlampe
HPLC	High pressure liquid chromatography
IC	Ion chromatography
ICP-AES	Induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissionsspektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma-Optische Emissionsspektrometrie
ID	Isotope dilution
IVA	Isotopenverdünnungsanalyse
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NIST	National Institute of Standards and Technology
NWG	Nachweisgrenze
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy
PTFE	Polytetrafluorethylen
QM	Qualitätsmanagement
QS	Qualitätssicherung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SDRAM	synchrone dynamic random access memory
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SMT	Spuren-Matrix-Trennung
TMS	Trace matrix separation
VE	vollentsalzt
ETV	Elektrothermale Verdampfung
USN	Ultra sonic nebulizer
MCN	Micro concentric nebulizer

Inhalt

1	Einleitung und allgemeine Problemstellung	1
2	Ionenaustauscher in der Analytik	6
3	Automatisierung und Miniaturisierung der Spuren-Matrix-Trennung ...	11
3.1	Automatisierung	11
3.2	Spuren-Matrix-Trennung	13
3.3	Aufbau eines Automaten für die Spuren-Matrix-Trennung	15
3.4	GFAAS als Detektor bei der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung	19
3.5	ICP-MS als Detektor bei der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung	22
4	Entwicklung einer automatisierten offline-Spuren-Matrix-Trennung	30
4.1	Das Trennprinzip: Ionenaustausch	32
4.2	Aufschlußmethoden als Vorbereitung für die Spuren-Matrix-Trennung	35
4.3	Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte	39
4.4	Kenndaten des Verfahrens	46
4.5	Untersuchung realer Proben	51
5	Auswirkungen von Kontaminationen auf die Bestimmung von Natrium und Kalium	53
5.1	Reinräume	53
5.2	Kontaminationsquellen und die Beachtung bei der Entwicklung eines Analysenverfahrens	56
5.3	Handhabung der Arbeitsmaterialien	60
6	Entwicklung einer automatisierten online-Spuren-Matrix-Trennung	65
6.1	Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte	67
6.2	Kenndaten des Verfahrens	73
6.3	Isotopenverdünnungsanalyse	79
6.4	Untersuchung realer Proben	86
7	Fließinjektionsanalyse für die Bestimmung von Spuren in Molybdän und Wolfram	90
7.1	Charakterisierung der Versuchsanordnung	91
7.2	Messung realer Proben	98
8	Analyse von Wolfram und anderen Spuren in Molybdäntrioxid	100
8.1	Reinigung von Molybdäntrioxid durch chemischen Transport	100
8.2	Ergebnisse der Reinigung von MoO ₃ durch chemischen Transport	104
9	Qualitätssicherung	109
9.1	Statistik in der Verfahrensbeschreibung	111
9.2	Kontrollkarten in der GFAAS	114
9.3	Validierung	126
9.4	Robustheit des automatischen Betriebes	128
9.5	Richtigkeitskontrolle	132
10	Zusammenfassung und Ausblick	137
11	Anhang	140
12	Literaturverzeichnis	146

1 Einleitung und allgemeine Problemstellung

Die Halbleitertechnik hat sich in den letzten Jahren zu einer Schlüsseltechnologie für nahezu alle Industriezweige entwickelt. Nur ca. 20 % der Produktion der Branche findet man in der Informationstechnik wieder, 80 % dagegen werden in Erzeugnissen der Kommunikations-, Automobil- und Konsumgüterindustrie eingesetzt [78]. Halbleiterbausteine sind aus der heutigen Produktion und aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken.

Die Entwicklung im Bereich der Halbleitertechnik und der Produktion neuer Bausteine ist in den letzten Jahren sehr schnell vorangegangen. Wurde im Jahr 1998 die Produktion eines 1 GB DRAM (dynamic random access memory) auf der Basis der back-end-of-line Technologie für das Jahr 2001 vorhergesagt [77], so stellt Siemens bereits 1999 seinen ersten 1 GB SDRAM Baustein vor [139]. Mit der Speicherkapazität steigen auch die Integrationsdichten und sinken die Strukturbreiten der Bausteine. Heute werden bereits Strukturbreiten von $0,175\ \mu\text{m}$ gefertigt [139]. Die kleineren Abmessungen bedeuten kürzere Signalwege und damit schnellere Zugriffszeiten. Außerdem sinken aufgrund des geringeren Materialverbrauches die Materialkosten für die einzelnen Bauelemente. Gleiches gilt für die Entwicklung von Mikroprozessoren. Auch hier werden die Dimensionen verkleinert und damit die Geschwindigkeit der Rechenoperationen erhöht.

Die Herstellung der integrierten Schaltungen erfordert eine Vielzahl von Arbeitsschritten. Mit zunehmender Feinheit der Strukturen werden Prozeßschritte wie Dotieren, Oxidieren, Beschichten und Ätzen immer schwieriger. Naßchemische Verfahren treten mittlerweile gegenüber anderen Verfahren zurück. Beim Ätzen etwa hat sich das reaktive Ionenätzen durchgesetzt, bei dem die Oberfläche mit Ionen beschossen wird [22]. Neue, aufwendigere und teils teurere Methoden sind erforderlich, um die extrem kleinen Abmessungen der Bauteile zu realisieren. Genügte in der Anfangszeit für die Lithographie das Licht einer Quecksilberhochdrucklampe (436 nm), um mit Hilfe von Masken Strukturen von $> 1\ \mu\text{m}$ abzubilden, so wurde anschließend Laserlicht (248 nm) eingesetzt. Jedoch sind auch diesem aufgrund von Beugungseffekten Grenzen gesetzt [78]. Man ist dann auf den Einsatz von Röntgenstrahlverfahren übergegangen, um Strukturen $< 0,3\ \mu\text{m}$ abzubilden.

Nicht bei allen Bauteilen kann man die Verkleinerung unbeschränkt vorantreiben. Je kleiner ein Kondensator wird, desto weniger Ladung kann er aufnehmen und desto unsicherer wird die in ihm gespeicherte Information. Deshalb wird bei der Konstruktion mittlerweile in die dritte Dimension ausgewichen. Ein senkrecht in eine Siliziumscheibe (Wafer) hineingebauter Kon-

densator kann gegenüber einem waagrecht eingesetzten wieder mit größerer Fläche verwirklicht werden.

Die Halbleiterbauteile werden in Schichten produziert. Durch Aufdampfen, Polieren, Ätzen und viele andere Arbeitsschritte werden so auf dem Wafer Schaltungen erzeugt. Hierbei werden verschiedene Materialien eingesetzt. Die Funktion einer niederohmigen elektrischen Verbindung der Bauelemente in integrierten Schaltungen übernehmen in den meisten Fällen hochleitfähige Metallschichten oder Metall-Silizidschichten [126]. Neben Aluminium, Titan und Siliziden [13, 154] werden auch Molybdän und Wolfram hierfür verwendet. Sie werden meist zur Verdrahtung, als Barriere und in Gates eingesetzt [84]. Bei hohen Integrationsdichten erfüllen die anfangs benutzten Gatematerialien Aluminium oder poly-Silizium die Anforderungen wegen ihrer geringen Temperaturstabilität oder des hohen Flächenwiderstandes nicht mehr, so daß zunehmend u. a. auf Wolfram zurückgegriffen wird [128, 139, 166].

Das Wolfram wird bei der Herstellung der integrierten Schaltungen meist durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition CVD) aufgebracht [94, 126, 128, 166]. Die Metalle werden bei diesem Prozeß auf dem gesamten Wafer abgeschieden, weshalb anschließend die Flächen nach dem sogenannten chemical mechanical polishing (CMP) Verfahren bearbeitet werden [38, 52, 138, 141].

Hauptproblem bei allen oben geschilderten Prozessen sind Verunreinigungen. In der Luft enthaltene, von Maschinen oder Operateuren eingebrachte Staubteilchen, die sich auf dem Wafer niedersetzen, machen den Chip funktionsuntüchtig. Es genügt schon, wenn die Teilchen 0,5 µm groß sind. Deshalb werden in der Chipproduktion Reinräume der Klasse 2 eingesetzt (siehe dazu auch Kap. 5.1). Jedoch trägt nicht nur die Umwelt zur Verunreinigung der produzierten Chips bei, sondern auch im großen Maße die eingesetzten Chemikalien und Werkstoffe. An sie werden höchste Reinheitsanforderungen gestellt. So darf die metallische Verunreinigung bei einem 16 MB DRAM Chip nicht mehr als 10^{10} Atome/cm² betragen [17]. Besonders störend wirken sich neben den radioaktiven Elementen Thorium und Uran auch die Alkalimetalle als sogenannte „mobile Ionen“ auf die Funktionstüchtigkeit des Halbleiterbausteins aus, indem sie in die Gateisolationsschicht hineinwandern [84, 110]. Mit steigender Integrationsdichte werden die Schaltungen immer anfälliger gegenüber Verunreinigungen, so daß die Anforderungen an Reinheit der Umwelt und der Werkstoffe ständig steigen. Deshalb ist zur Kontrolle der eingesetzten Werkstoffe und Chemikalien eine nachweisstarke Analytik erforderlich, die zudem noch den wachsenden Anforderungen in Bezug auf Kosten und Wirtschaftlichkeit gerecht wird.

Die Automatisierung von Analysenverfahren ist ein Beitrag, die Kosten der Analytik zu senken. Werden dabei auch noch geringe Probenmengen eingesetzt, kann der Aufwand für Bereitstellung und Entsorgung von Chemikalien ebenfalls verringert werden. Aus diesem Grund wird ein automatisiertes Analysenverfahren entwickelt, mit dem Spuren in Molybdän und Wolfram bestimmt werden können, wobei durch Miniaturisierung ein geringer Chemikalienverbrauch und Zeitaufwand angestrebt wird.

In den vergangenen Jahren hat sich immer deutlicher gezeigt, daß die zum Teil extremen Anforderungen an die Spurenelementbestimmung bezüglich Nachweisstärke und Richtigkeit häufig nur noch mit Hilfe sogenannter Verbundverfahren gelöst werden können. Es wird für die Analyse von Molybdän und Wolfram eine Spuren-Matrix-Trennung durch Ionenaustausch mit leistungsfähigen Detektionsmethoden wie der GFAAS und der ICP-MS gekoppelt.

Viele Methoden, die in der Ultraspurenanalytik eingesetzt werden, sind nur mit Referenzmaterialien auf ihre Richtigkeit hin zu überprüfen. Diese sind entweder teuer oder stehen für manche Materialien nicht zur Verfügung. Gerade im Ultraspurenbereich ist aber ein Vergleich der Ergebnisse mit anderen Methoden erforderlich, um sich von der Güte des Analysenverfahrens zu überzeugen und zu prüfen, ob das durchgeführte Verfahren plausible Ergebnisse liefert. Deswegen wird bei der hier durchgeführten Verfahrensentwicklung Wert auf die Richtigkeitskontrolle gelegt, wobei verschiedene Wege beschritten werden. Außerdem wird auf die besondere Rolle der Kontamination bei der Ultraspurenanalytik eingegangen.

Für die Elementbestimmung in Molybdän und Wolfram im Spurenbereich kann die ganze Palette der instrumentellen Analytik eingesetzt werden. Es wird sowohl die Direktbestimmung als auch die Bestimmung nach vorheriger Spuren-Matrix-Trennung durchgeführt.

Für die ersten Spurenbestimmungen in Molybdän und Wolfram wurden Extraktionsverfahren zur Abtrennung der Matrix durchgeführt und anschließend mit AAS oder photometrisch die Elemente bestimmt [55]. Heute verwendet man für die Abtrennung der Matrix Säulensysteme, entweder unter Normaldruck oder in Form von HPLC-Komponenten [9, 86, 127, 134, 135, 136, 137, 145, 177, 181].

Verschiedene Techniken werden eingesetzt, um Molybdän und Wolfram zu untersuchen. Ohne Spuren-Matrix-Trennung kommen dabei die Feststofftechniken GDMS, RFA und SIMS aus [110, 175, 177]. Die GDMS wird auch häufig für die Produktkontrolle in der Produktion von Molybdän und Wolfram eingesetzt. Ebenfalls ohne aufwendige Probenvorbereitung kommen

die radiochemischen Methoden wie z. B. die NAA aus [102]. Es werden abhängig von verschiedenen Elementen Nachweisgrenzen im Bereich von 60 µg/g bis 0,5 ng/g erzielt. Verbessern kann man diese Nachweisgrenzen, wenn die NAA mit vorheriger Spuren-Matrix-Trennung gekoppelt wird [85]. Die Nachweisgrenzen reichen dann von 0,02 ng/g für Cobalt bis zu 50 ng/g für Natrium.

Besonders gut für die Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen eignet sich die hierfür oft eingesetzte GFAAS. Sie kann ohne vorgeschaltete Spuren-Matrix-Trennung betrieben werden, indem die Probe als Slurry oder direkt als Feststoff in das Graphitrohr eingebracht wird [29, 30, 32]. So wurden u. a. Natrium und Kalium in hochreinem Molybdän und Molybdänsilizid mit Hilfe der GFAAS bestimmt, wobei die Aufgabe fester Proben mit der Aufgabe flüssiger Proben verglichen wurde. Es wurde dabei festgestellt, daß eine feste Probenaufgabe sowohl der Slurry Technik als auch der Probenaufgabe nach Aufschluß überlegen ist, da die Nachweisgrenzen ganz entscheidend von den Leerwerten bestimmt werden. Die geringste Kontamination ließ sich bei der Aufgabe fester Proben beobachten, obwohl die Arbeitsschritte alle unter reinen Werkbänken durchgeführt wurden [29]. Für Natrium (Kalium) in Molybdän wurde bei Aufgabe fester Proben eine Nachweisgrenze von 0,5 ng/g (0,4 ng/g) ermittelt. Bei der flüssigen Probenaufgabe ergab sich eine Nachweisgrenze von 2 ng/g (10 ng/g). Bei der Verwendung von Slurries oder der festen Probenaufgabe ist eine Automatisierung der Detektion nicht immer ohne Komplikationen durchzuführen. Die GFAAS wird auch nach Spuren-Matrix-Trennung für die Bestimmung von Alkalimetallen eingesetzt [143], da so Matrixstörungen bei der Atomisierung verringert und die Lebensdauer des Graphitrohrs erhöht wird [31, 103].

Bei Multielementfragestellungen im Zusammenhang mit großer Nachweisstärke kommt die ICP-MS zum Einsatz [86, 136, 177]. Auch bei dieser Methode ist eine vorherige Spuren-Matrix-Trennung erforderlich. Es werden je nach vorgeschalteter Trennung für viele Elemente Nachweisgrenzen im unteren ng/g Bereich oder darunter erhalten [176]. In diesem Zusammenhang ist auch die Isotopenverdünnungsanalyse zu erwähnen, die ebenfalls für die Bestimmung in Refraktärmetallen eingesetzt wird [57]. Mit der Thermionen-Massenspektrometrie werden Nachweisgrenzen im unteren ng/g Bereich und darunter ermittelt.

Sehr oft wird die ICP-AES für die Detektion nach Spuren-Matrix-Trennung eingesetzt [8, 9, 86, 110, 127, 134, 135, 136, 177]. Sie besitzt zwar eine geringere Empfindlichkeit gegenüber der ICP-MS, ist jedoch kostengünstiger und es treten keine gravierenden Störungen bei der Bestimmung von K, Ca und Fe auf, wie das bei der ICP-MS der Fall ist. Für Natrium- und

Kaliumgehalte unter 200 ng/g ist die Empfindlichkeit zu gering [136]. In diesem Fall ist es sinnvoll, auf die GFAAS auszuweichen.

Es wurden bereits teilautomatisierte Spuren-Matrix-Trennsysteme im online- und offline-Betrieb entwickelt [20, 87]. Dabei erfolgte die einzelne Trennung und die Ansteuerung der Ventile automatisch, jedoch wird kein Autosampler eingesetzt, so daß jede Probe einen Eingriff des Anwenders erfordert. Desgleichen muß im offline-Betrieb das Auffanggefäß ebenfalls vom Anwender gewechselt werden. Die Systeme stellen eine große Erleichterung für den Anwender dar, können aber nicht ohne Aufsicht betrieben werden.

Viele verschiedene Wege wurden bisher in der Analytik von hochreinem Molybdän und Wolfram beschritten. Die Probenvorbereitung ist mit einer Vielzahl von Arbeitsschritten und Handgriffen verbunden, wenn keine direkte Probenaufgabe gewählt wird. Neben der Kontaminationsgefahr, die alle Arbeitsschritte in sich bergen, ist diese Analytik sehr personal- und kostenintensiv.

Ziel der Arbeit ist deswegen eine Automatisierung der Analytik von hochreinem Molybdän und Wolfram unter Berücksichtigung der Kontaminationsgefahr. Dabei sollen möglichst viele Arbeitsschritte in die Automatisierung einbezogen werden. Im Vordergrund der Entwicklung eines automatisierten Analysensystems steht zum einen die Bestimmung von Natrium und Kalium mit GFAAS, zum anderen die Richtigkeitskontrolle der entwickelten Verfahren. Außerdem sollen Aufwand, Kosten und Wirtschaftlichkeit des Systems bei der Entwicklung berücksichtigt werden.

2 Ionenaustauscher in der Analytik

Ionenaustauscher werden in vielen Bereichen eingesetzt, z. B. bei der Enthärtung von Wasser, bei der Reinstwasserherstellung, bei der Reinigung und Herstellung von Chemikalien, der Anreicherung von Edelmetallen und in der Analytik [159], wo sie z. B. bei der Spuren-Matrix-Trennung [4, 9, 20, 127, 143, 148] und bei der Anreicherung [1] verwendet werden.

Früher wurde die Spuren-Matrix-Trennung in offenen batch-Systemen durchgeführt. Heute bevorzugt man geschlossene Säulensysteme [4, 148]. Sie sind weniger anfällig für Kontaminationen und ermöglichen zudem die Automatisierung von Trennverfahren.

Die Bestimmung von Spurenelementen, z. B. in Reinstwasser, erfordert oft eine Anreicherung, um die Nachweisgrenze zu verbessern. Dies kann entweder durch thermische Vorbehandlung [173] oder durch den Einsatz von Ionenaustauschern geschehen.

Je kleiner die Konzentrationen in den Proben sind, desto wichtiger werden die Leerwerte der Chemikalien, Materialien und der Umwelt [109, 153]. Zu den eingesetzten Chemikalien gehören auch die Ionenaustauscher. Im folgenden sollen die Leerwerte der Ionenaustauscher untersucht und ihre Auswirkungen auf die Analyse erläutert werden. Beim Einsatz von Austauschern werden diese vor dem ersten Gebrauch gereinigt [37, 168]. Bei jeder neuen Konditionierung ist gleichzeitig wieder ein Reinigungsschritt enthalten. Es ist davon auszugehen, daß der Austauscher mit jedem Gebrauch weiter gereinigt wird, wenn durch Strukturveränderungen beim Austauscher aufgrund von chemischen oder mechanischen Einflüssen keine neuen Quellen für Verunreinigungen entstehen.

Es wird der Gesamtgehalt im Austauscher bestimmt, um Verunreinigungen im Austauscher zu erkennen. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes wird ein Totalaufschluß durchgeführt. Außerdem werden die Auswirkungen auf eine Anreicherung mit Hilfe eines Austauschers untersucht.

Aufschluß

Die organischen Austauschergrundgerüste auf Polymerbasis sind chemisch nicht leicht anzugreifen. Es können deswegen für den Aufschluß z. B. veraschende Methoden angewendet werden [80, 81, 118]. Eine andere Methode ist der Druckaufschluß mit Säure [69, 83], der in diesem Fall eingesetzt wurde. Verwendet wurde ein Druckaufschlußsystem (Berghof, Tübingen) mit PTFE-Einsätzen. Es wurden jeweils 0,2 g des getrockneten Austauschers eingewogen und mit 3 mL konz. Salpetersäure versetzt. Die Proben wurden 5 h auf 180 °C

erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die erhaltenen Lösungen mit 30 mL Reinstwasser aufgefüllt, so daß man eine 6 %ige salpetersaure Lösung erhielt, die direkt mit dem ICP-MS untersucht werden konnte.

Vorbehandlung der Austauscher

Für die Reinigung der Austauscher wurde das Material in PFA-Gefäßen 24 h getrocknet. Es wurden 0,7 g des getrockneten Austauschermaterials in eine PE-Säule mit einem Durchmesser von 8 mm gepackt und für 250 min mit 3 %iger Salpetersäure mit einem Fluß von 0,7 mL/min eluiert. Anschließend wurde mit Reinstwasser gespült und der Austauscher vor dem Aufschluß wieder getrocknet, um vergleichende Messungen zwischen unbehandeltem und vorbehandeltem Austauscher durchführen zu können.

Gesamtgehalte von Austauschern

Betrachtet man Analyseverfahren unter dem Gesichtspunkt von Kontaminationsquellen, so ist es notwendig, die wichtigsten Quellen zu lokalisieren und dann die Kontamination zu vermeiden (siehe auch Kap. 5). Aus diesem Grunde wird der Beitrag der verwendeten Austauscher zur Kontamination untersucht.

Während der Konditionierung vor dem ersten Einsatz des Austauschers wird normalerweise der größte Anteil der eine Kontamination verursachenden Elemente entfernt. Dieser Anteil sitzt auf den Austauscherplätzen und wird deswegen bei der Konditionierung durch Ionen aus dem Elutionsmittel ersetzt. Es konnte beobachtet werden, daß nach ca. 1 h Elutionsdauer der Austausch auf den Austauscherplätzen weitestgehend abgeschlossen ist und nur noch ein niedriger und annähernd konstanter Leerwert beobachtet werden kann.

Für manche Elemente trifft diese Beobachtung jedoch nicht zu: Auch nach einer Elutionsdauer von 2 h wird der Leerwert des Elutionsmittels nicht erreicht. Offensichtlich besteht hier die Kontaminationsquelle nicht aus Elementen auf Austauscherplätzen, sondern die Quelle liegt in der Polymermatrix selbst. Diese Verunreinigungen sind nicht auf Austauscherplätzen gebunden, sondern in der Polymermatrix eingeschlossen. Sie gelangen während des Produktionsprozesses in das Innere der Matrix und formen dort ein sogenanntes „Nest“ für fortlaufende Kontamination. Bei Einsatz des Austauschers kann solch ein „Nest“ durch mechanische oder

chemische Belastung aufbrechen. Dies kann dann im Analyseverfahren als ein hoher und nicht reproduzierbarer Leerwert erscheinen.

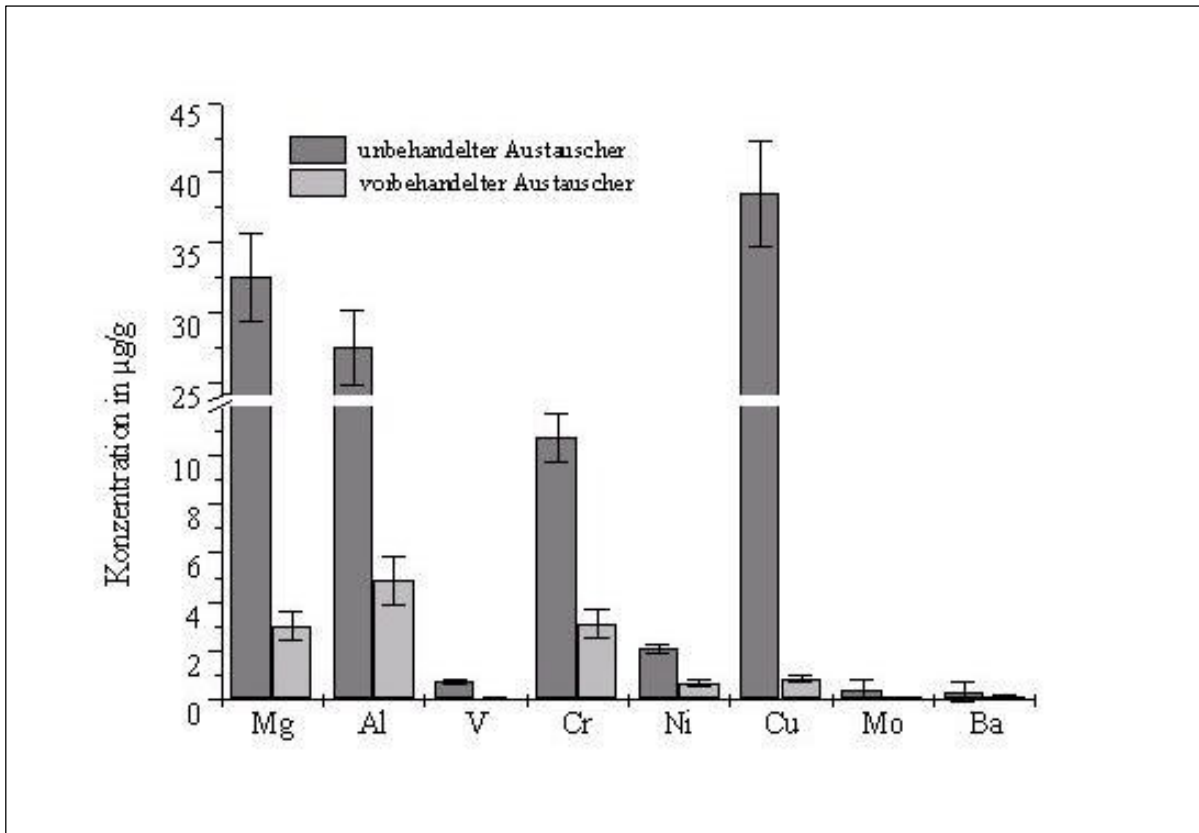


Abb. 2.1 Konzentrationen verschiedener Elemente im Kationenaustauscher AG 50W-X8 nach Aufschluß: Im Vergleich die Gehalte im unbehandelten und im vorbehandelten Austauscher [144].

In Abb. 2.1 werden die Konzentrationen ausgesuchter Elemente im Kationenaustauscher ohne und mit Vorbehandlung mit HNO_3 verglichen. Die Konzentrationen von Mg, V, Cr, Ni, Mo und Ba liegen im Bereich von 1 bis 33 $\mu\text{g/g}$ im unbehandelten Austauscher. Die Konzentrationen im vorbehandelten Austauscher sind wesentlich geringer. Die Vorbehandlung mit HNO_3 reduziert die vom Austauscher ausgehende Kontamination, führt aber nicht zu einem reinen Produkt.

Für den Anionenaustauscher werden die Ergebnisse in Abb. 2.2 gezeigt. Die Konzentrationen liegen für die meisten Elemente im Bereich von 1 $\mu\text{g/g}$, für Chrom liegt sie bei 12 $\mu\text{g/g}$ im unbehandelten Austauscher. Auch hier nimmt der Gesamtgehalt im Austauscher durch die Vorbehandlung mit HNO_3 ab. Die in den Abb. 2.1, 2.2 und 2.3 aufgeführten Elemente sind typisch für diese Art von Austauschern und repräsentieren die wichtigsten Analyten. Obwohl die größten Verunreinigungen bei den Austauschern verschieden sind, ist das Problem beim

Gebrauch dasselbe. Die zurückbleibenden Analytmengen, die im Gerüst eingeschlossen sind, werden durch Elution nicht aus dem Austauscher gewaschen.

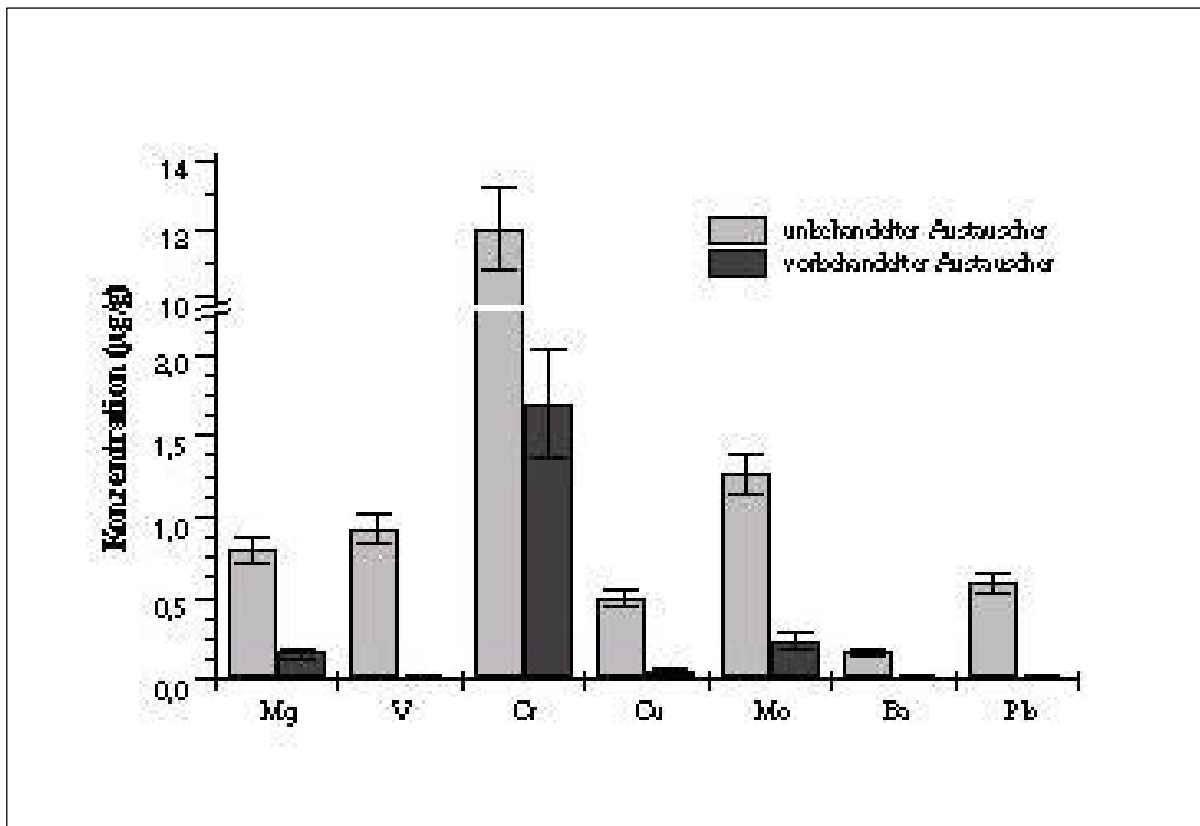


Abb. 2.2 Konzentrationen verschiedener Elemente im Kationenaustauscher AG 1-X8 nach Aufschluß: Im Vergleich die Gehalte im unbehandelten und im vorbehandelten Austauscher [144].

Anwendung in der Wasseranalytik

Der Einfluß von Austauschern auf Analysergebnisse wird anhand einer Anreicherung gezeigt, mit der Spuren in entmineralisiertem Wasser bestimmt werden. Die Anreicherung wurde an einer mit 0,3 g (Trockengewicht) Kationenaustauscher AG 50W-X8 gepackten PTFE Säule (50 x 3 mm) durchgeführt. Mit einer Flußrate von 1,6 mL/min wurden für die Bestimmung der Analyten Zn, Cu und Ba 200 mL, für Fe 100 mL und für Na und K 10 mL entmineralisiertes Wasser angereichert. Die Elution erfolgte in entgegengesetzter Richtung mit 1 mol/L Salpetersäure und einer Flußrate von 0,7 mL/min. Cu, Zn und Ba wurden mit ICP-MS, Na, K und Fe mit GFAAS detektiert.

In Abb. 2.3 sind die Konzentrationen in entmineralisiertem Wasser dargestellt, die ohne und mit Anreicherung bestimmt wurden. In manchen Fällen ergeben sich signifikante Unterschiede, besonders für Na, K, Zn und Ba. Diese Elemente werden bei der eingesetzten Vorbehandlung nicht vollständig vom Austauscher entfernt.

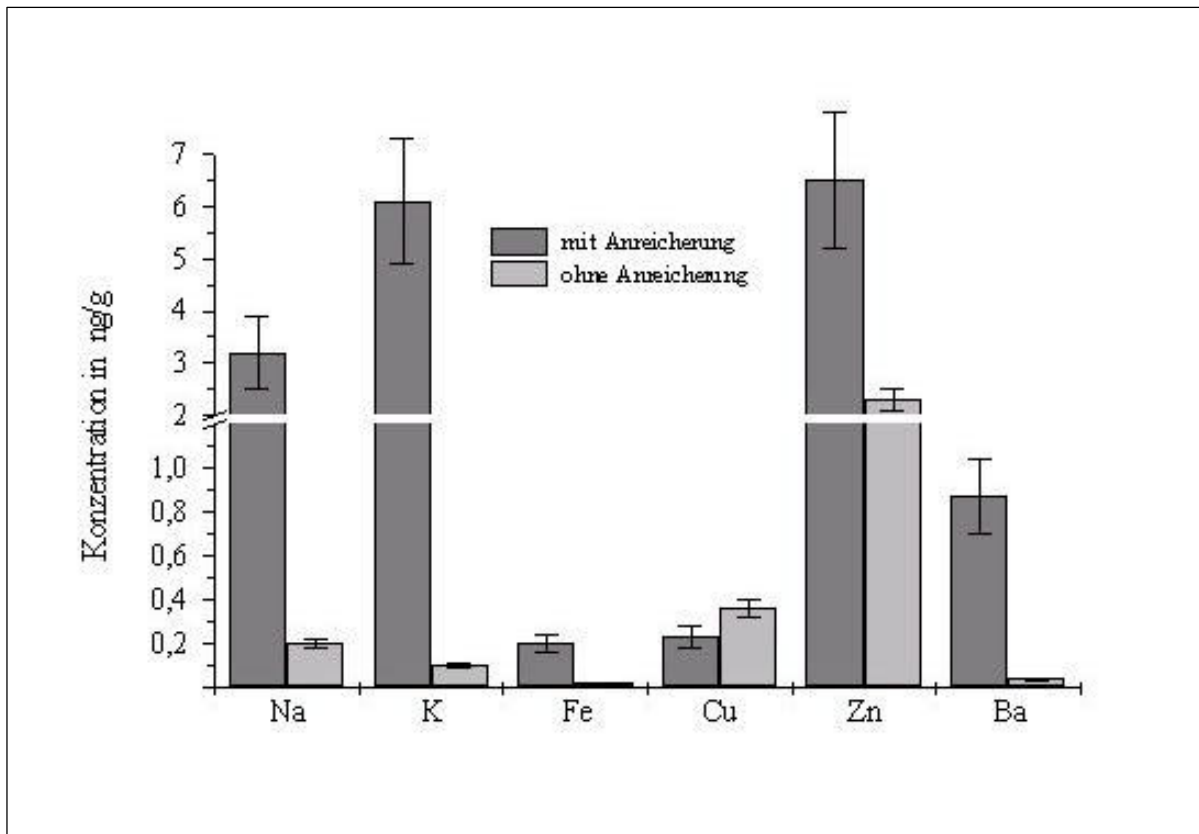


Abb. 2.3 Konzentrationen verschiedener Elemente in demineralisiertem Wasser. Direkte Bestimmung und Bestimmung nach Anreicherung auf dem Ionenaustauscher AG 50W-X8. Die Elemente Cu, Zn und Ba wurden mit ICP-MS, die Elemente Na, K und Fe mit GFAAS bestimmt [144].

Schlußfolgerungen

Zwei Aspekte müssen bei der Bestimmung von ubiquitären Elementen wie Na, Mg, K oder Fe mit Hilfe von Ionenaustauschern erwähnt werden: Auf der einen Seite entsteht durch Verwendung der Austauscher der Vorteil der Anreicherung oder der Trennung, die eine Verbesserung der Nachweisgrenze oder die Abtrennung der Matrix erlauben. Auf der anderen Seite besteht die Gefahr, daß man durch den Einsatz von Austauschern und weiteren Reagenzien potentielle Kontaminationsquellen schafft.

Viele Routineanwendungen hängen von Ionenaustauschern ab. Werden analytische Methoden für den Ultraspuerenbereich entwickelt, rückt die Kontaminationsgefahr immer mehr in den Mittelpunkt. Der Verzicht auf Ionenaustauscher ist keine Problemlösung, da ohne sinnvolle Probenvorbereitung auch die instrumentellen Methoden an ihre Grenzen stoßen. Deswegen sollte bei Verwendung von Ionenaustauschern stets eine Kontaminationsgefahr berücksichtigt werden. Durch eine intensive Reinigung der Austauscher vor dem ersten Einsatz lassen sich die Kontaminationen jedoch auf ein geringeren Wert reduzieren.

3 Automatisierung und Miniaturisierung der Spuren-Matrix-Trennung

Die Automatisierung ist aus dem heutigen Alltag, aus allen Teilen der Produktion, der Verwaltung, der chemischen Industrie sowie auch aus der Analytik nicht mehr wegzudenken. Automaten ersetzen an vielen Stellen die menschliche Arbeitskraft, z. B. durch Fahrkartenselbstbedienungsautomaten, programmgesteuerte Drehmaschinen oder durch eine programmierbare Kaffeemaschine.

Eine Automatisierung der Arbeitsschritte in der Spuren-Matrix-Trennung trägt aufgrund der großen Anzahl der einzelnen Schritte zu einer wesentlichen Arbeitserleichterung bei. Wurde bei den ersten Spuren-Matrix-Trennungen im Säulenverfahren noch jede Probe „per Hand“ auf die Säulen gegeben und gegebenenfalls auch mit Druck über die Säule gepumpt [127, 147, 153], so übernehmen instrumentelle Vorrichtungen jetzt diese Arbeitsschritte. Diese werden von verschiedenen Modulen übernommen und können rechnergesteuert aufeinander abgestimmt werden. So kann für jedes Problem ein individuelles Zeit- und Arbeitsprogramm ausgearbeitet werden.

Eine Miniaturisierung einer Spuren-Matrix-Trennung bedeutet, daß geringe Probemengen, geringe Mengen an Chemikalien und kurze Schlauchwege eingesetzt werden. Hierdurch können sowohl die Zeiten für die Probeaufgabe als auch sämtliche Spülzeiten verkürzt werden und damit eine größere Anzahl von Proben mit dem gleichen Zeitaufwand bearbeitet werden.

Die Kombination aus Automatisierung und Miniaturisierung erlaubt eine effektivere Nutzung der vorhandenen Ressourcen, die Wirtschaftlichkeit der gesamten Analysenprozedur erhöht sich.

3.1 Automatisierung

Unter Automatisierung versteht man das Ausrüsten einer Einrichtung, so daß sie ganz oder teilweise ohne Mitwirkung des Menschen bestimmungsgemäß arbeitet [28]. Eine weitergehende Definition findet sich in [14]: Automatisierung ist eine Anwendung einer Kombination mechanischer und instrumenteller Vorrichtungen, die bei der Durchführung eines gewünschten Vorganges menschliche Arbeitskraft, menschliche Fähigkeiten und sich immer wiederholende menschliche Entscheidungen ersetzt.

Automaten (grch. *automatos* „sich selbst bewegend“) faszinieren schon lange die Menschheit. Schon im Altertum schufen Feinmechaniker kunstvolle Gebilde, die Tätigkeiten von Menschen und Tieren nachahmen konnten (man denke an die heute verbreiteten sprechenden Puppen oder bellenden Stoffhunde). So wurden um Laufe der Zeit neben Automatentheatern auch automatische Uhren mit Figurenwerk (Straßburger Münster 1352) oder automatische Klaviere gebaut [12]. Die heutigen Automaten unterscheiden sich von den anfänglich nur mechanischen Automaten durch Rechensysteme, meist in Form von Mikrocontrollern, die durch Verarbeitung von Daten und mittels Durchführung mathematischer Operationen Steuerungsaufgaben übernehmen können. Der Einsatz dieser Steuereinheiten hat in den letzten Jahren den Umfang der Automatisierung stark ansteigen lassen.

Automaten sind auch in der chemischen Industrie nicht mehr zu ersetzen. Nicht nur in der präparativen Chemie, sondern zunehmend auch in der Analytik werden Automaten eingesetzt. Als Beispiel sind hier die Titrierautomaten, die Autosampler, die Auswertungseinheiten oder automatisierte Arbeitsschritte in der Sequenzanalyse von Peptiden genannt. Auch in der Spuren-Matrix-Trennung wurden bereits teilautomatisierte Systeme eingesetzt [87, 20].

Automatisierung wird mit Hilfe von Automaten realisiert. Diese sind Maschinen oder Anlagen, die nach einem vorgegebenen Programm selbständig eine Folge von Arbeitsoperationen ausführen [178]. Im Gegensatz zu nicht automatisierten Maschinen ist dabei die Mitwirkung des Menschen am unmittelbaren Ablauf der Vorgänge nicht erforderlich. Sie wird nur bei Störungen erforderlich, auf die der Automat nicht angemessen reagieren kann. In diesem Falle ist auf den Eingriff eines Fachmannes nicht zu verzichten, der auch in neuen Situationen eine Lösung bietet und nicht vorhersehbare Fehler beheben kann. Der Mensch ist also aus der Überwachung der Automaten nicht wegzudenken.

Automaten arbeiten in Abhängigkeit vom Automatisierungsgrad (er beschreibt den Anteil der automatisierten Funktionen an der Gesamtfunktion der Anlage) im teil- oder im vollautomatischen Betrieb. Dieser liegt vor, wenn alle Vorgänge außer An- und Abschalten automatisiert sind [28]. Dies ist bei dem hier entwickelten System der Fall, es arbeitet vollautomatisch.

Man unterscheidet solche Systeme, die neben den Arbeitsgängen nach Programm auch Arbeitsgänge durch Rückkopplung von Informationen ausführen, von Systemen, die keine Informationen durch Rückkopplung verarbeiten. Diese zuletzt genannten Systeme erlauben keine Selbstprüfung. Bei dem hier entwickelten Automaten handelt es sich um ein System ohne

Rückkopplung. Es wird das eingestellte Zeitprogramm abgearbeitet, bis alle vorgegebenen Arbeitsschritte erledigt sind, oder durch den Bediener eine Unterbrechung erfolgt.

Eine Unterbrechungsfähigkeit ist dann gegeben, wenn der laufende Prozeß durch ein Ereignis (z. B. Tastaturbedienung) unterbrochen wird. Die mit dem Hauptmodul des Systems zur Spuren-Matrix-Trennung mitgelieferte Steuersoftware erlaubt eine Unterbrechung an jeder Stelle des Programms durch eine Unterbrechungseingabeeinheit. Die Unterbrechung erfolgt sofort; die Zeitspanne zwischen dem Unterbrechungssignal und der Unterbrechung beträgt ca. 1 sec. Die Wiederanlauffähigkeit (geordnete Wiederaufnahme des Prozesses) erfolgt nicht automatisch, es ist ein Neustart mit gegebenenfalls neuen Startbedingungen, z. B. andere Startposition des Autosamplers, nötig. Die geregelte Wiederaufnahme nach Ausfall, Störung oder Unterbrechung durch den Bediener ist ohne Schwierigkeiten durchzuführen. [28]

3.2 Spuren-Matrix-Trennung (SMT)

Die Spuren-Matrix-Trennung ist eine Methode der Probenvorbereitung, die oft angewendet wird, um Matrixeffekte und Probenverdünnung zu vermeiden, um die Nachweisgrenze zu verbessern oder um die Matrixbelastung des Meßgerätes zu verringern. In vielen Fällen ist eine Bestimmung ohne Spuren-Matrix-Trennung gar nicht erst möglich. Ohne Abtrennung kann es zu starken Interferenzen kommen, und Verunreinigung und Korrosion des Analysengerätes können durch konzentrierte Lösungen auftreten. In manchen Fällen ist mit der SMT gleichzeitig eine Anreicherung der Analyten verbunden, dies bewirkt in vielen Fällen eine Verbesserung der Nachweisgrenzen.

Verschiedene Verfahren stehen für die Spuren-Matrix-Trennung zur Verfügung. Eine Möglichkeit ist das Ausfällen der Matrix. Für den Ultraspurenbereich ist diese Methode jedoch nicht geeignet, da in vielen Fällen die Analyten mitgerissen werden. Extraktionsverfahren (flüssig-flüssig) wiederum sind für die Analyse von Natrium und Kalium wegen der großen Anzahl der Arbeitsschritte und Reagenzien, die oft nicht in der erforderlichen Reinheit zur Verfügung stehen, nicht geeignet. Sie dienen dennoch in vielen Fällen der Problemlösung, sind aber kaum für die Automatisierung geeignet.

Auch auf thermischen Wege kann man eine Spuren-Matrix-Trennung durchführen, wobei man die verschiedenen Siedepunkte von Matrix und Analyten ausnutzt. Man kann je nach Flüchtigkeit die Matrix vom Analyten oder den Analyten von der Matrix trennen. Durch Erhitzen einer wäßrigen Probe auf 80 bis 90 °C kann z. B. das Wasser ganz oder teilweise entfernt werden.

Dies geschieht auch bei der elektrothermalen Verdampfung im Graphitrohr bei der Aufgabe wäßriger Proben. Werden Feststoffe ins Graphitrohr eingebracht, besteht auch die Möglichkeit, die Analyten vor der Matrix zu verdampfen. Dies wird z. B. bei der Bestimmung von Spuren in Molybdän und Wolfram mit der GFAAS angewendet [29, 30, 32]. Es kann dabei zur Veränderung und Störung der Atomisierung von Analyten kommen, außerdem erfordert diese Arbeitsweise die Technik der festen Probenaufgabe, die nicht zur Verfügung stand. Deswegen wurden hierzu keine Versuche durchgeführt. Bei der GFAAS erfolgt die Verdampfung direkt am Ort der Detektion. Bei der Kopplung von ETV mit der ICP-MS ist dies nicht der Fall, es muß erst die verdampfte Probe an den Ort der Detektion gebracht werden. Es treten die gleichen Probleme in Bezug auf die Atomisierung auf wie bei der GFAAS.

Vielfach eingesetzt wird die Spuren-Matrix-Trennung im naßchemischen Bereich. Hierbei werden meist Kollektoren eingesetzt. Manche arbeiten mit Komplexierung der Analyten (z. B. Chelex), andere basieren auf dem Prinzip des Ionenaustausches. In dieser Arbeit wird die Spuren-Matrix-Trennung auf Ionenaustauscherbasis durchgeführt. Die Austauscher können sowohl im Batch-Betrieb [7] als auch im Säulenbetrieb eingesetzt werden [107]. Neben der oft besseren Abtrennung der Matrix bietet die ionenchromatographische Säulenteknik noch weitere Vorteile. So ist eine Automatisierung der Spuren-Matrix-Trennung und eine online-Kopplung der SMT mit einem geeigneten Detektionsgerät möglich. Das wird in dieser Arbeit u. a. realisiert.

Es kann auch bei der Bestimmung von Spuren in Molybdän und Wolfram mit ICP-MS nicht auf eine Spuren-Matrix-Trennung verzichtet werden. Ist die Salzfracht oder Matrixkonzentration in der Probelösung zu hoch, so kommt es zu Ionisationsstörungen. Die Folge ist eine sinkende Empfindlichkeit (siehe auch Tab. 7.3 und Abb. 7.4), wodurch sich die Nachweisgrenzen verschlechtern. Ebenfalls zu schlechteren Nachweisgrenzen führt die Verdünnung der Lösung, die die Ionisationsstörungen vermindern soll. Um Nachweisgrenzen im unteren ng/g Bereich zu erzielen, wird deswegen die Spuren-Matrix-Trennung eingesetzt.

3.3 Aufbau eines Automaten für die Spuren-Matrix-Trennung

Für den Aufbau eines automatischen Trennsystems standen folgende technische Komponenten zur Verfügung:

- FIAS 400 mit:
 - 2 unabhängig voneinander steuerbaren Schlauchpumpen (sowohl Geschwindigkeit als auch Zeit sind zwischen Grenzen frei wählbar)
 - einem steuerbaren 9-Wege-Ventil
 - 4 gesteuert schaltbaren Relais.
- Autosampler AS 90, welcher über das FIAS 400 angesteuert wird; mit fahrbarem Arm, der beliebige Positionen anfahren kann.
- 6-Wege-Ventil, welches über die Relais des FIAS 400 angesteuert werden kann.

Als weitere Ergänzung wurde ein Probensammler konstruiert. Er besteht aus einem durch einen Schrittmotor angetriebenen Drehteller, in den die zur Verfügung stehenden PFA 1,5 mL Probengefäße gesetzt werden können. Mit geringem Aufwand lassen sich hier auch beliebige Probengefäße einsetzen. Eine Steuereinheit verbindet den Schrittmotor durch ein Relais mit dem FIAS 400, so daß alle Komponenten, wie z. B. Pumpen, Ventile, Autosampler und Probensammler, durch eine Einheit gesteuert und aufeinander abstimmt werden können. Der Probensammler kommt im offline-Betrieb zum Einsatz, im online-Betrieb wird direkt mit dem Meßgerät gekoppelt.

Eine Voraussetzung für jede Automatisierung ist die Zerlegung des zu automatisierenden Vorganges in Einzelschritte, die sogenannte Systemanalyse [42]. Mit den oben vorgestellten Komponenten sollen folgende Schritte verwirklicht werden:

1. Konditionierung der Ionenaustauschersäule
2. Spülen der Säule
3. Probenaufgabe
4. Spülen der Säule
5. Elution im Gegenstromprinzip und Sammeln der Probe oder Überführung der Probe in das Meßgerät

Der Arbeitsschritt „Konditionierung der Säule“ kann bei geeignetem Elutionsmittel und Zeitprogramm mit dem Arbeitsschritt „Elution“ zusammengelegt werden, so daß ein Arbeitsschritt gespart werden kann. Alle anderen werden nacheinander bearbeitet. Jeder Transport von Lösungen wird über die beiden Schlauchpumpen geführt.

In Abb. 3.1 wird der schematische Aufbau des Trennsystems gezeigt. Die Schlauchpumpen sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Das zentrale Schaltventil ist in der Schaltstellung für die Probenaufnahme zu sehen. Der Autosammler nimmt die Probe auf, sie wird dann über die zuvor konditionierte Säule gepumpt. Anschließend werden die Säule und die Schläuche mit der Spüllösung gespült, auf die der Autosammler zugreift. Diese Position kann im Gegensatz zu den Probenpositionen, die nur der Reihenfolge nach angefahren werden können, in jedem Zyklus bedient werden [115]. Jetzt startet die Elution (andere Stellung des FIAS-Ventils). Das Eluat wird direkt in das Detektionsgerät gepumpt (online-Betrieb) oder mit Hilfe des Probensammlers aufgefangen (offline-Betrieb). Nach der Elution und gleichzeitiger Konditionierung wird die Säule mit Wasser gespült, wobei sich die Schaltstellung des 6-Wege-Ventils ändert. Während des Spülvorganges werden gleichzeitig die Schläuche mit der neuen Probe vorgespült. Beide Ventile schalten in die Ausgangsstellung (siehe Abbildung) zurück und eine neue Probenaufnahme startet.

Die Menge der aufgegebenen Probe wird durch die Zeit bestimmt. In Kapitel 4.3 zeigt sich, daß man trotz Verzicht auf eine Probenschleife sehr gute Reproduzierbarkeiten bei der Probenaufnahme erreicht.

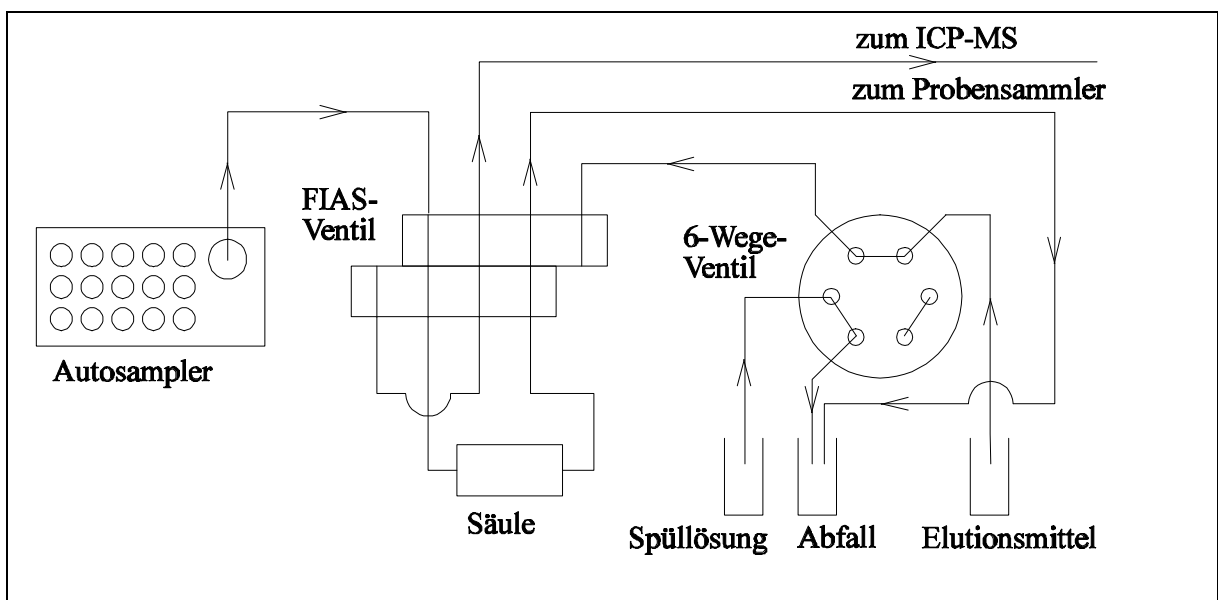


Abb. 3.1 Schematischer Aufbau des Systems zur automatischen Spuren-Matrix-Trennung für die online- bzw. offline-Bestimmung: Schaltstellung „Probenaufnahme“.

Als Beispiel ist in Tab. 3.1a ein Zeitschaltprogramm für das FIAS 400 aufgeführt. Die Programmierung der Software erlaubt nur eine Zeitdauer bis zu 90 sec in einem Programm-

schritt [116, 117], deshalb werden Schritte doppelt ausgeführt. Je nach Aufbau der Schaltung (Anschluß der Säule an das FIAS-Ventil) kann die Stellung des FIAS-Ventils auch invers zu diesem Programm sein. Das Remote-Signal steuert das 6-Wege-Ventil, welches zum Spülen nach der Elution umschaltet. In Tab. 3.1b werden die einzelnen Arbeitsschritte kommentiert.

Tab. 3.1a Beispiel eines Schaltprogramms der Anlage zur automatischen Spuren-Matrix-Trennung im online-Betrieb.

Schritt-Nr.	Zeit [s]	Geschwindigkeit Pumpe 1 [rpm]	Geschwindigkeit Pumpe 2 [rpm]	Ventil- stellung FIAS Ventil	Remote-Signale auf Nr.			
					2	3	4	5
1	1	0	75	Fill				
2	90	60	0	Inject				
3	90	60	0	Inject				
4	30	0	60	Inject				an ¹⁾
5	60	0	60	Fill				
6	65	0	75	Fill				
7	2	0	0	Fill				
Spülen	90	0	75	Fill				

¹⁾ Steuerung des 6-Wege-Ventils

Tab. 3.1b Kommentar zu den einzelnen Arbeitsschritten:

Schritt Nr.	Kommentar
1	Gibt die Parameter für den Spülschritt nach der Probenaufgabe an ¹⁾
2	Elution
3	Elution
4	Umschalten des 6-Wege-Ventils, Spülen nach der Elution und gleichzeitiges Vorspülen der Schläuche mit der neuen Probe
5	Probenaufgabe
6	Probenaufgabe
7	Pause für das Verfahren des Arms des Probengebers ¹⁾
Spülen	Spülen der Säule und Schläuche nach der Probenaufgabe

¹⁾Dieser Schritt ist gerätebedingt

In Abb. 3.2 wird das zusammengesetzte System gezeigt. Hinten im Bild ist der Autosampler mit Autosamplerarm, Proben und Spüllösung zu sehen. Davor befindet sich das 6-Wege-Ventil, neben dem links die Abfallflasche steht. Vorne auf dem Gerät sind die beiden Schlauchpumpen links und rechts neben dem 9-Wege-Ventil angebracht. Deutlich zu erkennen ist die

Austauschersäule, die sich zusammen mit dem Elutionsmittel und einer Spüllösung vor den Pumpen befindet. Sie besteht aus einem Teflonkörper (Eigenbau) von 3 mm Durchmesser und einer Länge von 40 mm. Im Vordergrund ist der Autosammler mit seiner Steuereinheit zu erkennen. Rechts neben dem System ist der Bildschirm mit einem Zeitprogramm zu erkennen.



Abb. 3.2 System zur automatischen Spuren-Matrix-Trennung mit Probensammler.

Bei allen Komponenten wurde im Hinblick auf die Ultrapurenanalytik von Metallen und den Standort Reinraum auf Metallfreiheit geachtet. Alle Schläuche, soweit nicht Pumpenschläuche, sind aus PTFE, ebenso wurde bei der Konstruktion des Autosammlers auf die Vermeidung von Metall Wert gelegt.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Komponenten konnte ein automatisches Spuren-Matrix-Trennsystem entwickelt werden. Alle Arbeitsschritte (Ein- und Ausschalten der Pumpen, Probenaufgabe und Ventilschaltungen) werden zentral gesteuert. Das Zeitprogramm ist je nach Problemstellung frei optimierbar. Das System kann sowohl im online- als auch im offline-Betrieb eingesetzt werden.

Der im Selbstbau erstellte Autosammler wird ebenfalls durch Relais gesteuert, die über die Software angesprochen werden. Ein Schrittmotor bewegt den Gefäßhalter, der Platz bietet für 12 Proben (erweiterbar) und 12 Abfallgefäße, da auch diese Schläuche nach der Elution der Probe gespült werden.

3.4 GFAAS als Detektor bei der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung

Die Atomabsorptionsspektrometrie ist ein spektralanalytisches Verfahren zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Elementen mit Hilfe der Atomabsorption [25].

Kirchhoff und Bunsen erkannten um das Jahr 1860 das Prinzip der Atomabsorption, indem sie in die Flamme eines Bunsenbrenners Natriumchlorid streuten und durch die Flamme die Strahlung einer kontinuierlichen Strahlungsquelle schickten. Durch ein Prisma wurde die Strahlung nach Durchtritt durch die Flamme spektral zerlegt und auf einem Schirm abgebildet. Die Natrium-D-Linie war auf dem Schirm nicht sichtbar, weil sie durch die Natriumatome in der Flamme absorbiert wurde. Dieses Prinzip wird auch heute noch von Astronomen zur Bestimmung von Metallen in Sternen genutzt.

Erst 1955 wurde die moderne Atomabsorptionstechnik entwickelt [165]. Walsh und Mitarbeiter erarbeiteten theoretische Grundlagen und apparative Prinzipien der Flammen-AAS. Boris V. L'vov beschäftigte sich mit der Entwicklung und Verbesserung der Graphitrohr-AAS [90].

Die Technik der Atomabsorptionsspektrometrie hat längst den Weg vom Entwicklungslabor in die Routineanalytik genommen [163]. Ein Grund ist die einfache Bedienbarkeit der Geräte und, bei der GFAAS, das große Leistungsvermögen. Zudem zählt sie zu den kostengünstigeren spektrometrischen Techniken. Sie wird eingesetzt in Bereichen der klinischen Analyse, zur Untersuchung geologischer Proben oder im Bereich der Umweltanalytik. Jährlich erscheinen ca. 1000 Publikationen auf dem Gebiet der AAS, was zeigt, daß die Entwicklung noch lange nicht abgeschlossen ist [171].

Das Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie beruht auf der Schwächung der Intensität eines Lichtstrahls bei Durchtritt durch Atome im Gaszustand. Hieraus läßt sich dann mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes auf die Konzentration der Atome schließen. Für weitere Erläuterungen der physikalischen Grundlagen wird auf Lehrbücher verwiesen [169, 171].

Die Komponenten eines Graphitrohr-AAS Gerätes sind im wesentlichen eine Strahlungsquelle für monochromatisches Licht der erforderlichen Wellenlänge (in vielen Fällen werden Hohlkathodenlampen des zu bestimmenden Elementes verwendet), ein System zur Untergrundkorrektur, eine Atomisierungseinrichtung in Form eines Graphitofens (der gesteuert, geheizt und gekühlt werden kann) ein Monochromator, ein Detektor (z. B. Photomultiplier) und eine Auswerteeinheit, in der Regel ein Computer.

Für die Untergrundkorrektur werden zwei verschiedene Methoden eingesetzt: Die Korrektur mit einem Kontinuumstrahler oder die auf dem Zeemaneffekt beruhende Korrektur. Das zur Verfügung stehende GFAAS-Gerät verfügt über die Untergrundkorrektur mittels Deuteriumlampe als Kontinuumstrahler. Da das Spektrum der Deuteriumlampe aber ab 450 nm stark an Intensität verliert, können die Elemente Lithium, Natrium und Kalium mit dieser Methode nicht korrigiert werden, da die Wellenlängen bei der Bestimmung oberhalb von ca. 500 nm liegen. Deswegen wurde bei den Messungen keine Untergrundkorrektur durchgeführt.

Die GFAAS ist als Einelementtechnik entwickelt worden. Mittlerweile sind aber auch einige Multielementgeräte auf dem Markt [62, 119]. Die Bestimmung von mehreren Elementen gleichzeitig mit der GFAAS ist nicht nur durch die Gerätetechnik erschwert [170]. Jeder Analyt erfordert für sich spezielle Pyrolyse- und Atomisierungsbedingungen. Werden mehrere Elemente untersucht, ist stets ein Kompromiß in Bezug auf diese idealen Bedingungen zu finden, so daß alle Elemente noch mit zufriedenstellender Nachweisstärke bestimmt werden. In der Regel bestimmt dann das leichtflüchtigste Element die Pyrolyse- und das schwerflüchtigste Element die Atomisierungstemperatur. Weitere Schwierigkeiten treten auf, wenn die Analyten in sehr unterschiedlichen Gehalten vorliegen. Aufgrund des kleinen linearen Arbeitsbereiches der GFAAS wird es in vielen Fällen nicht möglich sein, alle gewünschten Analyten in einem Durchgang zu erfassen. Grundsätzlich ist die Entwicklung zu begrüßen, da die GFAAS eine sehr langsame Methode ist und die Analysendauer bei der Untersuchung mehrerer Elemente entsprechend groß sein kann (siehe auch Kap. 4.4).

Es wurden bereits viele Versuche unternommen, mit der GFAAS eine absolute Methode zu entwickeln, bei der auf den Einsatz von Kalibration verzichtet werden kann [91, 140]. Dies kann in manchen Fällen mit einer Genauigkeit von 10 - 20 % durchgeführt werden, allerdings wird man auch dann nicht ohne tägliche Überprüfung des Gerätes auskommen, da in die Bestimmung Faktoren wie z. B. Lampenströme mit eingehen. Dieses Konzept hat allerdings in Form der charakteristischen Masse m_0 doch eine Bedeutung in der GFAAS erlangt. In der GFAAS dient die charakteristische Masse m_0 als Maß für die Empfindlichkeit oder Steigung

der Kalibrationsfunktion. Man versteht darunter die Masse eines Analyten, die mit einer Extinktion von $A = 0,0044$ (entspricht einem Absorptionsgrad von 1 %) gemessen wird [25]. Innerhalb eines Labors kann sie dazu dienen, die Funktionstüchtigkeit des Gerätes zu kontrollieren (vgl. Abb. 9.4), so daß zu niedrige m_0 -Werte oft ein Hinweis auf Kontamination sind. Die GFAAS bietet wegen des Prinzips der elektrothermalen Verdampfung die Matrixabtrennung durch selektives Verdampfen an. Im allgemeinen wird in einem Trocknungsschritt von der wäßrigen Lösung bei ca. 100 °C das Wasser verdampft. Bei höherer Temperatur werden dann andere organische oder anorganische Bestandteile von den Analyten abgetrennt. Auf diese Weise können die Störungen in der Atomisierungsphase und bei der Detektion wesentlich verringert werden. Die in dieser Arbeit angewendeten Temperatur-Zeit-Programme befinden sich im Anhang. Je nach Problemstellung lassen sich die Programme anpassen. So wird durch eine längere Trocknungsphase (40 sec statt 25 sec bei wäßrigen Proben) bei der Bestimmung in 0,5 m HNO₃ die Reproduzierbarkeit und die Lebensdauer des Graphitrohres erhöht. Durch wiederholte Probenaufgabe und Trocknung der Probe wird eine direkte Anreicherung im Graphitrohr möglich, was den linearen Bereich und die Nachweisgrenzen zu kleineren Werten verschiebt.

Nicht nur flüssige Proben lassen sich mit der GFAAS bestimmen, auch feste Proben oder Slurries können bei entsprechender Geräteausrüstung problemlos ins Graphitrohr gegeben werden. Sie durchlaufen dort ein Temperatur-Zeit-Programm, mit dem entweder die Matrix vor den Analyten oder die Analyten vor der Matrix atomisiert werden [56, 98, 149]. Letzteres ist seltener der Fall, wird aber beispielsweise bei der Bestimmung von Natrium- und Kaliumspuren in Molybdän und seinen Verbindungen eingesetzt [29, 30, 31]. Aufgrund der hohen Siedepunkte von Molybdän und Wolfram und Carbidbildung im Graphitrohr können sie nicht vollständig beim Ausheizen des Rohres entfernt werden [31]. Dies führt zu einer Veränderung der Graphitrohroberfläche und damit zu neuen Atomisierungsbedingungen, was sich direkt auf die Reproduzierbarkeit der Bestimmung auswirkt. Deshalb wird bei der Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium in Molybdän und Wolfram eine Spuren-Matrix-Trennung vorgeschaltet, um diese Störungen zu minimieren. Außerdem ist das Problem der Kalibration bei der Aufgabe fester Proben noch nicht restlos geklärt, denn hierfür stehen in den seltensten Fällen Referenzmaterialien zur Verfügung.

Es erweist als sehr schwierig, die GFAAS-Technik, die eine diskontinuierliche Methode ist, mit Probenvorbereitungsverfahren zu koppeln ohne dabei im offline-Betrieb zu arbeiten. Die Schwierigkeit liegt zum einen in der diskontinuierlichen Arbeitsweise, zum anderen aber auch

an dem limitierten Probenvolumen. Das Graphitrohr kann maximal mit 50 μL pro Durchlauf beladen werden. Für online-Techniken ergibt sich damit die Schwierigkeit der Miniaturisierung auf kleinstem Maßstab. Dies konnte bereits sowohl für die Anreicherung als auch für die Festphasenextraktion verwirklicht werden [44, 131, 170]. Eingesetzt werden hierzu Säulen mit einem Volumen von 10 - 20 μL . Um auf die kleinen Eluatvolumina zu kommen, wird häufig der Teil aus dem gesamten Volumen herausgeschnitten, der den höchsten Analytgehalt enthält, der Rest wird verworfen. Nur durch exakte Zeitsteuerungen läßt sich eine gute Wiederholpräzision erzielen, die bei Verwendung von Schlauchpumpen allerdings nicht besonders gut ist [171]. Eine weitere Voraussetzung muß gegeben sein: Das System zur Probenvorbereitung und das GFAAS müssen gemeinsam abgestimmt angesteuert werden, so daß während der Bestimmung mit GFAAS eine neue Probenvorbereitung stattfinden kann. Zum anderen muß die Möglichkeit gegeben sein, daß direkt ins Graphitrohr eluiert werden kann, d. h. ein schwenkbarer Dosierschlauch muß direkt mit der richtigen Tiefe und Position das Graphitrohr anfahren können. Solche Systeme sind mittlerweile kommerziell erhältlich, standen in dieser Form hier aber nicht zur Verfügung. Deshalb und aufgrund der komplexen Matrix, die den Einsatz einer Mikrosäule erschwert, wird im offline-Verfahren gearbeitet, indem das Eluat direkt in den GFAAS-Probengefäßen gesammelt wird.

3.5 ICP-MS als Detektor bei der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ist noch ein recht junges Analysenverfahren. Erstmals 1980 wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, die in einem ICP gebildeten Ionen zu extrahieren und in ein Massenspektrometer zu überführen [66]. Die besondere Schwierigkeit liegt hierbei in der Tatsache, daß das Plasma unter Normaldruck erzeugt wird, während in einem Massenspektrometer Hochvakuum herrscht. Besonders die zu erzielenden guten Nachweisgrenzen, die Multielementfähigkeit und die Möglichkeit der Isotopenbestimmung haben die Entwicklung weiter vorangetrieben [51, 64, 65, 123].

Aufbau

Die Zuführung der Probe ins Plasma erfolgt in vielen Fällen über einen Zerstäuber, kann aber auch über die Gasphase erfolgen, wie das z. B. bei der ETV-ICP-MS der Fall ist. Es werden dabei verschiedene Arten von Zerstäubern verwendet. Oft eingesetzt werden niedrigeffiziente Zerstäuber wie Cross-Flow-, Meinhard- oder V-Spalt-Zerstäuber. Die Probenzufuhr erfolgt

mit einer peristaltischen Pumpe mit einer Förderrate zwischen 1 und 2 mL/min. Für die hier durchgeführten Messungen wurde ein V-Spalt-Zerstäuber verwendet, weil er unempfindlich gegenüber höheren Salzfrachten ist. Das durch die Zerstäuber erzeugte Aerosol ist zu feucht, um dem Plasma direkt zugeführt zu werden, weshalb eine Scott-Zerstäuberkammer eingesetzt wird, die es erlaubt, nur die kleinsten Aerosoltröpfchen ins Plasma gelangen zu lassen. Neben den niedrigeffizienten Zerstäubern werden auch hocheffiziente Zerstäuber eingesetzt, wie beispielsweise der Ultraschallzerstäuber (USN), mikrokonzentrischer Zerstäuber (MCN) oder der Direct Injection Nebulizer (DIN) [173].

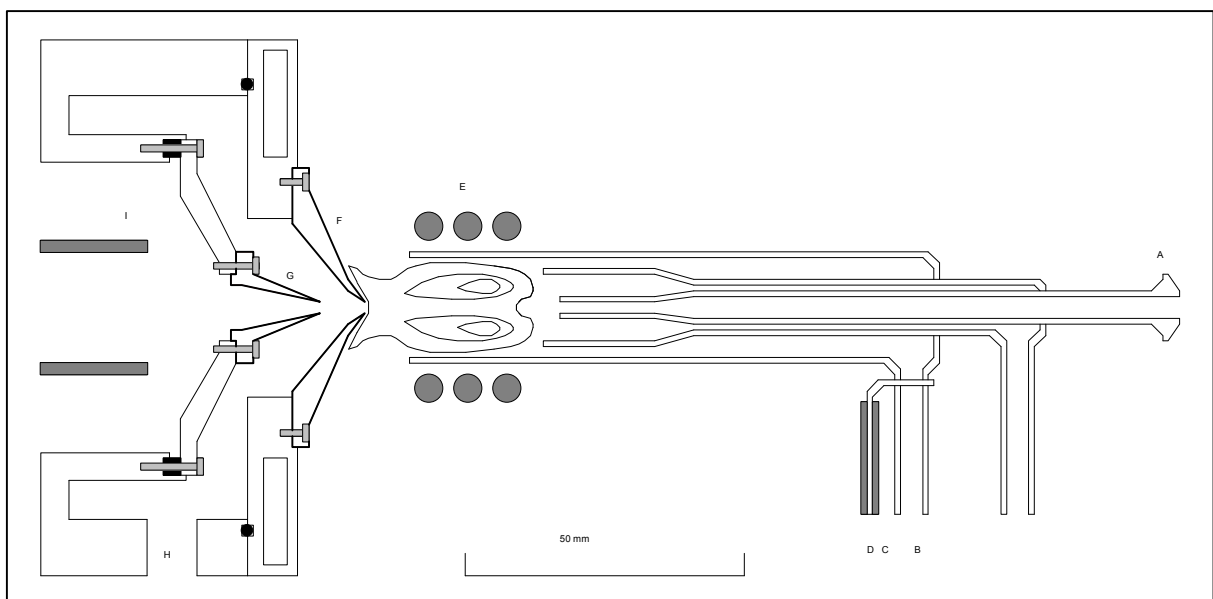


Abb. 3.3 Schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasmas mit Gasströmen, Torch, Sampler und Skimmer. (A) Zerstäubergas, (B) Hilfgas, (C) Coolgas, (D) Teslafunkengeber, (E) Spule, (F) Sampler, (G) Skimmer, (H) Expansionskammer, (I) Extraktionslinse [173].

Beim induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma wird die Hochfrequenzenergie mit Hilfe einer Spule auf die in einem Quarzglasrohrsystem fließenden Argonströme übertragen. Dabei entsteht ein elektrodenloses Plasma (siehe Abb. 3.3), in welchem Temperaturen von bis zu 8000 K herrschen. Mit Hilfe eines niedrigen Gasstromes wird das Probenaaerosol zentral durch das Plasma geleitet, so daß es getrocknet, dissoziiert und durch Zusammenstöße mit anderen Analytatomen oder hochenergetischen Elektronen ionisiert wird. Im Idealfall sollten hierbei ausschließlich einfach positive Ionen erzeugt werden. Es werden nur etwa 40 Elemente zu mehr als 90 % ionisiert [75], daneben treten in geringen Anteilen mehrfach geladene und polyatomare Ionen (Molekülionen) auf. Deren Bildungsrate hängt von unterschiedlichen Faktoren wie Plasmabedingungen oder Matrix ab. Abhängig ist die Ionisierungsrate u. a. von der ersten

Ionisierungsenergie. Ist sie kleiner als 8 eV, so kann man von annähernd vollständiger Ionisierung ausgehen. Gering ist die Ionisierung für Elemente mit hoher Ionisierungsenergie, wie z. B. bei Halogenen und Schwefel.

Die Überführung der im Plasma gebildeten Ionen in das Massenspektrometer geschieht mit Hilfe von Lochblenden. Dabei ist zu beachten, daß möglichst viele Ionen ins Massenspektrometer gelangen, so daß die Empfindlichkeit durch Ionenverlust wenig verringert wird. Die Ionen werden aus der analytischen Plasmazone aufgrund von Druckdifferenzen durch den sogenannten Sampler ins Massenspektrometer gesogen. Sie expandieren in einen Zwischenraum, die Expansionskammer. Während das Plasma bei Normaldruck arbeitet, herrscht auf der anderen Seite des Samplers in der Expansionskammer ein Druck von ca. 10 mbar. Hier finden Stöße zwischen Ionen, Atomen, Radikalen oder Molekülen statt, die zur Bildung von Clusterionen führen [106]. Aus dem Zwischenraum gelangen die Ionen durch eine zweite Lochblende (Skimmer) mit Hilfe von Ionenlinsen in den Hochvakuumteil des Massenspektrometers. Dabei wird der Ionenstrahl um den Photonenstop herumgeführt, der nicht positiv ionisierte Teilchen ausblendet. Die Transmission der Teilchen hängt stark von den Einstellungen der Ionenlinsen ab, weswegen viel Sorgfalt bei deren Einstellung aufgewendet werden muß. Da die Einstellungen der Linsen nicht unabhängig voneinander sind, ist die Optimierung eine komplexe Prozedur. Für die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente muß man bei der Optimierung Kompromisse eingehen, da für jede Masse andere optimale Bedingungen gelten.

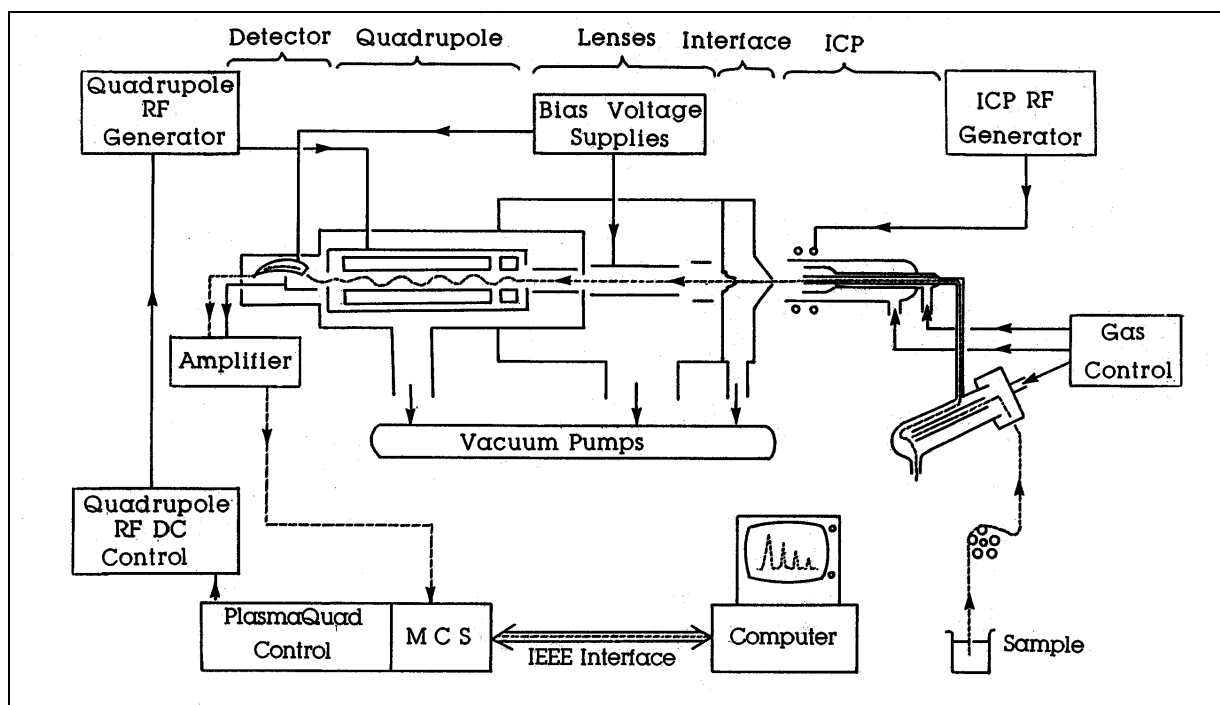


Abb. 3.4 Schematischer Aufbau eines ICP-MS mit Quadrupol [160].

In den meisten kommerziellen Geräten werden Quadrupole als Massenfiter eingesetzt. Sie trennen die Ionen nach dem Verhältnis Masse zu Ladung (m/z). Es können auch hochauflösende Sektorfeldgeräte eingesetzt werden. Der Einsatz von Quadrupolen erlaubt eine hohe Transmission der Ionen, die nach der Trennung meistens mit einem Photomultiplier detektiert werden. Über das m/z -Verhältnis lassen sich somit die Elemente identifizieren. Mit einem Quadrupol kann man ganze Massen voneinander trennen, was zur Identifizierung in vielen Fällen ausreicht. Mit Sektorfeldgeräten lassen sich Auflösungen erzielen, die um ein Vielfaches höher liegen, so daß man auch Isobare unterscheiden kann, was mit einem Quadrupolgerät nicht möglich ist.

In Abb. 3.4 ist eine schematische Übersicht über ein Quadrupol ICP-MS dargestellt. Rechts befindet sich das Probenzuführsystem mit peristaltischer Pumpe und Zerstäuberkammer. Das Probenaerosol gelangt dann mit Hilfe des Zerstäubergasstroms ins Plasma. Nach der dortigen Ionisierung werden die Ionen durch das Interface zum Quadrupol geleitet, der sie nach m/z trennt. Der Photomultiplier detektiert die auftreffenden Ionen.

Leistungsvermögen

Die zu erreichenden instrumentellen Nachweisgrenzen sind bei der Einzelelementoptimierung ca. eine Zehnerpotenz besser als bei einer Multielementoptimierung, bei der die Nachweisgrenzen für viele Elemente im oberen pg/g Bereich liegen. Für einige Elemente wird das Nachweisvermögen durch isobare Interferenzen eingeschränkt, wie z. B. bei Eisen ($^{56}\text{Fe}^+$ interferiert mit $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) oder Arsen, wenn Chlorid in der Probelösung vorliegt ($^{75}\text{As}^+$ interferiert mit $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$). Die ICP-AES, die ebenfalls eine Multielementmethode ist, liefert dagegen Nachweisgrenzen im mittleren ng/g -Bereich. Die Empfindlichkeit der Detektion kann also bei Einsatz der ICP-MS gegenüber der ICP-AES gesteigert werden.

Die Präzision wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Dazu gehört z B. die Stabilität der Aerosolerzeugung. Durch den Einsatz einer peristaltischen Pumpe bei der Probenzuführung kommt es zu einem Zerstäuberrauschen, welches u. a von der Drehzahl der Pumpe abhängt [173]. Auch die Konstanz der Gasströme ist für die Aerosolerzeugung wichtig. Deshalb ist es vorteilhaft, für alle Gasströme Massendurchflußregler einzusetzen, was bei dem verwendeten Gerät der Fall war. Ebenfalls verbessert werden kann die Präzision durch den Einsatz eines inneren Standards.

Störungen und Interferenzen

Im Gegensatz zu den optischen Methoden wie ICP-AES oder FAAS gelangen bei der ICP-MS Teile der Probe direkt ins Spektrometer, was zu unkontrollierbaren Memoryeffekten führen kann. Besonders bei Zerstäubung und Messung von Proben mit hoher Matrixkonzentration kann es zu Ablagerungen an Zerstäuber, Torch, Sampler und Skimmer kommen. Diese können zu Drifterscheinungen führen. Der Zerstäuber verstopft im schlimmsten Fall. Torch, Sampler und Skimmer müssen regelmäßig gründlich gereinigt werden. Ablagerungen an Sampler und Skimmer machen sich oft durch eine verminderte Empfindlichkeit bemerkbar. Die Gesamtsalzkonzentration sollte aus diesen Gründen 1 % nicht überschreiten. Hohe Matrixbelastungen führen auch zu größeren Memoryeffekten. Durch Einsatz von Spüllösungen zwischen den Messungen versucht man, diese Effekte zu verringern. Memoryeffekte führen zu großen Schwierigkeiten und schwanken von Element zu Element, so daß eine Beobachtung erschwert wird, da alle betroffenen Elemente kontrolliert werden müssen.

Tab. 3.2 Isobare Massenüberlagerungen von Plasmaspezies mit dadurch gestörten Isotopen.

Masse	Plasmaspezies	gestörte Isotope
28	$^{14}\text{N}_2^+$	^{28}Si
32	$^{16}\text{O}_2^+$	^{32}S
40	$^{40}\text{Ar}^+$	^{40}Ca , ^{40}K
54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	^{54}Fe , ^{54}Cr
55	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	^{55}Mn
56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	^{56}Fe
57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{57}Fe
80	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	^{80}Se
81	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	^{81}Br

Die Massenspektrometrie liefert Massensignale und unterscheidet daher zwar zwischen verschiedenen Isotopen aber nicht zwischen verschiedenen Elementen. Dies führt beim Auflösungsvermögen eines Quadrupols zu isobaren Interferenzen, die bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen. Da sehr viele Elemente eine größere natürliche Isotopenverteilung besitzen, liegen auf manchen Massen mehrere Isotope. Als Beispiel seien hier die Paare ^{54}Fe (5,8 %) und ^{54}Cr (2,4 %) und ^{113}Cd (12,2 %) und ^{113}In (4,3 %) genannt. Diese Störungen lassen sich in vielen Fällen durch Korrekturrechnungen bei der Auswertung beseitigen. Massiver sind die Störungen durch Molekülonen. Je nach Matrix treten zusätzlich zu den Störungen durch andere Elemente auch noch Massenüberlagerungen durch Plasmaspezies oder

Molekülionen auf. Diese sind zumeist im unteren bis mittleren Massenbereich zu beobachten. In Tab. 3.2 sind die wichtigsten Plasmaspezies und die gestörten Elemente aufgeführt. Dazu kommen noch Molekülionen, die aus Bestandteilen des Plasmagases und anderen Analyten gebildet werden, so daß sich eine Vielzahl von Störungen und Überlagerungen ergibt.

Besonders betroffen durch diese Störungen ist das Element Eisen. Es besitzt vier natürliche Isotope, die alle durch Plasmaspezies oder Isobare gestört sind. Nicht in allen Fällen kann erfolgreich eine Korrekturrechnung durchgeführt werden, zudem verschlechtern diese Interferenzen die Nachweisgrenze für Eisen erheblich.

Störungen durch die Matrix Wolfram treten erst in einem Massenbereich oberhalb der Masse 179 auf, sie können in der Regel durch Ausweichen auf andere Isotope oder Korrekturrechnungen vermieden werden. Anders sieht es bei der Matrix Molybdän aus. Molybdän besitzt sieben natürliche Isotope, dazu kommen noch die daraus gebildeten Molekülionen. In vielen Fällen ist es möglich, die Störungen zu korrigieren, nur im Falle des Cadmiums gelingt dies nicht. In Tab. 3.3 sind die Störungen auf allen Cadmium-Massen bei der Matrix Molybdän aufgelistet.

Tab. 3.3 Störungen auf den Cadmiumisotopen bei Anwesenheit von Molybdän in der Probelösung. In Klammern sind die natürlichen Häufigkeiten der entsprechenden Elemente in % angegeben.

Masse in amu	106	108	110	111	112	113	114	116
Cadmium	(1,25)	(0,89)	(12,5)	(12,8)	(24,1)	(12,2)	(28,7)	(7,49)
Isobare Störungen	¹⁰⁶ Pd (27,3)	¹⁰⁸ Pd (26,5)	¹¹⁰ Pd (11,7)		¹¹² Sn (0,97)	¹¹³ In (4,3)	¹¹⁴ Sn (0,65)	¹¹⁶ Sn (14,5)
Störungen durch MoO ⁺		⁹² Mo ¹⁶ O (14,8)	⁹⁴ Mo ¹⁶ O (9,25)	⁹⁵ Mo ¹⁶ O (15,9)	⁹⁶ Mo ¹⁶ O (16,7)	⁹⁷ Mo ¹⁶ O (9,55)	⁹⁸ Mo ¹⁶ O (24,1)	¹⁰⁰ Mo ¹⁶ O (9,63)

Das Isotopenmuster von Cadmium und MoO stimmt so überein, daß jedes Cadmiumisotop (außer Masse 106) durch MoO⁺ gestört ist. Auf der Masse 106 wiederum liegt ¹⁰⁶Pd, so daß Cadmium in einer Molybdänmatrix mit Massenspektrometrie nur schwer zu bestimmen ist, da keine Isotope für Korrekturrechnungen zur Verfügung stehen, denn auf allen MoO⁺-Spezies liegt wiederum ein Cadmiumisotop. Somit ist die Oxidatenbildung bei Anwesenheit von Cadmium nicht zu bestimmen. Zur Anschauung sind in Abb. 3.5 Ausschnitte aus Massen-

spektren von MoO^+ und Cadmium übereinandergelegt. Zur besseren Darstellung wurden die Intensitäten normiert.

Neben den Molekülionen und Isobaren können auch zweifach geladene Ionen zu Störungen führen, da sie aufgrund der Trennung nach dem m/z -Verhältnis im Spektrum bei der halben Masse auftreten. Zweifach positiv geladene Ionen findet man nur bei Elementen mit relativ kleiner zweiter Ionisierungsenergie, das oft genannte Beispiel hierfür ist die Bildung von Ba^{2+} -Ionen.

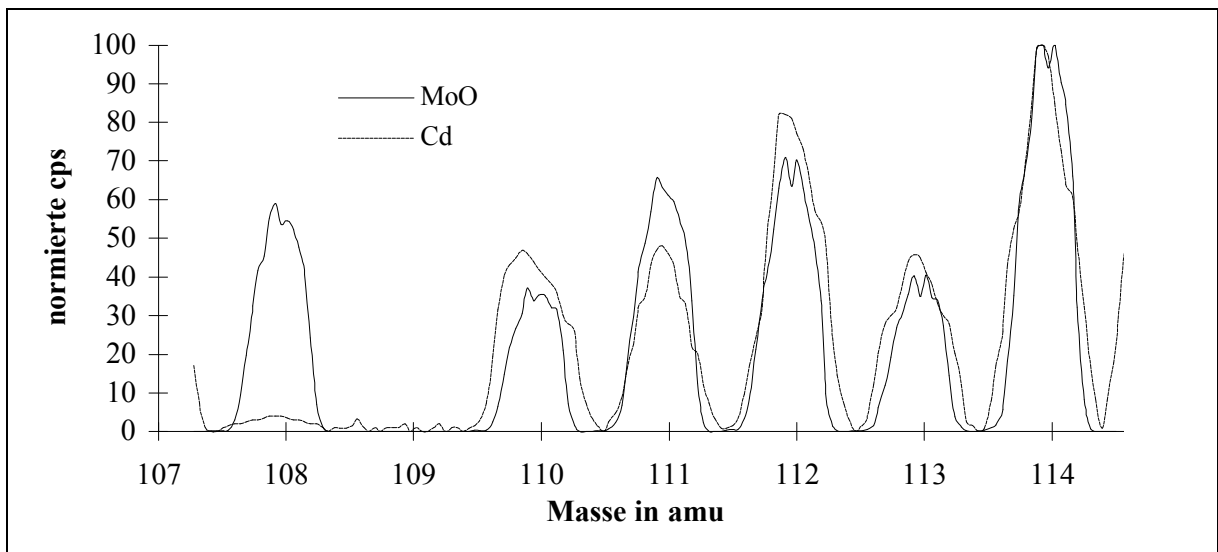


Abb. 3.5 Ausschnitte aus dem Spektrum von MoO^+ und Cd^+ . Die Intensitäten sind jeweils auf 100 normiert.

Beim der hier entwickelten Spuren-Matrix-Trennung wird mit Salpetersäure eluiert. Mit Salpetersäure werden keine neue Elemente ins Plasma eingebracht, die nicht schon im Plasmagas enthalten sind. Der Einsatz von Salpetersäure verstärkt nur die damit verbundenen Störungen, erzeugt aber keine neuen. In Tab. 3.2 sind Störungen aufgeführt, die durch den im Plasmagas befindlichen Stickstoff hervorgerufen werden. Es bilden sich bei Einsatz von Salpetersäure, abhängig von der Konzentration, aber auch weitere Molekülspezies, die sich oft aus Analyten und N^+ oder NH^+ zusammensetzen. So ist z. B. ^{77}Se durch $^{63}\text{Cu}^{14}\text{N}^+$ gestört.

Entwicklungen

Die meisten neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der ICP-MS beschäftigen sich mit der Verringerung oder der Vermeidung der oben aufgeführten Störungen. Um vor allem die Störungen durch $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ u. a. zu verringern, wurde das sogenannte Kaltplasma entwickelt.

Hierbei wird das Plasma mit 600 bis 900 W im Gegensatz zu sonst üblichen 1350 W betrieben und ein Metallring zwischen Spule und Torch eingeführt. Mit dem Kaltplasma ist es möglich, auch die sonst stark gestörten Elemente ^{39}K und ^{40}Ca zu bestimmen. Ebenfalls verringert wird die Störung auf ^{56}Fe [150, 151]. Durch die Verringerung der Leistung kommt es aber zu geringeren Ionisierungsraten von Elementen mit höherer Ionisierungsenergie, zudem ist das Plasma empfindlicher gegenüber Matrixbelastung [179].

Weitere Entwicklungen versuchen die Entstehung von Molekülionen im Sampler/Skimmerbereich zu verhindern, oder die entstandenen Ionen in Hexapolen oder sogenannten Kollisionszellen wieder zu zerstören.

Die ICP-MS ist, was sowohl Einsatzgebiete als auch Nachweisvermögen angeht, noch immer in der Entwicklung begriffen. In allen Bereichen der Analytik wird sie aufgrund der Multi-elementfähigkeit und des hohen Nachweisvermögens eingesetzt [130]. Zusammen mit z. B. chromatographischen Verfahren kommt sie auch vielfach als Detektor in der Elementspeziesanalytik zum Einsatz [36].

Aufgrund ihrer Multielementfähigkeit und der kontinuierlichen Probenzuführung eignet sich die ICP-MS hervorragend als Detektor bei online-Kopplungen zu Untersuchungen im Ultraspurenbereich und wird deswegen bei der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung für die quantitative Bestimmung eingesetzt.

4 Entwicklung einer automatisierten offline-Spuren-Matrix-Trennung

Das Ziel der Analytik mittels automatisierter offline-Spuren-Matrix-Trennung soll die Bestimmung von Alkalimetallen in hochreinem Molybdän und Wolfram sein. Als Detektionsmethode wird die GFAAS eingesetzt.

Die Bestimmung von Alkalispuren in Refraktärmetallen wird in vielen Fällen mit der GFAAS durchgeführt, da hiermit eine für die Alkalimetalle, besonders für Natrium und Kalium, nachweisstarke Detektionsmethode zur Verfügung steht. Wie bereits in Kap. 1 erläutert, geschieht dies häufig mit fester Probenaufgabe oder Slurry-Technik [29], was zu einer Beschichtung des Graphitrohres mit Molybdän führt, so daß reproduzierbare Ergebnisse nicht mehr zu erzielen sind [143]. Des weiteren wird auch die GDMS oder IC-ICP-AES zur Bestimmung von Alkalimetallen eingesetzt [136].

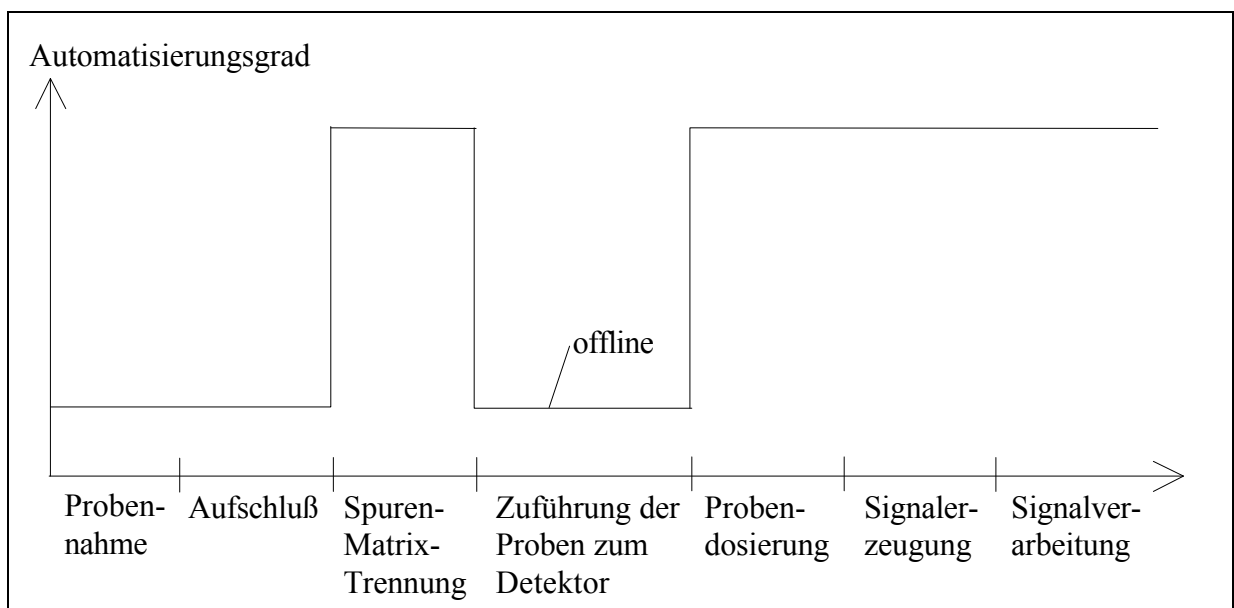


Abb. 4.1 Abhängigkeit des Automatisierungsgrades vom analytischen Gesamtprozeß für das offline-Spuren-Matrix-Trennverfahren.

Der Grad der Automatisierung des Systems richtet sich nach den gestellten Anforderungen: Die Probeneinwaage, Zugabe des Aufschlußmittels, Dotierung und das Bereitstellen der Proben für den Autosampler des Trennsystems sind nicht automatisiert, dies geschieht manuell. Die Spuren-Matrix-Trennung soll vollautomatisch ablaufen: Der Autosampler sorgt für die Probenaufgabe, die mit den übrigen Arbeitsschritten des Systems koordiniert ist (siehe auch

Kap. 3). Der Autosammler, der manuell mit Gefäßen bestückt wird, sammelt die Eluate. Die Überführung der Gefäße, in denen das Eluat aufgefangen wurde, zum Detektionsgerät geschieht wieder manuell. Der Automatisierungsgrad in Abhängigkeit vom analytischen Gesamtprozeß ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Die Detektion der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium, die hier bestimmt werden sollen, geschieht mit der GFAAS. Sie besitzt zwar eine geringere Nachweisstärke als die ICP-MS, hat aber gegenüber dieser Methode den Vorteil, daß im Falle von Kalium keine Interferenzen in dem Maße auftreten, wie es bei der ICP-MS der Fall ist. Bei Natrium bietet die GFAAS den Vorteil, daß die Gerätetechnik einfacher ist und sie dadurch weniger Kontaminationsquellen (keine Glasteile, kurze Wege zum Detektionsort) in sich birgt, die zudem auch noch leichter lokalisiert werden können.

Für Lithium ist die Nachweisgrenze (Charakteristische Masse für Li unter Verwendung des Maximalwertes 2,4 pg [182]) schlechter als bei der ICP-MS, jedoch wird dieser Analyt für die Verfahrensentwicklung ausgewählt. Lithium hat ähnliche Eigenschaften wie Natrium und Kalium, hat aber eine geringere Affinität zum Kationenaustauscher. Dies ist für die Verfahrensentwicklung ein Vorteil, da so die Analyten Natrium und Kalium erst nach Lithium eluiert werden. Es kann dann davon ausgegangen werden, daß die Wiederfindungsraten von Natrium und Kalium nicht durch Elution während der Probenaufgabe verringert werden, wenn dies bei Lithium auch nicht der Fall ist. Es ist aber darauf zu achten, daß die Analyten Natrium und Kalium bei Einsatz eines zu schwachen Elutionsmittels nicht auf der Austauschersäule zurückbleiben. Lithium ist insofern in der Verfahrensentwicklung als Analyt einzusetzen, da es nicht ubiquitär wie Natrium und Kalium vorliegt und beim Arbeiten im Reinraum so gut wie keine Kontamination auftritt. Man hat so ein Instrument an der Hand, welches die Verfahrensentwicklung ohne störende Einflüsse durch Kontamination erlaubt. Das Verfahren ist anschließend nur noch auf die anderen Analyten zu übertragen, was im wesentlichen die Detektion und die besondere Arbeitsweise in Bezug auf Gefäße und andere Kontaminationsquellen angeht.

Die Nachweisgrenze des ganzen Verfahrens wird einerseits durch die bei der Spuren-Matrix-Trennung auftretende Verdünnung, andererseits durch die Empfindlichkeit der Detektionsmethode bestimmt. Im Falle von Natrium und Kalium wird sie ebenfalls durch den Leerwert wesentlich beeinflusst.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Nachweisgrenze ist die Anreicherung [99]. Hier jedoch soll auf dieses Hilfsmittel verzichtet werden. Es sollen andere Wege der Nachweisgrenzenverbesserung genutzt werden, da eine Anreicherung stets mit einem höheren Zeitaufwand und auch mit einem höheren Aufwand an Probe und Reagenzien verbunden ist. Bei der Verfahrensentwicklung wird Wert auf die Miniaturisierung des Verfahrens gelegt. Sowohl Probenmengen als auch Eluatmengen sollen so gering wie möglich gehalten werden. Dadurch wird der Zeitaufwand minimiert, der Probendurchsatz ist hoch. Die GFAAS bietet gute Voraussetzungen für die Miniaturisierung an, da pro Messung nur 20 bis 50 μL Probe verbraucht werden.

4.1 Das Trennprinzip: Ionenaustausch

Bei der Trennung von Stoffgemischen oder zur Reinigung von Stoffen nutzt man die Unterschiede im chemischen oder physikalischen Verhalten der Komponenten aus. Trennverfahren lassen sich nach der Art der angewandten Energie in folgende Gruppen einteilen:

1. Mechanische Verfahren, welche z. B. auf der Ausnutzung der Schwerkraft oder Zentrifugalkraft beruhen, z. B. bei Aufbereitung biologischer Proben.
2. Thermische Verfahren: die Trennung erfolgt aufgrund einer Phasenumwandlung, z. B. Destillation.
3. Elektrische und magnetische Verfahren; es werden die elektrische Leitfähigkeit oder die magnetischen Eigenschaften der Stoffe ausgenutzt, wie z. B. bei der Elektrophorese.
4. Chemische Verfahren, die auf Stoffumwandlungen oder Verbindungsbildung beruhen; hierzu gehört auch der Ionenaustausch.

Die Trennverfahren können auch anders eingeteilt werden: Trennung durch unterschiedliche Verteilung zwischen zwei Phasen, wozu chromatographische Verfahren, wie der Ionenaustausch, und Extraktionen gehören, oder Trennung durch unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten; dieses Prinzip findet man bei der Flugzeit-Massenspektroskopie oder bei der Sedimentation.

Trennverfahren werden in vielen Bereichen oft im Produktionsmaßstab eingesetzt: Zur Rohstoffaufbereitung oder zur Produktreinigung bei der Synthese. Auch in der chemischen Analytik spielen Trennverfahren eine große Rolle: Neben der Spuren-Matrix-Trennung vor allem in der Spurenanreicherung.

Für die hier entwickelte Spuren-Matrix-Trennung wird als Trennprinzip der Ionenaustausch eingesetzt. Der Ionenaustausch ist eine Verteilung zwischen einer Lösung von Ionen und einem Feststoff, an dem Ionen aufgrund elektrischer Kräfte gebunden werden können [132]. Es handelt sich hierbei um einen reversiblen Prozeß. Das Prinzip des Ionenaustausches wird in vielen industriellen und analytischen Systemen eingesetzt: Es spielt eine große Rolle bei der Wasserenthärtung und Reinigung (Herstellung von Reinstwasser), ebenfalls eingesetzt wird das Prinzip in der Lebensmittel- und Pharma-Industrie. Auch die Aufbereitung von Kernbrennstoffen wird mit Hilfe des Ionenaustausches durchgeführt [129]. Entdeckt wurde das Prinzip des Ionenaustausches in der Mitte des 19. Jahrhunderts bei bodenkundlichen Untersuchungen von Thomson und Way.

Bestimmte Stoffe, die natürlichen Ursprungs sind, besitzen Ionenaustauschereigenschaften, wie z. B. Zeolithe und Aluminiumsilikate, die zu der Gruppe der anorganischen Ionenaustauscher zählen. Wichtiger für die Anwendung in Labor und Industrie sind jedoch Austauscher, die ein organisches Grundgerüst besitzen. Es sind Festkörper in Körnerform, die aus einem dreidimensionalen, wasserunlöslichen, hochmolekularen Gerüst bestehen, an das sogenannte Ankergruppen angebaut sind.

Der Ionenaustauscher kann je nach Art der Ankergruppen entweder Kationen oder Anionen austauschen. Bei den Kationenaustauschern werden oft Sulfonsäuregruppen-, bei Anionenaustauschern oft quaternäre Ammoniumgruppen als Ankergruppen eingesetzt. Für die Lösung des hier vorhandenen Trennproblems, nämlich Abtrennung einer anionisch vorliegenden Matrix von kationisch vorliegenden Analyten, wird ein Kationenaustauscher benutzt. Der hier verwendete Kationenaustauscher (AG 50W-X8, 200-400 mesh ($\sim 40 - 75 \mu\text{m}$), Kapazität 5,1 meq/g, Firma Biorad) besitzt ein Grundgerüst auf der Basis von Polystyrol-Divinylbenzol (8 % Divinylanteil) mit Sulfonsäuregruppen als Austauschgruppen. Die Matrix passiert den Austauscher, während die Analyten gegen H^+ -Ionen ausgetauscht werden und auf dem Austauscher verbleiben, bis sie wieder mit einem Überschuß an H^+ -Ionen erneut ausgetauscht werden.

Füllt man den Ionenaustauscher in eine Säule, durch die flüssige Phasen transportiert werden können, erhält man ein chromatographisches System. Unter Chromatographie versteht man den Stofftransport durch ein für den Stoffaustausch selektives Zweiphasensystem, bewirkt durch Relativbewegung der Phasen [35]. In diesem Falle hat man eine stationäre Phase (den Ionenaustauscher) und eine mobile Phase (Eluent). Das Prinzip der Chromatographie macht man sich bei der Spuren-Matrix-Trennung zu nutze. Zwei Substanzen werden nur dann

chromatographisch getrennt, wenn sie unterschiedlich lange in oder an der stationären Phase verweilen. Die Zeit, in der die Substanzen nicht wandern, ist die Nettoretentionszeit (t'_R). In diesem Fall bedeutet es, daß die anionisch vorliegende Matrix eine Nettoretentionszeit von null oder annähernd null besitzt, sie eluiert bereits zum größten Teil in der sogenannten Totzeit (t_0), demgegenüber die kationisch vorliegenden Analyten eine sehr viel größere Retentionszeit aufweisen. Sie muß so groß sein, daß die Analyten in der Zeit der Probenaufgabe nicht eluiert werden. Da hier bei der Spuren-Matrix-Trennung nur Matrix und Spuren getrennt werden sollen, nicht aber auch noch die Spuren untereinander, soll auf die Erläuterung weiterer chromatographischer Begriffe wie Kapazitätsverhältnis oder Auflösung verzichtet werden.

Da die Analyten eine hohe Retentionszeit besitzen, wird die Rückelution angewendet, so daß die Analyten nicht die gesamte Säule und damit Trennstrecke passieren müssen, sondern schneller wieder eluiert werden. Dadurch vermeidet man auch starke Bandenverbreiterungen, die vom Teilchendurchmesser der stationären Phase, von der Qualität der Säulenpackung, von der Art des Eluenten und von den Eigenschaften der Probe abhängen. Durch möglichst schmale Banden kann das Elutionsvolumen gering gehalten werden, die Analyten liegen konzentrierter im Eluat vor.

Bei der Rückelution (Elutionsrichtung entgegen der Probeaufgaberichtung) macht sich die unterschiedliche Affinität der einzelnen Analyten zur stationären Phase aufgrund der geringeren Trennstrecke und der damit verbundenen geringeren Anzahl an Trennböden nicht so stark bemerkbar, so daß in etwa alle Substanzen zur gleichen Zeit von der Säule eluiert werden. Weil elementspezifische Detektoren eingesetzt werden, ist dieser Effekt sogar erwünscht. Eine Trennung der Substanzen zur quantitativen Bestimmung ist deshalb nicht notwendig.

Das hier angewendete Trennprinzip besitzt den Nachteil, daß alle anionisch vorliegenden Ionen ebenfalls zusammen mit der Matrix während der Probenaufgabe und dem Spülen eluiert werden, da auch sie eine Nettoretentionszeit von annähernd null besitzen. Dies ist ein grundlegendes Problem der Spuren-Matrix-Trennung auf Ionenaustauscherbasis, welches hier nicht gelöst werden kann.

Bei Verwendung eines Anionenaustauschers würden die Kationen eine Nettoretentionszeit von ungefähr null besitzen und die Säule im Totvolumen passieren, die anionisch vorliegende Matrix dagegen würde nun auf der Säule verbleiben. Ist die Nettoretentionszeit der Matrix sehr hoch, so kann sie innerhalb eines angemessenen Zeitraumes nicht mehr eluiert werden. Der Anionenaustauscher wird innerhalb kürzester Zeit und wenigen Probenaufgaben überladen, die

Folge ist, daß auch die anionische Matrix die Säule teilweise im Totvolumen passiert. Kann die Säule nicht mehr regeneriert werden, so muß neues Austauschermaterial eingesetzt werden. Das bedeutet, daß ein kontinuierlicher automatischer Betrieb nicht möglich ist. Das Packen der Säulen geschieht nicht reproduzierbar genug, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Außerdem würde dies auf den automatischen Betrieb übertragen bedeuten, daß man einen automatischen Säulenwechsler in das System einbauen müßte. Diese Nachteile schließen eine Automatisierung eines Verfahrens, welches mit extrem matrixbelasteten Austauschern arbeitet, fast aus.

4.2 Aufschlußmethoden als Vorbereitung für die Spuren-Matrix-Trennung

Der Aufschluß ist nach der Probenahme oft der nächste Schritt in einem Analysenverfahren. Nach dem Aufschluß soll die Probe in einem möglichst kleinen Lösungsvolumen so vorliegen, daß sie dem eigentlichen Analysenverfahren zugeführt werden kann.

Ein Aufschluß muß eingesetzt werden, wenn kein direktes instrumentelles Analysenverfahren zur Verfügung steht. Für viele Aufgaben stehen keine direkten Verfahren, die oft schneller, einfacher und billiger sind, zur Verfügung. Entweder fehlt es häufig an geeigneten Referenz- oder Kalibrierungsmaterialien oder die Homogenität der Probe ist nicht gegeben.

Demgegenüber bietet das Verfahren unter Verwendung eines Aufschlusses mehrere Vorteile. Durch das Lösen werden Matrixeffekte reduziert, die Analyten können unter Umständen angereichert werden, die Bestimmungsmethode kann freier gewählt werden, es steht dabei nicht mehr die Probenbeschaffenheit im Vordergrund. Außerdem ermöglicht es die Kalibrierung mit wäßrigen Standardlösungen.

Die Nachteile von Aufschlüssen liegen auf der Hand. Das Verfahren ist zeit- und personalintensiv, es ist umständlich und aus all diesen Gründen wenig wirtschaftlich. Zudem können sich viele systematische Fehler einschleichen, die nur schwer zu erkennen und zu beseitigen sind.

Folgende Anforderungen werden an ein Aufschlußverfahren gestellt [142]:

- Der Aufschluß muß vollständig sein, die Komponenten sollen in lösliche Stoffe überführt werden.
- Alle Elemente oder Verbindungen müssen in unveränderter Menge enthalten sein.
- Die Durchführung soll einfach, ohne großen Aufwand an Personal und Technik sein.
- Das Aufschlußverfahren soll optimal an die folgende Analyse angepaßt sein.

Um diese Anforderungen auch bei der Spurenanalyse erfüllen zu können, werden als Aufschlußgefäße entweder Quarzglasgefäße oder Gefäße aus Kunststoffen wie PTFE oder PFA benutzt, die sich durch Ausdämpfen reinigen lassen [152]. Zur Vermeidung von Kontamination werden hochreine Chemikalien in kleinen Mengen eingesetzt und es wird unter reinen Werkbänken gearbeitet. Zur Vermeidung von Verlusten durch z. B. Verflüchtigung der Stoffe werden z. T. Spurenfänger eingesetzt oder der Aufschluß in geschlossenen Apparaturen durchgeführt.

Eine geschlossene Apparatur wird beim sogenannten Druckaufschluß verwendet. Die Druckaufschlußsysteme bestehen in der Regel aus einem Einsatz aus PTFE und einem Druckmantel aus Edelstahl. Die Probe und das Aufschlußreagenz werden in den Einsatz gefüllt, der wiederum in den Druckbehälter eingesetzt werden kann. Das ganze System ist mit einer Berstscheibe versehen, da es bei den Aufschlußtemperaturen von bis zu 200 °C (diese Temperaturen werden durch das geschlossene System ermöglicht) zu starker Druckentwicklung im Behälter kommen kann. Durch das geschlossene System arbeiten auch reaktive Zwischenprodukte, wie z. B. NO₂ bei Verwendung von Salpetersäure als Aufschlußmittel, oder Radikale an der Zersetzung der Probe mit, so daß sich ein verminderter Reagenzbedarf ergibt.

Die Nachteile dieses Aufschlußverfahrens werden beim Einsatz schnell klar: Die PTFE-Behälter sind bei hohen Temperaturen durchlässig für die Gase und Dämpfe. Dies führt zu Korrosion der Druckbehälter. Außerdem können so Spuren in die Tiegelwandung eindringen, so daß es zu Verlusten kommt. Des weiteren können diese Spuren beim nächsten Aufschluß zu Kontamination der neuen Probe führen (siehe auch Kap. 2). Trotzdem bietet der Druckaufschluß oft die einzige Möglichkeit, Proben in Lösung zu bringen.

Eine Alternative zum Druckaufschluß ist der Mikrowellenaufschluß, der auch den drucklosen Aufschluß erleichtern kann. Die Mikrowellen dienen bei diesem Verfahren lediglich zur Aufheizung der Probe, nicht aber direkt zum Aufschluß. Mit Hilfe dieser Art der Energiezuführung werden Aufschlußzeiten gegenüber herkömmlichen Aufschlüssen drastisch reduziert. Als Auf-

schlußgefäße werden oftmals PTFE-Gefäße eingesetzt, da diese für die Mikrowellen durchlässig sind und den Anforderungen der Spurenanalytik entsprechen. Für die Spurenbestimmung ist diese Methoden alleine schon deswegen geeignet, weil geschlossene, mit Berstscheiben versehene Aufschlußgefäße eingesetzt werden.

Die hier durchgeführten Aufschlüsse für Molybdän und Wolfram werden, soweit offene Gefäße gehandhabt werden, unter reinen Werkbänken durchgeführt. Für den Aufschluß von Molybdän wird sowohl HF/HNO₃ als auch H₂O₂ eingesetzt [50]. Wolfram wird in dieser Arbeit nur mit H₂O₂ aufgeschlossen [50]. Alle eingesetzten Chemikalien stehen in der erforderlichen Reinheit zur Verfügung. Sie können im eigenen Labor gereinigt oder auch kommerziell erworben werden.

Molybdänpulver läßt sich mit HF/HNO₃ nur unter Erwärmung vollständig aufschließen, bei einer Temperatur von 80 °C dauert der Aufschluß dann ca. 4 h und ist damit sehr zeitintensiv. Der Einsatz der Mikrowelle verringert den Zeitaufwand auf ca. 80 min, zudem werden auch geringere Mengen an Chemikalien benötigt. In Tab. 4.1 ist das verwendete Temperatur-Zeit-Leistungsprogramm für den Aufschluß von Molybdänpulver dargestellt. Es werden zwei verschiedene Arten von Aufschlußgefäßen eingesetzt, die beide aus PTFE bestehen und mit Berstscheiben versehen sind: Die zu Anfang der Arbeit verwendeten Aufschlußgefäße bestanden aus einem Unterteil und einem Deckel. Das Gewicht der Gefäße ließ die Einwaage der Probe auf einer Feinwaage nicht zu, es mußte umgefüllt werden, was eine erhebliche Fehlerquelle darstellt. Während der Reinigungszeit standen die Aufschlußgefäße für weitere Aufschlüsse nicht zur Verfügung.

Bei den später in der Arbeit eingesetzten Gefäße besteht das Unterteil aus zwei getrennten Teilen: Einem Mantel und einem sogenannten Inliner, der paßgenau in den Mantel eingesetzt werden kann. Die Wandstärke des Gefäßes bleibt so dick genug, um dem beim Aufschluß entstehenden Druck Stand zu halten. Dieses System bietet viele Vorteile: Die Inliner haben ein geringeres Gewicht, so daß direkt ins Aufschlußgefäß eingewogen werden kann und die Mantelgefäße sind sogleich nach dem Aufschluß für einen weiteren Aufschluß bereit, wenn lediglich die Inliner ausgetauscht werden. Besonders bei großen Probezahlen ist dies von Vorteil.

Tab. 4.1 Temperatur-Zeit-Leistungs-Programm der Mikrowelle für den Aufschluß von Molybdänpulver mit HF/HNO₃ [143].

Schritt Nr.	Leistung in %	Temperatur in °C	Zeit in min
1	70	120	10
2	100	170	30
3	0	< 100	40

Für den Molybdänpulver-Aufschluß werden 100 mg Molybdän in PTFE-Mikrowellen-aufschlußgefäßen eingewogen und 1 mL konz. HF und 0,16 mL konz. HNO₃ zugegeben. Der Aufschluß erfolgt in der Mikrowelle mit dem in Tab. 4.1 aufgeführten Programm [143]. Es entsteht eine klare farblose Lösung. Diese wird anschließend auf 10 g mit Reinstwasser aufgefüllt, so daß man eine 1 %ige Molybdän-Lösung erhält.

Der Aufschluß von Molybdänpulver mit H₂O₂ geschieht in offenen PFA-Gefäßen bei 80 °C unter einer reinen Werkbank der Klasse 100. Zu 100 mg Molybdänpulver werden 4 mL 5 %ige Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Die Dauer des Aufschlusses hängt stark vom Reinheitsgrad des Molybdänpulvers ab. Je geringer die Anzahl an katalytisch wirkenden Verunreinigungen ist, desto größer ist die Aufschlußzeit. In der Regel ist das gesamte Molybdänpulver nach maximal 3 h gelöst. Die klare gelbe Lösung von Peroxomolybdat wird auf 10 g aufgefüllt, so daß für die anschließende Spuren-Matrix-Trennung eine 1 %ige Molybdänlösung zur Verfügung steht.

Der Aufschluß mit HF/HNO₃ wurde bei Wolfram nicht durchgeführt, da Messungen im Laufe der Entwicklung zeigten, daß der Aufschluß mit H₂O₂ zu besseren Ergebnissen führt (siehe auch Tab. 6.1).

Der Aufschluß von Wolfram mit H₂O₂ erfordert eine höhere Wasserstoffperoxidkonzentration. Zu 100 mg Wolframpulver werden 5 mL 12 %ige H₂O₂-Lösung gegeben. Der Aufschluß dauert bei 80 °C ca. 8 h. Beim Aufschluß im Ultraschallbad kann diese Zeit etwas verkürzt werden. Die verwendeten PFA-Gefäße sind mit einem Schraubdeckel versehen, so daß die Aufschlußgefäße gegenüber der Umwelt geschlossen werden können. Man erhält eine klare farblose Lösung, die auf 10 g aufgefüllt wird, so daß eine 1 %ige Wolframlösung zur Spuren-Matrix-Trennung eingesetzt werden kann.

4.3 Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte

Die Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte wird anhand des Analyten Lithium aus den oben erläuterten Gründen durchgeführt. Als Matrix wird Molybdän eingesetzt. Das so entwickelte Verfahren wird anschließend auf die Matrix Wolfram und die Analyten Natrium und Kalium übertragen. Bei der Übertragung auf die Matrix Wolfram ist der Aufschluß auf die Matrix (siehe Kap. 4.2) und die Detektion mit GFAAS auf den Restgehalt Wolfram abzustimmen. Ebenfalls abzustimmen ist die GFAAS-Detektion auf die Analyten Natrium und Kalium.

Aufschluß

Die verschiedenen Methoden der Aufschlüsse wurden schon in Kap. 4.2 diskutiert. Für Molybdän wird der Aufschluß mit konz. HF/konz. HNO₃ in der Mikrowelle durchgeführt [143], da bei der Entwicklung ein Ausgasen von H₂O₂ auf der Trennsäule erwartet wurde. Im Laufe der Entwicklung konnte dann aber gezeigt werden, daß auch der Aufschluß mit H₂O₂ und damit die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid in der Probelösung keine negativen Auswirkungen auf die Trennung hat. Deshalb wird Wolfram mit H₂O₂ aufgeschlossen.

In Tab. 4.2 wird die Abhängigkeit der Wiederfindungsrate von Lithium von der Konzentration der Säure in der Aufschlußlösung aufgeführt. Für den Aufschluß von 100 mg Molybdän werden 100 mL konz. Flußsäure und 0,16 mL konz. Salpetersäure eingesetzt. Je nach Verdünnung erhält man anschließend Lösungen mit verschiedener Matrix- und Säurekonzentration. Mit abnehmender Säure- und Matrixkonzentration nimmt die Wiederfindungsrate zu. Die Wiederfindungsraten wurden in der Entwicklungsphase ermittelt, so daß keine optimalen Werte erhalten werden.

Tab. 4.2 Wiederfindungsrate für den Analyten Lithium in der Entwicklungsphase des Systems in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in der Aufschlußlösung bei Aufschluß mit HF/HNO₃ in der Mikrowelle.

Konzentration der Säure in der Lösung	Wiederfindungsrate in %
2,00 mL konz. HF und 0,32 mL konz. HNO ₃ auf 10 mL Aufschlußlösung	26 ± 3
1,00 mL konz. HF und 0,16 mL konz. HNO ₃ auf 10 mL Aufschlußlösung	62 ± 7
0,50 mL konz. HF und 0,08 mL konz. HNO ₃ auf 10 mL Aufschlußlösung	80 ± 5
0,25 mL konz. HF und 0,04 mL konz. HNO ₃ auf 10 mL Aufschlußlösung	106 ± 9

Lithium hat von allen drei Analyten die geringste Affinität zum Austauscher [82], weshalb schon bei geringen Anteilen von eluierend wirkenden Bestandteilen in der Aufschlußlösung diese den Analyten bereits während der Probenaufgabe teilweise von der Säule spülen. Die Wiederfindungsraten liegen deshalb unter z. T. 100 %.

Natrium und Kalium besitzen eine größere Affinität zum verwendeten Austauscher und sollten deshalb auch höhere Wiederfindungsraten aufweisen. Für die weitere Verfahrensentwicklung muß bei Beibehaltung des Flußsäure/Salpetersäureaufschlusses ein Kompromiß zwischen der Verdünnung der Aufschlußlösung nach dem Aufschluß und der davon abhängenden Wiederfindungsrate gefunden werden. Die weitere Verfahrensentwicklung wird mit einem Aufschluß von 100 mg Molybdän mit 1 mL konz. Flußsäure und 0,16 mL konz. Salpetersäure in der Mikrowelle durchgeführt (genauere Beschreibung siehe Kap. 4.2). Die Aufschlußlösung wird auf 10 g aufgefüllt, so daß eine 1 %ige Molybdänlösung erhalten wird. Hier findet man einen Kompromiß zwischen Wiederfindungsrate und Verdünnung, die zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze, bezogen auf den Feststoff, führt.

Probenaufgabe

Die Probenaufgabe geschieht mit dem Autosampler, der die verschiedenen Proben nacheinander anfährt. Vor jeder Aufgabe der Probe werden die Schläuche mit der neuen Probe gespült; ebenso werden die Schläuche nach der Probenaufgabe mit Wasser oder verdünnter Salpetersäure gespült (siehe auch Kap. 3). Dadurch werden Memoryeffekte vermieden.

Die Proben können in verschiedenen Gefäßen bereitgestellt werden, denn die Probenposition kann frei gewählt werden [115]. Als Probengefäße werden 1,5 mL PFA-Gefäße mit Schnappdeckeln eingesetzt, die die Lagerung der Gefäße ohne Verschmutzung erlauben. Aufgrund der angestrebten Miniaturisierung beträgt das Probenvolumen 1,4 bis 1,5 mL für jede SMT. Beim oben erwähnten Aufschluß erhält man 10 mL Lösung, so daß mit Vorspülen der Gefäße ca. 4 bis 5 Wiederholmessungen durchgeführt werden können. Die Öffnung der Probengefäße hat einen Durchmesser von ca. 10 mm; der Autosampler arbeitet so präzise, daß die Öffnungen der Gefäße korrekt angefahren werden und die Ansaugkanüle in die Probe eintaucht.

Tab. 4.3 Reproduzierbarkeiten der Probenaufgabe durch den Autosampler und des Sammelns des Eluates durch den Autosammler bei der automatisierten offline-Spuren-Matrix-Trennung mit n=24.

	Standardabweichung	
	in g	in %
Probenaufgabe mit Autosampler	0,03	2,2
Sammeln des Eluates mit Autosammler	0,03	2,7

In Tab. 4.3 ist die Reproduzierbarkeit der Probenaufgabe aufgeführt. Die Standardabweichung beträgt 2,2 % bei 24 Wiederholmessungen. Man kann hieraus ersehen, daß die Probenaufgabe auch nach ca. 3 h keiner Drift unterliegt und stabil ist, obwohl die Probe mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe gefördert wird. Jedoch ist innerhalb dieser Zeitspanne auch noch nicht mit einem Verschleiß der Pumpenschläuche zu rechnen und damit mit einer Veränderung der Förderrate. Aufgrund der guten Standardabweichung, in die auch noch der Wägefehler beim Wiegen der vollen und leeren Gefäße eingeht, kann man auf die genaue Bestimmung der aufgegebenen Probenmenge verzichten. Dies bedeutet eine erhebliche Arbeitserleichterung und Zeitersparnis im Routinebetrieb.

Tab. 4.4 Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der Probeaufgabegeschwindigkeit für den Analyten Lithium.

Probeaufgabegeschwindigkeit in mL/min	normierte Wiederfindungsrate in %
0,675	100
0,810	84
0,900	95
1,010	99

Der Einfluß der Probeaufgabegeschwindigkeit auf die Wiederfindungsrate ist in Tab. 4.4 aufgeführt. Bei Geschwindigkeiten von 0,7 bis 1 mL/min besteht zwischen den ermittelten Wiederfindungsraten kein signifikanter Unterschied, wenn man von dem Ausreißer bei einer Geschwindigkeit von 0,81 mL/min absieht. Aus Gründen der Zeitersparnis wird deswegen eine Probeaufgabegeschwindigkeit von ca. 1 mL/min gewählt. Bei einem Probevolumen von 1,4 bis 1,5 mL beträgt die Probeaufgabezeit dann ca. 80 bis 90 sec.

Elution

Bei der Auswahl des Elutionsmittels müssen folgende Anforderungen erfüllt werden: Erstens muß das Elutionsmittel in hoher Reinheit erhältlich sein, da sonst die Leerwerte für Natrium und Kalium hoch sind. Zweitens sollten bei der Bestimmung mit dem Graphitrohr keine Störungen, verursacht durch das Elutionsmittel, auftreten. Drittens sollte im Hinblick auf die online-Kopplung des Spuren-Matrix-Trennsystems ein Elutionsmittel gewählt werden, welches auch bei der Detektion mit dem ICP-MS keine nennenswerten Störungen bereitet.

Mit Salpetersäure steht ein Eluent zur Verfügung, der diese Anforderungen erfüllt. Salpetersäure ist in hoher Reinheit kommerziell erhältlich oder kann durch Oberflächendestillation im eigenen Labor gereinigt werden. Wird die konzentrierte Salpetersäure mit Reinstwasser auf 0,5 m HNO₃ verdünnt, liegen die Gehalte für Natrium und Kalium unterhalb der Nachweisgrenze.

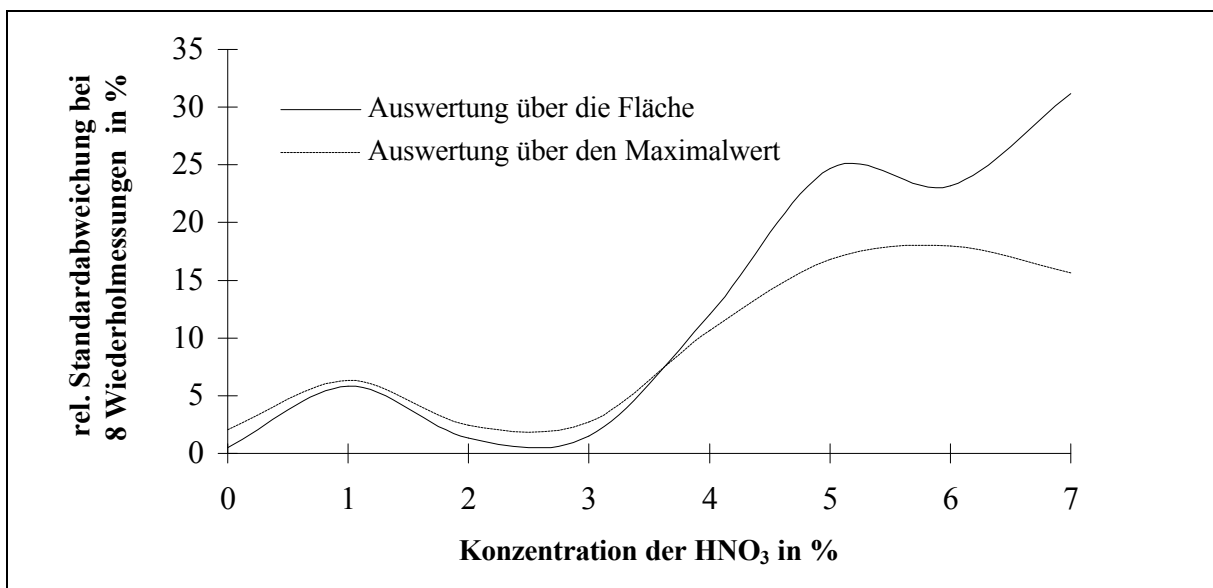


Abb. 4.2 Rel. Standardabweichungen bei jeweils 8 Wiederholmessungen für verschiedene Konzentrationen HNO₃ dotiert mit 0,5 ng/g Natrium. Gemessen mit dem GFAAS unter Verwendung des „Kochbuchtemperaturprogrammes“ (siehe **Anhang**).

Bei der Bestimmung von salpetersäurehaltigen Lösungen mit der GFAAS kommt es bei höheren Konzentrationen zu verstärkter Zerstörung des Graphitrohres, außerdem nimmt mit steigender Salpetersäurekonzentration in der Probelösung die Standardabweichung zu, wie in Abb. 4.2 gezeigt wird. Bis zu einer Konzentration von 3 % ist kein signifikanter Unterschied in der relativen Standardabweichung bei acht Wiederholmessungen zu erkennen. Bei einer Säurekonzentration von mehr als 4 % steigt die rel. Standardabweichung bis auf ca. 20 % an. Die

Standardabweichung läßt sich aber bei höheren Säurekonzentrationen durch Verlängerung der Trocknungszeit der Probe im Rohr verbessern. Das Elutionsmittel sollte also so gering konzentriert wie möglich eingesetzt werden, um die Reproduzierbarkeit nicht zu verschlechtern und die Lebensdauer des Graphitrohres nicht zu verkürzen. Für die Elution im offline-Betrieb mit GFAAS-Detektion wird deshalb als Eluent eine 0,5 m Salpetersäure eingesetzt, die aus durch Oberflächendestillation gereinigter konzentrierter Salpetersäure angesetzt wird.

Salpetersäure ist zudem gleichzeitig der ideale Eluent für die Detektion mit ICP-MS, da keine zusätzlichen Interferenzen oder Störungen auftreten (siehe auch Kap. 3.5), außer evtl. eine Signaldepression, die durch die erhöhte Matrixbelastung des Plasmas hervorgerufen wird.

In Tab. 4.5 ist die Wiederfindungsrate einer HF/HNO₃-sauren Lithiumlösung in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß ein Elutionsvolumen von ca. 1,2 mL ausreicht, um den Analyten zu eluieren. Auch bei einem größeren Elutionsvolumen konnten keine höheren Wiederfindungsraten erzielt werden, vgl. auch Tab. 4.6.

Tab. 4.5 Wiederfindungsraten einer HF/HNO₃ sauren Lithiumlösung dotiert mit 20 ng/g in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen bei der offline-Spuren-Matrix-Trennung-GFAAS.

Elutionsvolumen in g	Wiederfindungsraten in %
0,55	55
0,61	57
0,57	41
0,67	54
0,65	55
0,89	63
0,99	81
1,21	75
1,23	82

Das Eluatvolumen sollte 1,5 mL nicht überschreiten, da so die Sammelgefäße direkt dem Autosampler des GFAAS zugeführt werden können. Ein Umfüllen der Probe ist nicht sinnvoll, weil damit eine weitere Kontaminationsquelle entsteht und ein weiterer Arbeitsschritt notwendig ist.

Die Geschwindigkeit, mit der der Eluent über die Trennsäule gepumpt wird, wird ebenfalls im Hinblick auf die Übertragung des Verfahrens auf die online-Detektion auf 1 mL/min festgelegt,

da bei diesen Bedingungen der eingesetzte Zerstäuber (siehe Kap. 3.5) seinen optimalen Arbeitsbereich hat. Bei einem Elutionsvolumen von 1,2 bis 1,5 mL dauert die Elution dann ca. 70 bis 90 sec.

Probensammler

Der Probensammler nimmt 24 Gefäße mit einem Volumen von 1,5 mL auf. Jedes zweite Gefäß dient als Auffangbehälter für die Spüllösung, mit der das Trennsystem nach der Elution gespült wird. Die Eluatgefäße bestehen, wie oben erwähnt, aus PFA und dienen gleichzeitig als Probengefäße für die Detektion mit GFAAS.

Die Reproduzierbarkeit des Sammelns des Eluates liegt bei 2,7 % (Tab. 4.3). Diese gute Reproduzierbarkeit beinhaltet den Wägefehler bei der Ermittlung des Eluatvolumens und die eigentliche Unreproduzierbarkeit, die im wesentlichen von der Tropfengröße abhängt: Die Tropfstelle ist feststehend, während die Eluatgefäße sich auf einem Drehteller befinden. Ist die Elution beendet, dreht sich der Teller weiter. Da sich die Tropfstelle dicht über den Gefäßen befindet (siehe auch Abb. 3.2), wird beim Drehen der evtl. noch nicht in das Gefäß gefallene Tropfen ins Gefäß abgeschlagen oder bei kleinerer Größe des Tropfens nicht abgeschlagen, so daß hier Abweichungen der Eluatmenge von einem Tropfen in die Standardabweichung mit eingehen.

Detektion und Kalibration

Mit der GFAAS lassen sich Lithium, Natrium und Kalium sehr gut in wäßrigen Proben bestimmen (siehe auch Kap. 3.4). Liegt eine matrixbelastete Probe vor, so können viele Parameter auf die Matrix abgestimmt werden. Vor allem durch die Veränderung der Temperatur-Zeit-Programme werden Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit beeinflußt.

Als Matrix liegt neben dem Elutionsmittel auch jeweils Molybdän oder Wolfram vor, die nicht vollständig abgetrennt werden können. So sind ca. 10 µg/g Molybdän oder Wolfram im Eluat enthalten. Die beiden Elemente weisen neben einem hohen Siedepunkt auch noch Eigenschaften als Carbiddbildner auf [63]. Sie werden beim Ausheizen nicht wieder vollständig aus dem Rohr entfernt und verändern die innere Oberfläche des Rohres; so beeinflussen sie die Atomisierung der Analyten. Durch Veränderung der Temperatur-Zeit-Programme (siehe Anhang) können aber die Störungen weitestgehend behoben werden. Die Störungen, die auf die Salpetersäure zurückzuführen sind, werden durch eine längere Trocknungszeit der Probe

vermindert. Molybdän und Wolfram beeinträchtigen vor allem die Atomisierung der Analyten; hier werden die auftretenden Störungen durch Erhöhung der Atomisierungstemperatur und der Ausheiztemperatur beseitigt.

Der lineare Bereich der GFAAS beträgt nur maximal zwei Zehnerpotenzen. Bei der Untersuchung von Proben mit verschiedenen oder höheren Gehalten treten Schwierigkeiten auf, weil man den linearen Bereich verläßt. Erweitern kann man diesen durch Verdünnung der Proben mit Hilfe des Autosamplers. In Abb. 4.3 ist eine Kalibrationsgerade für den Analyten Lithium mit wäßrigen Proben aufgenommen. Bei Konzentrationen von mehr als 20 ng/g in der Probe ist der lineare Bereich zu Ende und wird durch Verdünnung erweitert. In der Abbildung sind zwei Werte mit einer Extinktion oberhalb von 0,8 eingetragen. Die Proben hierfür wurden verdünnt gemessen und die ermittelte Extinktion umgerechnet, um so den linearen Bereich zu erweitern. Durch Veränderung der Wellenlänge oder verschiedener anderer Einstellungen, wie Depositionierung des Ofens, Änderung der Spaltbreiten oder Lampenströme, läßt sich der lineare Bereich zu größeren Konzentrationen hin verschieben.

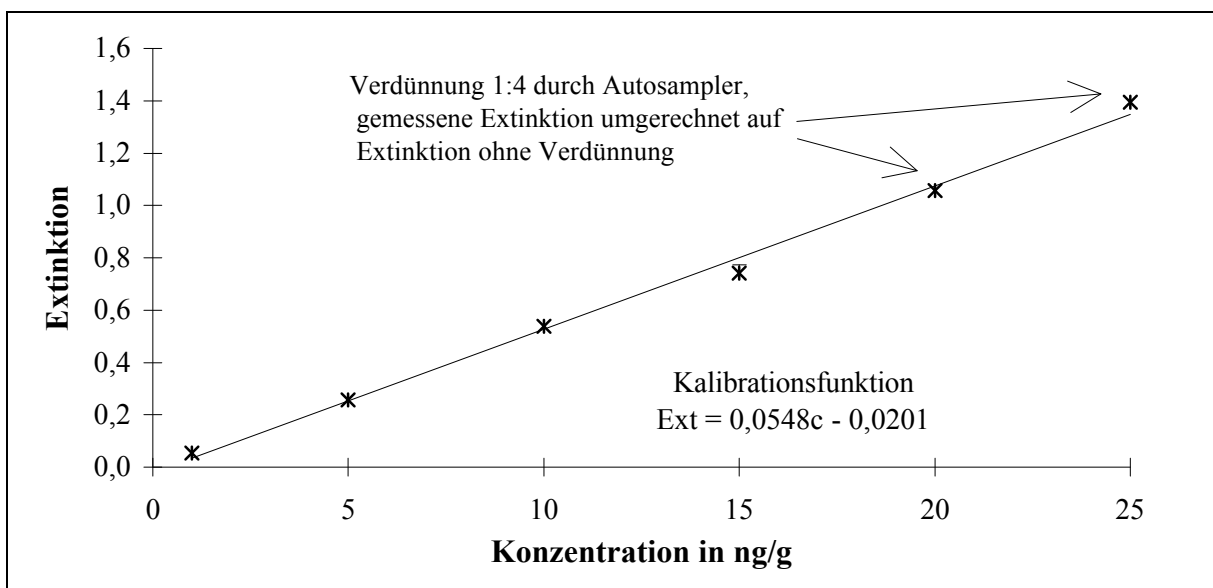


Abb. 4.3 Kalibrationsfunktion für Lithium für das Spuren-Matrix-Trennsystem bei wäßriger Probenaufgabe. Der lineare Bereich der SMT wird durch den linearen Bereich des GFAAS beschränkt. Die Auswertung erfolgt über die Peakfläche.

Die Kalibration erfolgt bei jeder Bestimmung über Standardaddition. Dazu wird bereits die Dotierung der Proben vor dem Aufschluß durchgeführt, so daß diese Proben ebenfalls das gesamte Analysenverfahren durchlaufen. Das Verfahren ist zwar mit einem größeren Aufwand und einer größeren Probenanzahl verbunden, jedoch werden Fehler durch vorhandene Matrix-

effekte, wie z. B. veränderte Atomisierungsbedingungen im Graphitrohr, verkleinert. In Abb. 4.4 ist eine Kalibrierfunktion für den Analyten Lithium mit Dotierung der Molybdänaufschlüsse dargestellt. Es zeigt sich ein guter linearer Zusammenhang zwischen der Menge des dotierten Analyten und der Extinktion.

Zu erkennen ist auch im Vergleich zu Abb. 4.3, daß die Empfindlichkeit der Bestimmung von Lithium bei Molybdän-belasteten Proben geringer wird. Aufgrund der um ca. 1/5 zurückgegangenen Empfindlichkeit verschiebt sich der lineare Bereich, das Eluat kann bis zu 60 ng/g Lithium enthalten ohne daß der lineare Bereich der GFAAS verlassen wird.

Das entwickelte Verfahren wird auf die Matrix Wolfram übertragen, wobei für Wolfram der Aufschluß mit Wasserstoffperoxid durchgeführt wird. Dies hat aber keinen wesentlichen Einfluß auf die übrigen Parameter, wie Elutionsvolumen oder Probeaufgabengeschwindigkeit.

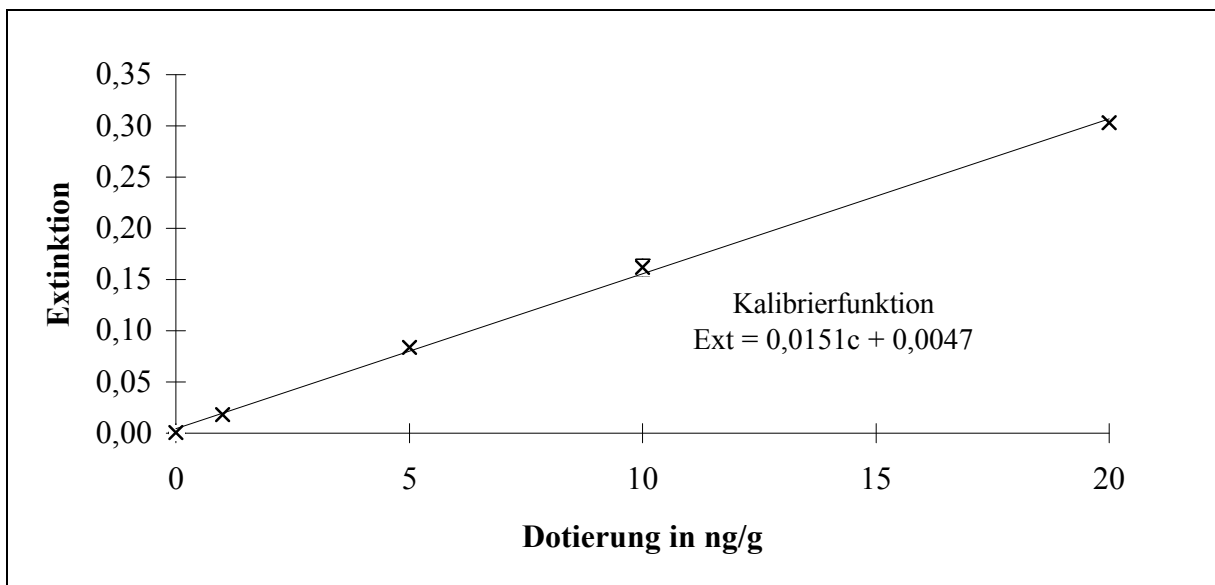


Abb. 4.4 Kalibrationsgerade für den Analyten Lithium erhalten durch verschiedene Dotierungen der Molybdänaufschlüsse mit HF/HNO₃.

4.4 Kenndaten des Verfahrens

Es wurden die Kenndaten des automatisierten offline-Spuren-Matrix-Trennverfahrens für die Matrices Molybdän und Wolfram für die Analyten Lithium, Natrium und Kalium aufgenommen. Auf den Aufbau der Anlage und die Verfahrensentwicklung wurde bereits in Kap. 3 und 4.3 eingegangen. Auf die genaue Arbeitsweise und die Auswirkungen von Kontamination wird ausführlich in Kap. 5 eingegangen.

In Tab. 4.6 sind die Kenndaten für die Matrix Molybdän aufgeführt. Das Molybdän wird bei diesem Verfahren mit HF/HNO₃ in der Mikrowelle aufgeschlossen (siehe Kap. 3.3). Die Art des Aufschlusses wirkt sich negativ auf die Nachweisgrenze, die Leerwerte und die Wiederfindungsraten aus. Bei Verwendung eines Aufschlusses mit Wasserstoffperoxid sollten hier Verbesserungen zu erzielen sein (siehe auch Kap. 6).

Die eingesetzte Probenmenge beträgt für jede Analyse 1,4 g einer 1 %igen Molybdänlösung. Auf eine Anreicherung wird wegen Zeitersparnis bewußt verzichtet. Die Menge des Eluates beträgt 1,2 g, diese Menge sollte nicht unterschritten werden, da sonst nicht genügend Probe für die Detektion zur Verfügung steht und die Elution unvollständig bleibt. Alle Analyten werden aus derselben Probe bestimmt, so daß jeweils nur eine Spuren-Matrix-Trennung mit einer Dauer von sechs Minuten durchgeführt werden muß.

Die Detektion mit GFAAS erfordert pro Probe und Analyt bei drei Wiederholmessungen einen Zeitaufwand von sechs Minuten, jedoch kann das Gerät unbeaufsichtigt mit einem Autosampler betrieben werden. Die Temperatur-Zeit-Programme werden an die Matrix angepaßt. Das Injektionsvolumen und die Wellenlänge sind von der Konzentration in der Probe abhängig, da hiermit der lineare Bereich der GFAAS beeinflußt werden kann. Die Kenndaten werden für Lithium bei einer Wellenlänge von 670,8 nm bestimmt, für Natrium wird die Wellenlänge 589,6 nm gewählt, welche eine geringere Empfindlichkeit aufweist, als die in den meisten Fällen eingesetzte Linie bei 589,0 nm. Dies ist notwendig bei der Untersuchung der Realproben, da die Gehalte zu hoch liegen (siehe dazu Tab. 4.9), um sie mit der Natriumhauptlinie sinnvoll zu bestimmen. Für Kalium gilt hier Gleiches: Die Konzentrationen in den hier untersuchten Realproben von Molybdän liegen in einem Bereich, in dem ein Einsatz der Hauptlinie von Kalium bei 766,5 nm nicht sinnvoll ist, so daß auf die Linie bei 769,9 nm ausgewichen wird. Bei der Analyse von Lithium tritt dieses Problem aus zwei Gründen nicht auf: Erstens ist Lithium in geringeren Konzentrationen in der Matrix vorhanden als Natrium und Kalium, zweitens ist die Empfindlichkeit bei der Detektion mit GFAAS geringer.

Tab. 4.6 Kenndaten des offline-Spuren-Matrix-Trennverfahrens für die Matrix Molybdän mit GFAAS-Detektion für die Analyten Lithium, Natrium und Kalium mit HF/HNO₃-Aufschluß.

	Lithium	Natrium	Kalium
Art des Aufschlusses	HF/HNO ₃	HF/HNO ₃	HF/HNO ₃
Eingesetzte Probenmenge in g	1,4	1,4	1,4
Nachweisgrenze im Feststoff in µg/g ¹⁾	0,01 (n = 6)	0,1 (n = 4)	0,3 (n = 4)
Wiederfindungsrate in %	82 ± 2	89 ± 2	106 ± 8
rel. Standardabweichung in %	3 ³⁾	4 ³⁾	3 ⁴⁾
Konzentration von Mo im Eluat in µg/g	20	20	20
linearer Bereich in µg/g im Feststoff	0,01 ... 6,0	0,1 ... 10	0,3 ... 30
Eluatmenge in g	1,2	1,2	1,2
Zeitbedarf in min pro Probe für SMT	6	6	6
Detektion:			
Detektion bei Wellenlänge in nm	670,8	589,6	769,9
Injektionsvolumen in µL	20	10	20
Empfindlichkeit in A/ng/g ²⁾	0,027	0,009	0,010
Temperatur-Zeit-Programm	siehe Anhang	siehe Anhang	siehe Anhang
Zeitbedarf bei 3 Wiederholmessungen in min	6	6	6

¹⁾ Nachweisgrenze ermittelt nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23].

²⁾ Bei Auswertung über die Fläche

³⁾ Bei einer Dotierung von 1 µg/g im Feststoff.

⁴⁾ Bei einer Dotierung von 0,5 µg/g im Feststoff.

Aufgrund des Ausweichens auf unempfindlichere Analysenlinien und aufgrund erhöhter Leerwerte und geringerer Reproduzierbarkeit liegen die Nachweisgrenzen für das Verfahren für Natrium und Kalium mit 0,1 µg/g und 0,3 µg/g im Feststoff über der von Lithium mit 0,01 µg/g.

Die Wiederfindungsraten liegen für Lithium und Natrium unter 100 %. Lithium und Natrium haben eine geringere Affinität zum Austauscher als Kalium, so daß hier die Elutionswirkung der Aufschlußlösung groß genug ist, um bereits während der Probenaufgabe die Analyten teilweise zu eluieren. Die Affinität von Kalium zum Austauscher dagegen ist so hoch, daß die Aufschlußlösung hier nicht eluierend wirkt; die Wiederfindungsrate für Kalium beträgt 106 %.

Der lineare Bereich wird bei diesem Verfahren nicht durch die Kapazität des Austauschers, sondern durch den linearen Bereich der Detektion bestimmt und deckt für alle Analyten ungefähr einen Bereich von zwei Zehnerpotenzen ab.

Die Matrix wird bei der Trennung von den Analyten um den Faktor 500 abgereichert, so daß die Molybdänkonzentration im Eluat ca. 20 µg/g beträgt. Bei dieser Konzentration ist eine Bestimmung der Analyten mit der GFAAS noch sehr gut durchzuführen, bei höheren Konzentrationen kann es zu erheblichen Störungen bei der Atomisierung kommen, was sich durch eine sinkende Empfindlichkeit bemerkbar macht [143].

Für die Untersuchung der Matrix Wolfram werden die gleichen Parameter in Bezug auf die Spuren-Matrix-Trennung verwendet wie bei der Untersuchung der Matrix Molybdän (siehe Tab. 4.7). So dauert auch in diesem Fall die Spuren-Matrix-Trennung einer Probe im offline-Betrieb ca. sechs Minuten. Ebenfalls bleiben Probemenge und Elutionsmittel unverändert.

Der größte Unterschied der beiden Verfahren liegt im Aufschluß. Für die Matrix Wolfram wird ein H₂O₂-Aufschluß verwendet, wie er in Kap. 4.2 beschrieben ist. Dieser Aufschluß bietet gegenüber dem Aufschluß mit HF/HNO₃ den Vorteil geringerer Leerwerte (Zugabe nur eines Reagenzes statt zwei und geringere Konzentration des Aufschlußmittels) und den Vorteil der geringeren Elutionskraft der Aufschlußlösung. Dies ist sowohl an den Wiederfindungsraten, als auch an den Nachweisgrenzen zu erkennen.

Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 95 und 105 %; somit sind sie höher als bei der Molybdänmatrix mit HF/HNO₃-Aufschluß. Die Erhöhung der Wiederfindungsraten ist auf den veränderten Aufschluß, nicht aber auf die veränderte Matrix zurückzuführen, denn nur für Lithium und Natrium ergeben sich höhere Wiederfindungsraten, während die Wiederfindungsrate für Kalium im selben Bereich bleibt.

Die Nachweisgrenzen liegen bei diesem Verfahren für alle Analyten ca. eine Zehnerpotenz niedriger. So konnte für Lithium eine Nachweisgrenze von 0,004 µg/g, für Natrium von 0,02 µg/g und für Kalium von 0,05 µg/g ermittelt werden. Das ist zum einen auf die verminderten Leerwerte beim Einsatz von Wasserstoffperoxid, zum anderen auf die empfindlichere Detektion und die höheren Wiederfindungsraten zurückzuführen. Die Detektion wird bei diesem Verfahren bei der jeweils empfindlichsten Analysenlinie durchgeführt. Die vorhandenen Wolframproben lassen ein Arbeiten in diesem Bereich zu, außerdem wurde während der Entwicklung der Analyseverfahren die Vermeidung von Kontamination verbessert, so daß auch kleinere Gehalte voneinander signifikant unterschieden werden können.

Tab. 4.7 Kenndaten des offline-Spuren-Matrix-Trennverfahrens für die Matrix Wolfram mit GFAAS Detektion für die Analyten Lithium, Natrium und Kalium mit H₂O₂-Aufschluß.

	Lithium	Natrium	Kalium
Art des Aufschlusses	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
Eingesetzte Probenmenge in g	1,4	1,4	1,4
Nachweisgrenze im Feststoff in µg/g ¹⁾	0,004	0,02	0,05
Wiederfindungsrate in %	96 ± 5	105 ± 2	95 ± 2
rel. Standardabweichung in %	5 ³⁾	3 ³⁾	6 ³⁾
Konzentration von W im Eluat in µg/g	10	10	10
linearer Bereich in µg/g im Feststoff	0,004 ... 1,0	0,02 ... 2	0,05 ... 5
Eluatmenge in g	1,2	1,2	1,2
Zeitbedarf in min pro Probe für SMT	6	6	6
Detektion:			
Detektion bei Wellenlänge in nm	670,8	589,0	766,5
Injektionsvolumen in µL	20	20	20
Empfindlichkeit in A/ng/g ²⁾	0,06	0,08	0,07
Temperatur-Zeit-Programm	siehe Anhang	siehe Anhang	siehe Anhang
Zeitbedarf bei 3 Wiederholmessungen in min	6	6	6

¹⁾ Nachweisgrenze ermittelt nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23].

²⁾ Bei Auswertung über die Fläche

³⁾ Bei einer Dotierung von 1 µg/g im Feststoff.

Ebenfalls verbessert werden konnte die Abtrennung der Matrix. Wolfram wird um den Faktor 1000 abgereichert, so daß eine Konzentration von ca. 10 µg/g im Eluat vorhanden ist. Die Verbesserung der Abtrennung wird genau wie die Wiederfindungsraten und die Nachweisgrenze auf den veränderten Aufschluß zurückgeführt.

Das offline-Spuren-Matrix-Trennverfahren läßt sich mit verschiedenen Detektionsmethoden kombinieren, so auch mit der ICP-MS. In Tab. 4.8 werden die Nachweisgrenzen für den Analyten Lithium verglichen. Obwohl die ICP-MS die bessere instrumentelle Nachweisgrenze für Lithium besitzt als die GFAAS, liegt die Nachweisgrenze der GFAAS mit 10 ng/g im Feststoff unter der der ICP-MS mit 30 ng/g. Der Grund liegt in den Eigenschaften der Methoden: Die GFAAS benötigt nur geringe Probemengen, wie sie hier bei der miniaturisierten Spuren-Matrix-Trennung anfallen. Die ICP-MS benötigt eine wesentlich größere Probenmenge (bei Einsatz eines konventionellen Zerstäubers) als die GFAAS, die nur durch Verdünnung des Eluates zu erreichen ist. Somit verschlechtert sich hier die Nachweisgrenze gegenüber der Detektion mit GFAAS.

Tab. 4.8 Nachweisgrenzen für den Analyten Lithium in Molybdän bezogen auf den Feststoff, bestimmt mit den Detektionsmethoden ICP-MS und GFAAS nach automatisierter Spuren-Matrix-Trennung.

Detektionsmethode	Nachweisgrenzen
GFAAS	10 ng/g
ICP-MS	30 ng/g ¹⁾

¹⁾Verdünnung des Eluates vor der Messung 1:100 mit Reinstwasser, um ein größeres Probenvolumen zu erhalten und bei annähernd gleicher Matrixkonzentration zu messen.

Die hier entwickelte automatisierte offline-Spuren-Matrix-Trennung mit GFAAS-Detektion ist eine routinetaugliche Methode zur Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium in hochreinem Molybdän und Wolfram. Zwar können mit anderen Methoden bessere Nachweisgrenzen erreicht werden, jedoch nur mit sehr viel mehr Aufwand an Zeit, Personal und Kosten. Somit stellt das hier entwickelte Verfahren mit seiner Leistungsfähigkeit eine wirtschaftliche Alternative zu den bereits bestehenden Untersuchungsverfahren dar (siehe Kap. 1).

4.5 Untersuchung realer Proben

Mit dem entwickelten Verfahren wurden reale Proben von Molybdän und Wolfram untersucht. Für diese Proben lagen bereits Untersuchungsergebnisse mit anderen Methoden vor, so daß die Untersuchung gleichzeitig der Richtigkeitskontrolle dient. Referenzmaterialien von Molybdän und Wolfram standen nicht zur Verfügung, weshalb auf bereits untersuchte Proben zurückgegriffen werden mußte.

Die zur Verfügung stehenden Proben wurden bereits u. a. mit HPLC durchgeführter Spuren-Matrix-Trennung und anschließender online-ICP-AES/ICP-MS-Detektion oder direkt mit GDMS [18] untersucht.

In Tab. 4.9 sind die ermittelten Gehalte von Lithium, Natrium und Kalium zusammen mit den Vergleichswerten aufgeführt. Für das untersuchte Molybdänpulver liegen keine Daten für den Analyten Lithium vor, jedoch sollte der Gehalt in diesem hochreinen Molybdänpulver für das nicht ubiquitäre Element Lithium nicht über 0,01 µg/g liegen, so daß der Befund plausibel ist. Die Werte für Natrium und Kalium stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut mit den Vergleichswerten überein.

Tab. 4.9 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in Molybdänpulver und Wolframpulver ermittelt mit dem offline-SMT-GFAAS-Verfahren für die Analyten Lithium, Natrium und Kalium mit Vergleichswerten.

	Mo-Pulver M. P. uhp VC 08/09 H. C. Starck		W-Pulver MP uhp lot W09		W-Pulver 6N-Qualität	
	offline-auto- SMT- GFAAS	TMS/ ICP-AES, ICP-MS ¹⁾	offline-auto- SMT- GFAAS	TMS/ ICP-AES ¹⁾	offline-auto- SMT- GFAAS	Prüfzeugnis GDMS- Messungen
Lithium	< 0,01		< 0,004		< 0,004	< 0,01
Natrium	$4,3 \pm 0,3$	4	$0,5 \pm 0,05$	0,33	< 0,02	0,02
Kalium	$1,8 \pm 0,3$	1,1	$0,1 \pm 0,05$	0,64	< 0,05	0,035

¹⁾ Quelle [18]

Für das Wolframpulver W09 liegen ebenfalls keine Daten über den Analyten Lithium vor. Aber auch in diesem Fall erscheint die Aussage, daß weniger als 4 ng/g Lithium in dem hochreinen Wolframpulver enthalten ist, plausibel. Der ermittelte Wert für Natrium stimmt auch in diesem Fall gut mit dem Vergleichswert überein. Lediglich bei Kalium tritt eine Diskrepanz zwischen dem ermittelten und dem Vergleichswert auf. Betrachtet man jedoch die absolute Größe der Konzentration die in der Probelösung nach dem Aufschluß bestimmt werden mußte, so kann man diese Abweichung tolerieren.

Für das Wolframpulver „6N-Qualität“ liegen Daten aus einem Abnahmeprüfzeugnis vor, die mit GDMS erhalten wurden. Bei der GDMS handelt es sich um ein grundsätzlich anderes Verfahren in Bezug auf die Probenvorbereitung (die anderen Vergleichswerte für W09 wurden ebenfalls mit Spuren-Matrix-Trennung ermittelt). Trotzdem widersprechen sich die erhaltenen Untersuchungsergebnisse nicht. Die mit der GDMS erhaltenen Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze des hier eingesetzten Verfahrens, mit dem keine Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze ermittelt wurden. Der Analyt Lithium konnte mit beiden Verfahren nicht quantifiziert werden, da der Gehalt unterhalb der Nachweisgrenzen liegt.

Mit Hilfe von Vergleichsproben konnte die Richtigkeit des Verfahrens überprüft werden. Bei den Vergleichsmessungen wurden ähnliche Werte für die untersuchten Analyten ermittelt. Es konnte damit gezeigt werden, daß das automatisierte offline-Verfahren in der Routine eingesetzt werden kann.

5 Auswirkungen von Kontaminationen auf die Bestimmung von Natrium und Kalium

Jeder Arbeitsschritt birgt in sich eine potentielle Kontaminationsquelle. Bei Kontamination (lat. contaminare: mit Unreinem in Berührung bringen , {durch Berührung} verderben) wird der eigentliche Analytgehalt erhöht. Durch Kontamination können Analysenergebnisse stark verfälscht werden, Aussagen über den Analytgehalt können dann nicht mehr getroffen werden.

In vielen Fällen ist es sehr schwierig, den Einfluß von Kontamination zu bemerken, die Fehlerquellen aufzufinden und zu beseitigen. Eine stets gleichbleibende Kontaminationsquelle im System wird kaum erkannt, weil es sich um einen systematischen Fehler handelt. Bei zufälligen nicht systematischen Kontaminationen ist eine Aufdeckung der Kontamination aufgrund des zufälligen Fehlers leichter. Jedoch erleichtert es nicht die Suche nach der Ursache.

Auf Kontaminationsquellen im einzelnen, die z. B. bei der Probenahme und Behandlung, bei der Probenvorbereitung, bei der ionenchromatographischen Trennung und bei der Detektion auftreten können, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Dies wurde bereits ausführlich behandelt [143].

5.1 Reinräume zur Reduktion von Kontamination

In immer mehr Bereichen werden heute Reinräume eingesetzt, um die Qualität von Produkten oder Dienstleistungen zu verbessern. Sie finden sich in der Lebensmittelindustrie zur Herstellung von sehr haltbaren Lebensmitteln ohne Konservierungsstoffe, in der pharmazeutischen Industrie zur Herstellung steriler Präparate, in der Medizin zur Durchführung hochseptischer Operationen, in der Feinwerktechnik und in der chemischen Analytik zur Durchführung von Analysen. Man muß hierbei zwischen partikelfreien Reinräumen und solchen unterscheiden, die frei von Mikroorganismen sein sollen. Im folgenden wird auf die partikelfreien Räume eingegangen.

Aufgaben der Reinräume

Der Reinraum soll Bedingungen schaffen, die einen schädigenden Einfluß von Verunreinigungen (Kontamination) am Arbeitsplatz ausschließen. In diesem Fall soll er den Einfluß auf die Analyse unterbinden, wobei mit Analyse die gesamte Analysenprozedur vom Aufschluß bis

zur Detektion gemeint ist. Kontaminationsprozesse stellen sich als sehr komplexe Systeme im Wechselspiel zwischen Verunreinigungsquellen und Transportmechanismen dar.

Verunreinigungsquellen einer Analysenprobe können die Raumluft, die verwendeten Chemikalien, die verwendeten Gefäße und die verwendeten Prozeßmedien-, einrichtungen und das Personal sein. Der Reinraum kann nur einige dieser Quellen (z. B. die Luft) direkt reduzieren. Andere Quellen (z. B. Gefäße) werden indirekt reduziert.

Bauliche Ausstattung

Der Reinraum ist als „Raum im Raum“ konzipiert. In einen Raum wurde ein zweiter mit besonderen Ausstattungsmerkmalen hineingebaut. Dieser Raum steht unter einem leichten Überdruck, so daß von außen keine Partikel durch Fugen oder Ritzen eindringen können. Der gesamte Raum ist gegenüber dem Außenraum weitestgehend abgedichtet. Die Luftzuführungen sind mit speziellen Filtern ausgestattet; sie sind mit den Luftabsaugungen so gekoppelt, daß der Überdruck immer aufrecht erhalten wird. Die Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit werden ebenfalls geregelt und konstant gehalten (hier: Lufttemperatur $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, Luftfeuchtigkeit $60\% \pm 20\%$).

Der Raum ist mit einer Schleuse ausgestattet, in der die gleichen Bedingungen herrschen wie im eigentlichen Reinraum. Hier können sowohl Personen als auch Materialien in den Reinraum eingeschleust werden. Ebenfalls wird hier die Reinraumkleidung angelegt.

Die Wand und Deckenelemente bestehen aus Kunststoff und haben an mehreren Stellen Sichtverbindung nach außen. Nachträgliche Ausschnitte sind leicht herzustellen und können gut abgedichtet werden. Es existieren so wenig horizontale Flächen wie möglich (z. B. keine Fensterbänke), die doppelt verglasten Fenster und Türen sind flächenbündig in die Elemente eingelassen. Der Fußboden soll abriebfest, rutschfrei und ebenso wie Wände und Decken gut zu reinigen sein [157] und besteht aus fugenverschweißten Kunststoffplatten. Die Abschlüsse an der Wand sind ebenfalls fugenlos mit einem Radius $>10\text{ mm}$, da dies reinigungsfreundlich ist. Im Raum befinden sich außerdem reine Werkbänke (engl. clean-bench), die u. a. für Probenvorbereitung genutzt werden. Diese werden mit nochmals gefilterter Luft versorgt, die dem Personal bei Benutzung entgegenströmt, um das Eindringen von Partikeln in den Bereich der Werkbank zu vermeiden.

Bei der Ausstattung des Raumes für die Bestimmung von Metallen im Ultraspurenbereich wurde auch auf Metallfreiheit geachtet. Die Oberflächen bestehen aus Kunststoff, alle Metallteile sind lackiert.

Personal im Reinraum

Eine weitere Kontaminationsquelle ist das im Reinraum arbeitende Personal. Durch geeignete Bekleidung kann diese Quelle reduziert werden. Mehrweg-Reinraumkleidung soll als Partikelbarriere gegenüber Fasern und Partikeln wirken, die der Mensch von Haut und Kleidung abgibt. Gleichzeitig darf die Kleidung selbst keine zusätzliche Partikelquelle sein. Sie soll kleidungsphysiologische Wünsche erfüllen, Schnitt und Stoff sollen luftdurchlässig sein, jedoch sollen keine vorhandenen Partikel aus den Öffnungen der Kleidung austreten. Verwendet werden meist Overalls, die durch abriebfeste Schuhe ohne Profil und Schnürsenkel oder Einwegüberschuhe und durch eine Haarhaube und Handschuhe ergänzt werden. Auf diese Weise kann die Analysenprobe vor Partikeln und Fasern, die vom Personal stammen, geschützt werden.

Betriebsstoffe und Geräte

Reinheitsanforderungen werden auch an Prozeßmedien wie Gase, Flüssigkeiten, Chemikalien und an Geräte gestellt. In der Analytik liegen diese Stoffe im allgemeinen schon in „reiner“ Form vor, die Gase haben eine hohe Qualität und es befindet sich direkt im Reinraum eine Reinstwasseranlage. Dieses Wasser kann neben analytischen auch zu Reinigungszwecken verwendet werden. Die Meßgeräte sind wie üblich an Quellenabsaugungen angeschlossen, so daß hier entstehende Partikeln sofort aus dem Raum transportiert werden. Weitere Einrichtungen für die Meßgeräte, wie Pumpen, Kühlmobile oder Drucker befinden sich außerhalb des Raumes in einem Servicegang.

Luftreinheitsklassen

Um die Güte eines Reinraumes bewerten zu können, werden Reindräume in sog. Reinheitsklassen eingeteilt [158]. Sie werden über die Partikelkonzentration in der Luft bestimmt. In Tab. 5.1 sind die Reinheitsklassen in Bezug auf die Partikelgröße und Anzahl dargestellt. Der in dieser Arbeit zur Verfügung stehende Reinraum hatte die Reinheitsklasse 4, die reinen

Werkbänke die Klasse 3. Aufgrund mangelnder Meßgeräte konnte die Reinheitsklasse nicht kontinuierlich überwacht werden.

Tab. 5.1 Partikel-Grenzkonzentrationen je m³ für die Luftreinheitsklassen [158].

Luftreinheitsklassen	Partikelgrößen in µm				
	≥ 0,1	≥ 0,2	≥ 0,3	≥ 0,5	≥ 5,0
1	1500	330	140	45	
(1)*	35	8	3	1	
2	15000	3300	1400	450	
(10)*	350	75	30	10	
3		33000	14000	4500	
(100)*		750	300	100	
4				45000	300
(1000)*				1000	7
5				450000	3000
(10000)*				10000	70

* Reinheitsklassen und Partikelkonzentrationen je Kubikfuß (ft³) nach US Federal Standard 209D zum Vergleich.

5.2 Auswirkungen von Kontaminationen am Beispiel von Natrium und Kalium

Das Vorhandensein von Kontaminationen, die während der Analysenprozedur auftreten, erkennt man am häufigsten durch zu hohe Wiederfindungsraten und Unreproduzierbarkeiten bei Wiederholmessungen in der gleichen Probenfamilie.

Im ersten Schritt wird die Detektionsmethode im Hinblick auf Kontamination getestet. Für die Bestimmung von Natrium und Kalium wird die GFAAS eingesetzt. Es werden steigende Mengen Reinstwasser im Graphitrohr angereichert und der Verlauf der Extinktion beobachtet (siehe Abb. 5.1). Mit steigender Menge Reinstwasser steigt auch die gemessene Extinktion in gleichem Maße. Zwei Aussagen lassen sich hieraus ableiten: Erstens ist im Probengefäß oder im Reinstwasser trotz sorgfältigster Handgriffe und Reinigung eine meßbare Menge Natrium enthalten, jedoch in so geringer Menge, daß eine Natriumanalyse im ng/g- Bereich nicht wesentlich beeinträchtigt werden sollte. Zweitens liefert das Graphitrohr mit steigender Probenmenge keinen zusätzlich steigenden Leerwert (wenn man davon ausgeht, daß die Extinktion durch Natrium aus der Probe verursacht wird).

In vielen Fällen wird mit einer Probenmenge von 20 µL gearbeitet. Deswegen ist diese Detektionsmethode für Natrium und auch Kalium aufgrund geringer Geräteleerwerte sehr gut ge-

eignet. Jedoch sollten mit demselben Analysengerät nicht andere mit Natrium oder Kalium belastete Proben (z. B. Meerwasser) gemessen werden, da dann der Geräteleerwert stark ansteigt.

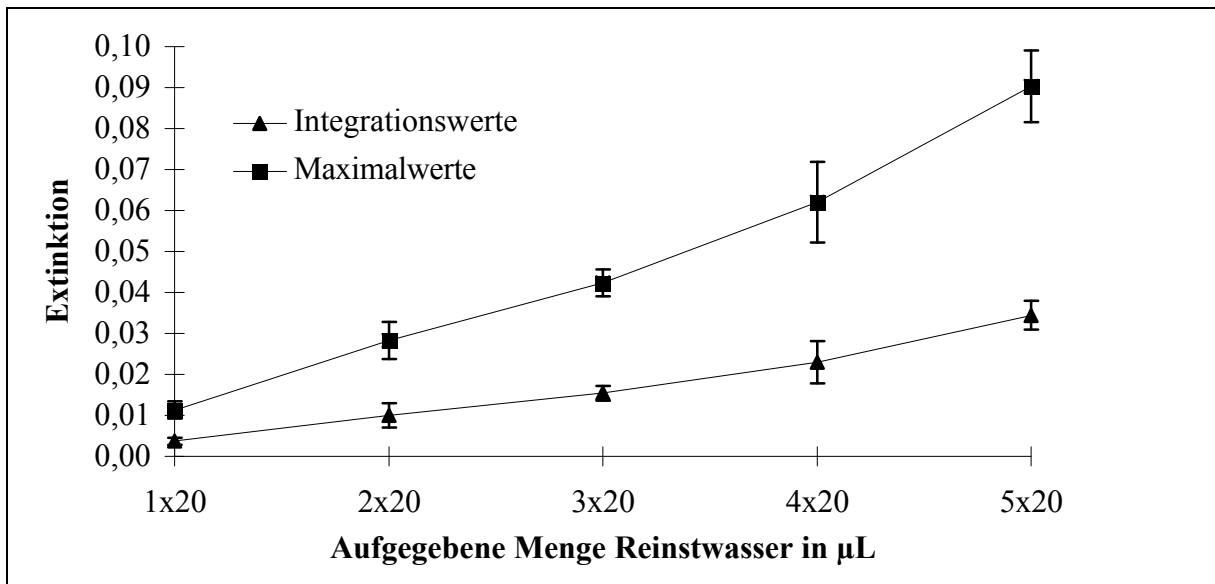


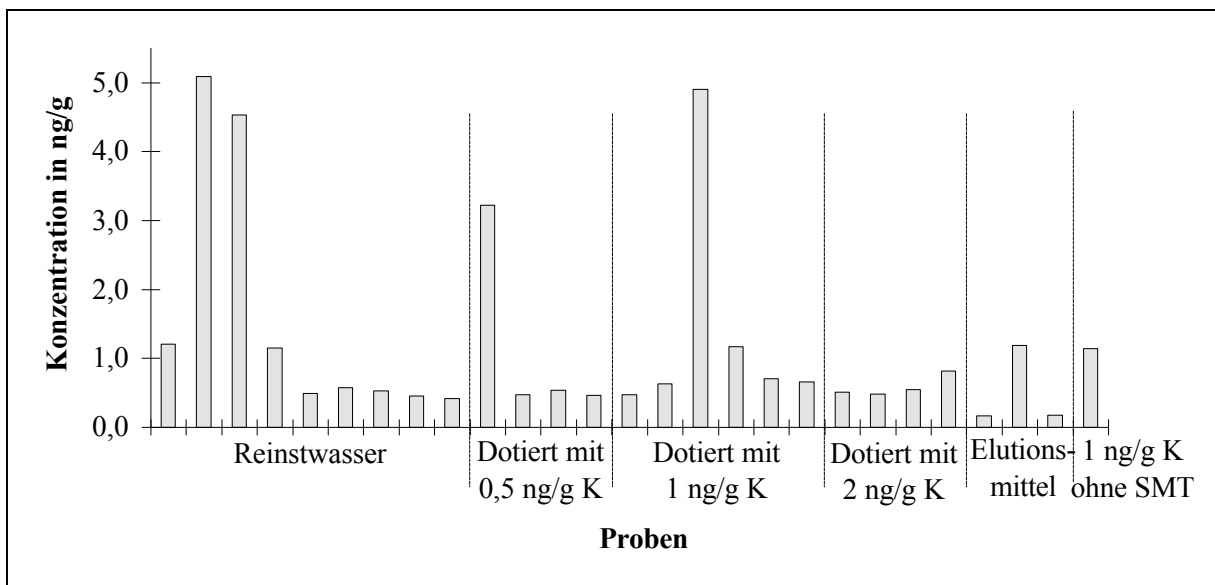
Abb. 5.1 Extinktionen bei der Messung von Natrium mit GFAAS in Abhängigkeit von der Anreicherung von Reinstwasser im Rohr; Probenaufgabe jeweils 20 μL .

In Tab. 5.2 sind die Wiederfindungsraten aufgeführt, die am Anfang der Optimierungsphase erhalten wurden. Man kann zwei Effekte erkennen, die beide auf Kontamination hinweisen: Die Wiederfindungsraten sind sowohl bei Natrium als auch bei Kalium mit Mittelwerten von 160 und 300 % viel zu hoch. Zudem sind die Wiederfindungsraten unreproduzierbar. Sie weisen eine relative Standardabweichung von ca. 50 % bei 7 Wiederholmessungen auf. Dies ist an der Nachweisgrenze kein ungewöhnlicher Wert, hier jedoch wurde mit wässrigen Proben gearbeitet, die mit jeweils 1 ng/g des Analyten dotiert waren, so daß bessere Reproduzierbarkeit erwartet werden kann. Sowohl die zu hohen Wiederfindungsraten als auch die Unreproduzierbarkeit weist auf Kontaminationen im System hin.

Tab. 5.2 Wiederfindungsraten für Natrium und Kalium bei der Spuren-Matrix-Trennung in der Optimierungsphase. Bestimmt mit dotierten (1 ng/g) wäßrigen Proben.

Probe Nr.	Wiederfindungsraten in %	
	Na	K
1	298	340
2	57	303
3	110	366
4	107	136
5	238	185
6	176	197
7	152	617
Mittelwert	163	306
Rel. Standardabweichung	51	53

Berücksichtigt wird hierbei nicht die Kontaminationsquelle Aufschluß, da nur mit wäßrigen Proben gearbeitet wurde. Es liegt nahe, die Kontamination vor allem in den verwendeten Gefäßen zu vermuten. Wie in den Kap. 4 und 9.2 gezeigt wird, wurde das Problem im Laufe der Entwicklungsphase minimiert.

**Abb. 5.2** Kalium-Konzentrationen in ng/g im Eluat bei verschiedenen Dotierungen wäßriger Proben nach Durchlaufen des Spuren-Matrix-Trennsystems (Entwicklungsphase). Es kann von den Meßwerten nicht auf die Wiederfindungsrate geschlossen werden, da Verdünnung im Elutionsschritt erfolgte.

In Abb. 5.2 sind verschieden dotierte Proben durch das Trennsystem gelaufen. Ein linearer Zusammenhang zwischen Dotierung und gemessener Konzentration ist nicht zu erkennen. Die Unterschiede zwischen den Probenfamilien gehen im Rauschen unter. Dies ist erstaunlich, da

sich mit der GFAAS Konzentrationen im unteren ng/g-Bereich im Wäßrigen oder leicht HNO₃-Saurem sehr gut bestimmen lassen. Es kommt zu unreproduzierbaren Ergebnissen. Augenfällig sind die hohen Werte zu Beginn der Messungen mit Reinstwasser. Neben anderen größeren Ausreißern sind dies die höchsten gemessenen Konzentrationen. Es wird deutlich, daß vor Beginn der Messungen das gesamte System sehr gründlich gespült werden sollte.

Eine weitere Kontaminationsquelle ist der Aufschluß. Hier wirken oxidierende Substanzen oder heiße Säuren auf die Gefäßoberfläche ein, was ein Herauslösen von Stoffen zur Folge haben kann. Diese Stoffe gelangen dann in die Analysenprobe. In Tab. 5.3 werden Reproduzierbarkeiten von Aufschlüssen dargestellt. Liegt die Reproduzierbarkeit innerhalb der Aufschlüsse, die anschließend im PE-Gefäß verdünnt wurden, zwischen 1 % und 37 % (n=4), so liegt sie bei der Betrachtung verschiedener Aufschlüsse bei 120 % (n=7). Die Gefäße liefern trotz intensiver Reinigung jedes einen Beitrag anderer Größe zur Kontamination.

Durch Verwendung anderer reinigungsfreundlicherer Gefäßmaterialien kann man diese Kontaminationsquelle vermindern und damit die Reproduzierbarkeit steigern. Verwendet man beim gleichen Versuchsaufbau Gefäße aus PFA, so läßt sie sich von 120 % auf 13 % im Falle des Natriums verbessern.

Tab. 5.3 Vergleich der Reproduzierbarkeit bei Spuren-Matrix-Trennung zwischen verschiedenen Blindaufschlüssen (HF/HNO₃) und verschiedenen Gefäßen zur Verdünnung des Aufschlusses.

Gefäßmaterial der Verdünnungs- gefäße	Kalium		Natrium	
	Konzentration im Eluat in ng/g	rel. Standard- abweichung ¹⁾ in %	Konzentration im Eluat in ng/g	rel. Standard- abweichung ¹⁾ in %
PFA				13²⁾
PE	7,3	22	6,0	24
PE	49,5	4	30,8	1
PE	89,7	1	43,3	1
PE	8,2	37	6,7	20
PE	2,4	20	6,6	4
Mittelwert	31,4		18,7	
rel. Standard- abweichung in %	120		93	

¹⁾ Mit n=4 Wiederholmessungen

²⁾ Mit n=4 verschiedenen Aufschlüssen mit jeweils 4 Wiederholmessungen.

Erhöhte Leerwerte wirken sich auch auf die Nachweisgrenzen aus. Mit der Graphitrohr-AAS lassen sich Nachweisgrenzen im pg/g-Bereich für Natrium und Kalium für wäßrige Proben

erzielen. Für Lithium liegen sie etwas höher. Beim Vergleich der Gerätenachweisgrenzen mit den idealen Verfahrensnachweisgrenzen fällt auf, daß diese für Natrium und Kalium sich stark verschlechtern. Die idealen Verfahrensnachweisgrenzen wurden mit einem wäßrigen Standard ohne Matrix ermittelt. Dies entspricht der Regel, wonach Verfahrensnachweisgrenzen schlechter als Gerätenachweisgrenzen sind. Die Verfahrensnachweisgrenze für Lithium ändert sich dagegen nicht (siehe Tab. 5.4). Während der ganzen Arbeiten konnte bei Lithium keine derart große Kontamination festgestellt werden, wie bei Natrium und Kalium, da Lithium erstens nicht so ubiquitär wie die beiden anderen Analyten ist und zweitens eine schlechtere Nachweisgrenze bei der GFAAS besitzt. Hieraus läßt sich ableiten, daß für Natrium und Kalium die Verfahrensnachweisgrenze im wesentlichen von der Erhöhung der Leerwerte und den damit verbundenen Unreproduzierbarkeiten beeinflußt wird.

Tab. 5.4 Vergleich der Gerätenachweisgrenzen mit den Trennsystemnachweisgrenzen unter Verwendung wäßriger Leerwerte.

	Lithium	Natrium	Kalium
Nachweisgrenze mit GFAAS in ng/g	0,05	0,01	0,02
Verfahrensnachweisgrenze wäßrig (n=8) in ng/g	0,05	0,9	1,4
rel. Standardabweichung in % (n=12) für Verfahren	51	27	85

Kontaminationsquellen sind nur durch Versuche mit verschiedenen Versuchsaufbauten unter Verwendung verschiedenster Materialien und mittels Erfahrung aufzudecken und zu beseitigen. Es reicht schon eine unsaubere Tülle einer Spritzflasche für Reinstwasser, um ganze Analyseergebnisse zu verfälschen.

5.3 Handhabung der Arbeitsmaterialien

Die Ultrapurenanalyse von Natrium und Kalium ist im wesentlichen von der Gefahr der Kontamination bestimmt. Nur durch genaues Arbeiten und im Laufe der Zeit gewonnene Erfahrung läßt sich das Problem der Kontamination in den Griff bekommen. Hier soll nun von der genauen Arbeitsweise und von gesammelten Erfahrungen berichtet werden.

Sieht man sich das gesamte Analysenverfahren an, so erkennt man überall potentielle Kontaminationsquellen. Solange sie offensichtlich sind, lassen sie sich in vielen Fällen leicht beseitigen. Den versteckten Quellen kommt man meist nur langsam auf die Spur. Im folgenden werden anhand der verschiedenen Verfahrensschritte die Arbeitsschritte erläutert und Probleme

diskutiert. Soweit nicht anders angegeben, werden alle Arbeiten im Reinraum (siehe auch Kap. 5.1) durchgeführt.

Aufschluß

Die Aufschlußgefäße sind eine Kontaminationsquelle, deren Qualität man nur unsicher beurteilen kann. Die Aufschlußgefäße werden nach jedem Versuch neu gereinigt; ob diese Reinigung auch in Bezug auf Natrium und Kalium erfolgreich ist, läßt sich nur nach dem nächsten Aufschluß feststellen. Liegt dann eine Kontamination vor, ist die Probe verdorben. Ein weiteres Problem liegt auch hier in der Unreproduzierbarkeit der Kontamination. Die verwendeten Aufschlußgefäße aus PTFE neigen dazu, unter Einfluß heißer Säuren und Gase Analyten in die Wand eindringen zu lassen, welche zu einem unbestimmten Zeitpunkt wieder aus der Wand herausgelöst werden. Besonders groß ist die Unreproduzierbarkeit bei bereits bei anderen Analysen eingesetzten Aufschlußgefäßen, welche sich zudem noch schlecht reinigen lassen. Erst bei der Verwendung neuer Aufschlußgefäße ließ sich dieses Problem lösen. Die neuen Aufschlußgefäße waren mit sogenannten Inlinern ausgestattet, die sich gut reinigen lassen.

Die zum Aufschluß verwendeten Chemikalien kann man leicht auf ihren Gehalt testen. Die ermittelten Gehalte sind so gering, daß die beobachteten großen Kontaminationen nicht aus den Chemikalien stammen. Sie scheiden als unreproduzierbare Kontaminationsquelle aus.

Das Einwiegen der Probe erfolgt nicht direkt in den ersten Aufschlußgefäßen, da diese für die Feinwaage ein zu großes Gewicht haben. Ebenfalls ist auch ein Verdünnen der Aufschlußlösung erst nach Umfüllen der Lösung möglich. Dieses zweimalige Umfüllen ist eine der Hauptursachen der unreproduzierbaren Kontamination, denn es wird dabei über den Gefäßrand hinweggekippt, der aber sehr schlecht zu reinigen ist. Ohne das Kippen ist aber ein Nachspülen kaum möglich. Die neuen Aufschlußgefäße, bzw. die Inliner, sind entsprechend ihrem Gewicht für die Feinwaage geeignet, so daß ein zweimaliges Umfüllen entfällt.

Automatische Spuren-Matrix-Trennung

Die Spuren-Matrix-Trennung wird in einem fast geschlossenen System durchgeführt. Nur die Probengefäße und die Gefäße für das Eluat sind offen. Zusammen mit Memoryeffekten im Schlauchsystem liegen hier die größten Kontaminationsquellen, wenn man von der Aus-

tauschersäule absieht. Erhöhte Leerwerte wurden weder beim Elutionsmittel noch bei den Spüllösungen festgestellt. Hier kann Kontamination nur durch verunreinigte Gefäße entstehen.

Es hat sich herausgestellt, daß die Leerwerte zu Beginn der Messungen stets höher sind (siehe Abb. 5.2) als nach einigen Stunden. Durch ca. 1 stündiges Spülen mit Reinstwasser und verdünnter Salpetersäure können diese anfänglichen Leerwerte auf einen konstanten Wert gedrückt werden.

Aufgrund des Betriebes im Reinraum und der Geschlossenheit des Systems ist der Schritt der Spuren-Matrix-Trennung nur wenig durch Kontamination beeinflusst.

Detektion

Bei der Detektion mit GFAAS ist besonders auf die Probenzufuhr zu achten, wenn man Kontamination vermeiden will. Um eine Verunreinigung der Proben durch Partikel aus der Luft zu vermindern, ist der Probenteller mit einem Deckel versehen. Zusätzlich wurde jedoch der automatische Probengeber unter einer reinen Werkbank der Klasse 100 plaziert, das GFAAS aber außerhalb (siehe Abb. 5.3), so daß keine bei der Trocknung, Veraschung oder Atomisierung frei werdenden Partikel in die Proben gelangen können.



Abb. 5.3 Aufbau des AAS 5 EA unter einer clean-Bench zur Verringerung der Leerwerte und Streuungen.

Kontamination bereitet bei der Detektion wenig Probleme. Für die Analyten Natrium und Kalium mit Siedepunkten von 881,3 °C und 753,8 °C läßt sich nach jeder Messung das Graphitrohr problemlos ausheizen, Memoryeffekte sind dabei nicht zu beachten. Ebenso wird der Probengeberschlauch nach jeder Probe gespült, was ebenfalls sehr effektiv diese Effekte vermeidet. Schwierigkeiten treten dann auf, wenn dasselbe Gerät zur Bestimmung von Proben mit extrem hoher Natriumbelastung genutzt wird. Es treten dann auch nach sehr gründlicher Reinigung des gesamten Systems und Ofenteils noch für längere Zeit (3 Monate) erhöhte Leerwerte auf, die nicht auf andere Quellen zurückzuführen sind. Es ist bei der Bestimmung von Natrium und Kalium im unteren ng/g- und im pg/g-Bereich zu empfehlen, das verwendete Gerät nicht für Proben mit hoher Natrium- oder Kaliumbelastung zu benutzen. Dies kann in Routinelabors ein Problem darstellen, da gerade oft Wasserproben, deren Gehalte an Schwermetallen teilweise mit GFAAS bestimmt werden, mit Natrium und Kalium belastet sind.

Die größte Schwierigkeit bei der Analyse von Natrium und Kalium ist die Sauberkeit der Probengefäße, die bei jedem Arbeitsschritt eingesetzt werden müssen. Diese werden benutzt beim Aufschluß, bei der Spuren-Matrix-Trennung, beim Sammeln des Eluates und bei der Detektion als Probengefäße für den Autosampler. Über die Aufschlußgefäße wurde schon oben berichtet, deswegen werden hier jetzt die Gefäße für die Bestückung der Probensteller betrachtet.

Bewährt haben sich Probengefäße aus PFA mit einem Volumen von 1,5 mL, die mit einem PTFE-Schnappdeckel versehen sind und die für die verwendeten Probensteller geeignet sind. Diese Gefäße wurden vor der ersten Benutzung mit Salpetersäure ausgedämpft. Die Reinigung der Gefäße nach jeder Benutzung wurde anfangs folgendermaßen durchgeführt: Die Gefäße wurden mit Reinstwasser ausgespült, anschließend mit Reinstwasser, dann mit 5%iger Salpetersäure und dann wieder mit Reinstwasser gefüllt und jeweils für ca. 30 min bei 60 °C mit Deckel verschlossen im Ultraschallbad beschallt. Diese Art der Reinigung hat sich nicht bewährt, zu viele der Gefäße weisen erhöhte Leerwerte auf.

Werden nur Proben mit geringen Gehalten an Natrium und Kalium untersucht, so empfiehlt sich folgende Art der Reinigung: Die Probengefäße werden ausgespült, mit Reinstwasser gefüllt, verschlossen und mehrere Stunden stengelassen. Dieses wird mehrmals wiederholt. Das Reinstwasser besitzt eine so große Reinigungskraft, daß die Leerwerte der Probengefäße keine Erhöhung mehr aufweisen. Deswegen wird auf den Einsatz von Säure zur Reinigung der Gefäße verzichtet und darauf geachtet, daß stets für gleiche Probenarten die gleichen Gefäße verwendet werden.

Trotz der verbesserten Reinigung müssen die Probengefäße vor jeder Benutzung freigemessen werden. Dazu werden die Gefäße mit Reinstwasser gefüllt und die Extinktion mit dem GFAAS gemessen. Gefäße mit erhöhten Leerwerten werden nochmals gereinigt, bevor sie verwendet werden. Nur durch diese Maßnahme kann man eine Kontamination bei der Untersuchung der Proben vermeiden, die in der Regel deutlich am zu großen Meßsignal erkannt wird.

Eine besondere Bedeutung bei allen Arbeitsschritten kommt dem Reinstwasser zu. Es wird bei der Verdünnung der Säuren und Standards, als Spüllösung und als Reinigungsmittel verwendet. Die im Labor für die Untersuchungen von Natrium und Kalium verwendete Spritzflasche mit Reinstwasser sollte möglichst aus PFA oder einem vergleichbarem Material bestehen und auch möglichst nicht für andere Zwecke verwendet werden. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß die Spitze nicht verunreinigt wird, da sich sonst diese Verunreinigungen sofort in der ganzen Analyse wiederfinden, z. B. auch im frisch angesetzten Standard, dessen Gehalt dann verfälscht ist. Alle anderen Chemikalien sollten immer mit Pipetten aus den Vorratsgefäßen entnommen und nicht über den Rand gekippt werden, da sich der Rand von Gefäßen schlecht reinigen läßt und deswegen immer eine große Kontaminationsquelle darstellt. Eine Kontamination durch Verwendung von Pipettenspitzen konnte nicht erkannt werden. Sie werden geschützt in einer geschlossenen Plastikbox aufbewahrt und mit einer Pinzette entnommen.

Im Laufe der Untersuchungen konnte durch Beobachtung und Erfahrung das Verfahren so weit verbessert werden, daß eine Bestimmung im oberen pg/g-Bereich in den Lösungen möglich wurde.

6 Entwicklung einer automatisierten online-Spuren-Matrix-Trennung

Mit Hilfe der automatisierten online-Spuren-Matrix-Trennung sollen verschiedene Analyten in Molybdän- und Wolframpulvern bestimmt werden. Zur Detektion wird die ICP-MS eingesetzt, die im Gegensatz zur GFAAS online-fähig ist; das Eluat kann direkt dem Detektionssystem zugeführt werden.

Das eingesetzte automatische Spuren-Matrix-Trennsystem hat den gleichen Aufbau wie das in Kap. 3 und 4 bereits vorgestellte System. Anstelle des Autosammlers tritt jedoch die direkte Zuführung zum Meßgerät. Alle Arbeitsschritte werden optimiert und an das neue Analysensystem angepaßt. Das Trennprinzip wird ebenfalls aus der offline-Spuren-Matrix-Trennung übernommen (siehe Kap. 4.1). Auch auf die verschiedenen Aufschlußmethoden wurde bereits in Kap. 4.2 eingegangen.

Die Detektion wird mit ICP-MS durchgeführt. Die ICP-MS ist multielementfähig und arbeitet quasisimultan. Dies sind zwei wichtige Voraussetzungen für die online-Analyse mehrerer Analyten, die annähernd gleichzeitig von der Trennsäule eluiert werden, da kein Wert auf die chromatographische Trennung der Analyten gelegt wird, sondern im Gegenteil eine kurze Meßzeit und damit das gleichzeitige und schnelle Eluieren der Analyten angestrebt wird. Die Analyten können also nicht aufgrund ihrer Retentionszeit, sondern nur mit Hilfe der Detektion qualitativ bestimmt werden.

Dringt man zudem in den Ultraspurenbereich ein, reicht oft die Nachweisstärke der ICP-AES, die prinzipiell ebenfalls alle Voraussetzungen der online-Detektion erfüllt, nicht mehr aus, so daß auf die empfindlichere und nachweistärkere Methode ICP-MS zurückgegriffen werden muß, denn sie bietet eine hohe Empfindlichkeit bei guter Präzision. Allerdings bietet die Quadrupol-ICP-MS eine quasisimultane Detektion an, so daß für jedes Element nur ein begrenzter Meßzeitraum zur Verfügung steht. Belastungen durch hohe Matrixkonzentrationen werden bis zu einem gewissen Grad toleriert, vermindern aber in den meisten Fällen die Empfindlichkeit und erhöhen die Anzahl der auftretenden Interferenzen (siehe auch Kap 3.5), wie dies aber auch bei der ICP-AES der Fall sein kann.

Die Detektion erfolgt online, kann aber auch bei Bedarf offline-erfolgen, wenn z. B. die Kapazität des Detektionsgerätes ausgeschöpft ist und nicht genügend Meßzeit für eine online-Bestimmung zur Verfügung steht. Jedoch steht der offline-Messung aufgrund der Miniaturisierung und der damit verbundenen Zeitersparnis nur ein geringes Probenvolumen zur Verfü-

gung. Dies hat zur Folge, daß entweder ein spezielles Zerstäubersystem, z. B. Direct injection nebulizer (DIN), eingesetzt werden muß, oder die Probe verdünnt werden muß, was zu Lasten der Nachweisgrenze geht. Aus diesen Gründen wird hier das online-System für die Bestimmung der Analyten gewählt.

Der Automatisierungsgrad des Systems ist hoch. Neben dem nicht automatisierten Aufschluß und dem Bestücken des Probenellers ist nur die Auswertung der Meßergebnisse nicht automatisiert. Je nach Einstellung am Detektionsgerät wird die Detektion einmal zu Beginn der gesamten Messungen gestartet (das Analysensystem arbeitet dann ohne Aufsicht vollautomatisch) oder bei jeder einzelnen Messung neu (hier erfolgt ca. alle 8 min ein Eingriff durch den Bediener). Dies ist dem Bediener selbst überlassen. Alle anderen Arbeitsschritte sind vollautomatisiert, siehe dazu auch Abb. 6.1. Dort ist der Grad der Automatisierung in Abhängigkeit vom Arbeitsschritt dargestellt.

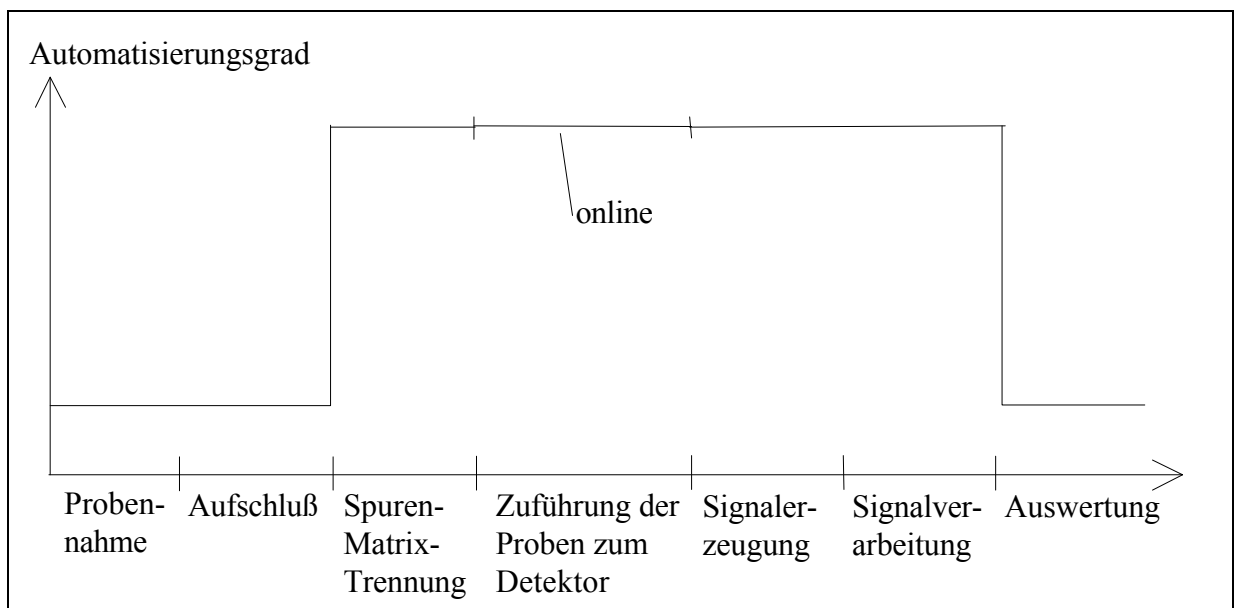


Abb. 6.1 Zusammenhang des Automatisierungsgrades vom analytischen Gesamtprozeß für das online-Spuren-Matrix-Trennverfahren.

Die Auswertung erfolgt nicht automatisiert, sondern wird mit Unterstützung von üblichen Tabellenkalkulationsprogrammen, die die Option der eigenen Programmierung beinhalten, selbst durchgeführt. Hierbei erleichtern Programme z. B. die Integration oder das Berechnen von Kennzahlen und Gehalten, so daß der Aufwand der Auswertung auf ein Minimum reduziert werden kann.

Die Nachweisgrenze wird nicht so sehr wie bei den Alkalimetallen von Leerwerten, sondern von der Reproduzierbarkeit der Spuren-Matrix-Trennung abhängen. Die Kopplung Spuren-Matrix-Trennsystem mit dem ICP-MS sollte auf jeden Fall eine Nachweisgrenze liefern, mit der reine Molybdän- und Wolframproben in der Routine untersucht werden können.

6.1 Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte

Einzelne optimierte Verfahrensschritte wurden bereits in Kap. 4.3 vorgestellt. Der Schwerpunkt der hier vorgestellten Optimierung liegt im wesentlichen auf der online-Detektion mit ICP-MS. Das Verfahren wird mit Hilfe der Matrix Molybdän entwickelt und verbessert; die erhaltenen Ergebnisse können dann auf die Matrix Wolfram übertragen werden.

Aufschluß

Molybdän und Wolfram können gut auf zwei verschiedene Arten aufgeschlossen werden, wie bereits in Kapitel 4.2 diskutiert wird. Der Aufschluß erfolgt zum einen mit HF/HNO₃ in der Mikrowelle, zum anderen mit H₂O₂ bei 80 °C. Mit beiden Aufschlüssen wurden die Proben aufgeschlossen und anschließend online-Spuren-Matrix-Trennungen durchgeführt. In Tab. 6.1 sind für beide Verfahren Nachweisgrenzen und Wiederfindungsraten aufgeführt. Die Nachweisgrenzen wurden nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23] ermittelt. Die Wiederfindungsraten wurden durch eine offline-Messung bestimmt. Hierzu wurde das Eluat mehrerer gleicher Proben gesammelt, um genügend Probevolumen für die Detektion zur Verfügung zu haben.

Die Nachweisgrenzen beim Aufschluß mit H₂O₂ liegen in den meisten Fällen unterhalb von den Nachweisgrenzen, die mit dem HF/HNO₃ Aufschluß erhalten werden. Gute Verbesserungen konnten für die Analyten Lithium, Magnesium, Zink und Barium erzielt werden. Bei Mangan, Kupfer und Blei tritt keine signifikante Veränderung der Nachweisgrenze ein. Zurückzuführen ist die durchschnittliche Verbesserung der Nachweisgrenze auf die geringeren Leerwerte. Sie sind beim Einsatz von Wasserstoffperoxid, das sich gut reinigen läßt, geringer als beim Einsatz von Fluß- und Salpetersäure, die zwar ebenfalls gut zu reinigen sind, aber in größerer Menge eingesetzt werden. Ein weiterer Grund für die Verbesserung liegt in der steigenden Präzision der Aufschlüsse. Beim Aufschluß mit Wasserstoffperoxid werden die Gefäßmaterialien weniger belastet als beim Aufschluß mit Säure in der Mikrowelle. Die Präzision der Aufschlüsse untereinander steigt dann an.

Tab. 6.1 Nachweisgrenzen in $\mu\text{g/g}$ im Feststoff mit $n = 4$ und Wiederfindungsraten für die Matrix Molybdän bei verschiedenen Aufschlüssen. Die Vertrauensbereiche sind als einfache rel. Standardabweichung aus vier Wiederholmessungen angegeben.

	Nachweisgrenzen ¹⁾ in $\mu\text{g/g}$		Wiederfindungsraten in %	
	im Feststoff Molybdän			
	H_2O_2 Aufschluß	HF/HNO_3 Aufschluß	H_2O_2 Aufschluß	HF/HNO_3 Aufschluß
Li	0,0001	0,002	99 ± 2	92 ± 3
Mg	0,002	0,014	102 ± 4	74 ± 3
Mn	0,003	0,004	97 ± 3	84 ± 1
Co	0,001	0,001	108 ± 4	84 ± 1
Ni	0,003	0,010	101 ± 4	85 ± 1
Cu	0,010	0,008	106 ± 4	88 ± 4
Zn	0,030	0,120	108 ± 1	87 ± 4
Sr	0,001	0,003	109 ± 3	87 ± 1
Ag	0,060	0,110	94 ± 3	80 ± 1
Ba	0,001	0,140	105 ± 4	84 ± 1
Pb	0,005	0,004	108 ± 4	87 ± 1

¹⁾ Nachweisgrenze ermittelt nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23].

Die Erhöhung der Wiederfindungsraten trägt ebenfalls zur Verbesserung der Nachweisgrenze bei. Liegen sie beim Aufschluß mit Fluß- und Salpetersäure um 85 %, so werden sie beim Aufschluß mit Wasserstoffperoxid auf ca. 100 % erhöht. Die Säure enthaltene Aufschlußlösung besitzt eine größere Elutionskraft als der Wasserstoffperoxid-Aufschluß. Dies machte sich beim offline-Betrieb nicht bemerkbar, da hier geringere Probenmengen eingesetzt wurden (siehe Kap. 4.4) und die Elutionskraft der Aufschlußlösung dort nicht in der Lage war, die Analyten bereits während der Probenaufgabe zu eluieren.

Aus den oben genannten Gründen wird Wasserstoffperoxid für den Aufschluß eingesetzt. In Kap. 6.2 werden die Kenndaten für die beiden verschiedenen Aufschlußmethoden für die Matrix Molybdän gegenübergestellt. Die Untersuchung der Matrix Wolfram wird nur mit dem H_2O_2 -Aufschluß durchgeführt.

Probenaufgabe

Die Probenaufgabe geschieht in gleicher Art und Weise wie bei der offline-Spuren-Matrix-Trennung, mit dem Unterschied, daß hier mehr Probenlösung eingesetzt wird. Die Zeitdauer der Probenaufgabe verlängert sich dabei. Durch das größere Probevolumen vergrößert sich das benötigte Elutionsvolumen, was bei der online-Detektion mit ICP-MS von Vorteil ist, da auf diese Weise eine längere Zeit für die Detektion zur Verfügung steht. Die Matrixkonzentration

der Probenlösung beträgt 1 %, die Menge der aufgegebenen Probe ca. 2,0 mL. Aus einem Aufschluß mit einem ungefähren Volumen von 10 mL können so jeweils 4 Wiederholmessungen durchgeführt werden. Das geringe Volumen erlaubt eine Probenaufgabe in kurzer Zeit, es erhöht hiermit den Probendurchsatz. Die Reproduzierbarkeit der Probenaufgabe liegt bei ca. 3 %, im gleichen Rahmen wie auch beim offline-Betrieb mit GFAAS Bestimmung (siehe auch Kap. 4.3).

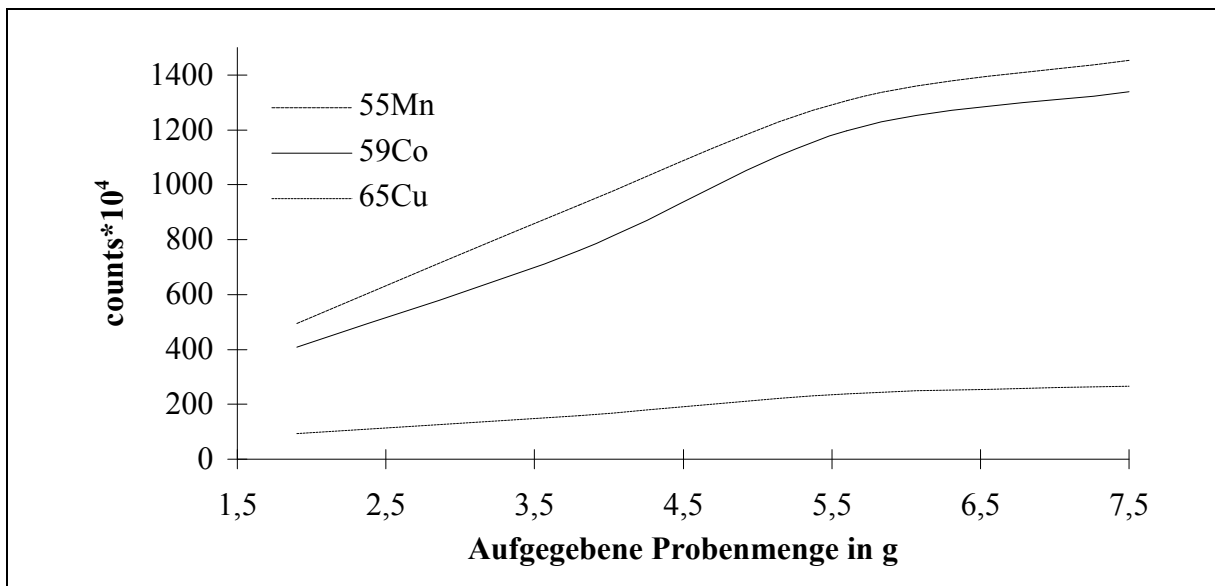


Abb. 6.2 Aufgabe unterschiedlicher Mengen von Probe, dotiert mit jeweils 20 ng/g auf dem Kationenaustauscher bei der online-Spuren-Matrix-Trennung für die Analyten Mangan, Cobalt und Kupfer in Abhängigkeit vom Meßsignal.

Die Probenmenge, die aufgegeben werden kann, ist begrenzt. In Abb. 6.2 ist die Größe des Meßsignals in Abhängigkeit von der Menge der Probenlösung in g dargestellt. Ab einer Probenmenge von ca. 5,5 g knickt die Funktion ab, der lineare Bereich wird verlassen. Die theoretische Kapazität des Austauschermaterials ist bei dieser Analytmenge noch nicht vollständig erschöpft. Die Elutionswirkung der Aufschlußlösung kann jedoch zu einem Analytverlust führen. Durch Verlängern der Trennstrecke könnte der lineare Bereich eventuell vergrößert werden. Jedoch ist eine Verkleinerung des Durchmessers des Säulenkörpers aufgrund des auftretenden Staudrucks nicht möglich. Das Trennsystem mit den hier vorgestellten Dimensionen (Säulenkörperlänge 40 mm, Durchmesser 3 mm) verkraftet ca. 20 µg/g Analyt im Feststoff.

Elution

Das Elutionsmittel sollte so gewählt werden, daß Störungen bei der Detektion entweder vermieden oder so gering wie möglich gehalten werden. Als idealer Eluent bietet sich bei der Detektion mit ICP-MS die Salpetersäure an. Da im Plasmagas sowieso schon Stickstoff in Spuren enthalten ist, treten keine neuen Interferenzen auf, wie es bei der Verwendung z. B. von Salzsäure der Fall wäre. Vorhandene Interferenzen werden allenfalls verstärkt.

In Abb. 6.3 sind Elutionsprofile für Cobalt, Nickel und Blei dargestellt bei Elution mit einer 0,5 m HNO₃-Lösung. Die Elution ist nach ca. 150 bis 200 sec abgeschlossen, anschließend wird die Säule noch mit weiterer Säure für die nächste Probenaufgabe konditioniert. Die Peaks weisen Tailing auf. Verbessert werden kann die Peakform durch Verwendung eines stärkeren Elutionsmittels (siehe auch Abb. 6.4).

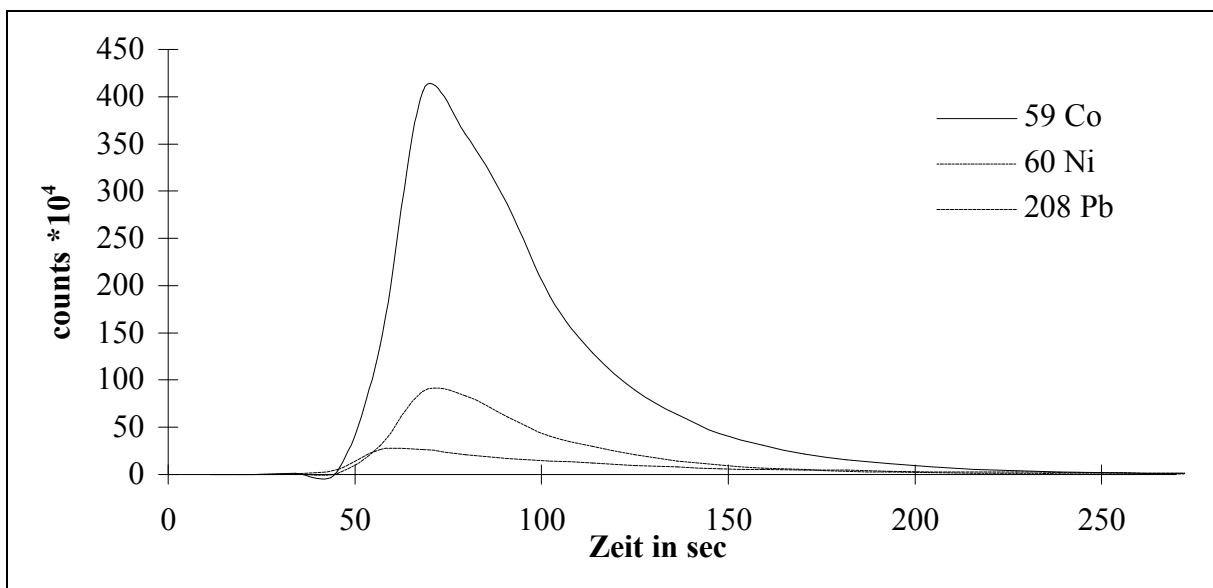


Abb. 6.3 Elutionsprofile für Kobalt, Nickel und Blei für wäßrige Proben mit einer Dotierung von jeweils 50 ng/g bei der online-Spuren-Matrix-Trennung, Elutionsmittel 0,5 m Salpetersäure.

In Abb. 6.4 sind die Elutionsprofile für Magnesium bei unterschiedlichen Elutionsmittelstärken dargestellt. Bei einem 0,5 m Eluenten tritt ein starkes Tailing auf, die Elutionskraft reicht nicht aus, den als zweiwertiges Kation vorliegenden Analyten in kurzer Zeit zu eluieren. Anders sieht es beim Einsatz eines 1 molaren Eluenten aus. Das Tailing ist wesentlich geringer geworden und die Elution ist bereits nach 20 sec abgeschlossen. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei Verwendung eines 2 m und 3 m Eluenten. Das Tailing ist weiter zurückgegangen, die Peak-

maxima sind höher geworden, während die Elution ebenfalls nach bereits 20 sec abgeschlossen ist.

Für das Analysenverfahren wird als Elutionsmittel aufgrund der oben diskutierten Messungen eine 4 m Salpetersäure ausgewählt. Diese Konzentration kann auch über längere Zeit in das Detektionssystem gelangen, ohne daß Probleme auftreten. Evtl. bedingt der Einsatz dieser Säurekonzentration einen höheren Verbrauch an Verschleißteilen, was aber in Kauf genommen werden kann. Durch das Elutionsmittel wird besonders das Plasma, also die Ionisierungsquelle, gestört. Eine höhere Matrixbelastung führt in der Regel zu einer Signaldepression. Diese ist aber bei Einsatz einer 4 molaren Salpetersäure nicht so gravierend wie etwa beim Zuführen einer 1 % Molybdänlösung, wie in Kap. 7.1 gezeigt wird.

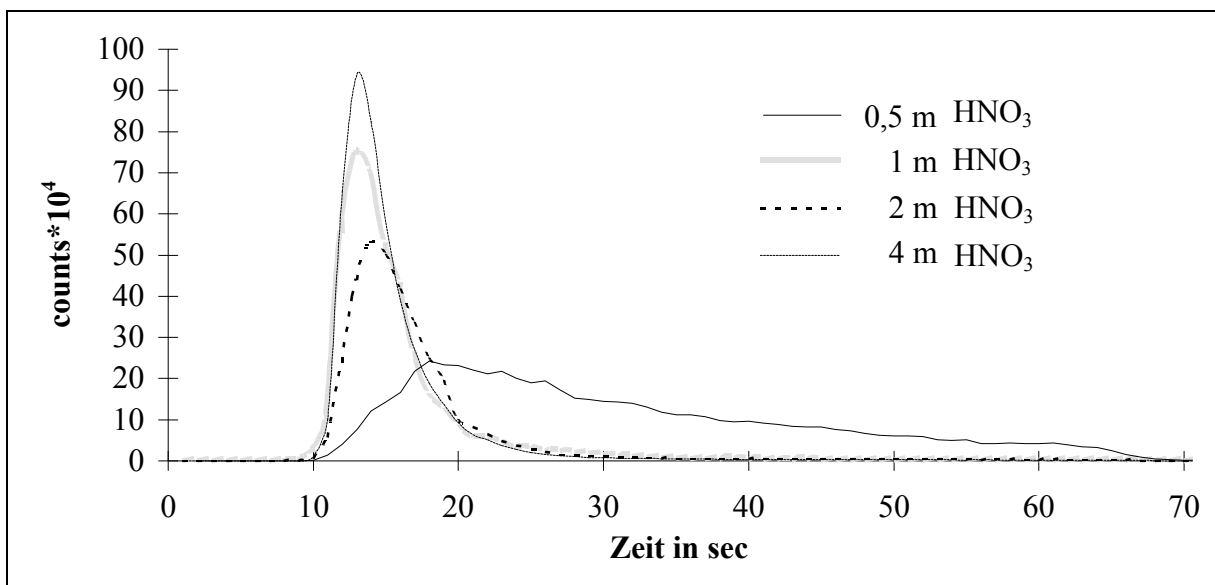


Abb. 6.4 Elutionsprofile für Magnesium in Abhängigkeit von der Elutionsmittelstärke bei der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung.

Die Flußrate des Elutionsmittels wird auf den beim ICP-MS eingesetzten Zerstäuber abgestimmt. Der verwendete V-Spalt-Zerstäuber hat seinen optimalen Arbeitsbereich bei einer Flußrate von ca. 1 mL/min. Mit dieser Flußrate wird auch die Elution durchgeführt.

Detektion und Kalibration

Während bei der offline-Detektion nur jeweils ein Element zur gleichen Zeit detektiert wird und „beliebig“ viel Zeit zur Verfügung steht, ist dies bei der online-Detektion mit ICP-MS

nicht der Fall. Hier steht nur eine begrenzte Meßzeit zur Verfügung, in der möglichst viele Analyten detektiert werden sollen.

Die Detektion erfolgt bei der Quadrupol-ICP-MS nicht simultan wie z. B. bei der simultanen ICP-AES, sondern nur quasisimultan, was zwar ein schnelles Durchlaufen des Massenbereiches bedeutet, aber auch, daß zu jedem Zeitpunkt nur jeweils ein Analyt detektiert wird. Je größer die Anzahl der zu erfassenden Analyten ist, desto geringer wird auch die Meßzeit für jeden einzelnen Analyten, da die Meßzeit durch die Elution begrenzt ist. Es können also nicht beliebig viele Analyten mit diesem Verfahren in einem Analysengang bestimmt werden.

In Tab. 6.2 sind die relativen Standardabweichungen für die Integration von vier Wiederholmessungen angegeben für eine unterschiedliche Anzahl von Meßpunkten, die auf den Elutionspeaks liegen. Die Standardabweichungen sind bei einer größeren Anzahl von Meßpunkten wie erwartet geringer als bei einer geringeren Anzahl von Punkten.

Tab. 6.2 Rel. Standardabweichung in % bei verschiedener Anzahl von Meßpunkten auf den Elutionspeaks bei automatisierter online-Spuren-Matrix-Trennung mit ICP-MS Detektion.

	Anzahl der Meßpunkte auf dem Peak	
	26	9
Mn	4 %	5 %
Co	4 %	8 %
Ni	4 %	9 %
Cu	5 %	33 %
Sr	3 %	9 %
Pb	4 %	8 %

Die Einstellungen des Gerätes und die Anzahl der zu bestimmenden Isotope sollte so abgestimmt werden, daß ca. 14 bis 16 Meßpunkte auf jedem Elutionspeak für jedes Isotop liegen. Bei den für diese Messungen verwendeten Einstellungen können so ca. 16 Isotope in einem Durchgang bestimmt werden.

Zur Kalibration der gesamten Messungen wird die Standardaddition eingesetzt. Die Proben werden dazu bereits vor dem Aufschluß dotiert und durchlaufen ebenfalls alle Trennschritte. Dies ist aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Matrixeffekte sinnvoll. Die Matrix beeinflusst nicht nur das Verhalten der Analyten auf der Trennsäule, sondern vor allen Dingen auch die Detektion, insbesondere die Ionisierungsbedingungen im Plasma. Die Matrix wird nicht voll-

ständig abgetrennt, so gelangen Molybdän und Wolfram ins Plasma und verändern die Plasmabedingungen, was sich erheblich auf die Detektion auswirkt.

Das hier für die Matrix Molybdän entwickelte und optimierte Verfahren kann ohne wesentliche Änderungen auf die Matrix Wolfram übertragen werden. Wie oben bereits diskutiert, können nicht beliebig viele Analyten in einem Durchgang bestimmt werden, weswegen für die Verfahrenscharakterisierung der Matrices Molybdän und Wolfram wichtige Analyten ausgewählt wurden.

6.2 Kenndaten des Verfahrens

Es werden die ermittelten Kenndaten für die automatisierte online-Spuren Matrix-Trennung für die Matrices Molybdän und Wolfram unter der Berücksichtigung verschiedener Analyten vorgestellt. Das dazu verwendete Trennsystem wird in Kap. 3 ausführlich besprochen.

In Tab. 6.3 werden die Nachweisgrenzen der direkten Bestimmung mit den Nachweisgrenzen der automatisierten online-Spuren-Matrix-Trennung verglichen. Für die Bestimmung in Molybdänpulver wird die Aufschlußlösung auf eine Molybdänkonzentration von 10 µg/g verdünnt. Die Belastung des ICP-MS mit Molybdän entspricht bei dieser Konzentration der Molybdänbelastung nach Spuren-Matrix-Trennung. Durch die Verdünnung verschlechtern sich bei der direkten Bestimmung die Nachweisgrenzen bezogen auf den Feststoff. Sie sind in allen Fällen höher als die mit der Spuren-Matrix-Trennung ermittelten Grenzen. Dies steht im Gegensatz zu den Nachweisgrenzen bei wäßrigen Proben, bei denen sich für die SMT schlechtere Nachweisgrenzen als bei der direkten Bestimmung ergeben. Ein Grund dafür ist der Einsatz einer 4 molaren Salpetersäure als Eluent bei der SMT, was zu einer Signaldepression führt. Es wird deutlich, daß bei gleicher Matrixbelastung für das Meßinstrument mit Hilfe der Spuren-Matrix-Trennung die Nachweisgrenzen verbessert werden können.

Die Nachweisgrenzen, Wiederfindungsraten und die Präzision (siehe hierzu auch Kap. 9.) für die Matrix Molybdän sind in Tab. 6.4 angegeben. Es werden hier auch die Kenndaten für die Aufschlüsse mit HF/HNO₃ und H₂O₂ verglichen.

Tab. 6.3 Vergleich der Nachweisgrenzen¹⁾ in µg/g bei der Untersuchung von Molybdänpulver ohne und mit Spuren-Matrix-Trennung. Bei der direkten Bestimmung wird eine 10 µg/g Molybdänlösung eingesetzt.

	Direkte Bestimmung	automatisierte Spuren-Matrix-Trennung
Li	1,400	0,0001
Mg	0,100	0,002
Mn	0,100	0,003
Co	0,015	0,0003
Ni	0,060	0,003
Cu	0,040	0,010
Zn	0,130	0,030
Sr	0,010	0,001
Ag	0,070	0,060
Ba	0,200	0,001
Pb	0,040	0,005

¹⁾ Nachweisgrenze ermittelt nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23].

Die Nachweisgrenzen liegen für alle untersuchten Elemente im unteren ng/g Bereich. Im Durchschnitt sind die mit dem Wasserstoffperoxid erzielten Nachweisgrenzen besser als die mit dem HF/HNO₃ Aufschluß bestimmten. Sehr gute Nachweisgrenzen liefern monoisotopische Elemente wie Kobalt oder Mangan oder Elemente, die eine nicht breit gefächerte Isotopenverteilung besitzen, wie Magnesium, Strontium oder Barium. Diese Elemente besitzen eine größere Empfindlichkeit bei der Bestimmung mit ICP-MS, was hier zum Tragen kommt. Die Nachweisgrenzen für Kupfer oder Zink liegen aus den Gründen der Isotopenverteilung deshalb etwas höher.

Die Wiederfindungsraten wurden durch eine offline-Messung bestimmt und beziehen sich auf die im Eluat wiedergefundene Menge Analyt. Sie sind beim HF/HNO₃ Aufschluß wesentlich niedriger als 100 %. Die Aufschlußlösung wirkt sich negativ auf die Wiederfindungsraten aus, eine zu große Elutionskraft der Lösung kann eine Ursache hierfür sein. Die Wiederfindungsraten beim Aufschluß mit Wasserstoffperoxid liegen höher und schwanken um 100 %. Es werden zufriedenstellende Wiederfindungsraten ermittelt. Für die Bestimmung standen nur 4 Wiederholmessungen zur Verfügung.

Tab. 6.4 Nachweisgrenzen, Wiederfindungsraten und rel. Standardabweichung der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung für die Matrix Molybdän bei verschiedenen Aufschlüssen.

	H₂O₂ Aufschluß			HF/HNO₃ Aufschluß		
	Nachweisgrenze ¹⁾ in µg/g	Wiederfindungsraten ²⁾ in %	rel. Standardabweichung ³⁾ in %	Nachweisgrenze ¹⁾ in µg/g	Wiederfindungsraten ²⁾ in %	rel. Standardabweichung ⁴⁾ in %
Li	0,0001	99 ± 2	9	0,002	92 ± 3	2
Mg	0,002	102 ± 4	7	0,014	74 ± 3	3
Mn	0,003	97 ± 3	2	0,004	84 ± 1	3
Co	0,001	108 ± 4	2	0,001	84 ± 1	2
Ni	0,003	101 ± 4	4	0,010	85 ± 1	3
Cu	0,010	106 ± 4	2	0,008	88 ± 4	3
Zn	0,030	108 ± 1	4	0,120	87 ± 1	2
Sr	0,001	109 ± 3	6	0,003	87 ± 1	3
Ag	0,060	94 ± 3	7	0,110	80 ± 1	3
Ba	0,001	105 ± 4	8	0,140	84 ± 1	3
Pb	0,005	108 ± 4	9	0,004	87 ± 1	7

¹⁾ Nachweisgrenze im Feststoff ermittelt nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23].

²⁾ Die Vertrauensbereiche sind als einfache rel. Standardabweichung aus vier Wiederholmessungen angegeben

³⁾ Rel. Standardabweichung ermittelt mit einer Dotierung von 0,5 µg/g bezogen auf den Feststoff mit n=4 Aufschlüssen.

⁴⁾ Rel. Standardabweichung ermittelt mit einer Dotierung von 10 µg/g bezogen auf den Feststoff mit n=4 Aufschlüssen.

Die relative Standardabweichung liegt für beide Aufschlußverfahren im Bereich von ca. 2 bis 7 %. Sie wurde im Falle des HF/HNO₃ Aufschlusses mit einer mit 10 µg/g Analyt (auf den Feststoff bezogen) dotierten Molybdänlösung bestimmt, während für die Bestimmung mit H₂O₂ Aufschluß nur 0,5 µg/g eingesetzt wurden. Damit erklärt sich auch der geringe Unterschied der durchschnittlichen Präzision, die beim Wasserstoffperoxid Aufschluß geringer ist.

Weitere Kenndaten für die Matrices Molybdän und Wolfram sind in Tab. 6.5 aufgeführt. Die bei jedem Durchlauf eingesetzte Menge an Aufschlußlösung beträgt ca. 2 g. Bei dieser Probenmenge und einer Dotierung von 1 µg/g dauert es etwa 20 sec., bis die Elution abgeschlossen ist, d. h. die Meßzeit auf dem Peak beträgt 20 sec. Unter diesen Bedingungen können, wie bereits oben erwähnt, ca. 16 Isotope gemessen werden. Die Konzentration der Matrix beträgt ca. 10 µg/g, was eine Abtrennung um den Faktor 1000 bedeutet. Eine Bestimmung der Analyten ist dann ohne große Störungen möglich.

Der Arbeitsbereich erstreckt sich von der Nachweisgrenze bis zu einer Konzentration von ca. 20 µg/g im Feststoff. Das obere Limit des Arbeitsbereiches wird, anderes als bei der GFAAS

Detektion, nicht durch die Detektion bestimmt, sondern durch die Kapazität der Säule, die bei der Dotierung von mehreren Analyten in diesem Konzentrationsbereich erschöpft ist. Trotzdem erstreckt sich der Arbeitsbereich über mehrere Zehnerpotenzen und ist ausreichend für die Bestimmung von Spuren in Molybdän und Wolfram. Im Vergleich dazu ist der Arbeitsbereich der offline-GFAAS Bestimmung sehr klein, was zu vielen Problemen bei diesem Verfahren führt.

Tab. 6.5 Verfahrenskenndaten für die automatisierte Spuren-Matrix-Trennung für die Matrices Molybdän und Wolfram.

Matrix	Molybdän		Wolfram
Art des Aufschlusses	H ₂ O ₂	HF/HNO ₃	H ₂ O ₂
Eingesetzte Probenmenge in g	2,0	2,0	2,0
Konzentration von Mo im Eluat in µg/g	10	10	10
Arbeitsbereich in µg/g im Feststoff	NWG .. 20 µg/g	NWG .. 20 µg/g	NWG .. 20 µg/g
Zeitbedarf der Elution in sec	20	20	20
Zeitbedarf pro Probe für SMT u. Detektion in min	8	8	8
Zeitschaltprogramm für die SMT	siehe Anhang	siehe Anhang	siehe Anhang

Der Zeitaufwand für jede Probe beträgt ca. 8 min. In dieser Zeit geschieht sowohl die Trennung und die Konditionierung der Säule, als auch die Detektion. Damit ist hier ein deutlicher Zeitgewinn gegenüber der Detektion mit GFAAS zu verzeichnen, bei der die Trennung zwar nur 6 min dauert, aber die Detektion für jedes Element pro Probe noch mal ca. 6 min Meßzeit benötigt.

Für die Matrix Wolfram befinden sich die Nachweisgrenzen, Wiederfindungsraten und Präzisionsangaben in Tab. 6.6. Die Nachweisgrenzen liegen wie bei der Molybdänmatrix im unteren ng/g Bereich bezogen auf den Gehalt im Feststoff. Wesentliche Unterschiede der Nachweisgrenzen bei der Matrix Molybdän und Wolfram sind nicht vorhanden.

Die Wiederfindungsraten bewegen sich um 100 %, wobei sie im Durchschnitt unter diesem Wert liegen. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Die Streuungen der Wiederfindungsraten lassen sich durch die mangelnde Präzision erklären. Die relative Standardabweichung beträgt durchschnittlich 8 % und ist damit schlechter als bei der Molybdänmatrix. Trotzdem besitzt das Verfahren zufriedenstellende Nachweisgrenzen. Das gesamte Verfahren

kann auf die Matrix Wolfram übertragen werden und liefert hier fast ebenso gute Ergebnisse wie bei der Matrix Molybdän.

Tab. 6.6 Nachweisgrenzen, Wiederfindungsraten und relative Standardabweichungen der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung für die Matrix Wolfram bei Aufschluß mit H₂O₂.

	Nachweisgrenze ¹⁾ in µg/g	Wiederfindungsraten ²⁾ in %	rel. Standardabweichung ³⁾ in %
Li	0,001	99 ± 4	11
Mg	0,030	107 ± 4	5
Mn	0,010	99 ± 8	4
Co	0,001	91 ± 4	5
Ni	0,010	100 ± 5	6
Cu	0,020	89 ± 5	9
Zn	0,030	88 ± 12	10
Sr	0,001	96 ± 7	5
Ag	0,080	90 ± 10	4
Cd	0,001	95 ± 5	15
Ba	0,009	112 ± 5	7
Pb	0,040	85 ± 12	8

¹⁾ Nachweisgrenze im Feststoff ermittelt nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23].

²⁾ Wiederfindungsraten ermittelt aus n=4 Aufschlüssen im offline-Verfahren.

³⁾ Rel. Standardabweichung ermittelt mit einer Dotierung von 1 µg/g bezogen auf den Feststoff mit n=4 Aufschlüssen.

Anhand des Analyten Lithium werden in Tab. 6.7 das Verfahren im offline-Betrieb mit der GFAAS Detektion und das Verfahren mit der online-ICP-MS Detektion verglichen.

Mit der ICP-MS werden die besseren Nachweisgrenzen erzielt, jedoch liegen sie im Falle des Lithiums nicht allzu deutlich unter denen des offline-Verfahrens mit GFAAS. Für andere Analyten, die sich nicht so problemlos und mit entsprechender Empfindlichkeit mit GFAAS bestimmen lassen, sind die Nachweisgrenzen mit dem online-Verfahren aufgrund der Detektion mit ICP-MS sicherlich besser.

Die Wiederfindungsraten unterscheiden sich nicht wesentlich, da auch dasselbe Trennverfahren angewendet wird. Die schlechtere Wiederfindungsrate im Falle der Matrix Molybdän mit GFAAS Bestimmung läßt sich auf den dabei verwendeten HF/HNO₃-Aufschluß zurückführen. Bei Verwendung eines Aufschlusses mit Wasserstoffperoxid sollte auch hier eine bessere Wiederfindungsrate vorliegen.

Die Präzision ist bei der offline-Bestimmung etwas größer: Bei der online-Detektion ist die Reproduzierbarkeit der Integration geringer als die direkte Bestimmung einer Konzentration in

der Lösung mit GFAAS, außerdem ist die GFAAS als Detektionsmethode präziser als die ICP-MS, so daß insgesamt eine etwas geringere Präzision beim online-Verfahren zu beobachten ist.

Tab. 6.7 Vergleich der Kenndaten des offline-Verfahrens mit GFAAS und des online-Verfahrens mit ICP-MS für den Analyten Lithium.

Matrix Detektion	Molybdän		Wolfram	
	GFAAS	ICP-MS	GFAAS	ICP-MS
Nachweisgrenze ¹⁾ in µg/g	0,01	0,0001	0,004	0,001
Wiederfindungsrate in %	82	99	96	99
rel. Standardabweichung in %	3 ²⁾	9 ²⁾	5 ²⁾	11 ²⁾
Zeitbedarf in min für SMT u. Detektion	12	8	12	8
Arbeitsbereich in µg/g im Feststoff	0,01...1,0	0,0001...20	0,004...1,0	0,001...20

¹⁾ Nachweisgrenze im Feststoff ermittelt nach der Schnellschätzung nach DIN 32 645 [23].

²⁾ Bei einer Dotierung von 1 µg/g im Feststoff mit n=4 Aufschlüssen.

Große Unterschiede weisen die beiden Verfahren beim Zeitbedarf und beim Arbeitsbereich auf. Der Zeitbedarf beim offline-Verfahren ist sehr viel größer als beim online-Verfahren. Die eigentliche Trennung nimmt in etwa die gleiche Zeitspanne in Anspruch, der Unterschied liegt in der Detektion: Werden die Analyten beim online-Verfahren während der Elution detektiert, so geschieht dies beim offline-Verfahren erst nach der Elution. Ermöglicht die ICP-MS die Bestimmung mehrerer Analyten in einem Durchgang, so kann mit der GFAAS nur jeweils ein Element bestimmt werden. Beträgt also der Zeitbedarf für die Trennung und Detektion von 10 Analyten beim hier vorgestellten online-Verfahren für 24 Proben 3 h 12 min, so beträgt er beim offline-Verfahren für die gleiche Anzahl von Analyten und Proben 14 h 24 min. Die Detektion kann unbeaufsichtigt über Nacht geschehen, solange keine unvorhergesehenen Komplikationen auftreten (siehe auch Kap. 9.4).

Der Arbeitsbereich wird beim offline-Verfahren durch den Arbeitsbereich der GFAAS eingeschränkt, beim online-Verfahren aufgrund des großen Arbeitsbereiches der ICP-MS durch die Kapazität der Trennsäule. Der Arbeitsbereich umfaßt beim offline-Verfahren ca. 2 Zehnerpotenzen, während er sich beim online-Verfahren über ca. 4 bis 5 Zehnerpotenzen erstreckt.

In Bezug auf den Zeitaufwand und den Arbeitsbereich liegen die Vorteile auf Seiten der ICP-MS Detektion. Bei der Bestimmung vieler Analyten, die zum Teil auch nicht mit der GFAAS erfaßt werden können, ist der Einsatz der ICP-MS notwendig. Bei den Analyten Kalium, Calcium und Eisen ist wiederum die GFAAS im Vorteil, da die Bestimmung dieser Elemente

mit der GFAAS empfindlich genug durchgeführt werden kann, ohne daß die bei der ICP-MS bekannten Probleme auftreten. Ist nur eine geringe Anzahl von Analyten zu bestimmen, so kann dies unter Umständen auch nur mit der GFAAS geschehen, die hohen Anschaffungskosten für ein ICP-MS werden so gespart.

Die hier entwickelte automatisierte online-Spuren-Matrix-Trennung mit ICP-MS Detektion für die Matrices Molybdän und Wolfram ist eine Methode, die für die Bestimmung verschiedener Analyten in der Routine eingesetzt werden kann. Zusammen mit der offline-Bestimmung mit GFAAS hat man zwei Werkzeuge für unterschiedliche Fragestellungen zur Verfügung. Die GFAAS bietet eine Alternative für die Bestimmung von Analyten wie Kalium, Calcium und Eisen, die mit der ICP-MS nur schwer zu erfassen sind.

6.3 Isotopenverdünnungsanalyse

Der Einsatz eines Massenspektrometers eröffnet durch die Isotopenverdünnungsanalyse dem Anwender eine weitere Möglichkeit der Kalibration [5, 156] und der Richtigkeitskontrolle. Die Isotopenverdünnungsanalyse (IVA) wird in vielen Bereichen eingesetzt, so zur Bestimmung von verschiedenen Analyten in Wasser, von Spurenelementen in biologischen Proben oder von Schwermetallen in Refraktärmetallen [15, 58, 68, 108, 112, 113].

Die Isotopenverdünnungsanalyse gilt als eine definitive Methode, die zu vergleichsweise richtigen Ergebnissen führt [59]. Außerdem ist die Verwendung eines Isotopenindikators die ideale Form eines inneren Standards, da sich die Isotope der Elemente bei den hier durchgeführten chemischen Prozessen gleich verhalten.

Prinzip

Das Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse wurde bereits detailliert beschrieben [46, 59, 60, 61]. Sie basiert auf der Zugabe einer bekannten Menge eines angereicherten Isotopes des Analyten (Spike) zu der Probe. Der Spike enthält das abgereicherte Referenzisotop und das angereicherte Spike-Isotop. Der Analyt in der Probe und der hinzugefügte, isotopenangereicherte Spike müssen vollständig mischbar sein. Dies bedeutet, daß die Probe in Lösung gebracht werden muß. Im Falle der Untersuchung von Molybdän und Wolfram mit der Spuren-Matrix-Trennung wird die Probe mittels Aufschluß in Lösung gebracht, so daß die Voraus-

setzungen für eine Isotopenverdünnungsanalyse erfüllt sind. Nachdem sich Spike und Probe vollständig vermischt haben, wirken sich Substanzverluste, die z. B. beim Aufschluß oder bei der Trennung auftreten können, nicht mehr auf das Analyseergebnis aus; dies ist einer der größten Pluspunkte beim Einsatz der Isotopenverdünnungsanalyse.

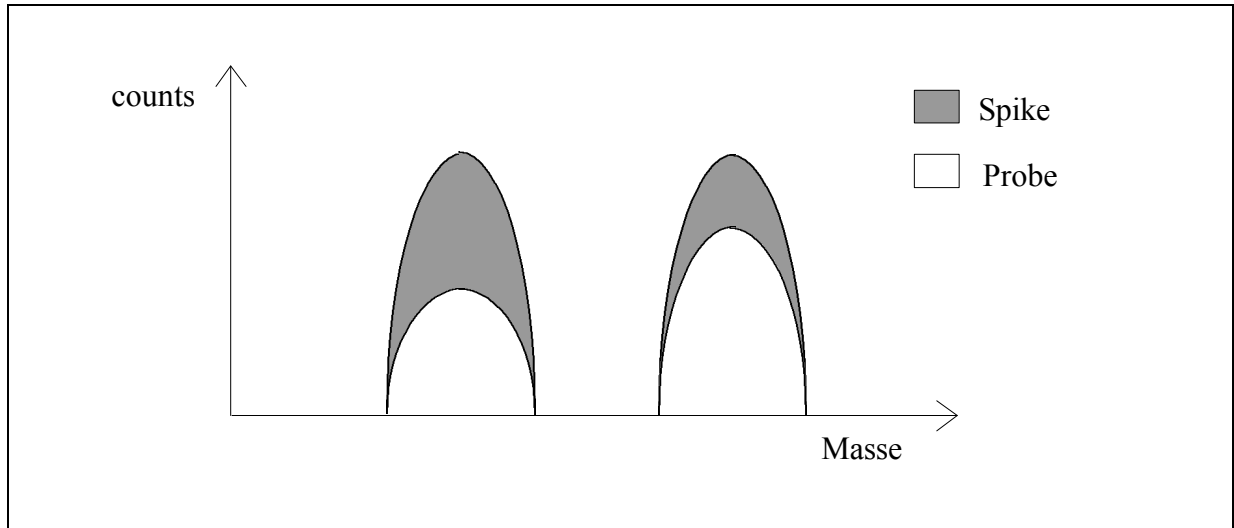


Abb. 6.5 Das Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse dargestellt durch ein schematisches Massenspektrum eines Elements mit zwei Isotopen.

Nach Zugabe des Isotopenstandards und der Probenvorbereitung (in diesem Falle Aufschluß und Spuren-Matrix-Trennung) kann mit der ICP-MS das in der dotierten Probe vorliegende Isotopenverhältnis bestimmt werden. In Abb. 6.5 ist schematisch dargestellt, wie sich die Massepeaks zusammensetzen. Folgende Gleichung verknüpft die Konzentration des Analyten mit dem bestimmten Isotopenverhältnis:

$$R = \frac{A}{B} = \frac{A_X c_X w_X + A_S c_S w_S}{B_X c_X w_X + B_S c_S w_S} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

mit

R = gemessenes Isotopenverhältnis

A_S = Häufigkeit des Referenzisotopes in der Spikelösung

B_S = Häufigkeit des Spike-Isotopes in der Spikelösung

A_X = Häufigkeit des Referenzisotopes in der Probe

B_X = Häufigkeit des Spike-Isotopes in der Probe

c_X = Konzentration des Elementes in der Probe

c_S = Konzentration des Elementes im Spike

w_X = Atommasse des Referenz-Isotopes

w_S = Atommasse des Spike-Isotopes

Folglich kann die Konzentration des zu bestimmenden Elementes mit Gl. 6.2 berechnet werden:

$$c_X = \left(\frac{c_S w_S}{w_X} \right) \left(\frac{A_S - RB_S}{RB_X - A_X} \right) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Werden Proben mit unnatürlicher oder variierender Isotopenverteilung (beim Blei ist dies der Fall [48, 93]) analysiert, so muß zusätzlich zum Isotopenverhältnis der dotierten Probe auch das Isotopenverhältnis der eigentlichen, nicht dotierten Probe bestimmt werden. Die ermittelten Werte sind dann entsprechend in die Gleichungen einzusetzen. Bei Proben mit natürlicher Isotopenverteilung können die Werte den entsprechenden IUPAC-Tabellen entnommen werden.

Isotopenstandardlösungen (Spike)

Die Isotopenstandards liegen aus den oben bereits erwähnten Gründen für den Laborgebrauch in Form von Lösungen vor, aus denen je nach Bedarf verdünntere Lösungen hergestellt werden.

Nicht für alle Elemente stehen solche Standards zur Verfügung. Bei monoisotopischen Elementen steht kein zweites stabiles Isotop zur Verfügung, nur in wenigen Fällen kann hier auf künstliche radioaktiv Isotope ausgewichen werden. Stehen wiederum mehrere Isotope für die Isotopenverdünnungsanalyse zur Auswahl, so geschieht sie nach folgenden Kriterien:

- Auf dem gewählten Isotop sollten keine isobaren Interferenzen durch andere Elemente oder Molekülonen liegen.
- Das Isotop sollte eine geringe natürliche Häufigkeit haben, dies verringert den Fehler (siehe unten).
- Erfüllen mehrere Isotope die oben angeführten Punkte, so können auch die Kosten entscheidend für die Auswahl sein, da die Kosten bei geringer natürlicher Häufigkeit ansteigen.

Ansonsten sind die Kosten der Isotopenverdünnungsanalyse gegenüber anderen Verfahren nicht wesentlich höher, da nur geringe Mengen des Isotopenstandards für jede Probe benötigt werden.

Fehlermöglichkeiten

Obwohl die Isotopenverdünnungsanalyse als definitive Methode anerkannt ist, können hier trotzdem systematische und zufällige Fehler auftreten.

Fehlerquellen sind die unzureichend genaue Indikatorzugabe, falsche Isotopenverhältnisse im Isotopenstandard oder nicht erkannte Abweichungen von der natürlichen Verteilung, wie man an Gl. 6.1 sehen kann. Manche der Fehlerquellen können durch weitere Messungen ausgeschaltet werden, wie die Abweichung vom natürlichen Verhältnis oder das Isotopenverhältnis im Standard.

Statistische Fehler wirken sich auf die Bestimmung des Isotopenverhältnisses dann am geringsten aus, wenn das Isotopenverhältnis 1:1 beträgt [59]. Die Indikatorzugabe sollte also so gewählt werden, daß man in der Nähe dieses Verhältnisses arbeitet. Nun ist es aber schwierig, dieses Verhältnis durch die Dotierung mit Isotopenstandard einzustellen, wenn der Gehalt in der Probe unbekannt ist. Im Zweifelsfalle ist hier ein zweiter Versuch notwendig, falls man im ersten Versuch zu weit vom optimalen Isotopenverhältnis entfernt ist.

Die Annäherung an ein bestimmtes Isotopenverhältnis bedeutet, daß die Zugabe des Isotopenstandards für jedes zu bestimmende Element einzeln erfolgen muß, will man das optimale Isotopenverhältnis erreichen. So ist die Verwendung eines Multielementstandards nicht immer günstig. In der Routine der Multielementbestimmung sind diese Einschränkungen nicht hinzunehmen. Für die Untersuchung von Molybdän und Wolfram mit der Spuren-Matrix-Trennung würde es einen unzumutbaren Mehraufwand bedeuten, wenn für jedes Element eine neuer Versuch durchgeführt werden würde, außerdem würde die Multielementfähigkeit der Detektion verschenkt werden. Hier muß man dann in Kauf nehmen, daß nicht alle Isotope am optimalen Verhältnis bestimmt werden.

Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Meßmethode begründet. Wie auch bei Messungen mit einem „normalen“ Standard, können Interferenzen das Meßergebnis verfälschen. Hier muß besondere Aufmerksamkeit auf solche Probleme gelegt werden. Die vollständige Vermischung der Isotope ist die oben bereits erwähnte Voraussetzung für die IVA. Vor der Vermischung dürfen demnach keine Verluste oder Verunreinigungen geschehen. Erst nach der Indikatorzugabe werden Analytverluste nicht mehr als Fehler erkennbar sein. Dies gilt jedoch nicht für Verunreinigungen. Sie werden durch die Isotopenverdünnungsanalyse nicht erkannt.

Untersuchung von Molybdän- und Wolframpulvern

Für die Untersuchung der Molybdän- und Wolframpulver mit Hilfe der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung wird ein Multielementisotopenstandard vor dem Aufschluß zu den Proben gegeben. So werden Fehler durch Analytverluste vermieden. Die Spuren-Matrix-Trennung wird wie beschrieben durchgeführt.

Die Detektion erfolgt offline. Eine online-Messung ist in diesem Fall nicht sinnvoll. Da für jedes zu bestimmende Element zwei Isotope gemessen werden müssen, können in der kurzen Zeit der Detektion nicht genügend Meßpunkte auf den Peaks verteilt werden (siehe auch oben), zudem werden die Isotope zeitversetzt gemessen. Dies führt bei der Elution, bei der kein zeitlich konstantes Signal vorliegt, zu Fehlern in der Bestimmung des Isotopenverhältnisses [133].

In Abb. 6.6 werden die mit der Isotopenverdünnungsanalyse bestimmten Gehalte mit den mit Standardaddition bestimmten Gehalten für ein Molybdänpulver der Reinheit 99,8 % verglichen. Alle Werte, bis auf die Gehalte von Nickel, stimmen gut überein. Für Lithium wurde mit der Isotopenverdünnungsanalyse ein Gehalt von 0,009 µg/g gegenüber einem Gehalt von 0,014 µg/g mit Standardaddition ermittelt. Auch diese Werte stimmen gut überein.

Die Ergebnisse für ein hochreines Molybdänpulver sind in Abb. 6.7 dargestellt. Bei Nickel und Kupfer sind die Unterschiede am größten. Während bei Nickel die Ergebnisse der konventionellen Kalibration und der Vergleichswerte gut übereinstimmen, liegt der mit Isotopenverdünnungsanalyse erhaltene Werte ca. 0,5 µg/g darunter. Eine Fehlermöglichkeit liegt hier in einer falschen oder ungenauen Zugabe des Isotopenstandards. Bei Kupfer zeigt sich ein anderes Bild. Hier unterscheidet sich der Wert der Standardaddition von den anderen beiden Werten ca. um den Faktor 2. Nichterkannte und nicht korrigierte Störungen auf dem gemessenen Kupferisotop können das Ergebnis beeinflußt haben. Im Allgemeinen stimmen die ermittelten Werte sowohl untereinander (Vergleich Standardaddition mit Isotopenverdünnungsanalyse) als auch mit den Vergleichswerten gut überein.

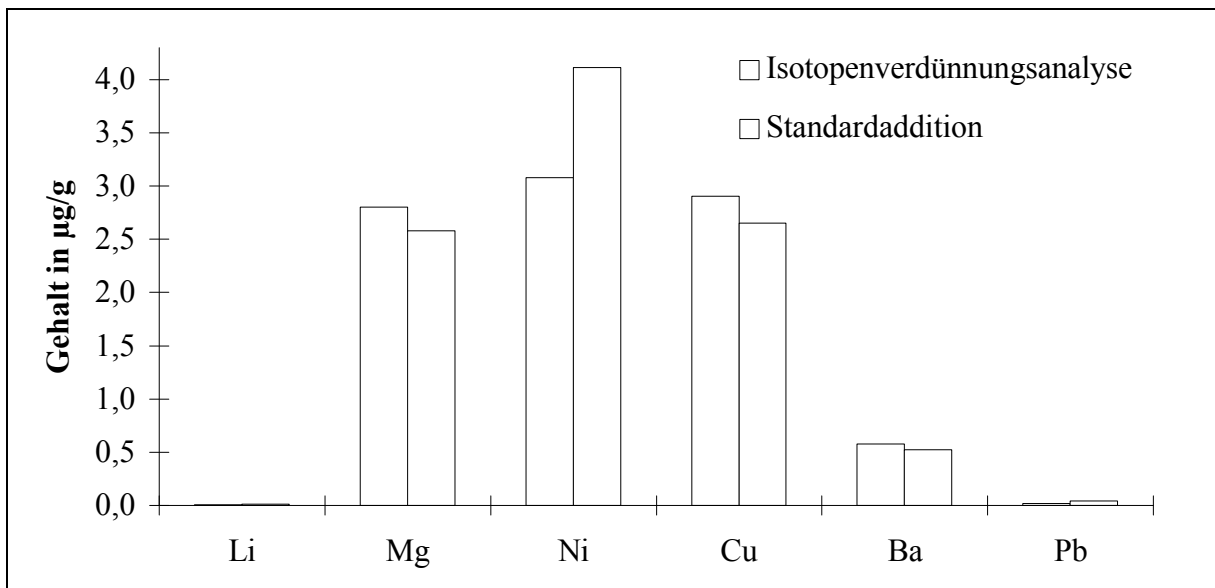


Abb. 6.6 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in Molybdänpulver der Reinheit 99,8 % ermittelt mit Standardaddition und Isotopenverdünnungsanalyse bei automatisierter Spuren-Matrix-Trennung.

Die Ergebnisse der Untersuchung eines zweiten hochreinen Molybdänpulvers sind in Abb. 6.8 dargestellt. Die gefundenen Gehalte liegen noch einmal ca. eine Größenordnung unter denen in Abb. 6.7, weshalb auch die Werte im Diagramm auf den ersten Blick größere Unterschiede aufweisen. So betragen die größten Unterschiede zwischen den mit Standardaddition und den mit Isotopenverdünnungsanalyse ermittelten Gehalten beim Zink $0,1 \mu\text{g/g}$.

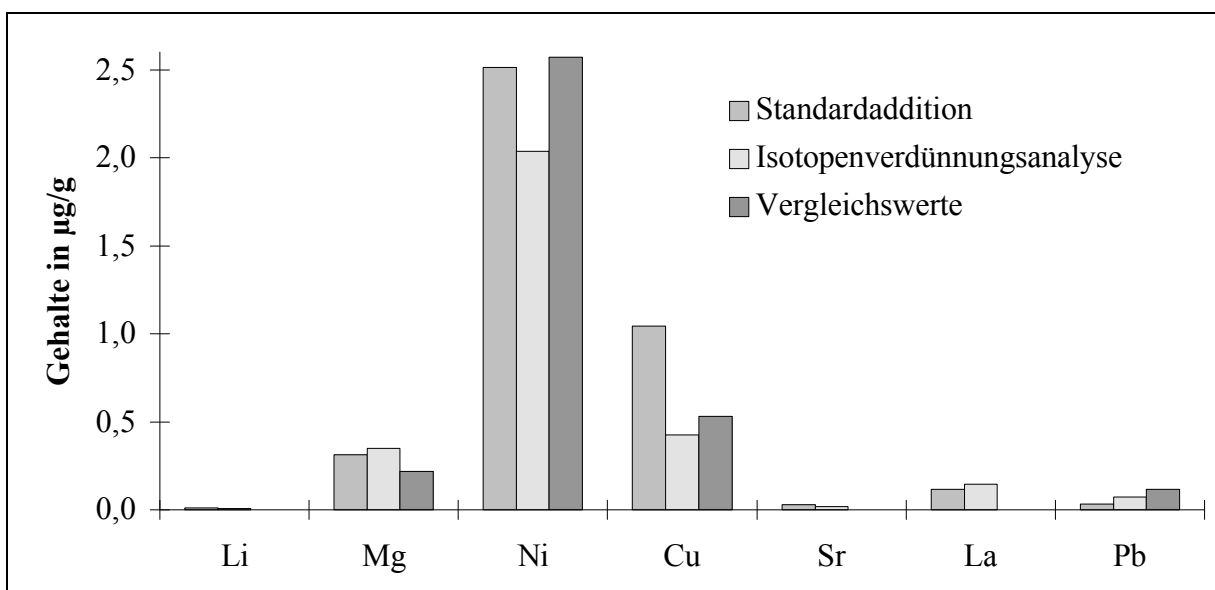


Abb. 6.7 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in Molybdänpulver 4N8 537 HCST bestimmt mit dem automatisierten Spuren-Matrix-Trennverfahren. Die Kalibrierung erfolgt über Standardaddition bzw. Isotopenverdünnungsanalyse. Daneben sind Vergleichswerte aus der Literatur [137] angegeben.

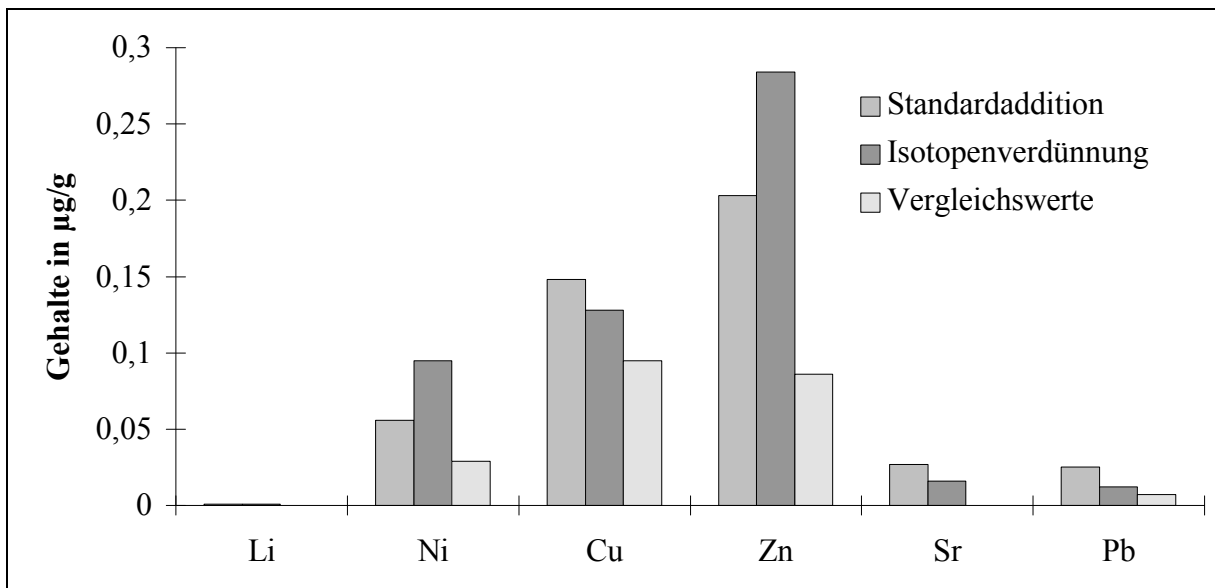


Abb. 6.8 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in Mo-Pulver M. P. uhp VC 08/09 H. C. Starck bestimmt mit dem automatisierten Spuren-Matrix-Trennverfahren. Die Kalibrierung erfolgt über Standardaddition bzw. Isotopenverdünnungsanalyse. Daneben sind Vergleichswerte aus der Literatur [18] angegeben.

Die Vergleichswerte liegen in allen Fällen unter den hier ermittelten Werten. Die mit der Isotopenverdünnungsanalyse gewonnenen Werte stimmen im allgemeinen gut mit den anderen Werten überein, so daß man sowohl mit der Standardaddition als auch mit der Isotopenverdünnungsanalyse für die Molybdänpulver-Analyse zwei voneinander unabhängige Kalibrationsmethoden zur Verfügung hat.

Ebenfalls wurden zwei Wolframpulver mit der Isotopenverdünnungsanalyse untersucht. Die Ergebnisse befinden sich in Tab. 6.8. Wie man den Werten entnehmen kann, sind die zwei Wolframpulver in etwa von vergleichbarem Reinheitsgrad. Beim Wolframpulver „6 N Qualität“ liegen die mit Isotopenverdünnungsanalyse erhaltenen Werte bis auf den Wert für Barium alle über den Werten, die mit Standardaddition ermittelt wurden. Hier könnten Analytverluste aufgetreten sein, die sich bei der Standardaddition, aber nicht bei der Isotopenverdünnungsanalyse auf das Resultat auswirken. Jedoch liegen die maximalen Unterschiede im Bereich von $0,03 \mu\text{g/g}$.

Beim Wolframpulver „W-09“ liegen die maximalen Unterschiede im Bereich von $0,02$ bis $0,04 \mu\text{g/g}$, wobei diesmal kein Trend zu erkennen ist. Bei einigen Analyten sind die mit der Isotopenverdünnungsanalyse bestimmten Gehalte höher, bei anderen die mit der Standardadditionsmethode gemessenen.

Tab. 6.8 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in verschiedenen Wolframpulvern ermittelt mit der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung. Kalibration erfolgt mit Standardaddition und Isotopenverdünnungsanalyse.

	Wolfram-Pulver 6N-Qualität		Wolfram-M.P. uhp W-09	
	Isotopenverdünnungs-analyse	Standardaddition	Isotopenverdünnungs-analyse	Standardaddition
Li	0,002	< 0,001	0,001	0,001
Mg	0,054	< 0,030	0,048	0,064
Ni	0,029	0,012	0,124	0,079
Cu	0,052	< 0,020	0,054	0,036
Sr	0,002	< 0,001	< 0,001	0,003
Ba	< 0,009	0,018	< 0,009	0,013

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Isotopenverdünnungsanalyse die Ergebnisse der Methode mit Standardaddition und der Vergleichsmessungen bestätigt hat. Da Analytverluste bei der Isotopenverdünnungsanalyse sich nicht auf das Resultat auswirken, konnte für die automatisierte Spuren-Matrix-Trennung für die Matrices Molybdän und Wolfram gezeigt werden, daß Aufschluß wie auch Spuren-Matrix-Trennung von Fehlern, wie beispielsweise Minderbefunde, annähernd frei sind.

6.4 Untersuchung realer Proben

Mit dem oben vorgestellten automatisierten online-Spuren-Matrix-Trennverfahren mit ICP-MS Detektion wurden verschiedene Molybdän- und Wolframpulver untersucht. Die erhaltenen Werte werden, soweit vorhanden, mit den Analyseergebnissen anderer Methoden verglichen. Da keine Referenzmaterialien zur Verfügung standen, dient der Vergleich der Richtigkeitskontrolle.

Die Gehalte in verschiedenen Molybdänpulvern sind in Tab. 6.9 aufgeführt. Zuerst wurde ein Pulver der Reinheit 99,8 % untersucht. Für diese Probe stehen keine Vergleichswerte zur Verfügung. Die ermittelten Gehalte bewegen sich alle im linearen Arbeitsbereich und liegen deutlich höher als bei den anderen Proben, bei denen es sich um hochreine Molybdänpulver handelt. Hierfür werden Vergleichswerte angegeben.

Die Gehalte für ein Molybdänpulver des Reinheitsgrades 4N8 können mit anderen Werten verglichen werden. Die Vergleichswerte wurden mit ionenchromatographischer Spuren-Matrix-Trennung ermittelt [137]. Trotz der sehr unterschiedlichen Methoden ist die Überein-

stimmung der gemessenen Gehalte sehr gut. Lediglich bei Kupfer und Zink unterscheiden sich die Gehalte um ca. Faktor zwei, bei Blei ist die Abweichung etwas größer.

Mit dem Molybdänpulver VC 08/09 von H. C. Starck wurde ein höchstreines Material untersucht. Die Vergleichswerte hierfür wurden mit Spuren-Matrix-Trennung und ICP-AES oder ICP-MS Detektion ermittelt. Auffällig beim Vergleichen der Werte ist, daß die mit dem hier entwickelten Verfahren gefundenen Werte in allen Fällen über den Vergleichswerten liegen. Jedoch wird in der Nähe der Nachweisgrenze gearbeitet, so daß Unterschiede um den Faktor 2 bis 3 zu tolerieren sind.

Vergleichswerte liegen ebenfalls für zwei Wolframpulver vor. Für das gut untersuchte Wolframpulver W-09 wurden die Vergleichswerte mit Spuren-Matrix-Trennung mit anschließender ICP-AES oder ICP-MS Detektion ermittelt. Obwohl sich die gefundenen Gehalte in der Nähe der Nachweisgrenze befinden, ist die Übereinstimmung mit dem hier entwickelten Verfahren und den Vergleichswerten gut, auch wenn die Unterschiede zum Teil mehr als Faktor zwei betragen.

Tab. 6.9 Gehalte in µg/g in verschiedenen Molybdänpulvern ermittelt mit automatisierter online-Spuren-Matrix-Trennung mit ICP-MS Detektion und Vergleichswerte in µg/g aus anderen Analysenverfahren.

	Mo-Pulver 99,8 %, Schuchardt	Mo 4N8 537 HCST		Mo-Pulver M. P. uhp VC 08/09 H. C. Starck	
	online-auto-SMT-ICP-MS	online-auto-SMT-ICP-MS	IC-SMT-IC [137]	online-auto-SMT-ICP-MS	SMT/ICP-OES ICP-MS [18]
Li	0,014	0,011	-	0,001	-
Mg	2,579	0,212	0,220	0,083	0,028
Mn	0,572	0,268	0,295	0,082	0,005
Co	4,155	0,177	0,140	0,016	0,007
Ni	4,116	2,511	2,570	0,056	0,029
Cu	2,652	1,045	0,532	0,148	0,095
Zn	0,262	0,047	0,081	0,203	0,086
Sr	0,036	0,030	< 0,028	0,027	-
Ba	0,524	0,105	-	0,054	-
Pb	0,043	0,032	0,118	0,025	0,007

Für ein Wolframpulver der 6N-Qualität stehen Vergleichswerte aus GDMS-Messungen zur Verfügung (Tab. 6.10). Unterschiede in den ermittelten Gehalten lassen sich unter anderem durch die Detektionsmethode der Vergleichsmessung erklären. Sind die Spurenverunreini-

gungen inhomogen verteilt, so treten in vielen Fällen große Differenzen auf, zudem ist die Kalibrierung der GDMS sehr schwierig.

Tab. 6.10 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in verschiedenen Wolframpulvern ermittelt mit automatisierter online-Spuren-Matrix-Trennung mit ICP-MS Detektion und Vergleichswerte in $\mu\text{g/g}$ aus anderen Analysenverfahren.

Element	Wolfram-M.P. uhp W-09		Wolfram-Pulver 6N-Qualität	
	online-SMT-ICP-MS	SMT [18]	online-SMT-ICP-MS	Prüfzeugnis GDMS
Li	0,001	-	< 0,001	< 0,010
Mg	0,064	0,018	< 0,030	0,016
Mn	< 0,010	0,006	0,020	0,012
Co	0,005	0,030	< 0,001	0,005
Ni	0,079	0,100	0,012	0,038
Cu	< 0,020	0,024	< 0,020	0,021
Zn	0,036	0,044	0,037	0,083
Sr	0,003	-	< 0,001	< 0,005
Cd	0,001	-	0,002	0,017
Ba	0,013	-	0,018	0,080
Pb	0,040	< 0,2	< 0,040	0,011

Trotzdem unterscheiden sich die Gehalte oft nur um den Faktor 2, wobei einige Werte mit dem hier angewendeten Verfahren nicht bestimmt werden konnten, da sie unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Auch mit dieser Vergleichsprobe konnte die Tauglichkeit des Verfahrens gezeigt werden.

Tab. 6.11 Vergleich der Lithiumgehalte in $\mu\text{g/g}$ ermittelt mit offline-SMT-GFAAS und online-SMT-ICP-MS.

Methode	offline-SMT-GFAAS	online-SMT-ICP-MS
Mo-Pulver M. P. uhp VC 08/09 H. C. Starck	< 0,010	0,001
Wolfram-M.P. uhp W-09	< 0,004	0,001
Wolfram-Pulver 6N-Qualität	< 0,004	< 0,001

In Tab. 6.11 werden die Gehalte für Lithium in verschiedenen Metallpulvern verglichen, die mit offline-Spuren-Matrix-Trennung und GFAAS und mit online-Spuren-Matrix-Trennung und ICP-MS ermittelt wurden. Die mit der GFAAS erzielte Nachweisgrenze reicht nicht aus, um die Lithiumspuren zu erfassen. Mit dem online-Verfahren wurden in allen drei Metallpulvern Gehalte unterhalb dieser Nachweisgrenze gefunden. Somit ergibt sich kein Widerspruch beim Vergleich der beiden Methoden, was als weitere Richtigkeitskontrolle gewertet werden kann,

obwohl keine Kontrolle der Probenvorbereitung und der Spuren-Matrix-Trennung erfolgen kann, da diese bei beiden Methoden gleich ausgeführt werden.

Insgesamt sind die erzielten Ergebnisse gut. Es kann gezeigt werden, daß die entwickelten Verfahren praxistauglich sind. Dies geht sowohl aus den erfolgten Kontrollen mit Vergleichsproben als auch aus den gesamten Parametern wie Zeitaufwand, Routinefähigkeit und Arbeitsbereich hervor.

7 Fließinjektionsanalyse für die Bestimmung von Spuren in Molybdän und Wolfram

Anfang der siebziger Jahre wurden erste Versuche mit Durchflußsystemen durchgeführt; Ruzicka und Hansen führten dann 1974 den Begriff Flow Injektion Analysis (deutsch: Fließinjektionsanalyse) ein [121]. Man bezeichnet damit eine Technik, bei der eine flüssige oder gasförmige Probe in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom injiziert und zu einem Detektor transportiert wird [35, 100].

Auf dem Weg zum Detektor vermischen sich Probe und Trägerstrom mehr oder minder stark. Der Grad der Vermischung wird durch den sogenannten Dispersionskoeffizienten angegeben:

$$D = C_0 / C_{\max} = H_0 / H_{\max} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

C_0 ursprüngliche Konzentration der injizierten Probe

C_{\max} Konzentration im Volumenelement der dispergierten Probenzone, das dem Signalmaximum entspricht

H_0 Signalthöhe für die ursprüngliche Konzentration der unvermischten Probe

H_{\max} Signalthöhe für die Konzentration der Probenzone am Signalmaximum

Durch Dispersion verbreitert sich die Probenzone infolge der Strömungsverhältnisse. In den verwendeten engen Schläuchen herrschen Bedingungen der laminaren Strömung. Hierbei kommt es zu einer axialen Dispersion. In der Realität wird das Strömungsprofil jedoch sowohl von radialer Diffusion und axialer Konvektion bestimmt. Je größer aufgrund von Strömungsgeschwindigkeit und Schlauchgeometrie der Dispersionskoeffizient wird, desto intensiver ist die Durchmischung von Probe und Trägerstrom. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um durch Zuführung weiterer Reagenzien im Fließsystem Reaktionen ablaufen zu lassen. Eingesetzt wird dieses Verfahren z. B für die Bildung von Komplexen für die photometrische Detektion im Durchflußverfahren. Die Durchführung von Reaktionen im Fließsystem führt zu einem großen Anwendungsbereich der FIA [45]. Da hier das FIA-System nur zum Transport eines injizierten Probesektors dient, wird auf diese Methoden nicht weiter eingegangen.

Bei einem Dispersionskoeffizienten von 1 bis 3 bleibt das Zentrum der Probenzone annähernd frei von Durchmischungsprozessen mit dem Trägerstrom. Die Analyten in der Probenzone können so weitestgehend unbeeinflusst vom Trägerstrom mit einem Durchflußdetektor bestimmt werden. Als Durchflußdetektor werden u. a. FAAS, ICP-AES und ICP-MS verwendet [33, 43, 162].

Zur Einbringung des Probensegments in den kontinuierlich fließenden Trägerstrom haben sich Probenschleifen bewährt. Diese können ausreichend gespült werden und sorgen für die Repro-

duzierbarkeit des aufgegebenen Volumens. Durch ein Ventil (siehe auch Abb. 7.1) kann die Probenlösung beinahe unverzüglich als Segment in die Lösung eingeschleust werden. Im Idealfall würde man am Detektor ein Rechtecksignal erhalten.

Die Auswertung der erhaltenen Peaks (siehe auch Abb. 7.2) kann über die Peakhöhe erfolgen, wobei ein Plateau (ein längeres gleichbleibendes Signal am Detektor, welches u. a. abhängig von der Größe der Probenschleife ist) wünschenswert, aber nicht notwendig ist. Die Auswertung kann ebenfalls über die Peakfläche erfolgen oder über den Signalwert zu einem bestimmten identischen Zeitpunkt. Hinzuziehen kann man außerdem noch mathematische Techniken, um z. B. das Rauschen zu reduzieren [34].

Das FIA-System soll hier die Funktion des Transportes und der Dosierung der Probe bei der Detektion mit dem ICP-MS übernehmen. Da die Probe als 1 %ige Molybdänlösung vorliegt und die Matrixbelastung des Detektionsgerätes so gering wie möglich gehalten werden soll, können so geringe Probenmengen injiziert werden. Man erhält transiente Signale in Peakform, die über die Fläche ausgewertet werden können. Mit Hilfe der FIA-Technik ist es möglich, in der Probenlösung anionisch vorliegende Elemente in der Molybdänmatrix zu bestimmen, was mit den Methoden der Spuren-Matrix-Trennung mit Hilfe von Ionenaustausch nicht gelingt.

7.1 Charakterisierung der Versuchsanordnung

Die Fließinjektion ist hier ein Hilfsmittel der Probenzuführung zum Detektionsgerät, um die Matrixbelastung durch kleine Probenmengen bei hoher Matrixkonzentration in der Lösung möglichst gering zu halten.

Aufbau des Fließinjektionssystems

Wie schon in Kap. 3 vorgestellt, steht für die Fließinjektion ein FIAS 400 mit Autosampler, einem 9-Wege-Ventil und zwei unabhängig voneinander steuerbaren Schlauchpumpen zur Verfügung. In Abb. 7.1 ist die Schaltskizze des Fließinjektionssystems für beide Ventil-schaltungen abgebildet. Die Probenschleife kann schnell und unkompliziert ausgewechselt werden; das System wird so verschiedenen Anforderungen gerecht.

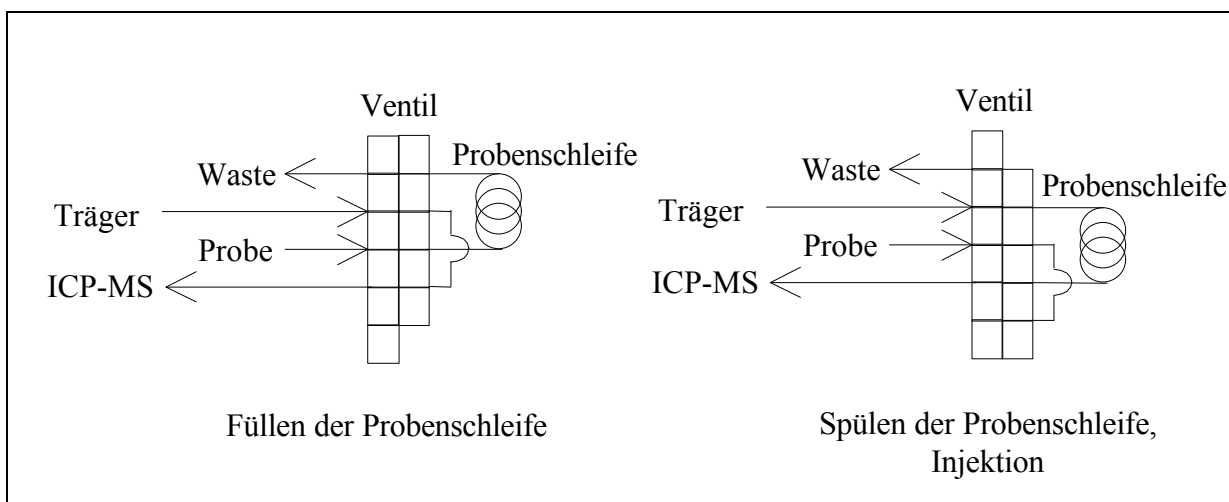


Abb. 7.1 Schaltskizze für die Fließinjektionsanalyse. Links Füllen der Probenschleife, rechts Spülen der Probenschleife mit Carrier und Transport der Probe zum ICP-MS.

Die Detektion geschieht mit ICP-MS unter Verwendung eines V-Spalt-Zerstäubers, der gegenüber hohen Salzfrachten unempfindlich ist und nicht leicht verstopft. In Kombination mit dem ICP-MS hat dieser Zerstäuber seinen optimalen Arbeitsbereich bei einer Probenzuführung von 1 mL/min. Darauf werden Schlauchdurchmesser und Drehzahl der fördernden peristaltischen Pumpe abgestimmt.

Tab. 7.1 Zeitprogramm für die Bestimmung von Spuren in Mo und MoO₃ mit Fließinjektionsanalyse unter Einsatz des FIAS 400 und AS 90.

Schritt Nr.	Zeit in sec	Pumpe 1	Pumpe 2	Ventilstellung	Arbeitsschritt
1	25	60	100	Injektion	Spülen der Schläuche
2	30	60	120	Füllen	Spülen und Füllen der Probenschleife
3	60	60	0	Injektion	Transport der Probe zum Zerstäuber

In Tab. 7.1 ist ein typisches Zeitprogramm für die Steuerung des FIAS 400 aufgeführt. Im ersten Schritt wird das gesamte System gespült: Die Schläuche werden mit dem Trägerstrom (bestehend aus Reinstwasser) gespült, um die vorherige Probe möglichst vollständig aus den Schläuchen zu waschen; ebenso werden die Schläuche des Autosamplers mit der neuen Probe gespült. Anschließend wird im nächsten Schritt die Probenschleife gespült und gefüllt. Dann erfolgt nach Umschalten des Ventils der Transport der Probe mit Hilfe der Trägerlösung ins Plasma. Danach beginnt ein neuer Zyklus. Die Probenaufgabe erfolgt mit dem Autosampler, so daß nach Probenvorbereitung keine Arbeitsschritte während der Messung anfallen.

Signalauswertung

Aufgrund der geringen Probenmenge (200-500 μL) wird kein über einen längeren Zeitraum konstantes Meßsignal erhalten. Dies liegt nicht alleine an der Dispersion des Fließinjektionssystems, sondern auch an den längeren Einspülzeiten, die das ICP-MS benötigt. Einspülzeiten von 12 oder 30 sec sind in vielen Fällen hierfür zu kurz. Als Meßsignale werden Peaks erhalten, die kein Plateau besitzen. Deshalb erfolgt die Auswertung über die Peakfläche, da eine Auswertung über die Peakhöhe geringere Reproduzierbarkeiten aufweist. Die Reproduzierbarkeiten der Peakflächen liegen bei matrixbelasteten Proben zwischen 1 und 5 % bei einer Dotierung mit 100 ng/g, für die Leerwerte liegen sie um die 30 %.

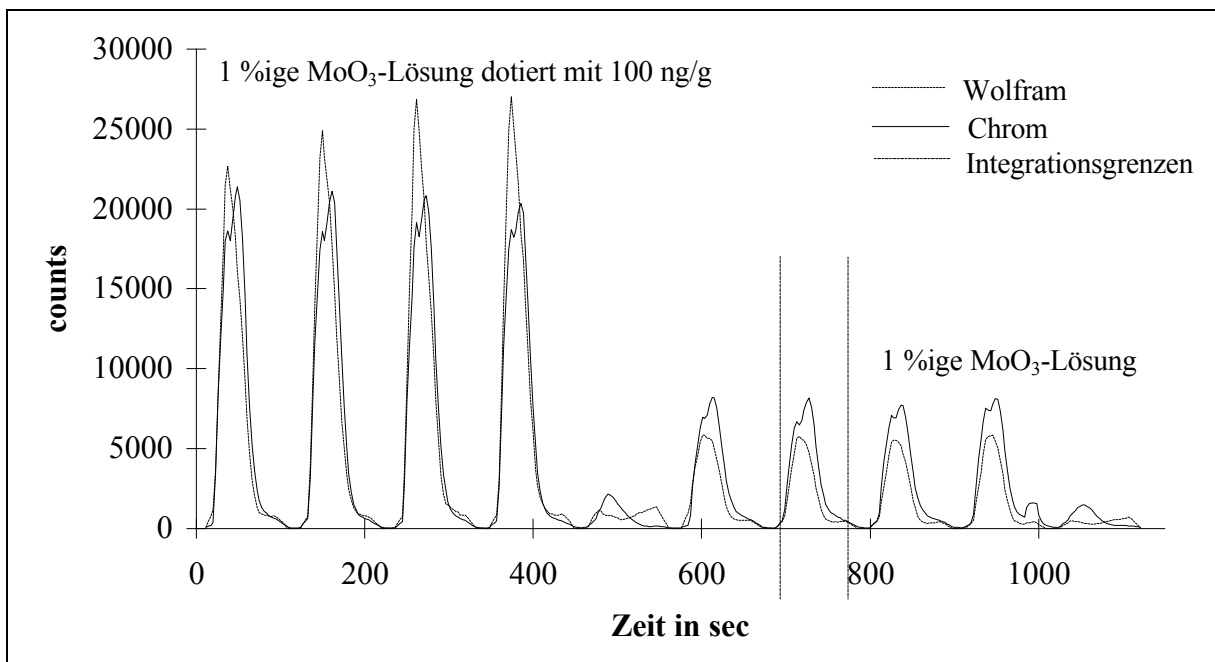


Abb. 7.2 Signalverläufe bei der FIA mit ICP-MS Detektion bei der Bestimmung von Spuren in MoO_3 mit einem Beispiel für Integrationsgrenzen für die Peakauswertung über die Fläche.

In Abb. 7.2 sind Signalverläufe dargestellt, wie sie bei der Bestimmung von Spuren in MoO_3 erhalten wurden. Als Beispiel sind die Verläufe von Chrom und Wolfram aufgeführt, die mit der in Kap. 6 vorgestellten Methode nicht zu erfassen sind. Bei beiden Analyten ist sehr gut zu erkennen, daß es nicht zu Memoryeffekten innerhalb des Systems kommt. Die Peakhöhe steigt bei Wiederholmessungen nicht an und nach einer Reinstwasserprobe ist auch bei einer Probe mit geringerer Analytenkonzentration keine Tendenz zu erkennen. Die Spülschritte sind somit für dieses System ausreichend.

Einfluß des Probenschleifenvolumens

Durch wenige Handgriffe und Veränderungen im Zeitprogramm können Probenschleifen getauscht und der Problemstellung angepaßt werden. Bei Verwendung einer größeren Probenschleife erwartet man neben höheren vor allem breite Peaks und in Abhängigkeit von der Größe des Volumens der Schleife auch ein über einen längeren Zeitraum konstant gleichbleibendes Signal. Außerdem sollte die Reproduzierbarkeit zunehmen.

In Abb. 7.3 sind Signalverläufe für unterschiedliche Probenschleifengrößen gegenübergestellt. Bei den Reinstwasserproben sind keine deutlichen Unterschiede der Peaks zu erkennen. Hier liegen auch die Standardabweichungen mit ca. 10 % im selben Bereich. Da Reinstwasser auch als Träger verwendet wird, sollte sich kein Unterschied ergeben.

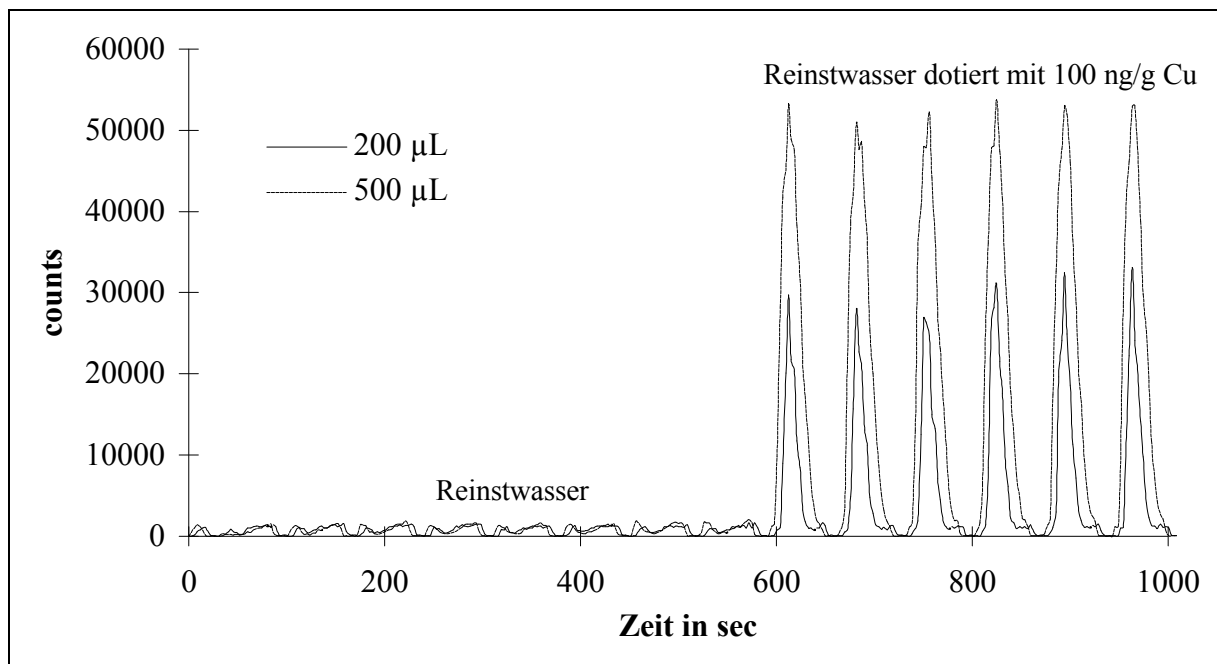


Abb. 7.3 Vergleich der Peakformen und Höhen bei Verwendung verschiedener Probenschleifen bei der Fließinjektion mit ICP-MS Detektion.

Anders verhält es sich bei den dotierten Proben. Hier sind die Peaks, die mit der größeren Probenschleife erhalten werden, wie erwartet sowohl breiter als auch höher. Die Standardabweichungen liegen für diese Peaks bei 1 % unter Verwendung der größeren Probenschleife und bei 7 % bei Verwendung der kleineren Probenschleife. Ein Plateau ist jedoch auch bei den größeren Peaks nicht zu erkennen. Dies erreicht man nur durch den Einsatz einer noch größeren Schleife. Diese Anwendung ist es aber nicht sinnvoll, da die Proben, die hiermit bestimmt werden, stark matrixbelastet sind. Aufgrund der geringen Vorteile, die in diesem Fall

die Verwendung einer größeren Probenschleife bietet, ist es sinnvoll, die Matrixbelastung durch die Verwendung einer kleineren Probenschleife zu minimieren, weswegen bei den Messungen eine Probenschleife mit dem Volumen von 200 µL eingesetzt wird.

Reproduzierbarkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Meßpunkte auf den Peaks

Die ICP-MS ist eine quasisimultane Detektionsmethode. Das Anfahren der einzelnen Massen geht sehr schnell, jedoch wird auf jeder einzelnen Masse Meßzeit benötigt. Je mehr Massen angefahren und gemessen werden, desto mehr Zeit wird dafür benötigt, die wegen der geringen Probenmenge bei der Fließinjektion nicht zur Verfügung steht. Die Anzahl der Meßpunkte auf jeder Masse sinkt mit steigender Zahl der zu messenden Massen. In Tab. 7.2 sind die Reproduzierbarkeiten für verschiedene Elemente bei einer unterschiedlichen Anzahl von Messpunkten auf dem jeweiligen Peak angegeben. Es kann kein signifikanter Unterschied oder eine Tendenz der Werte festgestellt werden. Auch bei nur 20 Messpunkten (in diesem Falle wurden hier 23 Isotope gemessen) auf dem Peak nimmt die Reproduzierbarkeit noch nicht ab. So können mit dieser Technik mindestens bis zu 23 Isotope in einem Lauf bestimmt werden.

Tab. 7.2 Reproduzierbarkeiten von Peakflächen in Abhängigkeit von der Anzahl der Messpunkte auf dem Peak.

Anzahl der Messpunkte auf dem Peak	rel. Standardabweichung der Peakflächen bei Reinstwasser dotiert mit jeweils 100 ng/g in %		
	Cobalt	Kupfer	Blei
20	2,9	2,3	5,3
24	0,7	0,7	2,5
28	3,0	2,1	0,3
32	3,7	3,3	1,5
40	4,2	3,8	1,0
55	1,9	1,1	0,3
90	3,6	3,6	11,0
220	-	1,6	-

Signaldepression durch Matrixbelastung

Hohe Salzfrachten in der Probe können nicht nur den Zerstäuber verstopfen, sondern beeinflussen auch das Plasma. Energie, die sonst für die Ionisierung der Analytotope zur Verfügung steht, wird für die Ionisierung der Matrix eingesetzt. Die Folge sind geringere Ionisierungsraten bei den Analyten und damit verbunden eine geringere Empfindlichkeit. Zudem ändern

sich auch die physikalischen Größen, wie z. B. die Viskosität der Lösung, mit steigender Matrixbelastung und damit auch die Zerstäubung. In Abb. 7.4 ist der quantitative Zusammenhang dargestellt. Mit steigendem Matrixgehalt nimmt die Empfindlichkeit zunehmend ab. Sie fällt bei einer Matrixbelastung auf ein Fünftel der Empfindlichkeit ohne Matrix, d. h. als Probe dotiertes Reinstwasser, ab.

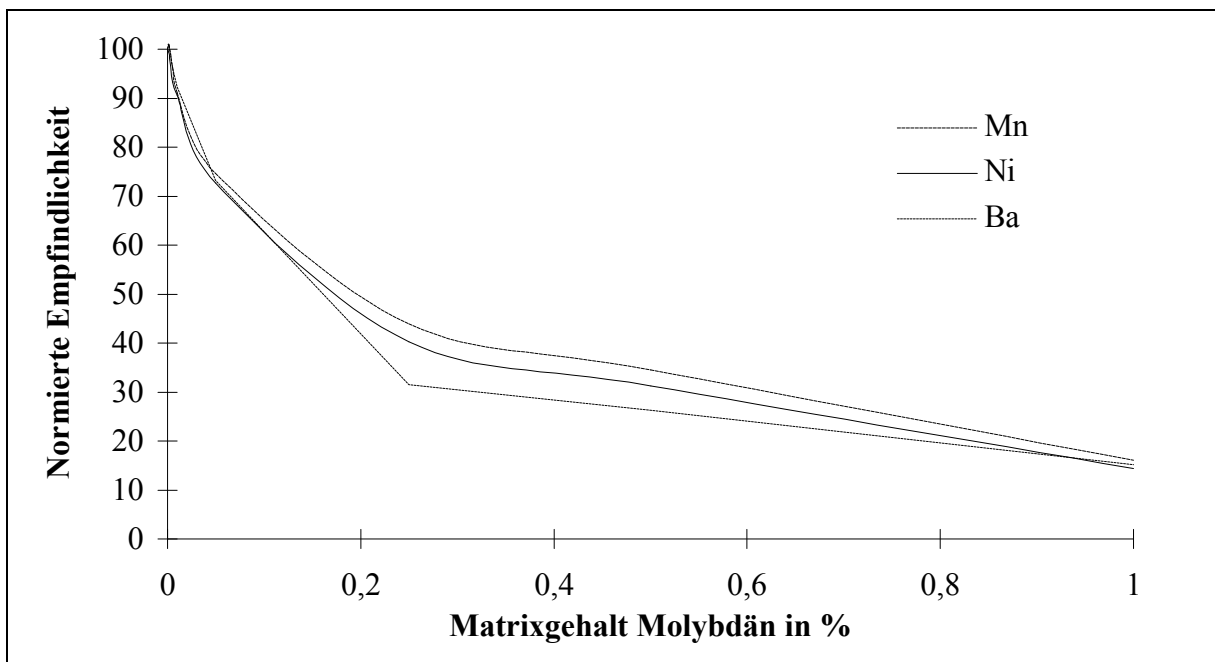


Abb. 7.4 Auf den Matrixgehalt 0 % normierte Empfindlichkeit für die Analyten Magnesium, Nickel und Barium in Abhängigkeit vom Matrixgehalt Molybdän bei der Bestimmung mit ICP-MS.

Trotz der Empfindlichkeitseinbußen wird mit einer 1 %igen Matrixlösung gearbeitet, da sich durch weiteres Verdünnen der Probe in diesem Fall keine Verbesserung ergeben würde. Der Faktor der Empfindlichkeitserniedrigung ist kleiner als der Verdünnungsfaktor, so daß man bei Aufgabe einer 1 %igen Lösung gegenüber z. B. einer 0,2 %igen Lösung noch immer einen Empfindlichkeitsgewinn hat.

Nachweisgrenzen

Die mit der Fließinjektion bei großer Matrixbelastung ermittelten Nachweisgrenzen liegen weit über denen des Spuren-Matrix-Trennverfahrens, wie in Tab. 7.3 aufgeführt (siehe auch Kap. 6). Hier wird wieder deutlich, daß man in der Ultraspurenanalytik ohne die Abtrennung der Matrix nicht auskommt. In der Hauptsache wird die Nachweisgrenze durch die Signaldepression und die damit verbundene geringere Empfindlichkeit beeinflusst. Die Nachweis-

grenzen von Wolfram sind um einiges schlechter als die in der Molybdänmatrix. Die Beeinflussung des Plasmas und der Ionen im Interface scheint durch Wolfram noch größer zu sein als durch Molybdän.

Die Fließinjektionsanalyse, so wie sie hier durchgeführt und eingesetzt wird, eignet sich nicht für die Bestimmung kleinster Spuren, da hierfür die Nachweisgrenzen nicht ausreichend sind.

Tab. 7.3 Nachweisgrenzen in $\mu\text{g/g}$ in den Feststoffen Molybdän und Wolfram ermittelt mit $n=4$ mit FIA-ICP-MS bei Einsatz einer 1 %igen Molybdänlösung nach Aufschluß mit H_2O_2 . Im Vergleich dazu die Nachweisgrenzen für das SMT-Verfahren mit $n=4$.

Element	Nachweisgrenzen in $\mu\text{g/g}$			
	Molybdän		Wolfram	
	FIA	SMT	FIA	SMT
Li	0,6	0,0001	-	0,005
Mg	1,0	0,002	8,6	0,030
Al	2,4	-	10,7	0,006
Mn	0,3	0,003	25,1	0,037
Co	0,05	0,0003	0,7	0,001
Ni	0,6	0,003	1,1	0,012
Cu	0,8	0,010	35,4	0,020
Zn	0,6	0,027	19,3	0,048
Sr	0,5	0,001	0,5	0,001
Ag	0,1	-	1,4	0,600
Ba	0,3	0,002	1,5	0,010
W	1,0	-	-	-
Tl	0,01	-	0,8	-
Pb	0,1	0,005	1,0	0,070
Bi	0,15	-	0,1	-

Mit der hier beschriebenen Fließinjektion bietet sich eine weitere Möglichkeit, Spuren in Molybdän und Wolfram zu bestimmen. Allerdings sind dabei einige Einschränkungen zu machen: Es können keine Lösungen mit beliebig hoher Molybdänkonzentration eingesetzt werden, die Matrixbelastung ist trotz kleiner Probenmenge sehr groß (Molybdänspuren in anderen Matrices sind nach der Analyse für einige Zeit aufgrund von Memoryeffekten dann nicht mehr zu bestimmen), die Nachweisgrenze liegt über der, die mit dem SMT-Verfahren erreicht wird. Ein Vorteil dieser Methode ist die Bestimmung auch anionisch in der Probe lösung vorliegender Elemente.

7.2 Messung realer Proben

Zur Anwendung und Überprüfung des Fließinjektionsverfahrens wurden einige Molybdän- und Wolframproben untersucht. Die Ergebnisse werden mit denen des Spuren-Matrix-Trennverfahrens verglichen (Tab. 7.4 und 7.5). Ebenfalls untersucht wurden auch Molybdänoxidproben, siehe hierzu Kap. 8.

Für die Analyse des Molybdänpulvers uhp VC 08/09 reicht die Nachweisgrenze der Fließinjektion nicht aus; die Gehalte sind zu niedrig. Vergleicht man die mit der Spuren-Matrix-Trennung ermittelten Werte mit den Nachweisgrenzen, so liegen sie für alle Elemente unterhalb der Nachweisgrenzen des Fließinjektionssystems. Kontamination in größerem Ausmaß ist somit bei der Fließinjektion nicht festzustellen.

Anders liegen die Verhältnisse beim Molybdänpulver 4N8. Während die Werte für Mangan, Kobalt, Nickel und Strontium durchaus zufriedenstellend sind (maximaler Unterschied Faktor 2), so sind die Werte für Lithium, Magnesium und Blei im Gegensatz zu den Werten der Spuren-Matrix-Trennung zu hoch. Aus den oben genannten Gründen wird Kontamination als systematische Ursache ausgeschlossen. Der für Kupfer ermittelte Wert liegt unter der Nachweisgrenze, jedoch besitzt er einen großen Vertrauensbereich, was auf Probleme bei der Bestimmung hinweist.

Tab. 7.4 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ im Feststoff in verschiedenen Molybdänpulvern ermittelt mit Fließinjektionsanalyse. Im Vergleich dazu die mit Spuren-Matrixtrennung ermittelten Gehalte im Feststoff in $\mu\text{g/g}$.

Element	Mo-Pulver M. P. uhp VC 08/09 H. C. Starck		Mo 4N8 537 HCST		Mo-Pulver 99,8% Schuchardt München	
	FIA	SMT	FIA	SMT	FIA	SMT
Li	$< 0,6 \pm 0,40$	-	$0,80 \pm 0,32$	0,011	$< 0,6 \pm 1,00$	0,014
Mg	$< 1,0 \pm 0,5$	0,083	$3,53 \pm 0,84$	0,212	$1,05 \pm 0,54$	2,579
Al	$< 2,4 \pm 1,3$	-	$2,62 \pm 1,40$	-	$3,30 \pm 1,27$	-
Mn	$< 0,3 \pm 0,1$	0,082	$0,50 \pm 0,20$	0,268	$0,55 \pm 0,10$	0,572
Fe	-	-	$1,22 \pm 1,80$	-	-	-
Co	$< 0,05 \pm 0,02$	0,016	$0,16 \pm 0,06$	0,177	$3,15 \pm 0,40$	4,155
Ni	$< 0,6 \pm 0,8$	0,056	$3,21 \pm 0,78$	2,511	-	-
Cu	$< 0,8 \pm 1,0$	0,148	$< 0,8 \pm 1,20$	1,045	$1,05 \pm 0,40$	2,652
Zn	$< 0,6 \pm 1,5$	0,203	-	-	$< 0,6 \pm 0,46$	0,262
Sr	$< 0,5 \pm 0,1$	-	$0,03 \pm 0,02$	0,030	$0,02 \pm 0,01$	0,036
Ag	$< 0,1 \pm 0,1$	-	$0,09 \pm 0,20$	-	$0,06 \pm 0,18$	-
Ba	$< 0,3 \pm 0,1$	-	-	-	$1,61 \pm 0,24$	0,524
W	$< 1,0 \pm 0,2$	-	$< 1,0 \pm 0,50$	-	$6,81 \pm 0,52$	-
Tl	$< 0,01 \pm 0,01$	-	$0,04 \pm 0,10$	-	$0,12 \pm 0,10$	-
Pb	$< 0,1 \pm 0,1$	0,025	$0,60 \pm 0,34$	0,032	$0,53 \pm 0,22$	0,043
Bi	$< 0,15 \pm 0,1$	-	$0,38 \pm 0,07$	-	$1,21 \pm 0,60$	-

Beim Molybdänpulver 99,8% ist der Unterschied bei der Bestimmung mit Fließinjektion und Spuren-Matrix-Trennung bei den Elementen Mangan, Kobalt und Strontium kleiner als Faktor 2. Bei Magnesium, Kupfer und Barium ist der Unterschied kleiner als Faktor 3, wobei bei Magnesium und Kupfer die Spuren-Matrix-Trennung den größeren Wert liefert, während es sich bei Barium umgekehrt verhält. Für Lithium und Zink liegen die Werte unterhalb der Nachweisgrenze der Fließinjektion, die Ergebnisse des Spuren-Matrix-Trennverfahrens bestätigen dies. Für Blei erhält man mit der Fließinjektion einen um Faktor 10 höheren Wert als bei der Spuren-Matrix-Trennung. Dieses Ergebnis liefert auch der Vergleich zu Mo 4N8. Hier liegt vermutlich in der Analyse eine Störung vor.

Tab. 7.5 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in Wolframpulver bestimmt mit Fließinjektion und Spuren-Matrix-Trennung.

Element	Gehalte in Wolfram in $\mu\text{g/g}$	
	FIA	SMT
Mg	< 8,6	< 0,031
Mn	< 25,1	< 0,037
Co	< 0,7	< 0,001
Ni	< 1,1	< 0,012
Cu	< 35,4	< 0,020
Zn	< 19,3	< 0,048
Sr	< 0,5	< 0,001
Ag	< 1,4	< 0,596
Pb	< 1,0	< 0,070

In Tab. 7.5 sind die Ergebnisse für die Untersuchung von Wolframpulver dargestellt. Die Gehalte in dem untersuchten Wolfram sind so gering, daß sie unterhalb der Nachweisgrenzen sowohl bei der Fließinjektion als auch bei der Spuren-Matrix-Trennung liegen.

Die mit der Fließinjektion erhaltenen Ergebnisse stimmen unter Berücksichtigung der großen Vertrauensbereiche für viele Elemente gut mit den bei der Spuren-Matrix-Trennung erhaltenen Ergebnissen überein, so daß mit der Fließinjektion eine einfache Methode für die Bestimmung im $\mu\text{g/g}$ -Bereich gegeben ist.

8 Analyse von Wolfram und anderen Spuren in Molybdäntrioxid

Molybdäntrioxid wurde bereits mit verschiedenen Methoden im Spurenbereich untersucht. In den meisten Fällen ist eine Probenvorbereitung in Form der Matrixabtrennung unumgänglich. Sie wird z. B. durch Extraktion, durch Fällung oder mit Hilfe von Austauschern durchgeführt [54, 88, 95, 146, 167]. Früher wurde häufig die Extraktion als Trennmethode eingesetzt. Später werden auch Techniken angewendet, die ohne Spuren-Matrix-Trennung auskommen [30, 32, 155].

Die Extraktionsverfahren setzen eine große Anzahl von verschiedenen Reagenzien ein, die Zahl der Arbeitsschritte bei mehrmaliger Extraktion ist ebenfalls groß, womit diese Verfahren sehr personalintensiv sind [55, 106, 168]. Mit Hilfe von Kationenaustausch konnte Vanadium in Molybdäntrioxid bestimmt werden [147]. Mit dieser Methode wird jedoch nur ein Analyt erfaßt. Die Photometrie wird für die Bestimmung von Kupfer, Cobalt und Nickel eingesetzt, nachdem entsprechende Komplexe gebildet werden konnten [96]. Eine ausführliche Probenvorbereitung mit Hilfe von Mitfällungen ermöglicht die Bestimmung von bis zu zehn Analyten mit der ICP-AES mit Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/g}$ -Bereich [89].

Eine aufwendige Probenvorbereitung entfällt bei der NAA zur Bestimmung von Na, K, Mn, Cu und W [156]. Ebenfalls kann man bei der GFAAS mit fester Probenaufgabe bei Standard-addition auf eine aufwendige Probenvorbereitung verzichten [30, 32]. Hiermit werden verschiedene Analyten bestimmt, u. a. Na, Ca, K, Fe, Li, Mn und Ni. Eingesetzt werden auch chromatographische Trennverfahren, die z. B. mit ICP-AES oder ICP-MS gekoppelt werden [135].

Wurde Wolfram früher hauptsächlich photometrisch detektiert [21, 90, 96, 162, 168], so greift man heute auf ICP-AES, ICP-MS, Polarographie oder NAA zurück [30, 32, 89].

In den folgenden Kapiteln wird die Reinigung von Molybdäntrioxid in Bezug auf Wolfram und die anschließende Untersuchung des erhaltenen Molybdäntrioxids im Vergleich zum unge reinigten Material beschrieben.

8.1 Reinigung von Molybdäntrioxid durch chemischen Transport

Chemische Transportreaktionen liegt folgendes Prinzip zu Grunde: Eine feste oder flüssige Phase wird mit Hilfe eines Reaktionspartners in ein oder mehrere gasförmige Produkte überführt und scheidet sich an anderer Stelle unter Zersetzung des gasförmigen Produktes wieder

ab. Dazu müssen am Ort der Abscheidung andere thermodynamische Bedingungen herrschen (meist erreicht durch Temperaturgefälle) als am Ort der Produktbildung. Meist scheidet sich der Feststoff in Form von größeren Kristallen ab.

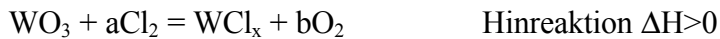
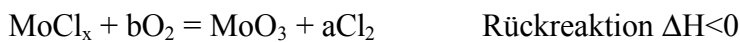
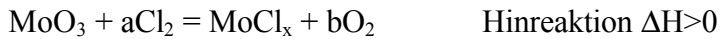
Chemische Transportreaktionen werden in vielen Bereichen eingesetzt, u. a. zur Züchtung von Kristallen oder auch zur Reinigung von Stoffen [6, 3], wie beim Mondverfahren für die Reinigung von Nickel und bei der Reinigung von Aluminium [64]. Auch in den Halogenlampen findet das Prinzip des chemischen Transportes Verwendung.

Theorie des chemischen Transportes

Der chemische Transport wird durch Gleichgewichtsreaktionen ermöglicht. Man nutzt die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion aus; die Transportreaktion muß reversibel sein. Der Transport findet nur dann statt, wenn das Gleichgewicht nicht zu weit auf einer Seite liegt. Ansonsten ist eine Reaktionsrichtung so weit bevorzugt, daß z. B. die Rückreaktion bei anderer Temperatur nicht mehr einsetzt. Endotherme Hinreaktionen (Bildung der transportierenden Spezies) transportieren zu einer niedrigeren Temperatur, da hier die Rückreaktion (Zersetzung der transportierenden Spezies) exotherm verläuft. Aus demselben Grund transportieren exotherme Hinreaktionen zu einer höheren Temperatur. Als Transportmittel werden vorwiegend solche Reagenzien eingesetzt, die mit der immobilen Phase leicht flüchtige Verbindungen wie Carbonyle (Mondverfahren) oder Halogenide bilden.

Zur Berechnung der ablaufenden Prozesse mit Hilfe der Thermodynamik stellt man sich zwei getrennte Räume vor, in denen sich das jeweilige Gleichgewicht einstellt. Beide Räume sind durch eine sogenannte Diffusionsstrecke verbunden. Die Gasbewegung erfolgt aufgrund von Diffusion und laminarer Strömung. Die Diffusion ist bei diesem Prozeß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da sich alle Gleichgewichte schnell einstellen. Einen umfassenden Überblick über die Theorie und Anwendung von chemischen Transportreaktionen gibt Schäfer in seiner Monographie [125].

Ziel des chemischen Transportes von Molybdäntrioxid ist die Reinigung besonders in Bezug auf Wolfram und Wolframoxid. Wird Chlorgas als Transportmittel verwendet, so sind folgende grundlegende Gleichgewichte dabei zu beachten:



Die Reinigung baut auf das unterschiedliche Verhalten von Molybdän- und Wolframtrioxid bei diesen Reaktionen auf. Während Molybdäntrioxid schon bei 500/400 °C mit Cl₂ transportiert wird [126], findet bei 700 bzw. 600 °C kein merklicher Transport mit Cl₂ von Wolframtrioxid statt [80]. Im beträchtlichem Maße wird WO₃ erst bei Temperaturen von 1000/900 °C transportiert [80]. Um eine größere Reinigungswirkung zu erzielen, wird das MoO₃ bei 500/400 °C mit Cl₂ präpariert [126]. Bei diesen Bedingungen sollte das WO₃ nicht wesentlich auf die Produktseite übergehen. Da die Verunreinigungen im µg/g-Bereich liegen, die Erkenntnisse über Transport aber im präparativen Maßstab gewonnen wurden, kann nur eine anschließende Analyse den Reinigungserfolg nachweisen.

Bei der praktischen Durchführung einer Transportreaktion kann man auf zwei verschiedene Arten vorgehen: Entweder man arbeitet im offenen System im kontinuierlichen Strom des Transportmittels, oder man arbeitet im geschlossenen System; bei dieser Arbeitsweise benötigt man nur geringe Mengen des Transportmittels. Es wird nach dem Transport und damit nach der Rückreaktion wieder in den Transportkreislauf zurückgegeben und steht für einen neuen Transport zur Verfügung.

Bei der Reinigung von Molybdäntrioxid wird aus zwei Gründen in einem geschlossenen System gearbeitet. Erstens ist diese Methode die für präparative Arbeiten etablierte, die Geräte stehen für diese Versuche zur Verfügung, zweitens spricht der geringe Verbrauch von Transportmittel für diese Art des Transportes und drittens, gerade in Bezug auf die Reinigung ein wichtiger Aspekt, wird durch das geschlossene System Kontamination vermieden.

Experimentelle Durchführung

Es wurden zwei Chargen (Nr. 145 und Nr. 158, genauere Bezeichnung siehe Anhang) von Molybdäntrioxid chemisch transportiert. Die Angaben für MoO_3 Nr. 158 werden im folgenden in Klammern gesetzt. Aus technischen Gründen konnte jeder Transport nur einmal durchgeführt werden.

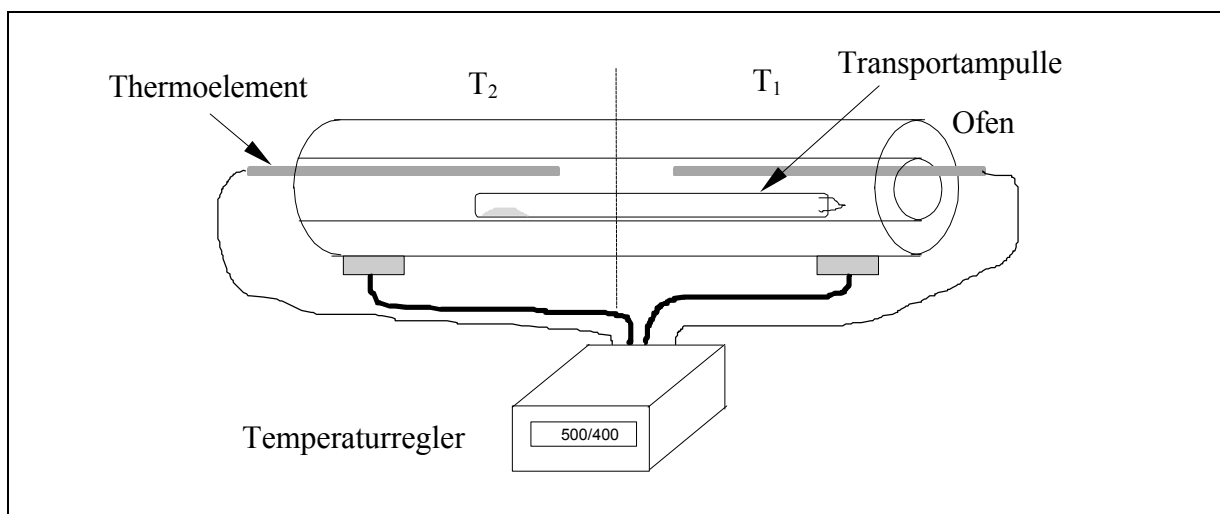


Abb. 8.1 Versuchsanordnung für den chemischen Transport.

Es wurden 34 g (37 g) dunkelgraues MoO_3 in eine Quarzampulle von 300 mm Länge und 30 mm Durchmesser gefüllt. Die Quarzampullen wurden vorher zur Reinigung mit 5%iger Salpetersäure gefüllt und 24 h stehengelassen, anschließend wurden sie mit Reinstwasser gefüllt und ebenfalls 24 h stehengelassen. Danach folgte Spülen mit Reinstwasser und Trocknen. Diese Arbeitsschritte wurden alle im Reinraum ausgeführt. Die Ampullen wurden evakuiert und mit 46,3 mL Cl_2 -Gas gefüllt, so daß in der Ampulle unter Reaktionsbedingungen ein Druck von ca. 1 bar herrschte. Anschließend wurden die Ampullen mit einem Handgebläsebrenner abgeschmolzen und jeweils in einen Zwei-Zonen-Ofen gelegt, der zwei Pt/Rh-Pt-Thermoelemente enthielt, die unabhängig von einander steuerbar sind (siehe Abb. 8.1). Um Kristallkeime von der Produktseite zu entfernen, wurde die Ampulle im umgekehrten Transporttemperaturgefälle einen Tag beheizt. Der Transport wurde in einem Temperaturgradienten von 100 °C mit $T_1 = 400$ °C und $T_2 = 500$ °C durchgeführt. Es wurde vom Heißen ins Kalte transportiert. Nach 7 Tagen wurden die Öfen auf Raumtemperatur abgekühlt und die Ampullen entnommen. Das Öffnen der Ampullen sollte im Reinraum geschehen. Da aber dort ein Öffnen nicht möglich war, wurden die Ampullen mit einer Diamantkreissäge eingeritzt und unter

einem Abzug in einem herkömmlichen Labor geöffnet. Als Produkt wurden eckige grünlich gelbe Kristalle (lange gelbe Nadeln) erhalten. Die Ausbeute betrug 33 g (16 g).

Es wurden unterschiedliche Produkte und Transportraten erhalten. Beim Transport von MoO₃ Charge Nr. 158 waren die Transportbedingungen nicht optimal, es wurden nur ca. 50 % des Eduktes transportiert. Eventuell lag dies an der unterschiedlichen Geometrie der verwendeten Öfen. Auch wiesen die erhaltenen Produkte unterschiedliche Makrostrukturen auf: Beim fast vollständigen Transport hatten sich eckige grünlich gelbe Kristalle gebildet, während beim unvollständigen Transport sich längliche gelbe Nadeln gebildet hatte. Das zurückgebliebene Edukt hatten ebenfalls seine Farbe von grau nach grünlich gelb geändert.

8.2 Ergebnisse der Reinigung von MoO₃ durch chemischen Transport

Im folgenden wird auf die Struktur des durch chemischen Transport erhaltenen Produktes und auf die Untersuchung der Gehalte verschiedener Analyten im ungereinigten MoO₃ und im MoO₃ eingegangen, welches durch Transport behandelt wurde.

Röntgenographische Untersuchung

Das transportierte MoO₃ kristallisiert mittels chemischen Transportes in Kristallen mit einer Größe von ca. 1 mm oder in langen dünnen Nadeln aus. Das Edukt lag in Form eines graues Pulvers vor. Mit Hilfe von Diffraktogrammen wird der Ausgangsstoff mit dem beim chemischen Transport erhaltenen Produkt am Beispiel des MoO₃ Charge Nr. 145 verglichen (siehe Abb. 8.2 und 8.3). Zur Analyse des Transportproduktes wurde es in einem Achatmörser zerrieben.

Tab 8.1 Vergleich von Gitterkonstanten von MoO₃ Proben: Für den Transport eingesetztes MoO₃, transportiertes MoO₃ und Literaturangaben [105] mit orthorhombischer Symmetrie.

	a	b	c
Original MoO ₃	13,856	3,9622	3,6920
Transportiertes MoO ₃	13,851	3,9625	3,6949
Literaturangaben	13,856	3,9630	3,6966

In Tab. 8.1 sind die mit der Pulverdiffraktometrie ermittelten Gitterkonstanten aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß sich die Struktur der Probe durch den Transport nicht verändert hat. Ein Vergleich der Werte mit Literaturangaben fällt positiv aus.

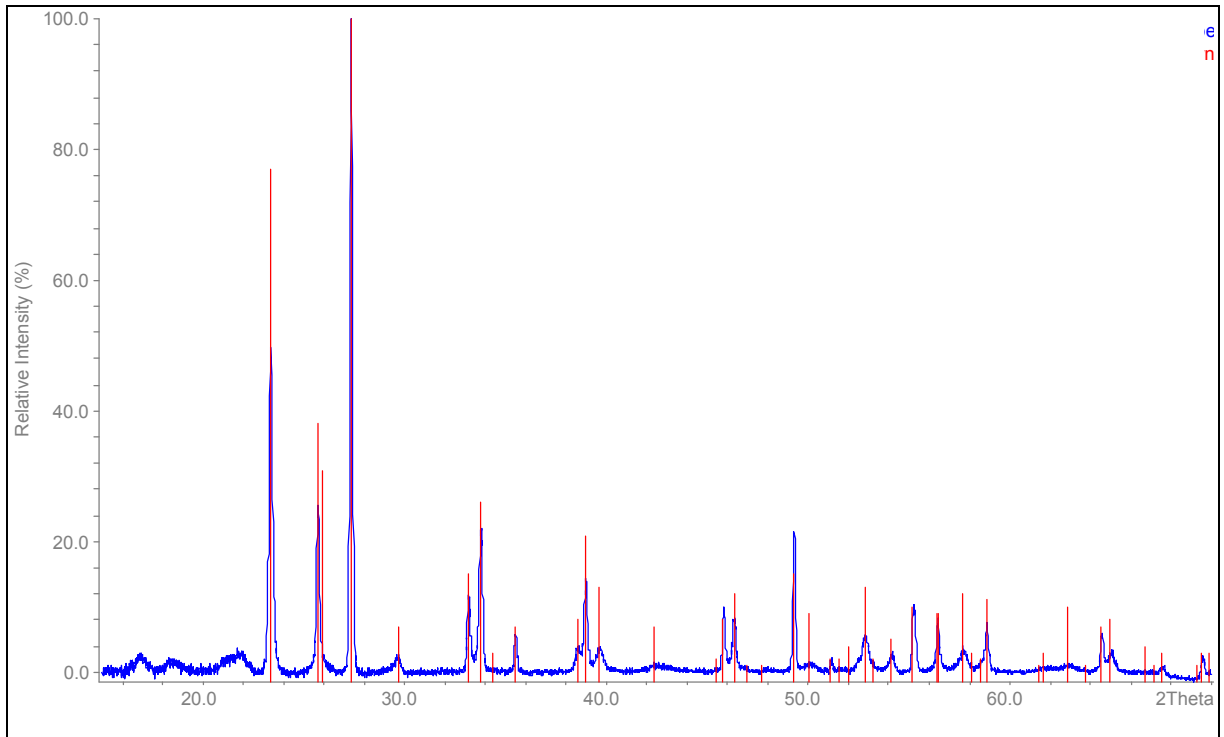


Abb. 8.2 Diffraktogramm von MoO₃ Charge Nr. 145 vor chemischem Transport. Die Linien geben das Datenbankspektrum von MoO₃ an [105].

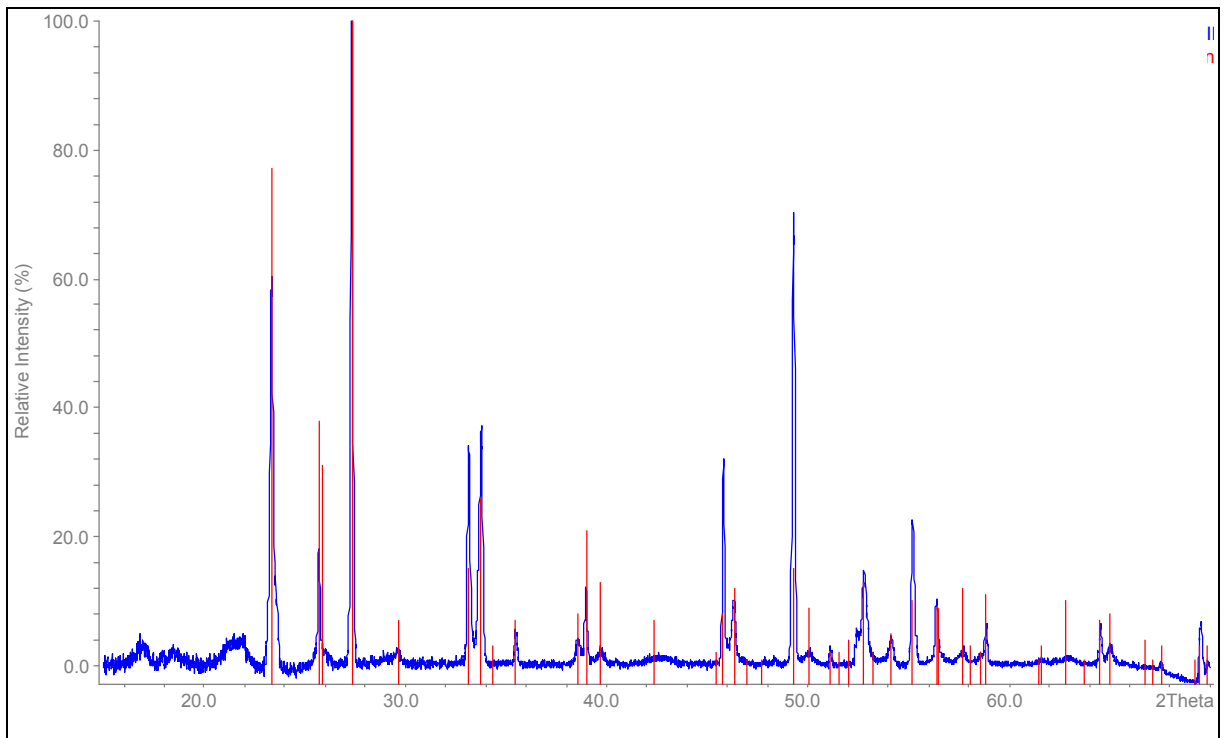


Abb 8.3 Diffraktogramm von MoO₃ nach Reinigung durch chemischem Transport. Die Linien geben das Datenbankspektrum von MoO₃ an [105].

Der Vergleich beider Diffraktogramme liefert eine Übereinstimmung der gemessenen Proben. In beiden Fällen treten bis auf wenige Ausnahmen die gleichen Reflexe auf. Die Intensitäten der beobachteten Reflexe sind z. T. unterschiedlich. Beide Erscheinungen lassen sich mit der unterschiedlichen Korngröße der Proben erklären, da es nicht möglich war, die Kristalle der Probe nach chemischem Transport vollständig zu einem homogenen Pulver zu zermahlen. Die Zusammensetzung der Probe hat sich, wie erwartet, durch den chemischen Transport nicht geändert.

Bestimmung verschiedener Analyten in MoO₃

Vorrangiges Ziel bei der Reinigung sollte die Reinigung in Bezug auf Wolfram und Wolframoxide sein, da dies eine der Hauptverunreinigungen darstellt. Deshalb liegt auch der Schwerpunkt der Analytik solcher Proben auf der Bestimmung von Wolfram. Aus schon geschilderten Gründen kann Wolfram nicht mit Hilfe der entwickelten Spuren-Matrix-Trennung bestimmt werden. Hier muß also eine andere Technik angewendet werden. Aufgrund der vorhandenen Ausstattung bietet sich die in Kap. 7 vorgestellte Fließinjektionsanalyse für die Bestimmung von Wolfram an. Neben Wolfram können mit dieser Methode auch weitere Analyten bestimmt werden.

Die Originalproben liegen als Pulver vor und werden deswegen direkt aufgeschlossen, während die beim Transport gewachsenen Kristalle erst pulverisiert werden, um eine homogene Probe zu gewährleisten. Dazu werden ca. 5 g der Probe im Achatmörser unter einer Clean-bench Klasse 100 zermahlen. Der Aufschluß von 150 mg MoO₃ erfolgt mit 0,4 mL 25 %iger NH₃-Lösung und 3 mL H₂O im Ultraschallbad. Nach 3 h bei 80 °C erhält man eine klare farblose Lösung mit einem Molybdängehalt von 1 %. Mit H₂O₂ wird MoO₃ nicht vollständig aufgeschlossen, der in Kap. 4.2 für Molybdänmetall geschilderte Aufschluß kann nicht übernommen werden. Der Aufbau der FIA-Anlage wurde in Kap. 7 geschildert; verwendet wird eine 200 µL Probenschleife.

In Tab. 8.2 sind die ermittelten Gehalte für verschiedene Analyten aufgeführt. Gegenübergestellt werden die Gehalte vor und nach chemischem Transport. Die Gehalte in den unterschiedlichen Chargen liegen in vielen Fällen in demselben Bereich. Ausnahmen bilden hier Na und Ca, was sich durch evtl. Verunreinigungen erklären läßt. Beim Vergleich der ungereinigten (Originalprobe) zur gereinigten Probe kann außer beim Wolfram kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Werte der gereinigten Proben sind in den meisten Fällen größer als in

den ungereinigten Proben. Das kann verschiedene Ursachen haben: Beim Transport werden die Analyten im Produkt angereichert. Dies erscheint aber beim vorliegenden Versuchsaufbau des Transportes unwahrscheinlich. Eine zweite Ursache kann Verunreinigung des Produktes beim Öffnen der Ampulle, oder beim Mörsern der Probe sein. Eine Reinigung in Bezug auf Cr, Ni und Cu ist nicht zu erkennen. Lediglich das Wolfram wurde um den Faktor 2 (oder besser) abgereichert, liegt jedoch auch nach der Reinigung noch im $\mu\text{g/g}$ -Bereich vor.

Tab. 8.2 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in ungereinigten und durch chemischen Transport gereinigten MoO_3 Proben und die Nachweisgrenze in $\mu\text{g/g}$ für die Bestimmung mit FIA-ICP-MS.

Element	MoO₃ Charge 145 ungereinigt	MoO₃ Charge 145 gereinigt	MoO₃ Charge 158 ungereinigt	MoO₃ Charge 158 gereinigt	NWG in $\mu\text{g/g}$ im Feststoff
Na	21,0	1,0	7,8	-	0,4
Cr	0,1	0,5	0,5	1,8	2,7
Ni	0,5	0,2	0,5	0,8	0,1
Cu	6,0	6,4	4,5	< NWG	1,5
W	86,8	30,3	74,4	< NWG	4,9

Neben der Untersuchung der Proben mit der FIA-ICP-MS, die auch anionisch vorliegende Analyten erfaßt, werden die Proben auch mit dem entwickelten automatisierten SMT-Verfahren untersucht. Hierbei wird im offline-Betrieb gearbeitet. In Tab. 8.3 werden die mit diesem Verfahren erzielten Wiederfindungsraten gezeigt. Die Wiederfindungsraten bewegen sich in den meisten Fällen zwischen 1 und 20 % und sind damit sehr niedrig. Der Grund für diese ungenügenden Wiederfindungsraten ist der Aufschluß mit NH_3 . Die in der Lösung in großem Maße vorliegenden Ammoniumionen wirken eluierend bei der Probenaufgabe auf den Kationenaustauscher. Die Elutionswirkung ist so stark, daß ein großer Teil der Analyten noch während der Probenaufgabe eluiert wird. Eine Bestimmung der Analyten mit Hilfe der SMT ist auf diese Weise nicht möglich, wie durch die sehr schlechten Wiederfindungsraten gezeigt wird.

Tab. 8.3 Wiederfindungsraten bei der Bestimmung verschiedener Analyten in MoO₃ mit offline-SMT bei Aufschluß mit NH₃-Lösung und Detektion mit ICP-MS.

Element	Wiederfindungsrate in %
Li	46
Mg	37
Mn	7
Co	7
Ni	8
Cu	18
Zn	37
Sr	5
Ba	5
Pb	1
U	2

Da sich die Elemente Ca und Fe nur schlecht mit dem ICP-MS bestimmen lassen, wird mit der GFAAS eine Alternative geboten. Eine Bestimmung der Analyten in Refraktärmetallen ohne SMT ist stark durch die hohen Siedepunkte dieser Metalle und durch Bildung von Intercalationsprodukten im Graphitrohr gestört [145]. Ein alternativer Weg ohne SMT ist bei der Bestimmung mit GFAAS im Gegensatz zur ICP-MS mit FIA nicht zu beschreiten. Jedoch sind auch in diesem Fall aufgrund der Elutionswirkung des Aufschlußmittels die Wiederfindungsraten sehr niedrig (siehe Tab. 8.4). Bei Natrium liegt die Wiederfindungsrate mit 74 % weit höher als bei Calcium und Eisen. Ein Grund hierfür kann nicht erkannte Kontamination sein.

Tab. 8.4 Wiederfindungsraten bei der Bestimmung verschiedener Analyten in MoO₃ mit offline-SMT bei Aufschluß mit NH₃-Lösung und Detektion mit GFAAS.

Element	Wiederfindungsraten in %
Na	74
Ca	1
Fe	2

Wie gezeigt wurde, ist die Bestimmung nach Aufschluß anionisch vorliegender Elemente in MoO₃ mit der FIA-ICP-MS ohne vorherige Spuren-Matrix-Trennung möglich. Allerdings führt dieses Verfahren zu einer starken Matrixbelastung des Meßgerätes und ebenfalls bedingt durch die Matrixbelastung liegen die Nachweisgrenzen höher als bei Bestimmung mit SMT. Das Ausweichen auf die FIA ist bei der Detektion mit GFAAS nicht möglich.

9 Qualitätssicherung

In allen Bereichen der Industrie und Dienstleistung gewinnt die Qualitätssicherung eine immer größere Bedeutung. Im Rahmen der Globalisierung des internationalen Wettbewerbs ist es von großem Vorteil, rationell zu arbeiten und kundenorientiert zu sein. In beide Bereiche greift die Qualitätssicherung ein. Zum einen ermöglicht eine gut ausgeführte Qualitätssicherung eine transparente und effektive Produktion mit nach Möglichkeit geringem Ausschuß, zum anderen kann man die dem Kunden versprochene Leistung einhalten, der Kunde ist zufrieden, und es entstehen keine Regressansprüche.

An dieser Stelle sollen nun Begriffe der Qualitätssicherung erläutert werden. Volkstümlich versteht man unter Qualität oft verschiedene Dinge. Besitzt eine Sache Qualität, dann ist dies stets positiv belegt. Nach EN ISO 8402 [41] ist Qualität die Gesamtheit von Merkmalen einer Einheit bezüglich ihrer Eignung, festgelegte und vorausgesetzte Erfordernisse zu erfüllen. Qualität ist somit immer in Absprache mit dem Kunden zu schaffen, der z. T. die Erfordernisse festlegt.

Vielfach Verwirrung herrscht beim Verständnis der Begriffe Qualitätsmanagement (engl. quality management), Qualitätslenkung (engl. quality control) und Qualitätssicherung (engl. quality assurance). Qualitätsmanagement (QM) ist der Oberbegriff der Gesamtheit der qualitätsbezogenen Tätigkeiten und Zielsetzungen, d. h. jeder Mitarbeiter ist am Qualitätsmanagement beteiligt. Qualitätslenkung bezeichnet die Arbeitstechniken und Tätigkeiten, die zur Erfüllung von Qualitätsforderungen angewendet werden [41]. Qualitätssicherung (QS) dagegen beschreibt das Schaffen von ausreichendem Vertrauen [41, 172] gegenüber dem Kunden, daß die Qualitätsforderung erfüllt wird, indem das Qualitätssicherungssystem dargelegt wird. Die Begriffe Qualitätsmanagement und Qualitätssicherung wurden bei Einführung von Qualitätsbegriffen noch in anderem Sinne gebraucht, so daß es bei der Verwendung noch zu Mißverständnissen kommen kann [40].

Eng verknüpft sind die Begriffe Verifizierung und Validierung. Bezeichnet Verifizierung das Bestätigen aufgrund einer Untersuchung mit dem Nachweis, daß festgelegte Forderungen erfüllt worden sind (z. B. daß die Analyse korrekt durchgeführt wurde), so bezeichnet Validierung die Bestätigung, daß Forderungen für einen speziellen Gebrauch erfüllt sind (z. B. daß ein Analysenverfahren für die Bestimmung von speziellen Analyten in bestimmten Matrices im Spurenbereich geeignet ist). Analysenergebnisse können somit verifiziert, Analysenverfahren validiert werden.

In der Praxis erfolgt Qualitätssicherung oft in der Form, daß durch die Führungsebenen die Qualitätspolitik und die Ziele der Qualitätssicherung der Firma formuliert werden. Dazu gehört die Aktualisierung des Qualitätsprogrammes genauso wie die Festlegung von personellen und finanziellen Mitteln [101]. Sie bestimmen auch die Form und den Inhalt des Qualitätssicherungshandbuches (QSH), in dem die Organisation, die Verantwortlichkeiten, die Qualifikation der Mitarbeiter, Prüfmittel und Verfahrensweisen festgelegt werden. Das Qualitätssicherungshandbuch ist ständig zu aktualisieren. Es hilft in vielen Fällen, die internen Abläufe transparenter und damit auch effektiver zu gestalten. Als Leitlinie und Vorgaben sind hierfür die Normen ISO 9001 bis ISO 9004 heranzuziehen [70-74].

Die Durchführung sogenannter Audits im Rahmen der Qualitätssicherung wird ebenfalls im Qualitätssicherungshandbuch festgelegt. Sie werden von Personen durchgeführt, die keine direkte Verantwortung in dem zu auditierenden Bereich haben, wobei sie sich aber trotzdem in diesem Gebiet auskennen sollten. Das Audit dient dazu festzustellen, ob die qualitätsbezogenen Tätigkeiten und Ergebnisse den Anforderungen entsprechen und die angestrebten Ziele damit tatsächlich erreicht werden. Auf Grundlage der Audits können dann Verbesserungen und Korrekturen am Qualitätssicherungssystem durchgeführt werden.

Die Analytik spielt gerade im Rahmen der Qualitätssicherung von chemischen Produkten eine große Rolle, sie ist ein unentbehrliches Werkzeug in jeder Phase der Produktion, vom Festlegen der Anforderungen bis zur Kontrolle des Rohmaterials und des Endproduktes [19]. Andersherum läßt sich eine Qualitätssicherung mit Hilfe der Analytik nur verwirklichen, wenn auch diese in das Qualitätssicherungssystem eingebunden ist. Die ganze Palette der oben beschriebenen Qualitätssicherungspfeiler wird ebenfalls auf die Analytik übertragen [53].

Im Zusammenhang mit der Qualitätssicherung taucht immer wieder der Begriff „Gute Laborpraxis (GLP)“ auf. Eingeführt wurden die „Principles of Good Laboratory Practice - GLP“ auf Initiative der amerikanischen Food and Drug Administration (FDA). In Deutschland wurden die Richtlinien der GLP im Chemikaliengesetz verankert [16]. Ziel der GLP ist, jeden Arbeitsschritt so zu dokumentieren, daß er von Dritten nachvollziehbar ist. Dies soll zur Kontrolle dienen, daß die Arbeit nach den Richtlinien und vorgegebenen Regeln ausgeführt wird. Dies geschieht durch ausführliche Dokumentation der Methoden und Ergebnisse. Daraus ergeben sich aber nicht zwangsläufig richtige Analysenergebnisse [96]. Deshalb muß jedes Labor unabhängig von den Forderungen nach GLP immer zusätzlich um die Richtigkeit der Ergebnisse bemüht sein, z. B. in Form der Qualitätssicherung.

In der Forschung ist die oben beschriebene Qualitätssicherung so nicht durchzuführen. Entwickelte Verfahren sollen und werden zwar unter den gegebenen Möglichkeiten validiert (siehe auch Kap. 9.3), und es werden Methoden eingesetzt und Arbeitsweisen praktiziert, die innerhalb eines Qualitätssicherungssystems ebenfalls eingesetzt werden könnten, jedoch fehlt die übergreifende Gesamtstruktur. Ein Qualitätssicherungssystem, welches auch von Verbesserungen und Weiterentwicklungen lebt, kann bei häufigem Personalwechsel und Umbau von Meßgeräten nicht entstehen. Zwar werden auch Universitäts- oder Forschungslabors akkreditiert (Akkreditieren: Bescheinigen, daß die Kompetenz zur Durchführung von Untersuchungen gegeben ist) [11]. Ein ganzes Qualitätssicherungssystem und -management wird aber nicht installiert werden.

9.1 Statistik in der Verfahrensbeschreibung

Jede Messung ist mit einem, wenn auch noch so kleinem, Meßfehler behaftet. Deswegen können die bei einem Analysenverfahren ermittelten Meßwerte nur mit einer gewissen statistischen Sicherheit gewonnen und angegeben werden.

In den meisten Fällen wird vereinfacht von einer Normalverteilung der Meßwerte ausgegangen. Bei einer Normalverteilung kann jeder Wert angenommen werden, wobei manche mit größerer und manche mit geringerer Wahrscheinlichkeit auftreten. Rundet das Meßinstrument die Meßwerte, oder können sie nicht genau abgelesen werden, so wird keine Normalverteilung erreicht. Die Entscheidung, ob eine Normalverteilung bei der statistischen Beurteilung der Meßwerte angenommen werden kann, wird in der Analytik durch die zu geringe Zahl an Einzelergebnissen erschwert oder sogar verhindert, da mindestens 50 Einzelergebnisse notwendig sind, um auf einen konkreten Verteilungstyp schließen zu können [67]. Trotzdem wird in vielen Fällen mit einer Normalverteilung gearbeitet, wobei man aber dann eine hohe Irrtumswahrscheinlichkeit (geringes Signifikanzniveau) zu Grunde legt.

Im folgenden sollen einige in der Arbeit bei der Verfahrensbeschreibung verwendete statistische Größen und Begriffe erläutert werden.

Nachweisgrenze

In der Ultraspurenanalytik wird der Analytiker oft vor die Entscheidung gestellt, ob das erhaltene Meßsignal vom Analyten stammt, oder ob es sich dabei nur um einen nach oben

streuenden Leerwert handelt. Das Entscheidungskriterium für das Vorhandensein eines Analyten ist die Nachweisgrenze (NWG). Nachweisgrenzen kennzeichnen jeweils ein ganzes Analysenverfahren. Ein Meßwert, der einem Analyten zugeordnet werden soll, muß über einem Rauschpegel liegen, der immer durch zufällige Grundschwankungen vorhanden ist. Je größer der Abstand zum Rauschpegel ist, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, daß der Analyt vorhanden ist und das Signal nicht von einem schwankenden Leerwert verursacht wird.

Kaiser schlug vor, das 3-fache des Störpegels als Abstand zu wählen. Bei Annahme einer Gaußschen Normalverteilung erhält man eine statistische Sicherheit von 99,86 % (einseitige Sicherheit) [76]. Er definierte die Nachweisgrenze folgendermaßen:

$$\underline{x} = \bar{x}_{bl} + 3\sigma_{bl} \quad (\text{Gl. 9.1})$$

Der Meßwert \underline{x} ist der Meßwert an der Nachweisgrenze. Bei kleineren Meßwerten gilt der Analyt als nicht nachgewiesen. Um das Mittel der Leerwerte \bar{x}_{bl} schwanken die Leerwerte mit einer Standardabweichung von σ_{bl} .

Heute wird vielfach die Definition nach DIN 32 645 verwendet [23]. Daneben schlägt die DIN 32 465 auch eine Schnellschätzung der Nachweisgrenze vor, die sich aus statistischen Berechnungen ableiten läßt. Danach wird die Nachweisgrenze durch die Summe aus Leerwert \bar{x}_L und dreifacher Standardabweichung σ_L der Leerwerte mit einem Signifikanzniveau von 99,7 % angegeben.

$$x_{NWG} = \bar{x}_L + 3\sigma_L \quad (\text{Gl. 9.2})$$

Die Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen ergeben sich dann aus dem Zwei- bzw. Dreifachen der Nachweisgrenze, wobei die Bestimmungsgrenze vom Laborleiter oder Anwender je nach Anwendungsfall auch freier bestimmt werden kann.

Vertrauensbereich

Das aus mehreren Messungen durch Mittelwertbildung erhaltene Analysenergebnis \bar{x} ist ein Schätzwert für den wahren Gehalt in der Probe. Es kann ein Intervall angegeben werden, in dem sich der wahre Wert mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit befindet. Dieses Intervall nennt man Vertrauensbereich (engl. confidence interval). Die Größe des Vertrauensbereichs ist

abhängig von den Anforderungen, die an das Ergebnis gestellt werden. Je größer die statistische Sicherheit S ist, mit der der Vertrauensbereich den „wahren“ Wert enthält, desto größer ist auch der Vertrauensbereich selber und desto unschärfer ist die Aussage. Man kann feststellen: Sichere Aussagen sind unscharf, scharfe Aussagen sind unsicher [122]. Bei einer normalverteilten Grundgesamtheit kann man den Vertrauensbereich für den Mittelwert \bar{x} mit einer statistischen Sicherheit folgendermaßen angeben [33]:

$$\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Gl. 9.3})$$

Die Größe des Vertrauensbereiches ist abhängig vom Student-faktor $t_{n-1;1-S}$ (tabelliert für verschiedene Signifikanzniveaus S), der Standardabweichung s und der Anzahl der Messungen n , aus denen sich der Mittelwert berechnet.

Präzision

Die Präzision ist eine Bezeichnung für das Ausmaß der gegenseitigen Annäherung voneinander unabhängiger Analysenergebnisse bei mehrfacher Anwendung eines festgelegten Analyseverfahrens unter vorgegebenen Bedingungen [47]. Es ist zwischen Wiederhol- und Vergleichspräzision zu unterscheiden.

Zur Bestimmung der Wiederholpräzision wird die Präzision unter Wiederholbedingungen ermittelt. Dazu ist vorauszusetzen, daß das gleiche Analyseverfahren unter denselben Bedingungen an derselben Probe durch dasselbe Personal innerhalb von kurzen Zeitabständen durchgeführt wird.

Die Vergleichspräzision wird unter Vergleichsbedingungen ermittelt. Die Analysenergebnisse sollten hierzu unabhängig voneinander ermittelt werden. Mit dem gleichen Analyseverfahren werden an der gleichen Probe durch verschiedenes Personal mit anderer Geräteausrüstung in verschiedenen Labors Messungen durchgeführt und die dabei erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen. Diese Voraussetzungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht erfüllt, so daß hier stets die Wiederholpräzision ermittelt wurde.

Die Präzision ist keine Größe, um die Genauigkeit eines Analysenverfahrens festzulegen. Nur im Zusammenhang mit der Richtigkeit kann die Genauigkeit beschrieben werden. Deshalb ist eine Richtigkeitskontrolle auch bei guter Präzision unumgänglich (siehe auch Kap. 9.5).

Wiederfindungsrate

Mit Hilfe der Wiederfindungsrate können einzelne Schritte oder ein ganzes Analysenverfahren beurteilt und überprüft werden. Wird eine Wiederfindungsrate von 100 % ermittelt, so ist das Verfahren frei von konstanten oder proportional-systematischen Abweichungen [47]. In diesem Fall kann man trotz Matrixeinfluß auf die Durchführung der Standardaddition verzichten. Wird für das Analysenverfahren keine Wiederfindungsrate von 100 % ermittelt, so liegen Abweichungen vor. Mit Standardaddition kann man die Auswirkungen auf das Analyseergebnis eliminieren und so das Verfahren trotzdem einsetzen, wobei auf die Verwendung der Standardaddition in der Verfahrensbeschreibung ausdrücklich hinzuweisen ist.

Die Wiederfindungsrate wurde in diesem Verfahren durch aufgestockte Proben bestimmt und läßt sich folgendermaßen beschreiben:

$$WFR = \frac{x_{ist}}{x_{soll}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 9.5})$$

Wobei x_{ist} der in der aufgestockten Probe gefundene Gehalt abzüglich des Gehaltes der nicht aufgestockten Probe und x_{soll} der dotierte Gehalt ist.

9.2 Kontrollkarten in der GFAAS

Zu den Maßnahmen der Qualitätssicherung gehört auch das Führen von sogenannten Kontrollkarten. Sie erlauben es, plötzlich oder schleichend auftretende Veränderungen der Ergebnisse zu erkennen und darauf entsprechend zu reagieren. Mit Hilfe der Kontroll- oder auch Regelkarten kann mit vertretbarem Aufwand die Genauigkeit und Präzision der Analyseergebnisse dokumentiert, kontrolliert und bei Bedarf auch nachgewiesen werden. Sie stellen damit ein schnell reagierendes Instrument für die Qualitätssicherung dar.

In die Kontrollkarten werden die Ergebnisse von Kontrollproben eingetragen, die unter Routinebedingungen erhalten und bei jeder Analysenserie mitanalysiert werden. An die

Beschaffenheit der Kontrollproben werden besondere Ansprüche gestellt. Die Kontrollprobe muß matrixangepaßt sein, so daß Matrixeinflüsse auf das Verfahren kontrolliert werden können. Zusätzlich sollte die Kontrollprobe eine so große Stabilität besitzen, daß sie mindestens mehrere Monate gelagert werden kann, ohne daß sich die Gehalte der Analyten oder die Beschaffenheit ändert. Nur so kann man ein Analysenverfahren über einen längeren Zeitraum hinweg unter gleichen Bedingungen beobachten. Die Entnahme von Probeanteilen darf nicht zu einer Veränderung der Probe führen, es dürfen dabei keine flüchtigen Bestandteile entweichen oder gar die Probe verunreinigt werden. Bei Verwendung mehrerer Kontrollproben sollten die Gehalte den gesamten Arbeitsbereich des Verfahrens abdecken, besonders aber auch die Bereiche in Grenzwertnähe. Zudem sollte die Kontrollprobe in ausreichender Menge vorhanden sein.

Es werden verschiedene Arten von Kontrollproben verwendet. Standardlösungen können zur Kontrolle der Präzision eines Verfahrens herangezogen werden. Die Analyse von Blindproben dagegen dient der Richtigkeitskontrolle, indem die verwendeten Reagenzien und Materialien auf ihre Reinheit hin überprüft werden. Realproben, die viele Substanzen enthalten, die nicht alle bekannt sind, werden für die Präzisionskontrolle eingesetzt. Da auch der genaue Analytgehalt der realen Proben unbekannt ist, scheidet eine Richtigkeitskontrolle beim Einsatz realer Proben aus. Mit Hilfe von aufgestockten Realproben lassen sich die Wiederfindungsraten überwachen. Die Herstellung synthetischer Proben ermöglicht es, eine Standardprobe mit genau definierter Matrix zu erzeugen, mit der sowohl die Präzision als auch die Richtigkeit überwacht werden kann. Am geeignetsten für eine Überwachung des gesamten Verfahrens sind die zertifizierten Referenzmaterialien. Sie enthalten die entsprechende Matrix und der Analytgehalt ist hinreichend genau bekannt. Jedoch stehen nicht für alle Proben Referenzmaterialien zur Verfügung. Außerdem sind sie meist teuer, so daß sie als Kontrollprobe im Rahmen von Kontrollkarten wenig Anwendung finden.

Bei der Erstellung einer Kontrollkarte wird die Zielgröße, z. B. Wiederfindungsrate oder Gehalt, in Abhängigkeit von der Seriennummer oder dem Datum aufgetragen. Eine Kontrollkarte wird erst nach einer Vorperiode von ca. 12 bis 20 Kontrollproben angelegt. Mehr als 20 Proben sollten nicht untersucht werden, da sonst der Aufwand in keinem Verhältnis mehr zum Nutzen steht, da die Größe der Standardabweichung sich nur noch unwesentlich ändert und die statistische Sicherheit gegeben ist. Anhand der hierbei erhaltenen Werte werden der Sollwert \bar{x} und die Warn- und Kontrollgrenzen bestimmt, wenn keine Ausreißer vorliegen. Der Sollwert wird als Mittelwert der Ergebnisse bestimmt, aus denen auch die Standardabweichung s

berechnet wird. Die Warn- und Kontrollgrenzen sollten so gewählt werden, daß die statistische Sicherheit groß genug ist, eine sogenannte Außer-Kontrollsituation und damit einen eventuellen Fehler im Verfahren zu erkennen, aber es soll auch nicht zu früh „falscher Alarm“ gegeben werden, wenn nur ein zufälliger Fehler vorliegt.

Deshalb werden die Warngrenzen (WG) und Kontrollgrenzen (KG) zweckmäßiger Weise folgendermaßen bestimmt [47]:

$$WG = \bar{x} \pm 2s \quad (\text{Gl. 9.6})$$

$$KG = \bar{x} \pm 3s \quad (\text{Gl. 9.7})$$

Innerhalb der Warngrenzen liegen bei Auftreten von zufälligen Fehlern 95,5 % aller Werte, innerhalb der Kontrollgrenzen sogar 99,7 %. In Abb. 9.1 ist das Prinzip einer Kontrollkarte abgebildet.

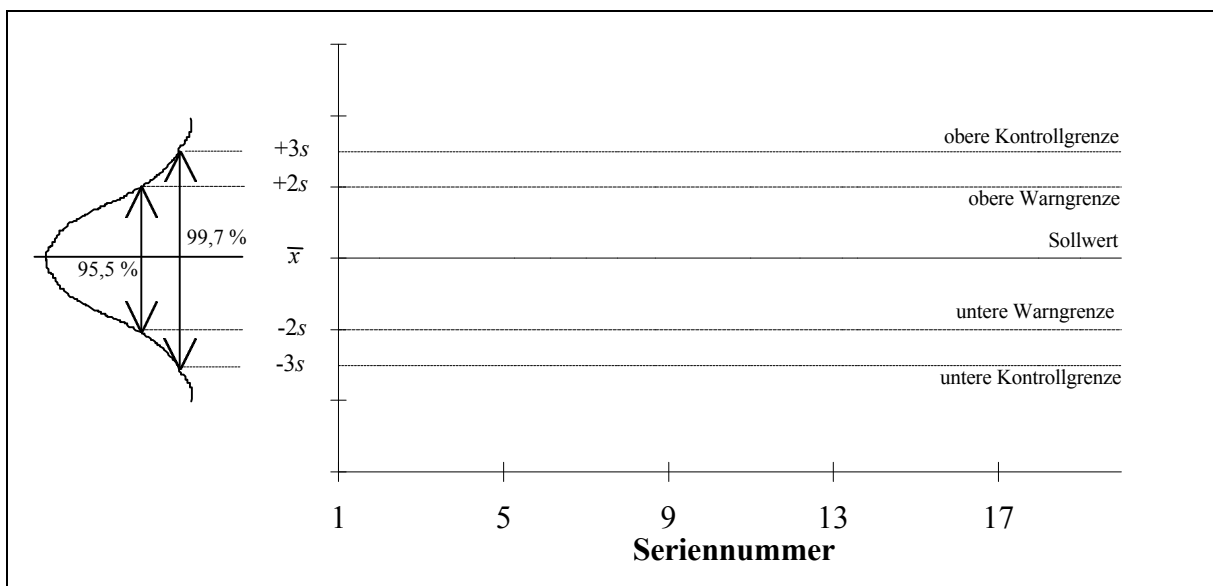


Abb. 9.1 Prinzipskizze einer Kontrollkarte mit Warn- und Kontrollgrenzen. Die Warngrenzen ergeben sich aus der zweifachen Standardabweichung von ca. 20 in der Vorperiode ermittelten Werten, die Kontrollgrenze aus der dreifachen. Auf der x-Achse kann entweder eine Seriennummer, die Uhrzeit oder das Datum der entsprechenden Messung aufgetragen werden.

In diese Karte werden die Werte eingetragen. Visuell ist eine Außerkontrollsituation dann schnell zu erkennen. Folgende Kriterien zeigen eine Außer-Kontrollsituation an [92, 111]:

- 1 Wert liegt außerhalb einer Kontrollgrenze
- 7 aufeinanderfolgende Werte liegen ober- oder unterhalb vom Sollwert
- 7 aufeinanderfolgende Werte zeigen aufsteigende oder absteigende Tendenz
- 2 von 3 aufeinanderfolgenden Werten liegen außerhalb einer Warngrenze
- 1/3 der Werte liegen nach Abschluß einer Kontrollperiode außerhalb der Warngrenzen

Nach der Vorperiode schließt sich durch Eintragen der Werte in die erstellte Karte die Kontrollperiode an, die über einen längeren Zeitraum durchgeführt wird. Aus den hierbei erhaltenen Werten wird dann anschließend eine neue Kontrollkarte eingerichtet, d. h. Sollwert, Warn- und Kontrollgrenzen werden neu bestimmt. So werden Verbesserungen in der Handhabung durch wachsende Routine des Analytikers oder Geräteverschleiß bei der Erstellung der Kontrollkarten berücksichtigt.

Im folgenden werden verschiedene Typen von Kontrollkarten anhand von Beispielen vorgestellt. Alle Werte wurden mit der GFAAS ermittelt. Es konnten keine Kontrollkarten für das gesamte Analysenverfahren erstellt werden, da sich das Verfahren in der Entwicklungsphase befand und keine Routineanalytik durchgeführt wurde. Deshalb werden die Kontrollkarten anhand von Meßergebnissen von Standardlösungen oder Blindlösungen erstellt, die zur Kontrolle der Blindwerte und der Präzision des Detektionsgerätes aufgestellt wurden.

Mittelwertkontrollkarte

Die Mittelwertkontrollkarte dient hauptsächlich zur Überprüfung der Präzision eines Analysenverfahrens. In die Mittelwertkarte können verschiedene Kontrollproben eingetragen werden. Bei Proben mit bekanntem Gehalt läßt sich auch eine Aussage über die Richtigkeit des Verfahrens treffen. Die Verwendung von reinen Standardlösungen bietet den Vorteil, daß sie leicht herzustellen sind. Aber auch synthetische Proben, Referenzproben oder zertifizierte Referenzmaterialien werden beim Führen einer Mittelwertkarte benutzt.

In Abb. 9.2 ist eine Mittelwertkarte dargestellt, in die die Werte eines wäßrigen 10 ng/g Lithium-Standards eingetragen wurden. Sie dient zur Überprüfung der Präzision und der Langzeitstabilität des Detektionsgerätes. Der Meßzeitraum betrug einen Tag. Liegt zu Beginn keine

Außerkontrollsituation vor, so wird gegen Ende des Beobachtungszeitraumes der Sollwert häufig unterschritten. Anhand der Kontrollkarte kann das Auftreten einer Drift schnell erkannt und gegebenenfalls eine Rekalibration durchgeführt werden.

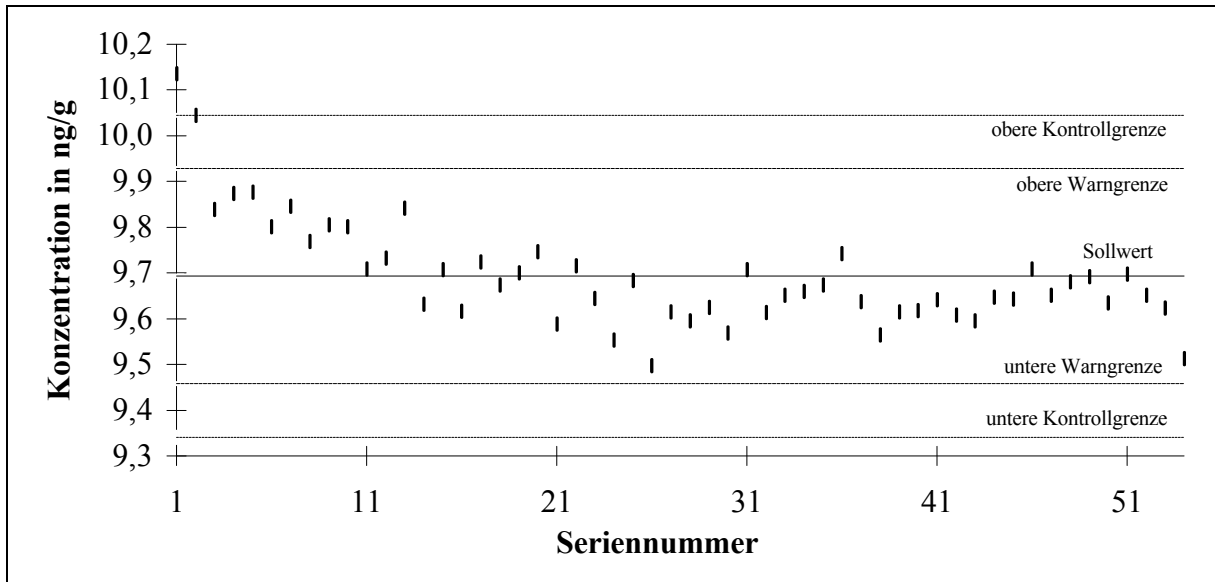


Abb. 9.2 Mittelwertkontrollkarte für eine wäßrige Kontrollprobe von 10 ng/g Lithium mit der GFAAS, Meßzeitraum 1 Tag.

Eine Mittelwertkontrollkarte mit einem Beobachtungszeitraum von 2 Monaten wird in Abb. 9.3 gezeigt. Nach einer Außer-Kontrollsituation zu Beginn des Beobachtungszeitraumes (7 Werte hintereinander oberhalb des Sollwertes) liegt keine weitere Außer-Kontrollsituation vor, wobei die Grenzen aufgrund der geringeren Präzision nicht so eng gesteckt sind, wie in Abb. 9.2.

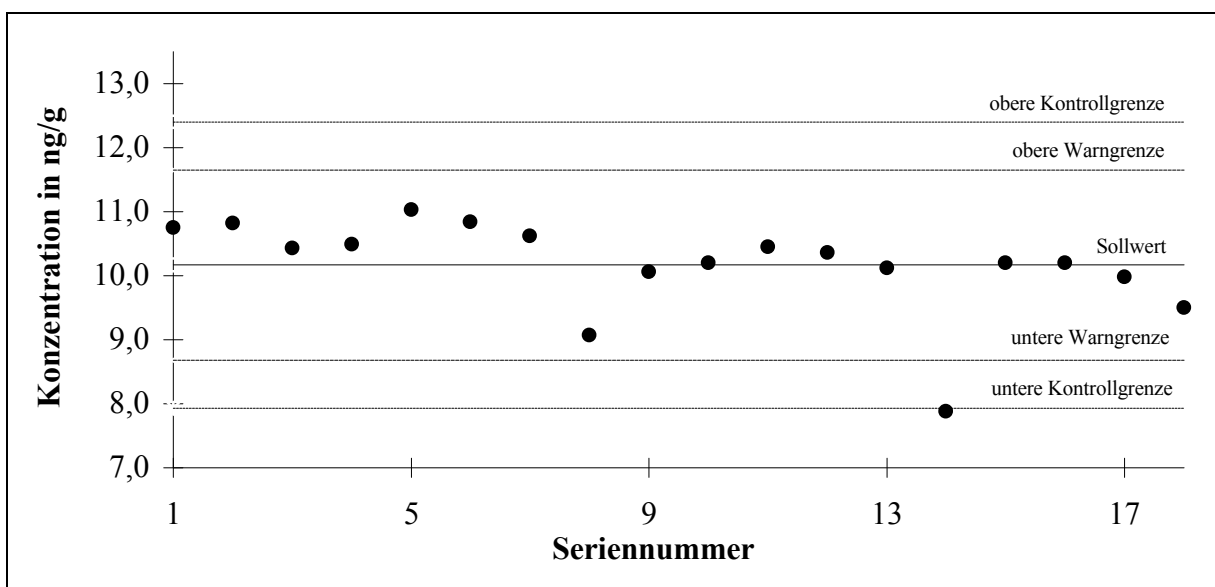


Abb. 9.3 Mittelwertkontrollkarte für eine wäßrige Kontrollprobe von 10 ng/g Lithium mit der GFAAS, Meßzeitraum 2 Monate.

In Abb. 9.4 ist eine weitere Kontrollkarte nach dem Prinzip der Mittelwertkarte aufgetragen. Hier wird über einen längeren Zeitraum die Empfindlichkeit für einen wäßrigen 10 ng/g Lithiumstandard beobachtet. Durch Tendenzen kann man Verschleiß am Gerät erkennen.

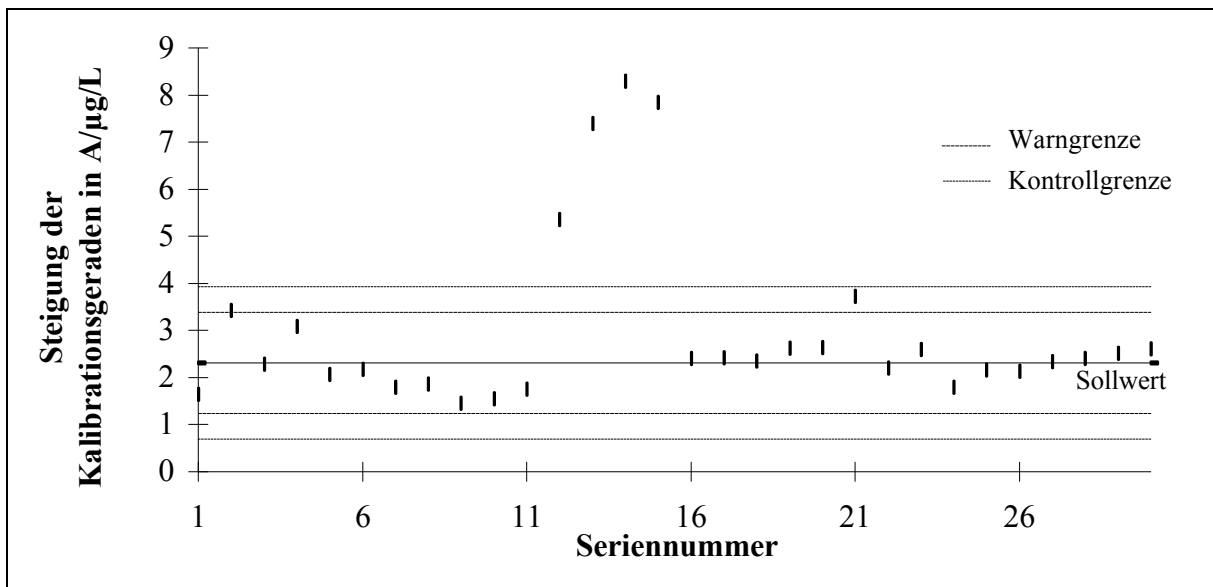


Abb. 9.4 Qualitätskontrollkarte für die Empfindlichkeit des Analyten Lithium bei der GFAAS, ermittelt mit einem wäßrigen 10 ng/g Standard in Form einer Mittelwertkarte. Der Aufzeichnungszeitraum beträgt 10 Monate.

Während sich bei niedrigen Seriennummer die Detektion in Kontrolle befindet, kommt es im mittleren Teil des Beobachtungszeitraumes zu Außer-Kontrollsituationen (Überschreiten der Kontrollgrenze), die Empfindlichkeit steigt an. Dies ist nur auf unkorrekte Standardlösungen zurückzuführen, da sich die Geräteempfindlichkeit aufgrund des Meßprinzips für den Analyten Lithium nicht auf solche Werte steigern läßt. Anhand der Darstellung mit der Karte läßt sich solch ein Fehler leicht erkennen. Nach Beheben des Fehlers läuft das Verfahren wieder in Kontrolle. Im wesentlichen hängt die Empfindlichkeit von der sogenannten „Tagesform“ des Personals und des Gerätes ab. Aus diesem Grunde ergibt sich der große Bereich innerhalb der gesetzten Grenzen.

Blindwertkontrollkarte

Nach demselben Prinzip wie die Mittelwertkontrollkarte kann auch eine Blindwertkarte geführt werden. Sie dient zur Kontrolle der verwendeten Gefäße und Reagenzien. Eingetragen werden bei dieser Karte keine Analyseergebnisse sondern direkt die Meßwerte. Das Führen einer

Blindwertkontrollkarte bei der Analyse der ubiquitären Elemente Natrium und Kalium kann schnell und effektiv Kontaminationsprobleme aufdecken.

In den Abb. 9.5 bis 9.7 sind Blindwertkarten für die Analyten Lithium, Natrium und Kalium bei der Bestimmung mit der GFAAS dargestellt. Mit den Blindwertkarten sollen Kontaminationen in Gefäßen und dem Meßgerät selber beobachtet werden. Die Beobachtungszeiträume erstrecken sich über mehrere Monate. Da keine Routineanalytik durchgeführt wurde, wurde der Zustand der Gefäße und Reagenzien bei jeweiligem Einsatz der GFAAS untersucht, so daß sich die Seriennummern über einen längeren Zeitraum strecken.

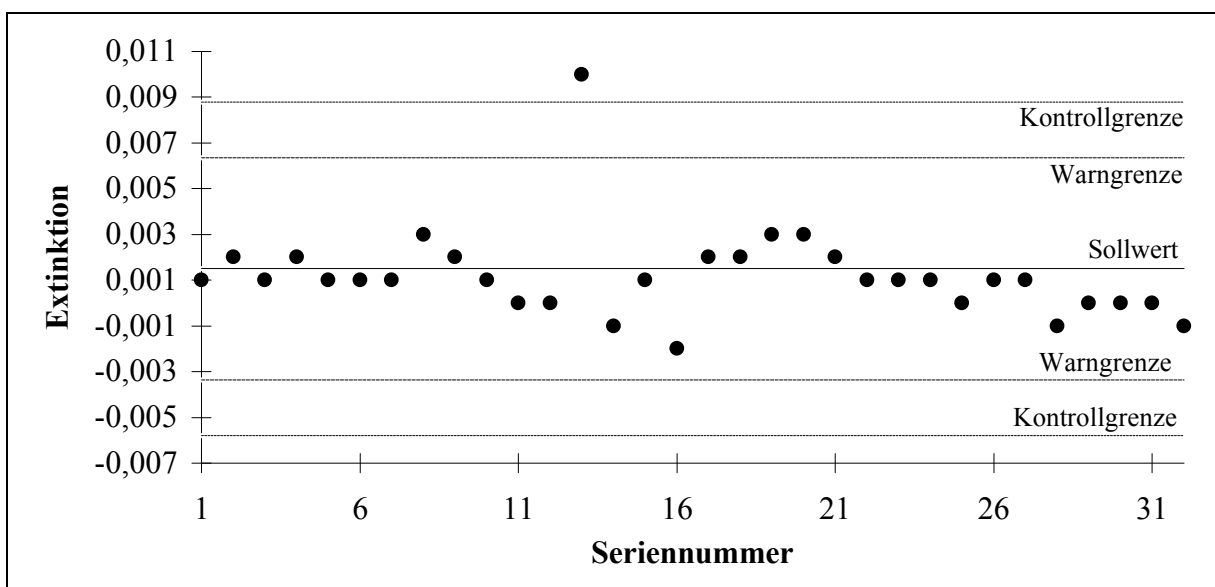


Abb. 9.5 Blindwertkontrollkarte für den Analyten Lithium bei der GFAAS. Neben dem Sollwert sind auch die Kontroll- und Warngrenzen eingetragen. Der Beobachtungszeitraum beträgt 10 Monate.

Bei allen drei Karten ist auffällig, daß im Bereich von niedrigen Seriennummern die Werte statistisch verteilt um den Sollwert schwanken, während bei höheren Seriennummern die Blindwerte unterhalb des Sollwertes liegen. Hier ist deutlich der verbesserte Umgang mit Gefäßen und Reagenzien zu erkennen, der zum einen durch Erfahrung zum anderen aber auch durch den über Monate hinweg sorgfältigen Gebrauch der nach dieser Zeit weitestgehend gereinigten Gefäße erreicht wurde.

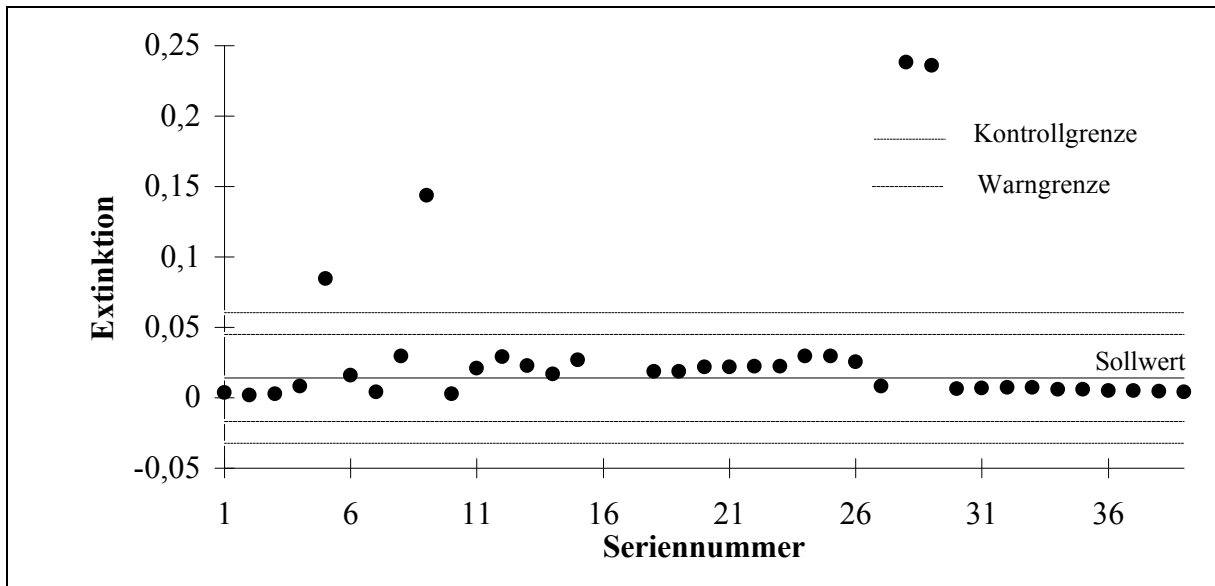


Abb. 9.6 Blindwertkontrollkarte für den Analyten Natrium bei der GFAAS. Neben dem Sollwert sind auch die Kontroll- und Warngrenzen eingetragen. Der Beobachtungszeitraum beträgt 19 Monate.

Der Effekt der niedrigeren Extinktionen kann auch auf eine geringere Empfindlichkeit zurückgeführt werden. Eine Ursache hierfür kann das Alter der Hohlkathodenlampen oder auch Verschleiß am Ofen sein. Gegen diese Ursachen sprechen aber folgenden Gründe: Der Effekt tritt bei allen Analyten auf. Bei einer Alterung der Hohlkathodenlampen wären nicht alle drei Analyten gleichmäßig betroffen. Außerdem wurden die Verschleißteile des Ofens regelmäßig gewartet und bei Bedarf ersetzt, so daß auch hier der Einfluß auf die Empfindlichkeit ausgeschlossen werden kann.

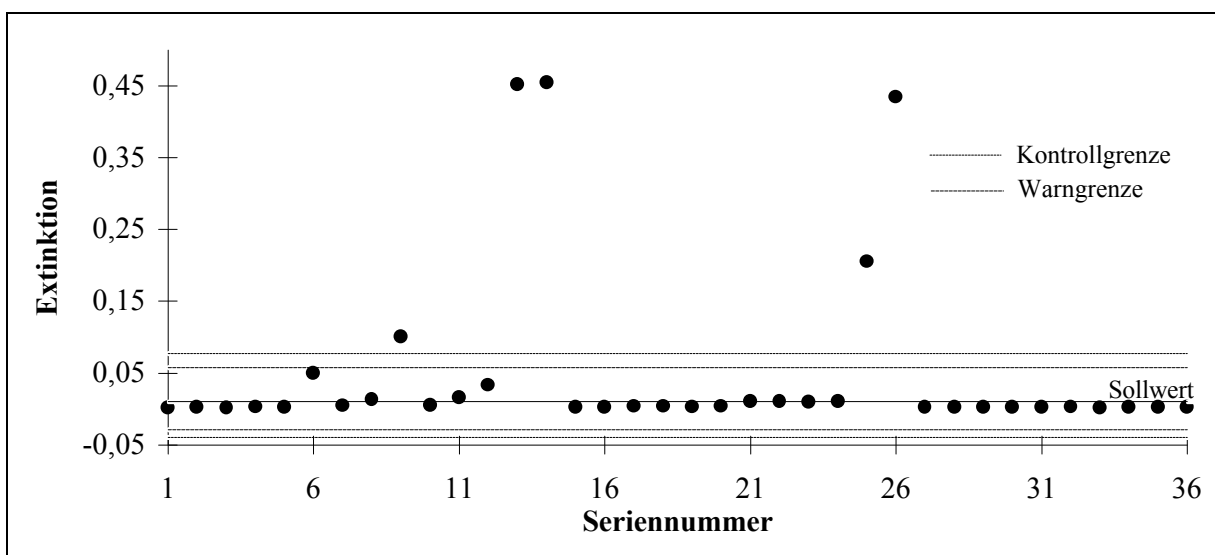


Abb. 9.7 Blindwertkontrollkarte für den Analyten Kalium bei der GFAAS. Neben dem Sollwert sind auch die Kontroll- und Warngrenzen eingetragen. Der Beobachtungszeitraum beträgt 19 Monate.

Weiterhin treten bei allen drei Karten Werte außerhalb der oberen Kontrollgrenze auf. Bei Lithium während des Beobachtungszeitraumes einmal, bei Natrium viermal und bei Kalium fünfmal. Hier sind Kontaminationen durch Verschleppung oder durch Umwelteinflüsse (Laborluft, Anwender) die Ursache. Deutlich wird der Unterschied zwischen den Analyten Lithium auf der einen und Natrium und Kalium auf der anderen Seite: Natrium und Kalium können nicht nur mit höherer Empfindlichkeit mit der GFAAS bestimmt werden, sondern liegen auch häufiger in der Umwelt vor als Lithium. Deshalb wird das Führen von Blindwertkontrollkarten für Natrium und Kalium bei der Bestimmung mit GFAAS im Spurenbereich aufgrund der großen Kontaminationsgefahr an dieser Stelle empfohlen.

Wiederfindungsratenkontrollkarte

Eine Wiederfindungsratenkontrollkarte wird in erster Linie zur Überprüfung von Analyseverfahren auf Matrixeinflüsse eingesetzt. Man verwendet zur Bestimmung der Wiederfindungsrate aufgestockte Realproben. Dies hat den Vorteil, daß die Probe bei jeder Analysenserie zur Verfügung steht, nicht bevorratet werden muß und zudem kostenlos ist. Der Nachteil ist, daß sich so nur proportional-systematische Fehler, jedoch keine absolut systematischen Fehler aufdecken lassen [47]. Wird für die Bestimmung der Wiederfindungsrate eine zertifizierte Kontrollprobe verwendet, dann läßt sich eine Aussage über die Richtigkeit des Analyseverfahrens treffen.

Es ist notwendig, für jede Matrix eine eigene Wiederfindungsratenkontrollkarte zu führen, da hiermit die Matrixeinflüsse beobachtet werden. Die Konzentration der aufgestockten Probe sollte am besten im mittleren Arbeitsbereich liegen. Da die Konzentration der realen Probe vor der Analyse aber unbekannt ist, wird in vielen Fällen die optimale Aufstockmenge nicht getroffen. Die Proben sollten so aufgestockt werden, daß sich der Gehalt signifikant von der undotierten Probe unterscheidet, ohne jedoch aus dem Bereich der Kalibration herauszufallen. Die optimale Aufstockmenge sollte so gewählt werden, daß die Probe ca. das Doppelte des undotierten Gehaltes enthält. Befindet sich das Meßergebnis der aufgestockten Proben nicht im angestrebten Bereich, so ist die Aufstockung gegebenenfalls mit den nun bekannten Daten zu wiederholen.

Der Sollwert kann bei Bedarf bei einer Wiederfindungsrate von 100 % festgesetzt werden, oder er wird wie oben beschrieben während einer Vorperiode ermittelt. Die Warn- und Kontrollgrenzen werden ebenfalls aus der zweifachen bzw. dreifachen Standardabweichung aus

der Vorperiode ermittelt und in die Kontrollkarte eingetragen. In Abb. 9.8 ist das Prinzip einer Wiederfindungsratenkontrollkarte mit Hilfe von wäßrigen Standards dargestellt.

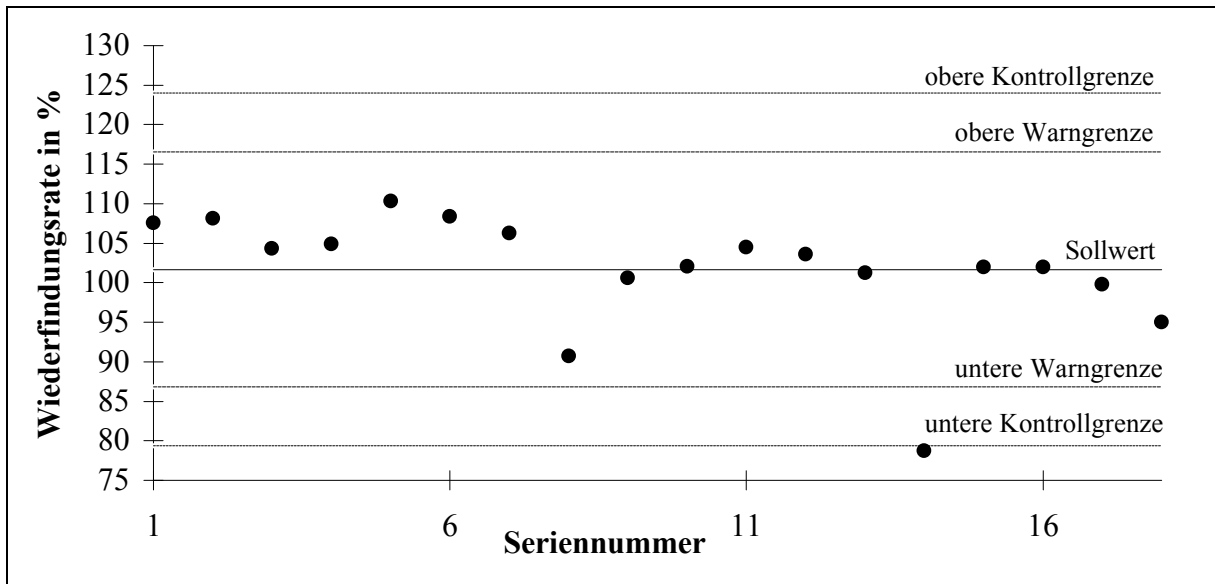


Abb. 9.8 Wiederfindungsratenkontrollkarte für den Analyten Lithium bei der Bestimmung mit GFAAS. Ermittelt mit einem wäßrigen 10 ng/g Standard, der nicht in der Kalibration eingesetzt wurde.

Spannweitenkontrollkarte

Die Spannweitenkontrollkarte bietet die Möglichkeit, die Präzision zu kontrollieren. Sie trifft Aussagen über die Streuung der einzelnen Analysenergebnisse (Streuung zwischen Wiederholmessungen), wozu die Mittelwertkarte nicht in der Lage ist. Als Spannweite wird hierbei die Differenz zwischen größtem und kleinstem Analysenergebnis bei Wiederholmessungen bezeichnet.

Die Spannweitenkontrollkarte hat gegenüber anderen Kontrollkarten den Vorteil, daß keine zusätzlichen Referenzproben bereitgestellt werden müssen. Die Spannweitenregelkarte kann mit realen Proben aufgestellt werden, was den Vorteil der direkten Überwachung bei gleicher Matrix von Real- und Kontrollproben bietet. Bei einer Analysenserie werden eine oder mehrere Proben mehrfach analysiert, wobei die Wiederholmessungen verstreut zwischen den Routine-messungen liegen sollten. Die so ermittelten Werte bilden eine Untergruppe, von der die Spannweite ermittelt und in die Karte eingetragen wird. Die Streuungen innerhalb einer Untergruppe können außerdem auf diese Weise mit den Streuungen zwischen den einzelnen Untergruppen verglichen werden.

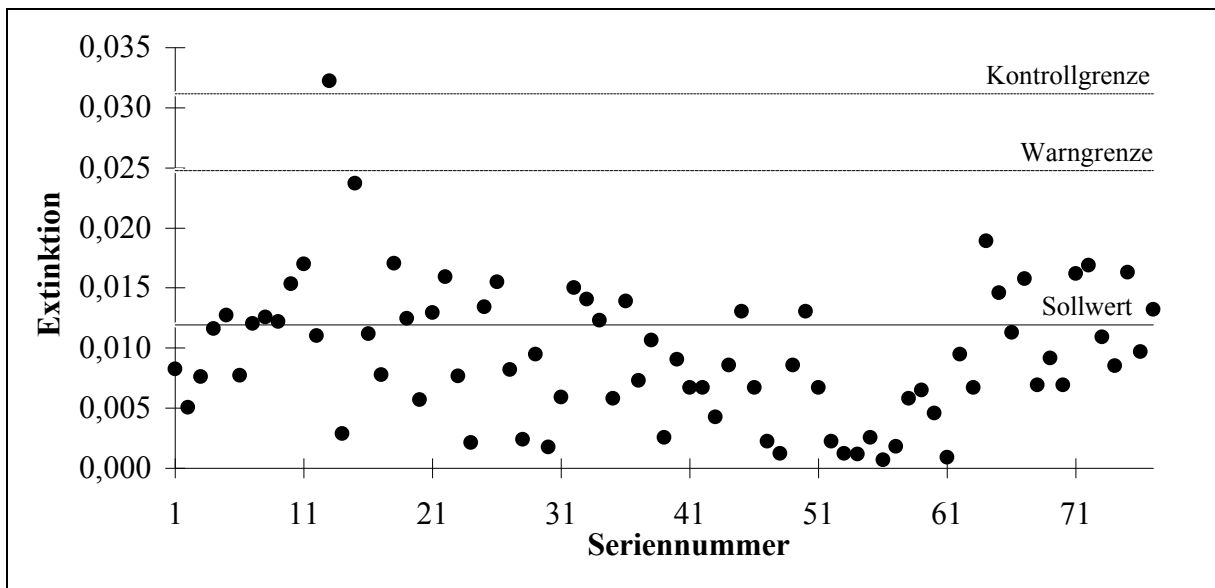


Abb. 9.9 Spannweitenkontrollkarte für einen wäßrigen 10 ng/g Lithiumstandard bei der Bestimmung mit GFAAS mit $n=3$ Wiederholmessungen.

Bei der Spannweitenregelkarte werden die unteren Grenzen nicht eingetragen, da Abweichungen nach unten positiv zu werten sind. Aufgrund des etwas anderen Aufbaus ändern sich auch die Kriterien für die Außer-Kontrollsituation. So ist es nicht sinnvoll, bei sieben aufeinanderfolgenden Werten unterhalb des Sollwertes von einer Außer-Kontrollsituation auszugehen, wo dies doch auf eine verbesserte Präzision des Verfahrens hindeutet. Es wird dann mit den Werten eine neue Karte aufgestellt. Folgende Kriterien zeigen eine Außer-Kontrollsituation an [92]:

- 1 Spannweite oberhalb der Kontrollgrenze
- 7 aufeinanderfolgende Werte oberhalb des Sollwertes
- 7 aufeinanderfolgende Werte mit auf- oder absteigender Tendenz

Zyklische Verläufe der Spannweiten können auf die Wartung des Gerätes oder auf alternde Reagenzien hinweisen.

Die zur Kontrolle verwendeten Realproben sollten stets ähnliche Gehalte aufweisen, da sich die Größe der Konzentration auf die Größe der Spannweite auswirkt und dann ein Aussage mit Hilfe der Spannweitenkontrollkarte nicht mehr sinnvoll getroffen werden kann. Will man dieses Problem umgehen, kann eine prozentuale relative Spannweitenkarte geführt werden [47]. Wie schon bei der Wiederfindungsratenkontrollkarte muß auch hier für jede Matrix eine eigene Kontrollkarte geführt werden, da sich die unterschiedlichen Matrices auf die Spannweiten verschieden auswirken.

In Abb. 9.9 ist die für den Analyten Lithium geführte Spannweitenkontrollkarte abgebildet. Nur ein Wert liegt oberhalb der Kontrollgrenze, alle anderen streuen um den Sollwert. Zyklische Läufe sowie andere Tendenzen lassen sich nicht erkennen. Somit kann gezeigt werden, daß die Detektionsmethode über den Beobachtungszeitraum mit der ihr eigenen Präzision läuft.

Differenzenkontrollkarte

Die Differenzenkontrollkarte ist dem Prinzip nach der Spannweitenkontrollkarte ähnlich. Es werden die Differenzen zwischen zwei Wiederholmessungen diesmal unter Berücksichtigung des Vorzeichens in die Karte eingetragen. Mit dieser Karte werden besonders Gerätedriften gut und schnell erkannt. Der Sollwert liegt bei null, da sich bei statistischer Verteilung der Werte gleiche Größen oberhalb und unterhalb des Wertes befinden sollten. Die Warn- und Kontrollgrenzen werden wie bereits oben beschrieben mit $2s$ bzw. $3s$ angegeben. Bei Verwendung dieser Warngrenzen ist jedoch darauf zu achten, daß die verwendeten Proben in einem ähnlichen Konzentrationsbereich liegen, da die Standardabweichung und damit auch die Differenz konzentrationsabhängig ist. Die Wiederholmessungen der hierfür eingesetzten Realproben sollten möglichst zeitlich weit auseinander liegen, um Driften deutlich erkennen zu können.

Die eingesetzten Kontrollproben müssen chemisch und physikalisch stabil sein, so daß an ihnen keine Veränderungen zwischen den Messungen auftreten. Es liegen hier die Kriterien der Mittelwertkontrollkarte für Außer-Kontrollsituationen vor. Gerätedriften lassen sich leicht an der einseitigen Lage der Punkte ober- oder unterhalb der Nulllinie erkennen.

In Abb. 9.10 ist eine Differenzenkontrollkarte für den Analyten Lithium aufgezeichnet. Im Bereich von kleinen Seriennummern läuft die Analyse in Kontrolle; bei größeren Seriennummern ist das Verfahren außer Kontrolle geraten. Erst nach einigen Veränderungen bei Reagenzien und Geräten lief das Verfahren wieder in Kontrolle. Mit Hilfe der Kontrollkarte konnte die auftretende Drift erkannt und behoben werden.

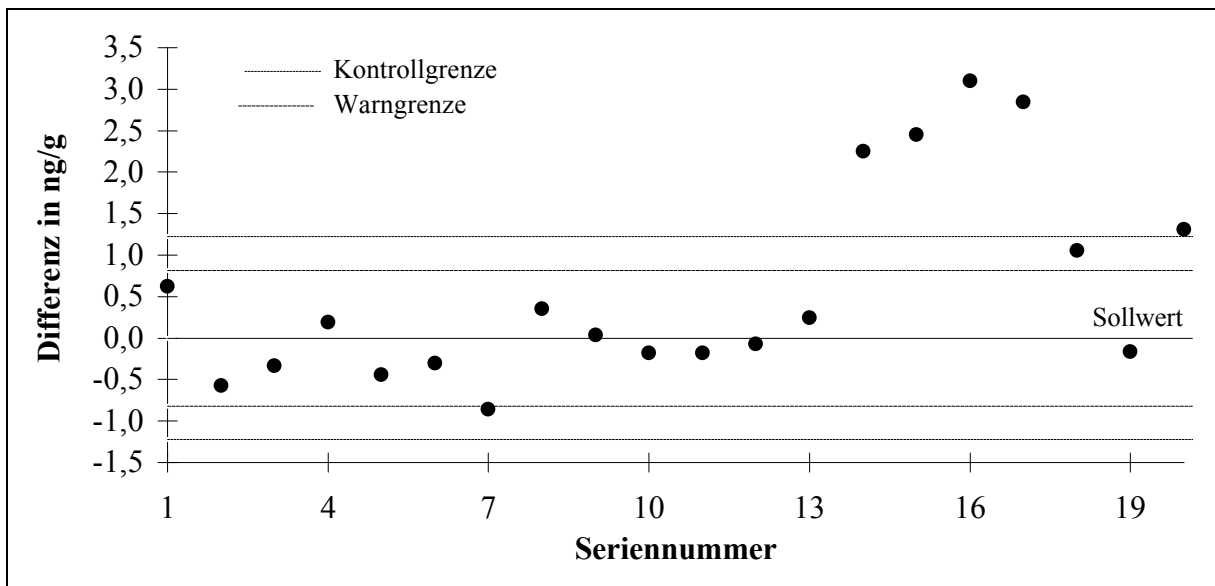


Abb. 9.10 Differenzenkontrollkarte für einen 10 ng/g wässrigen Lithiumstandard bei GFAAS Bestimmung.

Es gibt viele Ursachen, die Außer-Kontrollsituationen bei Messungen, angezeigt durch Kontrollkarten, auslösen können. Abweichungen vom Sollwert entstehen durch fehlerhafte Standardherstellung, durch Verunreinigung der Proben, durch falsche Gerätejustierung, durch Verluste bei der Probenvorbereitung oder auch durch Rechen- und Verdünnungsfehler. Trends werden ausgelöst durch Alterung von Standards, Reagenzien und Referenzmaterial, durch Gerätedrift oder einfach durch Aufkonzentrierung der Proben durch Verdunstung, was insbesondere bei der GFAAS ein Problem darstellt, da die Proben sehr lange im Probenteller verbleiben, weil die Analysenzeit pro Probe und Element sehr hoch ist und wegen des Autosamplers die Gefäße nicht verschlossen werden können.

Sobald Kontrollkarten einmal für ein Verfahren erstellt wurden, stellen sie eine einfache und in der Praxis leicht anzuwendende Form der Qualitätskontrolle dar.

9.3 Validierung

Innerhalb der Qualitätssicherung in der analytischen Chemie kommt der Validierung von Analyseverfahren eine große Bedeutung zu. So schreiben viele Richtlinien, z. B. für die Überwachung von Abwässern oder Lebensmitteln die Anwendung von validierten Analyseverfahren vor [120]. Jedes neu entwickelte oder auch veränderte Analyseverfahren sollte dementsprechend bewertet und bei guten Resultaten validiert werden. Ansonsten ist das Verfahren so lange zu verbessern oder zu verwerfen, bis es validiert werden kann. Der Begriff

„Validierung“ ist positiv besetzt, d. h. validieren meint „positiv bewerten“ [97]. Die Validierung an sich ist dann der formale Akt, das Urteil am Ende von vielen Untersuchungen.

In der Norm EN ISO 8402 [39] findet man folgende Begriffsbestimmung für die Validierung:

„Validierung ist die Bestätigung aufgrund einer Untersuchung und durch Bereitstellung eines Nachweises, daß die besonderen Forderungen für einen speziellen beabsichtigten Gebrauch erfüllt worden sind.“

Besonders betont wird hier der Nachweis oder die Dokumentation der Untersuchung, durch die eine Validierung erfolgen kann. Weiterhin sagt die Bestimmung aus, daß nur ein Verfahren validiert werden kann, welches den vorgesehenen Zweck erfüllt. Übertragen auf ein Analysenverfahren bedeutet dies, daß das Verfahren nur die zu bestimmenden Analyten mit der geforderten Empfindlichkeit oder Nachweisgrenze ohne Fehler erfassen können muß. Weitere Forderungen, wie die Erfassung weiterer Analyten oder besserer Nachweisgrenzen sind für eine Validierung nicht erforderlich.

Nachdem das Ziel der Validierung, nämlich die Feststellung, ob ein gegebenes Verfahren geeignet ist, ein spezifisches Problem zu lösen [101], erläutert wurde, wird nun auf die praktische Durchführung am Beispiel des hier entwickelten Analysenverfahrens hingewiesen.

Im wesentlichen besteht die Validierung eines Analysenverfahrens aus der Untersuchung einzelner Analysenschritte auf systematische und statistische Fehler, so daß Aussagen über folgende Kennzahlen möglich sind [35, 49, 164]:

- Anwendungsbereich
- Richtigkeit, Genauigkeit
- Präzision, Reproduzierbarkeit
- Arbeitsbereich
- Linearität
- Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze
- Robustheit, Zuverlässigkeit
- Selektivität, Spezifität

Die meisten dieser Kennzahlen wurden für die beiden hier in der Arbeit vorgestellten Analysenverfahren bereits in den Kap. 4.4 und 6.2 aufgeführt. Die Robustheit des automatischen Betriebes wird in Kap. 9.4 diskutiert. Mit der Richtigkeit und Genauigkeit der Verfahren beschäftigen sich die Kap. 4.5, 6.4 und 9.5. Die Validierung des Verfahrens wurde bereits in den genannten Kapiteln vorgenommen, weshalb hier auf die nochmalige Aufführung der Daten und Interpretationen verzichtet wird.

Ohne Validierung, zu der man auch noch Vergleichsmessungen aus anderen Laboratorien hinzuziehen kann, kann ein Analyseverfahren nicht in der Routine eingesetzt werden, da sonst die Richtigkeit und die Genauigkeit der Ergebnisse nicht garantiert werden können. Anhand der Validierung lassen sich auch die Güte und die Präzision der erhaltenen Ergebnisse einschätzen.

9.4 Robustheit des automatischen Betriebes

Der Begriff Robustheit (engl. ruggedness) ist aus dem Alltag bekannt. Dort wird er oft im Sinne von Derbheit benutzt. Beim Gebrauch des Begriffes Robustheit in Bezug auf Analysenverfahren wird dieser im Sinne der Stabilität gegenüber Veränderungen verwendet. So ist ein Analysenverfahren dann robust oder unempfindlich, wenn Änderungen der normalen und damit der getesteten Bedingungen sich nicht oder nur unwesentlich auf das Ergebnis auswirken, wobei unter geänderten Bedingungen z. B. ein anderes Labor und Personal, eine andere Temperatur oder auch verschiedene Geräte gemeint sein können [49, 174].

Eine andere Definition der Robustheit nimmt Bezug auf die Gebrauchstauglichkeit (engl. fitness for use). Unter Gebrauchstauglichkeit versteht man die Eignung eines Gutes für seinen bestimmungsmäßigen Verwendungszweck [26]. Ein Analyseverfahren ist also dann gebrauchstauglich, wenn es geeignet ist, die Analyten richtig zu erfassen und zu bestimmen, für die es vorgesehen und ausgelegt ist. Demnach bezeichnet Robustheit die Fähigkeit eines Systems, den Zustand der Gebrauchstauglichkeit beibehalten zu können [180]. Ein Analyseverfahren ist also robuster, je stärker sich die äußeren Bedingungen verändern dürfen, ohne daß die geforderten Eigenschaften, nämlich die Richtigkeit des Analyseergebnisses, verloren gehen [180].

Analysenverfahren lassen sich sehr gut im Rahmen von Ringversuchen auf ihre Robustheit testen, wenn die gleichen Proben mit gleichen Verfahren in verschiedenen Labors von anderem Personal durchgeführt werden. Hier können dann nicht nur z. B. die Auswirkungen von

Temperaturschwankungen, sondern gerade auch die Auswirkungen von verschiedenen Orten, Zeiten und Personen untersucht werden. Die Auswirkung der Temperatur kann auch durch eine Versuchsreihe im eigenen Labor untersucht werden. Der Einsatz eines Analysenverfahrens in verschiedenen Labors erlaubt eine Bewertung im Sinne der Begriffbestimmung der Robustheit, die die Gebrauchstauglichkeit des Analysenverfahrens testet. Nur so kann ermittelt werden, ob ein Analysenverfahren in der Routine einsetzbar ist und damit zwangsläufig über eine hohe Robustheit gegenüber vielen Parametern besitzt.

Im Laufe der Zeit kann die Robustheit eines Verfahrens aufgrund von z. B. Geräteverschleiß auch nachlassen. Deswegen ist eine Überprüfung des Verfahrens auch während der Anwendung notwendig. So kann man stets Kontrollproben, die über einen langen Zeitraum stabil sein müssen, mitführen und unter Routinebedingungen untersuchen. Die hierbei erhaltenen Werte lassen sich in die in Kap. 9.2 bereits ausführlich vorgestellten Kontrollkarten eintragen. Abweichungen aufgrund mangelnder Robustheit können schnell und meist zuverlässig erkannt werden.

Im folgenden wird auf die Robustheit des automatischen Betriebes und auf die Robustheit des gesamten hier entwickelten Analysenverfahrens eingegangen, wobei hier nur qualitativ diskutiert werden soll.

Probenaufgabe

Die Probenaufgabe erfolgt mit dem Autosampler AS 90. Die Ansteuerung des Probentellers durch den Autosampler ist sehr genau und reproduzierbar. Dies ist auch bei selbstgewählten und nicht im Lieferumfang enthaltenen Probentellern der Fall. Es ist nur darauf zu achten, daß die Gefäße eine feste, nicht veränderbare Position einnehmen; sobald diese Voraussetzung erfüllt ist, fährt der Autosampler jede Probenposition korrekt an.

Die Probe wird dann mittels Schlauchpumpe auf die Trennsäule gepumpt. Auch dies geschieht reproduzierbar, solange das Analysenverfahren nicht für längere Zeit, mehr als 2 Stunden, unterbrochen wird. Dann nämlich kann sich die Wassersäule in dem vom Autosampler zur Pumpe führenden Probenschlauch abbauen, weil der Schlauch eine Länge von ca. 50 cm besitzt, damit der Arm genügend Bewegungsfreiheit hat. Die Schlauchpumpe ist dann nicht mehr in der Lage, die Flüssigkeitssäule wieder aufzubauen. Hier ist ein Eingriff durch das

Personal notwendig. Die Gesamtheit der Probenaufgabe ist gegenüber Veränderungen sehr robust, wenn vor jedem Neustart eine Kontrolle durchgeführt wird, daß die Probe ordnungsgemäß auf die Trennsäule gepumpt wird.

Trennsäule

Die Trennsäule oder genauer der eingesetzte Ionenaustauscher kann sich infolge unsachgemäßer Behandlung oder auch einfach nur durch das Alter seine Eigenschaften ändern, z. B. kann die Kapazität sinken. Durch Kontrollen, z. B. der Wiederfindungsraten, kann man diese Veränderungen schnell erkennen und darauf reagieren. Bei der Entwicklung im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch eine Alterung des Säulenmaterials nicht beobachtet werden.

Elution

Die Elution erfolgt entweder offline, hierbei werden die Proben gesammelt, oder online, das Eluat gelangt direkt ins Detektionsgerät. Die Robustheit der online-Elution zeichnet sich durch gleichmäßige Flüsse aus, die über einen langen Zeitraum konstant bleiben. Die Einhaltung einer solchen Leistung ist z. B. mit einer in der HPLC eingesetzten Kolbenpumpe kein Problem, bei den hier verwendeten Schlauchpumpen können sich durch Alterung und Verschleiß der Schläuche schnell andere Flüsse ergeben. Ein rechtzeitiges Erneuern der Schläuche kann das System länger im Zustand der Gebrauchstauglichkeit halten; es ist die Aufmerksamkeit des Personals gefordert.

Die offline-Elution reagiert unempfindlicher auf eine Veränderung der Flüsse. Größere Schwankungen der Flußraten können auch in diesem Fall zu erniedrigten Wiederfindungsraten oder zu einem Überlaufen der Probengefäße führen. Veränderungen der Flußraten sind leicht an der Menge des Eluates zu erkennen, so daß sofort und rechtzeitig in das System eingegriffen werden kann.

Detektion

Die Diskussion der Robustheit der Detektion beinhaltet auch die Diskussion der Robustheit der zur Verfügung stehenden Detektionsgeräte im Hinblick auf die zu analysierenden Proben. Besonders soll bei der Diskussion die Automatisierung im Vordergrund stehen.

Beim offline-Betrieb erfolgt die Detektion mit der GFAAS. Das zur Verfügung stehende Gerät ist mit einem Autosampler ausgerüstet und wird über Software gesteuert, die den automatischen Betrieb kontrolliert und mit Hilfe von Sensoren und anderen Meßinstrumenten die Analysen überwacht. Gefragt wird nun nach der Fehleranfälligkeit bei der Analyse von Proben, die Lithium, Natrium und Kalium enthalten.

Bis zu 40 Proben können auf bis zu sechs verschiedene Elemente untersucht werden, ohne daß ein Eingriff durch das Personal notwendig wäre. Jedoch werden in den seltensten Fällen alle Proben erfolgreich gemessen. Fehler wie ein Verschleiß des Ofens oder eine leere Spülflasche bewirken einen sofortigen Stop der Analysen. Erst durch Beseitigung des Fehlers kann die Analyse fortgesetzt werden. Solche Fehler können durch gesammelte Erfahrung auf ein Minimum reduziert werden, so daß die Robustheit im Laufe der Zeit ansteigt.

Eine weitere Fehlerquelle liegt in dem kleinen linearen Bereich der Methode. Proben mit einem Gehalt außerhalb dieses Bereiches werden zwar vom Autosampler verdünnt, aber in vielen Fällen reicht der Verdünnungsgrad nicht aus, so daß die Proben ohne Ergebnis bleiben und später nachgemessen werden müssen. Gerade bei Natrium und Kalium werden Ausreißer, die durch Kontamination entstehen, nicht beim ersten unbeaufsichtigten Analysenlauf erfaßt, was einen großen Mehraufwand fordert. Eingeschränkt wird in diesem Falle nicht die Richtigkeit der Analyseergebnisse, sondern nur die Tauglichkeit des automatischen Betriebes, weshalb hier die Robustheit der Routinemessungen nicht zufriedenstellend ist. Die Robustheit des automatischen Betriebes des GFAAS sollte noch verbessert werden können.

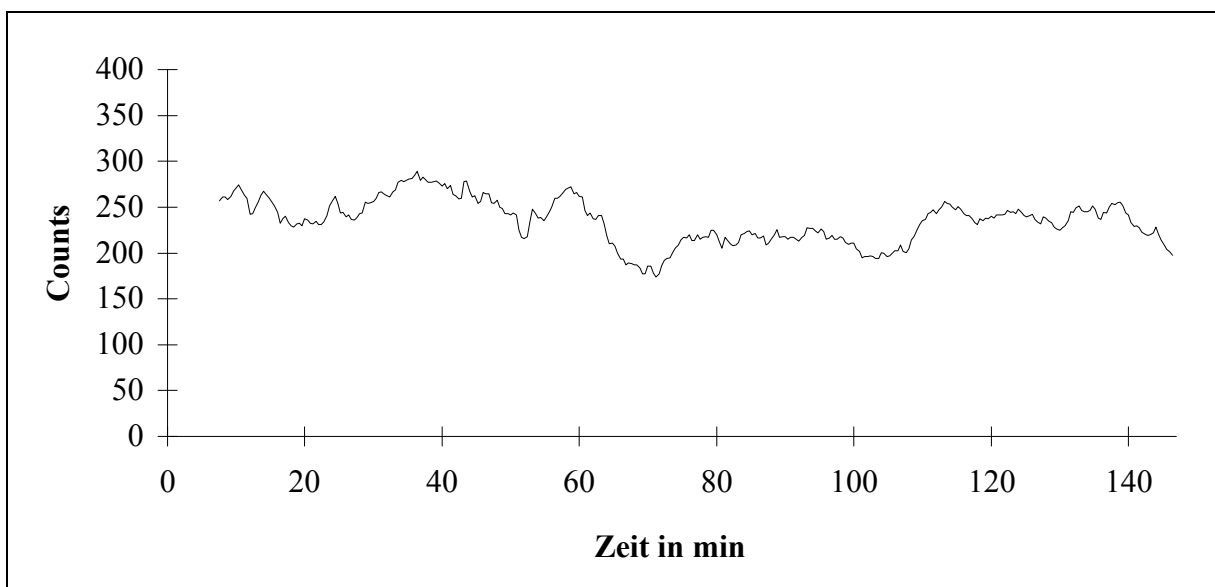


Abb. 9.11 Anzahl der counts auf Masse 24 bei Reinstwasserproben über einen Zeitraum von ca. 2 h zur Bestimmung der Gerätedrift bei ICP-MS Bestimmung.

Bei der online-Detektion hängt die Robustheit im wesentlichen von der Stabilität der Flußrate und der Empfindlichkeit des ICP-MS ab. Die kompliziertere Technik und damit viele Einflußmöglichkeiten auf die Empfindlichkeit sind der Grund für oft beobachtete Gerätedriften. In Abb. 9.11 ist die Gerätedrift anhand einer Blindprobe auf der Masse 24 über einen Zeitraum von ca. 2 h dargestellt. Innerhalb dieser Zeit ist keine Drift zu erkennen. Die Detektion ist in diesem Falle als robust zu bezeichnen.

Durch das Mitführen von Kontrollproben kann man Driften schnell erkennen und gegebenenfalls durch eine Rekalibration korrigieren. Diese Maßnahme erhöht die Robustheit des Verfahrens insofern, als daß es nach erneuter Kalibration seine Gebrauchstauglichkeit beibehält. Geht man davon aus, daß der Robustheitsbegriff besagt, daß die Robustheit nur ohne Eingriffe in das System bewertet wird, so verliert das System durch Gerätedrift die Fähigkeit, seine Aufgaben richtig zu erfüllen; in diesem Falle ist die Detektion als nicht besonders robust zu betrachten. Jedoch wird im Routinebetrieb stets eine Kontrollprobe mitgeführt, so daß die Gebrauchstauglichkeit durch Rekalibration wiederhergestellt werden kann.

Insgesamt wird das hier vorgestellte Verfahren als robust bewertet. Wie bereits in Kap. 4 und 6 gezeigt wurde, ist das Verfahren routinetauglich, was eine hinreichende Robustheit beinhaltet.

9.5 Richtigkeitskontrolle

Der Richtigkeitskontrolle kommt bei der Verfahrensentwicklung eine große Bedeutung zu. Erst durch die Kontrolle und den Nachweis, daß das Verfahren „richtige“ Ergebnisse liefert, kann das Verfahren in der Analytik eingesetzt werden.

Nach DIN ISO 5725 bezeichnet man als Richtigkeit das Ausmaß der Annäherung zwischen dem Mittelwert aus einer *großen Serie* von Ermittlungsergebnissen und einem anerkannten Bezugswert. Früher wurde Richtigkeit auch als Genauigkeit des Mittelwertes bezeichnet. Empfohlen wird diese Benennung nicht mehr. Die Genauigkeit beschreibt laut DIN ISO 5725 das Ausmaß der Annäherung zwischen *einem* Ermittlungsergebnis und dem anerkannten Bezugswert [27].

In der Analytik ist es schwierig, anerkannte Bezugswerte zu erhalten. Während in anderen Bereichen die Bezugswerte oftmals theoretisch hergeleitet werden können, so ist dies in der Analytik nicht der Fall. Nur bei synthetischen Proben ist der Gehalt bekannt. Bei realen Proben muß der Bezugswert, d. h. der „wahre“ Wert, erst ermittelt werden. Dies geschieht entweder durch experimentelle Arbeiten einer nationalen oder internationalen Organisation (z. B. NIST),

oder, wenn solche Werte nicht zur Verfügung stehen, behilft man sich mit dem Ermitteln eines Mittelwertes aus einer festgelegten Anzahl an Messungen.

In vorangegangenen Kapiteln wurde bereits immer wieder auf die Richtigkeit und deren Kontrolle hingewiesen. Diese Aspekte werden nun kurz aufgegriffen, und es wird auf neue Aspekte eingegangen.

Zur laborinternen Richtigkeitskontrolle können die Blindwertüberwachung, die Wiederfindungsratenkontrolle und das Mitführen von Kontrollproben eingesetzt werden. Die bei den Messungen erhaltenen Werte können in die in Kap. 9.2 beschriebenen Kontrollkarten eingetragen werden und damit eine Richtigkeitskontrolle des Verfahrens über einen längeren Zeitraum bewirken.

Für die Richtigkeitskontrolle von neuen Analysenverfahren eignet sich diese Vorgehensweise nicht. Die Überprüfung eines Verfahrens auf Richtigkeit kann man in Ringversuchen testen oder durch die Analyse von Referenzmaterialien bestätigen. Eine eingeschränkte Form der Richtigkeitskontrolle bietet die Isotopenverdünnungsanalyse an, soweit sie bei Verfahren eingesetzt werden kann.

Ringversuche

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht an Ringversuchen teilgenommen. Deshalb wird nur das Prinzip der Ringversuche erläutert.

Bei Ringversuchen werden identische Proben von verschiedenen Laboratorien jeweils unter Wiederholbedingungen analysiert [27]. Auf diese Weise erhält man mit Hilfe der Daten aus verschiedenen Laboratorien Aussagen über die Vergleichsbedingungen des untersuchten Analysenverfahrens. Der Ringversuch kann aber auch das Ziel der Laborüberwachung haben. Es werden nicht nur Daten über Analyseverfahren gewonnen, sondern auch Daten über die einzelnen Laboratorien im Vergleich mit anderen. So kann die Leistungsfähigkeit von Laboren bei einem vereinheitlichten Meßverfahren am identischen Material untersucht werden. Geleitet werden Ringversuche von einem Gremium von Experten, die mit den zu bewertenden Analysenverfahren vertraut sind und statistische Versuchsplanung beherrschen.

Die eingesetzten Proben müssen alle im gleichen Zustand in den Labors zur Untersuchung vorliegen, was bedeutet, daß sie sich durch Transport und Lagerung nicht verändern dürfen. Sie müssen vorher entsprechend haltbar gemacht werden. Zudem sollen die beim Ringversuch ein-

gesetzten Proben jene repräsentieren, die mit dem jeweiligen Analysenverfahren untersucht werden sollen.

Die an dem Ringversuch teilnehmenden Labore sollten das zu untersuchende Analysenverfahren beherrschen können, jedoch in der Entwicklungsphase nicht überdurchschnittlich viel Erfahrung gesammelt haben. Sie sollten dem Zufall nach ausgesucht werden, da nur freiwillig teilnehmende Labore das Ergebnis aufgrund von besonderen Voraussetzungen unrealistisch in eine Richtung verschieben können. Die Anzahl der teilnehmenden Labore hängt von vielen Kriterien ab. Auf jeden Fall sollte ein Kompromiß zwischen Aufwand und Ergebnis erreicht werden. Häufig nehmen zwischen 8 und 15 Labore an einem Versuch teil.

Die Auswertung von Ringversuchen wird mit Hilfe der Statistik durchgeführt. Dabei kann nicht immer von klassischen Voraussetzungen, wie etwa der Normalverteilung, ausgegangen werden. Zudem ist zu berücksichtigen, daß der Begriff Wiederholbedingung nicht genau dieselbe Probe einschließt, da die meisten naßchemischen Analyseverfahren nicht zerstörungsfrei arbeiten und jede Wiederholmessung mit einer „neuen“ Probe durchgeführt wird [10]. Auswertungsverfahren werden z. B. in DIN ISO 5725 [27] oder DIN 38402 [24] beschrieben.

Referenzmaterialien

Eine weitere Möglichkeit der Richtigkeitskontrolle bietet der Einsatz von Referenzmaterialien. Hierbei können auch Matrixeinflüsse untersucht werden. Die Referenzmaterialien sollen von gleicher Matrix wie die zu untersuchenden Proben sein, und die zu bestimmenden Analyten müssen quantifiziert sein.

Die Referenzmaterialien werden mit dem jeweiligen Analysenverfahren auf die entsprechenden Analyten untersucht und das Ergebnis wird mit dem anerkannten Bezugswert verglichen. Besteht zwischen den Werten im Rahmen der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung, so ist für diesen Fall die Richtigkeitskontrolle positiv verlaufen. Weisen die Werte größere Differenzen auf, so ist das Analysenverfahren soweit zu verbessern und auf Fehlerquellen zu untersuchen, bis bei einer erneuten Untersuchung die Ergebnisse übereinstimmen.

Für die hier durchgeführten Untersuchungen standen keine Referenzmaterialien zur Verfügung. Für die Richtigkeitskontrolle wurden deswegen bereits mit anderen Verfahren untersuchte Molybdän- und Wolframproben eingesetzt. An dieser Stelle wird auf die Kap. 4.5 und 6.4 verwiesen, in denen die Untersuchungsergebnisse für diese realen Proben bereits vorgestellt und unter dem Gesichtspunkt der Richtigkeitskontrolle diskutiert wurden.

In Abb. 9.12 sind die Ergebnisse einer Realprobe mit Vergleichswerten als Beispiel zur Überprüfung des Verfahrens dargestellt. Das Verfahren wurde neben der online-Detektion auch mit offline-ICP-MS Detektion durchgeführt. Die Werte der online- und der offline-Detektion stimmen bei den Elementen Lithium, Magnesium, Mangan, Cobalt, Strontium und Barium gut überein; damit konnte die online-Detektion auf „Richtigkeit“ überprüft werden. Ebenfalls positiv fällt der Vergleich mit den Literaturwerten für die Elemente Magnesium, Mangan und Cobalt aus. Für die Elemente Lithium, Strontium, Barium, Lanthan und Cer liegen keine Vergleichswerte vor.

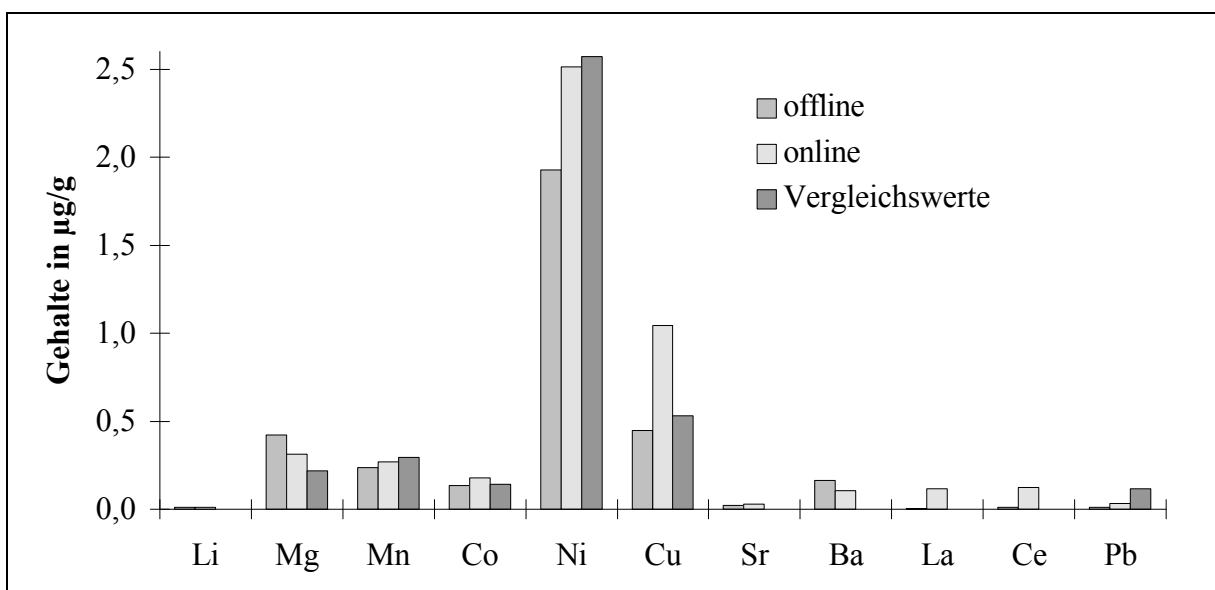


Abb. 9.12 Gehalte in µg/g im Mo 4N8 537 HCST bestimmt mittels automatisierter Spuren-Matrix-Trennung. Die Detektion mit ICP-MS erfolgt im online- und im offline-Betrieb. Daneben sind Vergleichswerte aus der Literatur [137] angegeben (keine Vergleichswerte für Li, Sr, Ba, La und Ce).

Bei Nickel und Kupfer stimmen entweder das Ergebnis aus der online- oder aus der offline-Messung mit den Vergleichswerten überein, so daß für die Abweichungen kein Trend angegeben werden kann.

Die Überprüfung der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung mit ICP-MS Detektion mit einer bereits untersuchten Probe als „Referenzprobe“ hat die Richtigkeit des Analyseverfahrens bestätigen können.

Isotopenverdünnungsanalyse als Mittel der Richtigkeitskontrolle

Die bereits in Kap. 6.3 vorgestellte Isotopenverdünnungsanalyse kann aufgrund ihrer Eigenschaften ebenfalls für die Richtigkeitskontrolle eingesetzt werden. Sie stellt die ideale Form des inneren Standards dar und wird zudem als definitive Methode angesehen. Nach der Zugabe des Isotopenstandards wirken sich Analytverluste nicht mehr auf das Analyseergebnis aus (nur in Form einer größeren Unpräzision aufgrund der geringeren Analytmenge).

In Kap. 6.3 werden die Ergebnisse der Isotopenverdünnungsanalyse aufgeführt und unter dem Aspekt der Richtigkeitskontrolle mit den Werten der automatisierten Spuren-Matrix-Trennung verglichen. Ein Beispiel dazu findet sich in Tab. 9.1. Hier werden Gehalte, ermittelt mit Standardaddition, den Gehalten gegenübergestellt, die mit Isotopenverdünnungsanalyse ermittelt wurden.

Tab. 9.1 Gehalte in $\mu\text{g/g}$ in Molybdänpulver der Reinheit 99,8 % ermittelt mit Standardaddition und Isotopenverdünnungsanalyse bei automatisierter Spuren-Matrix-Trennung.

	Isotopenverdünnungs -analyse	Standardaddition
Li	0,01	0,01
Mg	2,80	2,58
Ni	3,08	4,10
Cu	2,90	2,70
Ba	0,57	0,53
Pb	0,02	0,04

Die mit Standardaddition und mit Isotopenverdünnungsanalyse ermittelten Werte stimmen gut überein, die Abweichungen liegen zwischen 1 % und 25 %. Damit kann gezeigt werden, daß die Kalibration in Form der Standardaddition die Matrixeinflüsse gut korrigiert.

Mit Hilfe von bereits analysierten Vergleichsproben, dem Vergleich zwischen offline- und online-Detektion und der Isotopenverdünnungsanalyse konnte die Richtigkeit des entwickelten online-Spuren-Matrix-Trennverfahrens mit ICP-MS Detektion für die Matrices Molybdän und Wolfram nachgewiesen werden.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Molybdän und Wolfram werden in immer größerer Reinheit in der Mikroelektronik bei der Produktion von Speicherchips oder Mikroprozessoren eingesetzt. Mit wachsender Produktion steigt auch die Nachfrage nach einem wirtschaftlichen und präzisen Analysenverfahren für die Kontrolle der Werkstoffe Molybdän und Wolfram. Mit Hilfe der Automatisierung von Verfahrensschritten in der Analytik kann zum einen die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens gesteigert, zum anderen durch geschlossene Systeme auch die Kontaminationsgefahr verringert werden.

Ein wichtiges Werkzeug in der Ultraspurenanalytik sind die Ionenaustauscher, doch hat ihre Untersuchung gezeigt, daß sie eine potentielle Kontaminationsquelle sind. Der Verzicht auf sie stellt jedoch keine Lösung dar, weil viele instrumentelle Methoden konzentrierte Matrixlösungen nicht tolerieren und durch Verdünnung die geforderten Nachweisgrenzen nicht erreicht werden. Es wird also der Einsatz der Ionenaustauscher in der Ultraspurenanalytik befürwortet. Jedoch sollte stets die Kontaminationsgefahr berücksichtigt werden. Durch intensive Vorbehandlung kann die Kontaminationsquelle Ionenaustauscher auf ein Minimum reduziert werden.

Mit diesen Ergebnissen wurde auf Basis einer automatischen offline-Spuren-Matrix-Trennung mit Kationenaustauscher ein Verfahren für die Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium in Molybdän und Wolfram entwickelt. Die Matrix Molybdän oder Wolfram liegt nach Aufschluß anionisch vor und passiert den Kationenaustauscher, während die kationisch vorliegenden Analyten erst mit 0,5 molarer Salpetersäure wieder eluiert werden. Als Detektionsmethode wurde die GFAAS aufgrund ihrer Nachweisstärke für Alkalimetalle eingesetzt.

Die Spuren-Matrix-Trennung erfolgt automatisch mit einem FIAS 400, einem Autosampler und einem weiteren Schaltventil. Alle Komponenten werden von einer Einheit gesteuert. Der Anwender stellt lediglich die Probelösungen im Probenteller bereit. Nach Probenaufgabe und Spülschritten erfolgt die Elution. Das Eluat wird mit Hilfe eines Probensammlers in 1,5 mL PFA-Gefäßen gesammelt und in diesen mit dem GFAAS auf Lithium, Natrium und Kalium quantitativ untersucht. Die Kalibration erfolgt über Standardaddition.

Die Nachweisgrenze beträgt in Molybdän mit HF/HNO₃-Aufschluß für Lithium 0,01 µg/g, für Natrium 0,1 µg/g, für Kalium 0,3 µg/g. Der lineare Bereich erstreckt sich für Lithium von 0,01 bis 6,0 µg/g, für Natrium von 0,1 bis 10 µg/g und für Kalium von 0,3 bis 30 µg/g. Für die Matrix Wolfram wurden mit einem H₂O₂-Aufschluß bessere Nachweisgrenzen erzielt. So

wurde für Lithium eine Nachweisgrenze von 0,004 $\mu\text{g/g}$ ermittelt, für Natrium liegt sie bei 0,02 $\mu\text{g/g}$ und für Kalium bei 0,05 $\mu\text{g/g}$. Der lineare Bereich verschiebt sich zu kleineren Werten. Für Lithium liegt er zwischen 0,004 und 1,0 $\mu\text{g/g}$, für Natrium zwischen 0,02 und 2 $\mu\text{g/g}$ und für Kalium zwischen 0,05 und 5 $\mu\text{g/g}$. Auf Anreicherung zur Verbesserung der Nachweisgrenze wurde bewußt verzichtet, um die Spuren-Matrix-Trennung in einem auch für Routinemessungen akzeptablen Zeitraum ablaufen zu lassen.

Es ist denkbar, das Verfahren auch auf Analyten wie Eisen und Calcium zu übertragen, die mit der GFAAS ebenfalls empfindlich bestimmt werden können, mit der ICP-MS durch massive Störungen jedoch nur schwierig zu quantifizieren sind.

Desweiteren wurde eine automatisierte Spuren-Matrix-Trennung für die Matrices Molybdän und Wolfram mit online-ICP-MS Detektion entwickelt. Die Spuren-Matrix-Trennung läuft wie bereits beschrieben automatisiert; das Eluat (Elutionsmittel: 4 m HNO_3) wird direkt dem Detektionsgerät zugeführt. Die Signalauswertung erfolgt über die Peakfläche. Es können bis zu 16 Isotope in einem Durchlauf detektiert werden. Die Kalibration erfolgt über Standard-addition, da somit bei einer Abtrennungsrate der Matrix von 99,9 % noch vorhandene Matrixeffekte kompensiert werden.

Es wurden Nachweisgrenzen für 11 Elemente ermittelt, die für die Matrix Molybdän zwischen 0,001 und 0,06 $\mu\text{g/g}$ liegen. Für die Matrix Wolfram wurden Nachweisgrenzen im Bereich von 0,001 $\mu\text{g/g}$ bis 0,08 $\mu\text{g/g}$ ermittelt. Der lineare Bereich erstreckt sich von der Nachweisgrenze bis zu einem Gehalt von ca. 20 $\mu\text{g/g}$. Auch bei der online-Detektion wurde bewußt auf Anreicherung verzichtet, da bei Verwendung nur eines Trennsystems während der Trennung ein Leerlauf beim Detektionsgerät auftritt, der durch Anreicherung noch vergrößert wird.

Wünschenswert wäre für dieses Analysensystem eine vollautomatische Signalauswertung, die aber nur zusammen mit der verwendeten Gerätesoftware zu realisieren wäre. So erfolgte die Auswertung mit Hilfe von Tabellenkalkulationsprogrammen halbautomatisch, indem die bereits im Programm vorinstallierten Hilfsmittel genutzt wurden.

Mit dem in dieser Arbeit genutzten Trennsystem lassen sich keine in der Probelösung anionisch vorliegenden Elemente bestimmen, da sie mit der Matrix den Austauscher passieren. Durch gezielte Veränderung der vorliegenden Molybdänspezies in Kombination mit anderen Austauschern, z. B. Oxinsäulen, sollte es möglich sein, auch anionisch vorliegende Komponenten abzutrennen und mit guten Nachweisgrenzen zu bestimmen.

Zur Bestimmung von anionisch in der Aufschlußlösung vorliegenden Komponenten wurde die Fließinjektionsanalyse eingesetzt. Die 1 %ige Aufschlußlösung wird direkt ohne SMT dem ICP-MS zugeführt. Das Probenvolumen beträgt 200 μL . Die kleine Probenmenge soll die Matrixbelastung des Meßgerätes verringern. Mit steigender Matrixkonzentration nimmt jedoch die Empfindlichkeit der Detektion ab, so daß mit diesem Verfahren um zwei Zehnerpotenzen schlechtere Nachweisgrenzen erhalten wurden als mit dem Spuren-Matrix-Trennverfahren. Mit diesem Verfahren wurden auch Spuren in Molybdäntrioxid bestimmt, um die Reinigung von MoO_3 im Hinblick auf Wolfram oder Wolframoxide durch chemischen Transport zu kontrollieren.

Alle Arbeiten wurden in einem Reinraum der Klasse 4 durchgeführt, um gerade bei der Bestimmung von Natrium und Kalium die Kontaminationsgefahr zu senken. Wie gezeigt werden konnte, ist bei den ubiquitären Elementen die Arbeitsweise der Kontaminationsgefahr anzupassen, z. B. durch Freimessen der verwendeten Gefäße oder durch gründliches Spülen des Trennsystems. Für die Kontrolle auf Verunreinigungen des Detektionsgerätes wurden Kontrollkarten für die Extinktion von Reinstwasserproben geführt.

Besonderer Wert wurde auf die Richtigkeitskontrolle gelegt. Da keine Referenzmaterialien zur Verfügung standen, wurden Molybdän- und Wolframproben untersucht, für die Werte aus anderen Verfahren vorhanden waren. Durch Vergleich der Werte konnte die Richtigkeit des Verfahrens weitestgehend bestätigt werden. Eine weitere Kontrolle wurde mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse durchgeführt. Hiermit konnte das System auf Analytverluste beim Aufschluß und bei der Spuren-Matrix-Trennung getestet werden.

In Zukunft kann die Analytliste vergrößert und durch Einsatz neuer Trennverfahren auf anionisch in der Aufschlußlösung vorliegende Analyten erweitert werden. Die Trennung kann z. B. durch das Verflüchtigen der Matrix erfolgen, wenn diese in eine flüchtige Spezies überführt werden kann. Auch der Einsatz anderer Trennmaterialien sollte die Analyse weiterer Analyten ermöglichen. Durch Anreicherungstechniken können die Nachweisgrenzen verbessert werden. Es kann z. B. die Anreicherung durch thermische Behandlung erfolgen. Eine Möglichkeit bietet hierfür das Graphitrohr. Eine weitere Möglichkeit ist die Anreicherung der Analyten auf einer Säule, wobei darauf zu achten ist, daß der Anreicherungsschritt entweder vollautomatisiert über Nacht laufen kann oder daß der zeitliche Rahmen zugunsten besserer Nachweisgrenzen nicht zu groß gesetzt wird, da sonst das Verfahren an Wirtschaftlichkeit verliert. Die Bestimmung mit GFAAS im offline-Verfahren kann auf die Analyten übertragen werden, die mit der ICP-MS nur schwer zu erfassen sind, wie z. B. Calcium und Eisen.

11 Anhang

Geräte

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer:

Hersteller:	Carl Zeiss Jena
Gerätebezeichnung:	Atomabsorptionsspektrometer AAS 5 EA, Gerät Nr. 42
Photometer:	sequentielles Einstrahlphotometer mit PC-gesteuertem 6-Lampenwechsler, Untergrundkorrektur mittels Deuterium-HKL, elektrische Taktung von Linien- und Untergrundstrahler mit 150 Hz
Optik:	Czerny-Turner-Monochromator mit ebenem Hohlgitter wirksame Gitterfläche 54 x 54 mm 1400 Linien pro mm Blazewellenlänge 220 nm Wellenlängenbereich 190-860 nm Spaltbreite 0,2/ 0,5/ 0,8/ 1,2 nm Reziproke Lineardispersion 2 nm/mm
Atomisator:	Querbeheizter Graphitrohratomisator ohne Plattform, maximales Injektionsvolumen 50 µL Temperaturregelung von Raumtemperatur bis 2700 °C in Schritten von 1 °C optischer Temperaturmesser
Schutzgas:	Argon 4.8, Eingangsdruck 5-7 bar, max. Verbrauch 1,5 L/min
Autosampler:	MPE 5 Probengeber mit Verdünnungsfunktion, Pipettiervolumen 1-50 µL
Kühler:	KM 5, Fördermenge 3 L/min
Software:	AAS 5 EA, Versionen 2.4 und 3.7

Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer:

Hersteller:	VG Elemental Fisons Instruments, Winsford UK
Gerätebezeichnung:	PlasmaQuad 2 Turbo+ Quadrupol ICP-MS
Generator:	Henry Radio Generator mit max. 2000 W bei 27,12 MHz
Generatorleistung:	1350 W, 20 W reflektiert
Zerstäuber:	V-Spalt Zerstäuber Fisons-Standard aus Teflon mit 2,3 bar/1,0 L/min
Zerstäuberkammer:	Scott-double-pass-Kammer, Temperatur 0 °C
Sampler:	Nickelsampler
Skimmer:	Nickelmikroskimmer
Expansionskammer:	S-Option-Upgrade

Fließ-Injektions-Analysen-System:

Hersteller:	Perkin Elmer, Überlingen
Gerätebezeichnung:	FIAS 400
Ausstattung:	2 peristaltische Pumpen, Geschwindigkeit zwischen 20 und 120 U/min 1 FIAS-Ventil mit 5 Anschlüssen 4 Signalausgänge (Relaiskontakte zur Steuerung weiterer Zubehöre) Anschluß für Probenautomat
Software:	FIAS-DMS Standalone, Rev. 1.50 vom 14.03.97

Probenautomat für die Autospektrometrie:

Hersteller: Perkin Elmer, Überlingen
Gerätebezeichnung: AS-90
Probenarm: Probenarm beweglich in alle Richtungen
Bewegungsauflösung von 0,1 mm \pm 4 %
Geschwindigkeit ca. 3 s von Position zu Position
Probentablett: Selbstbau mit 21 bzw. 10 Positionen
Software: FIAS-DMS Standalone, Rev. 1.50 vom 14.03.97

6-Wege-Ventil:

Hersteller: Wissenschaftlicher Gerätebau Dr. Ing. H. Knauer
Gerätebezeichnung: Elektrischer Ventilantrieb Typ A mit 6-Wege-Ventil
Ausstattung: Externer Steuereingang mit dem Kurzschlußdauerkontaktprinzip

Mikrowellenaufschlußsystem:

Hersteller: Berghof
Gerätebezeichnung: Mikrowellenbeheiztes Druckaufschluß-System MWS-1-IR
Aufschlußbehälter: Teflongefäße mit einem Gesamtvolumen von 30 mL, max. Druck 40 bar
Aufschlußbehälter: Teflongefäße für den Mikrowellenaufschluß mit Inlinern, Volumen 25 mL, Firma Borlander
Temperatur: Max. 240 °C

Probensammler:

Hersteller: Eigenbau
Gerätebezeichnung: Autosammler
Ausstattung: Drehteller mit 24 Positionen mit festem Kapillarenarm
Schrittmotor mit einer Schrittweite von 7,5 °
Regeleinheit zur Ansteuerung über Relaiskontakte (siehe Schaltplan)

Druckaufschlußsystem:

Hersteller: Berghof, Laborprodukte GmbH, Eningen
Gerätebezeichnung: Druckaufschlußsysteme DAB II
Ausstattung: Teflongefäße

Probengefäße für die Bestimmung mit GFAAS:

Volumen: 1,5 mL
Material: PFA-Teflon
Ausstattung: Schnappdeckel aus PTFE

Reinraum:

Ausstattung: Reinraum der Klasse 1000
reine Werkbänke der Klasse 100
1 Handschuhbox

Chemikalien:

Millipore-Wasser:	Milli-Q-Wasseraufbereitungssystem mit Q-Gard Vorbehandlungspack, Quantum Hochreinigungssäule und UV, betrieben mit VE-Wasser, gereinigt durch Umkehrosmose
SG-Wasser:	SG Wasseraufbereitung System Clear UV mit VE20 Vollentsalzungspatrone, betrieben mit VE-Wasser, gereinigt durch Umkehrosmose
Salpetersäure:	Riedel-de Haen p. a., gereinigt durch doppelte Oberflächendestillation, Merck Ultrapure Charge B664118
Flußsäure:	Merck Ultrapure Charge B420713
H ₂ O ₂ :	p. a., gereinigt durch Ionenaustausch
Anionenaustauscher:	AG 1-X8 Resin 200-400 mesh der Firma Biorad
Kationenaustauscher:	AG 50W-X8 200-400 mesh der Firma Biorad
Molybdän:	Molybdänpulver 99,98 %, Schuchardt München Metallpulver uhp, Chargenr. M24 120790 A08, H. C. Starck, Goslar MoMP uhp Lot VC A 08/09/M22-28-2 HCST MoMP Mo-4N8 537 HCST
Wolfram:	WMP uhp Lot W09 No. HCST W-Pulver AMAX 6N-Qualität Charge: C 020124
Molybdäntrioxid:	MoO ₃ CLIMAX Charge 158C MoO ₃ CLIMAX Charge 145C

Temperatur-Zeit-Profile für die GFAAS-Bestimmung:**Tab. 11.1** „Kochbuch“-Temperatur-Zeit-Programme für die Bestimmung der Analyten Lithium, Natrium und Kalium.

Schritt Nr.	Schritt-Typ	Parameter	Lithium	Natrium	Kalium
1	Trocknen	Temperatur (°C)	100	100	100
		Heizrata (°C/s)	8	8	8
		Haltezeit (s)	25	25	25
2	Veraschen	Temperatur (°C)	850	850	900
		Heizrata (°C/s)	300	300	300
		Haltezeit (s)	5	5	5
3	Nullabgleich	Temperatur (°C)	850	850	900
		Heizrata (°C/s)	0	0	0
		Haltezeit (s)	5	5	5
4	Atomisieren	Temperatur (°C)	2300	1400	1450
		Heizrata (°C/s)	2000	1500	2000
		Haltezeit (s)	4	2	4
5	Ausheizen	Temperatur (°C)	2400	2000	2000
		Heizrata (°C/s)	1000	1000	1000
		Haltezeit (s)	4	4	4

Tab. 11.2 Verwendete Temperatur-Zeit-Programme für die Bestimmung der Analyten Lithium, Natrium und Kalium im Eluat der SMT.

Schritt Nr.	Schritt-Typ	Parameter	Lithium	Natrium	Kalium
1	Trocknen	Temperatur (°C)	100	100	100
		Heizrata (°C/s)	8	8	8
		Haltezeit (s)	45	45	45
2	Veraschen	Temperatur (°C)	850	850	900
		Heizrata (°C/s)	300	300	300
		Haltezeit (s)	5	5	5
3	Nullabgleich	Temperatur (°C)	850	850	900
		Heizrata (°C/s)	0	0	0
		Haltezeit (s)	5	5	5
4	Atomisieren	Temperatur (°C)	2300	1800	1550
		Heizrata (°C/s)	2000	1500	2000
		Haltezeit (s)	4	2	4
5	Ausheizen	Temperatur (°C)	2400	2400	2200
		Heizrata (°C/s)	1000	1000	1000
		Haltezeit (s)	4	6	6

Auswertung:

Die Auswertung der Meßsignale erfolgt über Integration der erhaltenen Signale.

Schaltprogramme für die Spuren-Matrix-Trennung mit FIAS 400:

Tab. 11.3 Beispiel eines Schaltprogramms der Anlage zur automatischen Spuren-Matrix-Trennung im offline-Betrieb mit ICP-MS-Detektion.

Schritt-Nr.	Zeit [s]	Geschwindigkeit Pumpe 1 [rpm]	Geschwindigkeit Pumpe 2 [rpm]	Ventil- stellung FIAS Ventil	Remote-Signale auf Nr.			
					2	3	4	5
1	1	0	75	Fill				
2	90	60	0	Inject				
3	90	60	0	Inject				
4	30	0	60	Inject				an ¹⁾
5	60	0	60	Fill				
6	65	0	75	Fill				
7	2	0	0	Fill				
Spülen	90	0	75	Fill				

¹⁾ Steuerung des 6-Wege-Ventils

Tab. 11.4 Beispiel eines Schaltprogramms der Anlage zur automatischen Spuren-Matrix-Trennung im online-Betrieb mit GFAAS-Detektion.

Schritt-Nr.	Zeit [s]	Geschwindigkeit Pumpe 1 [rpm]	Geschwindigkeit Pumpe 2 [rpm]	Ventil- stellung FIAS Ventil	Remote-Signale auf Nr.			
					2	3	4	5
1	1	0	75	Fill		an ²⁾		
2	75	60	0	Inject				
3	1	0	0	Inject		an ²⁾		
4	1	0	0	Inject				
5	90	0	30	Inject		an ²⁾	an ¹⁾	
6	1	0	0	Fill				
7	50	0	75	Fill		an ²⁾		
8	2	0	0	Fill				
Spülen	90	0	75	Fill				

¹⁾ Steuerung des 6-Wege-Ventils

²⁾ Steuerung des Autosammlers

Schaltskizze der Ansteuerung des Schrittmotors:

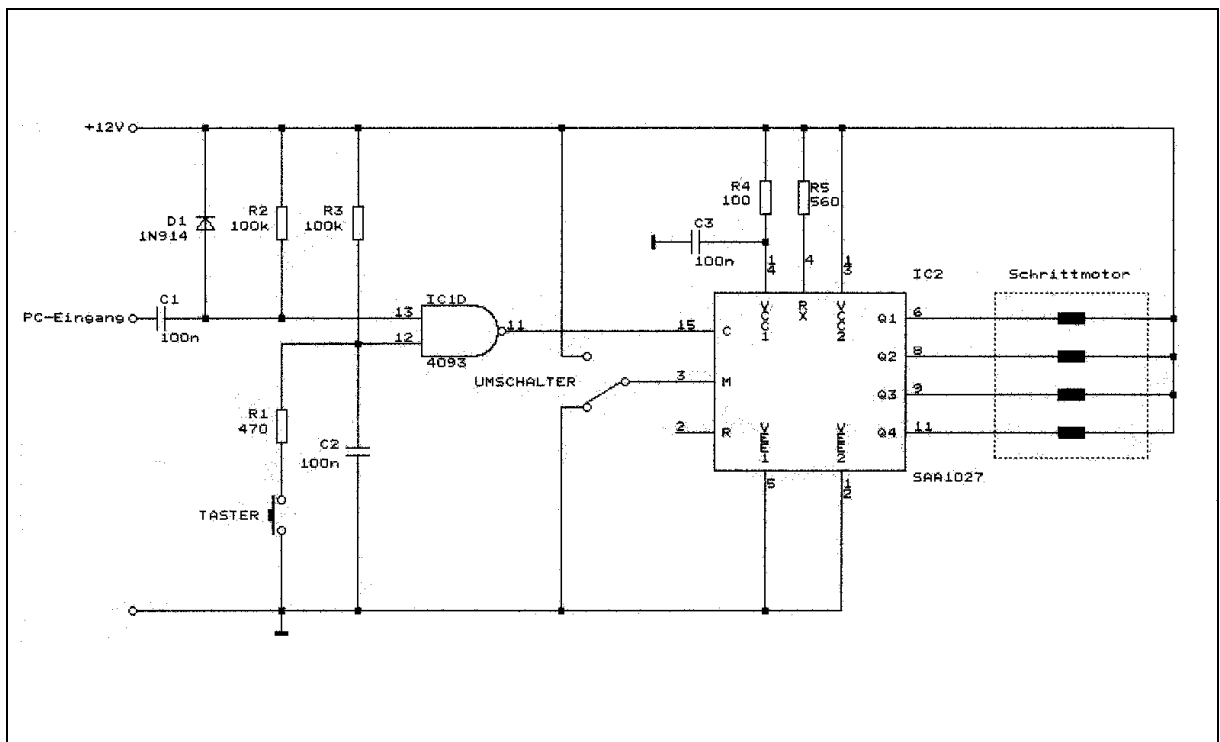


Abb. 11.1 Schaltskizze des Moduls zur Ansteuerung des Schrittmotors, der den Autosammler antreibt. Das Eingangssignal ist die Relaischaltung des FIAS 400.

12 Literaturverzeichnis

- [1] Alfassi ZB, Wai CM,
Preconcentration techniques for trace elements,
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1992
- [2] Arnold W, Sachs H,
Quality requirements during analysis,
Fres. J. Anal. Chem. (1992) **342**: 787-790
- [3] Bando Y, Kato Y, Takada T,
Crystal growth of Molybdenum oxides by chemical transport,
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. (1976) **54**: 330-334
- [4] Beckmann K, Wünsch G,
Analyse von Spurenelementen in Rein-Titan durch ICP-AES ohne und mit Spuren-Matrix-Trennung,
Fres. J. Anal. Chem (1992) **342**: 469-472
- [5] Bièvre de P,
Isotope dilution mass spectrometry as a primary method of analysis,
Anal. Proc. (1993) **30**: 328-333
- [6] Binnewies M,
Chemische Transportreaktionen,
Anorg. Chem (1998) **32**: 15-21
- [7] Blödorn W,
Methoden zur Spurenanalyse hochreiner Refraktärmetalle für das Routinelabor,
Dissertation, Universität Hannover, 1989
- [8] Blödorn W, Krismer R, Ortner HM, Stummeyer J, Wilhartitz P, Wünsch G,
Trace-matrix separations for high-purity Chromium, Molybdenum und Tungsten with cellulose collectors,
Mikrochim. Acta (1989) **III**: 423-432
- [9] Blödorn W, Luck J,
Automated trace-matrix-separation techniques coupled with simultaneous ICP-AES for trace analysis in refractory metals-a comparison with other techniques,
Fres. J. Anal. Chem. (1992) **343**: 705-710
- [10] Böckenhoff A,
Beurteilung der Richtigkeit und Präzision von Meßverfahren in der Analyse von Ringversuchen,
Dissertation, Universität Dortmund, 1996
- [11] Bode P,
Quality mangagement and laboratory accreditation at a university: what can be learned form experience?,
Analyst (1995) **120**: 1527-1533
- [12] Brockhaus Lexikon,
F. A. Brockhaus, Wiesbaden und Deutscher Taschenbuch Verlag München, 1986
- [13] Byun JS, Lee BH, Park JS, Sohn DK, Choi SJ, Kim JJ,
Formation of high conductivity WSi_x layer and its characterization as a gate electrode,
J. Electrochem. Soc. (1998) **145**: 3228 ff

- [14] CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0,
Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995
- [15] Chang CC, Jiang SJ,
Determination of Copper, Cadmium and Lead in biological samples by electrothermal
vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry,
J Anal. Atom. Spectr. (1997) **12**: 75-80
- [16] Chemikaliengesetz (ChemG):
Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen,
Bundesgesetzblatt, 1990, Teil 1, Bonn
- [17] Chopra D, Suni II,
An optical method for monitoring metal contamination during aqueous processing of silicon
wafers,
J. Electrochem. Soc. (1998) **145**: 1688-1692
- [18] Cost 503 / II / Group 3: Projekt A-4,
Ultrapure refractory metals and their compounds for microelectronic applications,
Final Report, 1991
- [19] Czabon V,
The role of analytical testing in the quality system,
Fres. J. Anal. Chem. (1992) **342**: 760-763
- [20] Czchios H,
Spurenanalytik in oxidischen Pigmenten am Beispiel des Titandioxids, Diplomarbeit,
Universität Hannover, 1995
- [21] Danko B, Lobinski R, Dybczynski R,
Neutron-activation analysis as a tool for checking the reliability of spectrophotometric methods
for the determination of molybdenum and tungsten in biological materials,
J. Radioanal. Nucl. Chem. (1989) **137**: 145-157
- [22] Deker U, Klage M,
Das MEGA Projekt-Mit Japan gleichgezogen,
Bild der Wissenschaft (1989) **3**: 100-109
- [23] DIN 32 645
Chemische Analytik; Nachweis- Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter
Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung,
Mai 1994
- [24] DIN 38402 Teil 1
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung, Allgemeine
Angaben, Angabe von Analyseergebnissen,
März 1987
- [25] DIN 51401
Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Begriffe,
November 1992
- [26] DIN 55 350-11 Teil 31 11
Begriffe zu Qualitätsmanagement und Statistik, Begriffe des Qualitätsmanagements,
August 1995

- [27] DIN ISO 5725 Teil 1,
Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen, Allgemeine
Grundlagen und Begriffe,
November 1997
- [28] DIN V 19233
Prozeßautomatisierung, Automatisierung mit Prozeßrechensystemen, Begriffe, Juli 1998
Vornorm
- [29] Docekal B, Krivan V,
Determination of trace impurities in powderd molybdenum metal and molybdenum silicide by
solid sampling GFAAS,
Spectrochim. Acta (1995) **50B**: 517-526
- [30] Docekal B, Krivan V,
Determination of trace elements in high-purity molybdenum trioxide by slurry-sampling
electrothermal atomic-absorption spectrometry,
J. Anal. Atom. Spectr. (1993) **8**: 637-641
- [31] Docekal B, Krivan V,
Halogen assisted cleaning after-treatment in graphit furnace atomic absorption spectrometry
for analysis of molybdenum based materials,
Anal. Chim. Acta (1993) **279**: 253-260
- [32] Docekal B, Krivan V, Franek M,
Separation of analyte and matrix for the direct analysis of high-purity molybdenum-based
materials by electrothermal atomic-spectrometry methods. I. Radio-tracer investigation of
thermal extraction of impurities in a graphite cup,
Spectrochim-Acta,-Part-B. (1994) **49B**: 577-582
- [33] Doerffel K,
Statistik in der analytischen Chemie,
VCH, Weinheim, 1987
- [34] Doerffel K, Dost J, Müller H,
Evaluation of noisy FIAS using the cross-covariance function,
Fres. J. Anal. Chem. (1994) **348**: 255-257
- [35] Doerffel K, Geyer R, Müller H,
Analytikum,
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart, 1994
- [36] Dunemann L, Begerow J,
Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik,
VCH Verlag, Weinheim, 1995
- [37] Edge RA,
Removal of heavy metals from ion-exchange resins used for trace metal analysis,
Chemist Analyst (1958) **47**: 72
- [38] Elbel N, Neureither B, Ebersberger B, Lahnor P,
Tungsten chemical polishing,
J. Electrochem. Soc. (1998) **145**: 1659 ff
- [39] EN ISO 8402,
Qualitätsmanagement, Begriffe, Deutsche Fassung,
März 1995

- [40] EN ISO 8402, Beiblatt 1,
Qualitätsmanagement, Anmerkung zu Begriffen,
August 1995
- [41] EN ISO 8402, Deutsche Fassung,
Qualitätsmanagement, Begriffe,
März 1995
- [42] Fahr E,
Automatisierte Analytik,
Chemie in unserer Zeit (1973) 7: 33-41
- [43] Fang Z,
Flow-injection online column pre-concentration in atomic spectrometry,
Spectrochim. Acta Rev. (1991) 14: 235-259
- [44] Fang Z, Sperling M, Welz B,
Flow injection online sorbent extraction pre-concentration for graphite-furnace atomic-
absorption spectrometry,
J. Anal. Atom. Spectr. (1990) 5: 639-646
- [45] Fang Z, Xu S, Tao G,
Developments and trends in flow injection atomic absorption spectrometry,
J. Anal. Atom. Spectr. (1996) 11: 1-24
- [46] Fassett JD, Paulsen PJ,
Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis,
Anal. Chem. (1989) 61: 643A-649A
- [47] Funk W, Dammann V, Donnevert G,
Qualitätssicherung in der analytischen Chemie,
VCH Weinheim, 1992
- [48] Furuta N,
Optimization of the mass scanning rate for the determination of lead isotope ratios using an
inductively coupled plasma mass spectrometer,
J. Anal. Atom. Spectr. (1991) 6: 199-203
- [49] Gertz C,
Methodenvalidierung und Bewertung von Analysenergebnissen,
in: Stavros Kromidas, Qualität im analytischen Labor,
VCH Weinheim, 1995
- [50] Gmelin Handbook,
Springer Verlag Berlin 1975
- [51] Gray AL, Date AR,
Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction,
Analyst (1983) 108: 1033-1050
- [52] Grumbine S, Grover G, Myers T, Streinz C, Yu C,
Factors affecting surface defectivity during chemical mechanical polishing of tungsten,
in: Advanced metallizations and interconnect Systems for ULSI Applications in 1997:
Proceedings of the conference held September 30- October 2 1997 in San Diego California,
Material Research Society, Warrendale, 1998
- [53] Hartmann E,
Quality in analytical chemistry,
Fres. J. Anal. Chem. (1992) 342: 764-768

- [54] Henrion G, Gelbrecht J,
Determination of trace impurities in molybdenum(VI) compounds by extraction and flame
a.a.s.,
Z. Chem. (1981) **21**: 453-454
- [55] Henrion G, Scholz F, Schmidt R,
Trends der Spuren- und Reinstoffanalytik von Molybdän und Wolfram,
Z. Chem. (1983) **10**: 365-369
- [56] Herber RFM, Grobecker K,
A collaborative study using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry,
Fres. J. Anal. Chem. (1995) **351**: 577-582
- [57] Herzner P, Heumann KG,
Ultra-trace analysis of U, Th, Ca and selected heavy metals in high purity refractory metals
with isotope dilution mass spectrometry,
Mikrochim. Acta (1992) **106**: 127-135
- [58] Herzner P, Heumann KG,
Ultra-trace analysis of U, Th, Ca and selected heavy metals in high purity refractory metals
with isotope dilution mass spectrometry,
Mikrochim. Acta (1992) **106**: 127-135
- [59] Heumann KG,
Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse,
in: Analytiker Taschenbuch **9**,
Springer-Verlag 1990
- [60] Heumann KG,
Isotope dilution mass spectrometry,
Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. (1992) **118/119**: 575-592
- [61] Heumann KG,
Isotope dilution mass spectrometry,
in: Adams F, Gijbels R, Grieken R van, Inorganic mass spectrometry,
John Wiley and Sons, New York 1988
- [62] Hill SJ, Dawson JB, Price WJ, Shuttler IL, Smith CMM, Tyson JF,
Atomic spectrometry update-advances in atomic absorption and fluorescence spectrometry and
related techniques,
J. Anal. Atom. Spectr. (1998) **13**: 131R-170R
- [63] Hollemann AF, Wiberg E, Wiberg N,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
de Gruyter, Berlin, New York
- [64] Houk RS,
Mass spectrometry of inductively coupled plasmas,
Anal. Chem. (1986) **58**: 97A-105A
- [65] Houk RS,
Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry,
Acc. Chem. Res. (1994) **27**: 333-339
- [66] Houk RS, Fassel VA, Flesch GD, Svec HJ, Gray A, Taylor CE,
Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of
trace elements,
Anal. Chem. (1980) **52**: 2283-2289

- [67] Huber W,
Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze,
in: Analytiker Taschenbuch, **12**, 21-33,
Springer Verlag, Berlin 1991
- [68] Hwang TJ, Jiang SJ,
Determination of cadmium by flow injection isotope dilution inductively plasma mass
spectrometry with vapour generation sample introduction,
J. Anal. Atom. Spectr. (1997) **12**: 579-584
- [69] International Union of Pure and Applied Chemistry-Analytical Chemistry Division,
General aspects of trace analytical methods. VI. Acid pressure decomposition in trace-element
analysis,
Pure Appl. Chem. (1984) **56**: 479-489
- [70] ISO 9000
Leitfaden zur Auswahl und Anwendung der Normen zu Qualitätsmanagement, Elementen
eines Qualitätssicherungssystems und zu Qualitätssicherungs-Nachweisstufen,
März 1987
- [71] ISO 9001
Qualitätssicherungssysteme - Modell zur Darlegung eines Qualitätsmanagement-Systems in
Design/Entwicklung, Produktion, Montage und Wartung,
Juli 1994
- [72] ISO 9002
Qualitätssicherungssysteme - Modell zur Darlegung des Qualitätsmanagement-Systems in
Produktion, Montage und Wartung,
Juli 1994
- [73] ISO 9003
Qualitätssicherungssysteme - Modell zur Darlegung des Qualitätsmanagement-Systems bei der
Endprüfung,
Juli 1994
- [74] ISO 9004
Qualitätsmanagement und Elemente eines Qualitätssicherungssystems; Leitfaden,
März 1987
- [75] Jarvis KE, Gray AL, Houk RS,
Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry,
Blackie, Glasgow, 1992
- [76] Kaiser H,
Zum Problem der Nachweisgrenze,
Fres. Z. Anal. Chem. (1965) **209**: 1-18
- [77] Kim YD, Nam CW, Kim SB, Kim SD, Yu SH,
Back-end integration schemes for 1 and 4 GB DRAMS,
in: Advanced metallizations and interconnect Systems for ULSI Applications in 1997:
Proceedings of the conference held September 30- October 2 1997 in San Diego California,
Material Research Society, Warrendale, 1998
- [78] Kircher H,
Höchstintegration von Halbleiterschaltungen: Herausforderung an Entwicklung und
Produktion,
Spektrum der Wissenschaft (1990) **8**: 30-36

- [79] Kleber W, Hähnert M, Müller R,
WO₃ - seine Züchtung und kristallographische Untersuchung,
Z. anorg. allg. Chemie (1966) **346**: 113-224
- [80] Knapp G,
Mechanized methods of sample decomposition in trace and ultra-trace analysis,
Anal. Proc. (1990) **27**: 112-114
- [81] Knapp G,
Sample preparation techniques-An important part in trace element analysis for environmental
research and monitoring,
Int. J. Environ. Anal. Chem. (1985) **22**: 71-83
- [82] Korkisch J,
Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Vol.
I-VI,
CRC Press, Boca Raton, 1989
- [83] Kotz L, Henze G, Kaiser G, Pahlke S, Veber M, Tölg G,
Wet mineralization of organic matrices in glassy carbon vessels in a pressure-bomb system for
trace element analysis,
Talanta (1979) **26**: 681-691
- [84] Krivan V,
Charakterisierung ultrareiner Materialien für die Mikroelektronik mit
aktivierungsanalytischen Methoden,
Nachr. Chem. Tech. Lab. (1991) **39**: 536-543
- [85] Krivan V, Franek M,
Radiochemical activation analysis of ultra-pure molybdenum based microelectronic materials
for detrimental impurities,
Fres. J. Anal. Chem. (1995) **351**: 117-124
- [86] Krivan V, Theimer KH,
Trace characterization of high-purity molybdenum and tungsten by electrothermal atomic
absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively
coupled plasma mass spectrometry and total reflection X-ray fluorescence spectrometry
involving analyte-matrix separation,
Spectrochim. Acta (1997) **52B**: 2061-2076
- [87] Kühn-Stoffers P,
Die Automatisierung von Spuren-Matrix-Trennverfahren zur analytischen Charakterisierung
hochreiner Refraktärmetalle,
Dissertation, Universität Hannover, 1997
- [88] Kujirai O, Yamada K, Kohri M, Okochi H,
Simultaneous determination of traces of impurities in high-purity molybdenum and
molybdenum trioxide by co-precipitation and inductively coupled plasma atomic-emission
spectrometry,
Fres. J. Anal. Chem. (1991) **339**: 133-136
- [89] Kuznetsov VV, Reshetnikova VN,
Selective spectrophotometric titration of molybdenum(VI) and tungsten(VI) in fluoride
aqueous organic solutions,
Zh. Anal. Khim. (1989) **44**: 2079-2083
- [90] L'vov BV,
A personal view of the evolution of graphite furnace atomic absorption spectrometry,
Anal. Chem. (1991) **61**: 925A-931A

- [91] L'vov BV,
Electrothermal atomization - the way toward absolute methods of atomic absorption analysis,
Spectrochim. Acta Part B (1978) 33B: 153-193
- [92] Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen,
LWA-Merkblätter Nr. 11, Analytische Qualitätssicherung (AQS) für die Wasseranalytik in
NRW,
Woeste Druck + Verlag GmbH, Essen, 1992
- [93] Lieser KH, Fey W,
Isotopic fingerprint method: Assessment of the origin of rare earth compounds from the
isotope ratio of lead impurities,
Fres. J. Anal. Chem. (1995) 351: 129-133
- [94] Lin J, Tsukune A, Suzuki T, Yamada M,
Achievement of Tungsten films by annealing tungsten nitride covered with ECR-SiO₂ top
layer,
in: Advanced metallizations and interconnect Systems for ULSI Applications in 1997:
Proceedings of the conference held September 30- October 2 1997 in San Diego California,
Material Research Society, Warrendale, 1998
- [95] Luo C, Wu Y, Wu F,
Simultaneous determination of trace copper, cobalt and nickel in tungsten oxide and
molybdenum oxide by spectrophotometry,
Fenxi-Huaxue (1985) 13: 832-835
- [96] Merz W, Weberruß U, Wittlinger R,
„Does good laboratory practice“ automatically mean „good analytical practice“?,
Fres. J. Anal. Chem. (1992) 342: 779-782
- [97] Mielck JB,
Begriffsbestimmung der Validierung,
in: Sucker H, Praxis der Validierung,
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1983
- [98] Miller-Ihli NJ,
Solids analysis by GFAAS,
Anal. Chem. (1992) 64: 964A-968A
- [99] Mizuike A,
Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis,
Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1983
- [100] Möller J,
Flow injection analysis,
in: Analytiker Taschenbuch 7,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988
- [101] Morkowski JS,
Grundsätze der QS im Prüfwesen,
in: Stavros Kromidas, Qualität im analytischen Labor,
VCH Weinheim, 1995
- [102] Mukhamedshina NM, Navalikhin LV,
Instrumental NAA for control of technology in producing molybdenum and tungsten,
J. Radioanal. Nucl. Chem. (1993) 168: 469-496

- [103] Müller-Vogt G, Wendl W, Pfundstein P,
Chemical reactions in the determination of molybdenum by electrothermal atomic absorption
spectroscopy,
Fres. Z. Anal. Chem. (1983) **314**: 638-641
- [104] Nat. Bur. Stand. (U.S.),
Monogr. 25, **20**: 118 (1994)
- [105] Neef B, Döge HG,
Spektrophotometrische Bestimmung von Wolfram in Molybdän,
Talanta (1967) **14**: 967-972
- [106] Niu H, Houk RS,
Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry,
Spectrochim. Acta Part B (1996) **51**: 779-815
- [107] Opitz M,
Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Niob- und Tantalpentoxid mit ICP-AES und
ICP-MS nach multielementfähigen ($n > 30$) Spuren-Matrix-Trennungen unter
Berücksichtigung anderer Refraktärmetalle als Analyten,
Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [108] Örnemark U, Taylor PDP, Bièvre P de,
Certification of the rubidium concentration in water materials for the international
measurement evaluation programme (IMEP) using isotope dilution inductively coupled plasma
mass spectrometry,
J Anal. Atom. Spectr. (1997) **12**: 567-572
- [109] Ortner HM,
Ultratrace analysis-facts and fiction,
Fres. J. Anal. Chem. (1992) **343**: 695-704
- [110] Ortner HM, Blödorn W, Friedbacher G, Grasserbauer M, Krivan V, Virag A, Wilhartitz P,
Wünsch G,
High performance analytical characterization of refractory metals,
Mikrochim. Acta (1987) **I**: 233-260
- [111] Papke G,
Qualitätssicherung im analytischen Labor - worauf es ankommt,
in: Stavros Kromidas, Qualität im analytischen Labor,
VCH Weinheim 1995
- [112] Park JC, Suh JK,
Determination of trace elements in rice flour by isotope dilution inductively coupled plasma
mass spectrometry,
J. Anal. Atom. Spectr. (1997) **12**: 573-577
- [113] Patriarca M, Lyon TDB, McGaw B, Fell GS,
Determination of selected nickel isotopes in biological samples by inductively coupled plasma
mass spectrometry with isotope dilution,
J. Anal. Atom. Spectr. (1996) **11**: 297-302
- [114] Patzke G, Binnewies M,
Feste Lösungen,
Chemie in unserer Zeit (1999) **1**: 33-44

- [115] Perkin Elmer,
AS-90 Probenautomat für die Atomspektrometrie, Installation, Instandhaltung,
Systembeschreibung, Ausgabe 4.0,
Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1994
- [116] Perkin Elmer,
FIAS, Fließ-Injektionsanalysensystem für die Atomabsorptionsspektrometrie, Installation,
Systembeschreibung, Ausgabe 1.1,
Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1992
- [117] Perkin Elmer,
FIAS, Fließ-Injektionsanalysensystem, Pumpenmodule Beschreibung, Wartung, Ausgabe 3.0,
Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1995
- [118] Pikhart J,
Contribution to the problems of decomposition of organic substances for the determination of
trace contents of metallic elements,
Chemické Listy (1988) **82**: 881-887
- [119] Radziuk B, Rödel G, Stenz H, Becker-Ross H, Florek S,
Spectrometer system for simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption
spectrometry using line sources and Zeeman-effect background correction,
J. Anal. Atom. Spectr. (1995) **10**: 127-136
- [120] Richtlinie 93/99/EWG des Rates v. 29.10.1993
über zusätzliche Maßnahmen im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung
EG Abl Nr. 290/15 v. 24.11.93
- [121] Ruzicka J, Hansen EH,
Flow injection analysis,
J. Wiley & Sons, New York, 1981
- [122] Sachs L,
Angewandte Statistik: Planung und Auswertung, Methoden und Modell,
4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973
- [123] Sargent M, Webb K,
Instrumental aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry,
Spectrosc. Eur. (1993) **5**: 21-28
- [124] Schäfer H,
Chemische Transportreaktionen, Verlag
Chemie, Weinheim, 1962
- [125] Schäfer H,
Preparation of oxides and related compounds by chemical transport,
Nat. Bureau Stand. Special Publication 364, Solid State Chem., Proc. of 5th Materials Research
Symposium (1972), 413
- [126] Schaumburg H,
Halbleiter,
Teubner, Stuttgart, 1991
- [127] Scheifler F,
Bestimmung refraktärer Spuren in Refraktärmetallen mit ICP-AES und ICP-MS nach einer
naßchemischen Spuren-Matrix-Trennung,
Dissertation, Universität Hannover, 1996

- [128] Schmitz JEJ,
Chemical vapor deposition of tungsten and tungsten silicides for VLSI/ULSI applications,
Noyes Publications, Park Ridge New Jersey, 1992
- [129] Schneider NJ,
Selektive Abtrennung von ¹³⁴, ¹³⁷Cs aus simulierten HAWC-Lösungen des
Wiederaufbereitungsprozesses mittels Ionenaustausch und Extraktion,
Dissertation, Universität Saarbrücken, 1990
- [130] Schramel P,
Anwendung der ICP-MS für die Spurenelementbestimmung in biologischen Materialien,
in: Analytiker Taschenbuch, **15**,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997
- [131] Schwarzer M, Schuster M,
Selective determination of Palladium by online-column preconcentration and graphite furnace
atomic-absorption spectrometry,
Anal. Chim. Acta (1996) **328**: 1-11
- [132] Schwedt G,
Taschenatlas der Analytik,
Thieme Verlag Stuttgart, 1992
- [133] Seubert A,
Neue Einsatzgebiete der On-line-Kopplung Hochleistungsflüssigchromatographie-
Atomspektrometrie in der Elementanalytik,
Habilitationsschrift, Universität Hannover, 1995
- [134] Seubert A,
Online coupling of atomic spectrometry and ion chromatography with time resolved
registration as a new tool for ultra-trace analysis in refractory metals,
Fres. J. Anal. Chem. (1993) **345**: 547-563
- [135] Seubert A,
Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdän und Wolfram mit ionenchromatographischer
Spuren-Matrix-Trennung, Teil 3: Atomspektrometrische Ultraspurenanalyse,
Anal. Chim. Acta (1992) **258**: 109-122
- [136] Seubert A, Wilhartitz P, Krismer R, Krabichler H,
On-line coupling of ion chromatography and atomic spectrometry and use of direct graphite
furnace atomic absorption spectrometry as new tools for ultra trace determinations in refractory
metals,
Mikrochim. Acta (1995) **117**: 245-260
- [137] Seubert A, Wünsch G,
Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdän und Wolfram mit ionenchromatographischer
Spuren-Matrix-Trennung,
Anal. Chim Acta (1992) **256**: 331-348
- [138] Shen JJ, Costas WD, Cook LM,
The effects of post chemical mechanical planaziation buffing on defect density of tungsten and
oxide Wafers,
J. Electrochem. Soc. (1998) **145**: 4240 ff
- [139] Siemens Components (1999) **1**: 35
- [140] Slavin W, Carnrick GR,
Possibility of standardless furnace atomic-absorption spectroscopy,
Spectrochim. Acta Part B (1984) **39B**: 271-282

- [141] Stein DJ, Hetherington DL, Cecchi JL,
Investigation of the kinetics of tungsten chemical mechanical polishing in potassium iodate-
based slurries,
J. Electrochem. Soc. (1999) **146**: 376-381
- [142] Stoeppler M,
Probenahme und Aufschluß,
Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994
- [143] Straßburg S,
Kontaminationen und ihre Auswirkungen auf die Ultraspurenbestimmung von Alkalimetallen
untersucht anhand von charakteristischen Leerwerterhöhungen und -streuungen,
Diplomarbeit Universität Hannover, 1996
- [144] Straßburg S, Wollenweber D, Wünsch G,
Contamination caused by ion-exchange resin!? Consequences for ultra-trace analysis,
Fres. J. Anal. Chem. (1998) **360**: 792-794
- [145] Strelow FWE,
Determination of trace elements down to sub-p-p-m- levels in molybdenum metal and
compounds, by ion-exchange chromatography-flame atomic absorption spectrometry,
S. Afr. j. Chem. (1987) **40**: 1-6
- [146] Strelow FWE,
Determination of traces of vanadium in molybdenum metal and compounds by ion-exchange
chromatography - spectrophotometry,
Anal. Chem. (1987) **59**: 1907-1911
- [147] Stummeyer J, Blödorn W, Wünsch G, Wilhartitz P, Ortner HM,
Verbundverfahren zur Multielement-Spurenbestimmung in hochreinem Chrom nach Spuren-
Matrix-Trennung,
Anal. Chim. Acta (1990) **233**: 243-249
- [148] Stummeyer J, Wünsch G,
Bestimmung von Elementspuren in Niob durch ICP-AES und ICP-MS mit und ohne Spuren-
Matrix-Trennung,
Fres. J. Anal. Chem. (1991) **340**: 269-277
- [149] Sturgeon RE,
Status and future prospects for use of the graphite furnace for elemental trace analysis of
liquids and solids,
Fres. J. Anal. Chem. (1990) **337**: 538-545
- [150] Tanner SD,
Characterization of ionisation and matrix separation in inductively "cold" plasma mass
spectrometry,
J. Anal. Atom. Spectr. (1995) **10**: 905-921
- [151] Tanner SD, Paul M, Beres SA, Denoyer ER,
The application of "cold" plasma conditions for the determination of trace levels of iron,
calcium, potassium, sodium and lithium by ICP-MS,
At. Spectr. (1995) **16**: 16-18
- [152] Tölg G,
in: Svehla G (ed.), Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 3,
Oxford University Press. Oxford, 1975

- [153] Tölg G,
Problems and trends in extreme trace analysis for the elements,
Anal. Chim. Acta (1993) **283**: 3-18
- [154] Tu KN,
Silicide contact and gate in Microelectronic device,
in: *Methods and Materials in Microelectronic technology*,
Plenum Press, New York, 1984
- [155] Usmanova MM, Mukhamedshina NM, Obratsova TV, Saidakhmedov KKh,
Neutron-activation determination of impurities in molybdenum,
Zh. Anal. Khim. (1984) **39**: 421-424
- [156] Vanhaecke F, Boonen S, Moens L, Dams R,
Isotope Dilution as a calibration method for solid sampling inductively coupled plasma mass spectrometry,
J. Anal. Atom. Spectr. (1997) **12**: 125-130
- [157] VDI Richtlinie 2083 Blatt 4,
Reinraumtechnik Oberflächenreinheit,
Feb 1996
- [158] VDI-Richtlinie 2083 Blatt 1,
Reinraumtechnik, Grundlagen, Definitionen und Festlegung der Reinheitsklassen,
April 1995
- [159] Velayudham B, Sastry CA,
Application of ion resins in various fields,
Ind. J. Environ. Prot. (1988) **8**: 100-106
- [160] VG Elemental and Fisons Instruments
Plasma Quad System Manual
1993
- [161] Vinogradov AV, Dronova MI,
Determination of small amounts of tungsten in molybdenum and its compounds,
Zh. Anal. Khim. (1965) **20**: 343-346
- [162] Völlkopf U, Günsel A, Janssen A,
Use of flow injection techniques for the analysis of hydride-forming elements with the Perkin-Elmer Sciex ELAN 500 ICP-Mass spectrometer,
At. Spectrosc. (1990) **11**: 135-137
- [163] Wach F,
GFAAS: A mature technique for a modest investment,
Anal. Chem. (1995) **67**: 51A-55A
- [164] Wachter A,
Validierung von analytischen Verfahren,
in: Sucker H, *Praxis der Validierung*,
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1983
- [165] Walsh A,
The application of atomic absorption spectra to chemical analysis,
Spectrochim. Acta (1955) **7**: 108-117

- [166] Wang MT, Lin YC, Lee JY, Wang, CC, Chen MC,
Thin-films properties and barrier effectiveness of chemically vapor deposited amorphous WSi_x
Film,
J. Electrochem. Soc. (1998) **145**: 4206 ff
- [167] Wang Q,
Determination of micro amounts of tungsten in high-purity molybdenum trioxide and
ammonium molybdate,
Huaxue-Shiji. (1986) **8**: 251-252
- [168] Wanner DE, Conrad FJ,
Purification of analytical-grade cation-exchange resin for spectrochemical applications,
Appl. Spectrochem. (1967) **21**: 177-178
- [169] Wedler G,
Lehrbuch der physikalischen Chemie,
VCH Verlag, Weinheim, 1987
- [170] Welz B,
Flow-injection on-line sorbent extraction preconcentration and separation for flame and
graphite furnace atomic absorption spectrometry,
Microchem. J. (1992) **45**: 163-177
- [171] Welz B, Sperling M,
Atomabsorptionsspektrometrie,
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1997
- [172] Werner W,
From quality inspection to quality assurance,
Fres. J. Anal. Chem. (1992) **342**: 783-786
- [173] Wildner H,
Thermische on-, in- und off-line Spuren-Matrix-Trennungen für die Mikro- und
Ultraspurenanalytik in höchstreinen Nichtmetallen und Prozeßchemikalien,
Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [174] Wildner H, Wünsch G,
Neue Ansätze zur Quantifizierung der Robustheit als Gütekennzahl analytischer Systeme im
Hinblick auf Bewertbarkeit und Vergleichbarkeit,
J. prakt. Chem. (1997) **339**: 107-113
- [175] Wilhartitz P,
Optimisation of plasma techniques for trace analysis of refractory metals,
Mikrochim. Acta (1995) **129**: 53-61
- [176] Wilhartitz P, Krismer R, Hutter H, Grasserbauer M, Weinbruch S, Ortner HM,
3D-SIMS analysis of ultra high purity molybdenum and tungsten: a characterisation of
different manufacturing techniques and products,
Fres. J. Anal. Chem (1995) **353**: 524-532
- [177] Wilhartitz P, Ortner HM, Krismer R, Krabichler H,
Classical analysis including trace-matrix separation versus solid state mass spectrometry: a
comparative study for the analysis of high purity Mo, W and Cr,
Mikrochim. Acta (1990) **II**: 259-271
- [178] Wolfram, Peter,
Lehrbuch Grundlagen der Automatisierung,
Verlag Technik Berlin, 1988

- [179] Wollenweber D, Straßburg S, Wünsch G,
Determination of Li, Na, Mg, K, Ca and Fe by ICP-MS using cold-plasma conditions,
Fres. J. Anal. Chem., im Druck
- [180] Wünsch G,
Robustheit und Anfälligkeit als Kenngrößen zur Bewertung analytischer Systeme,
J. prakt. Chemie (1994) **336**: 319-324
- [181] Wünsch G, Seubert A,
Ultraspurenanalytik in hochreinem Molybdän und Wolfram mit ionenchromatographischer
Spuren-Matrix-Trennung, Teil 1 Auswahl und Optimierung des Trennschritts,
Anal. Chim. Acta (1991) **254**: 45-60
- [182] Zeiss,
Kochbuch zum AAS 5 EA, Software AAS 5 EA, Version 2.4

Lebenslauf

Zur Person:

Name	Silke Straßburg
Anschrift	Dietrichstr. 17 31303 Burgdorf
Geburtsdatum, -ort	27. April 1972 in Hannover
Familienstand	ledig

Schulbildung

1978 - 1982	Grundschule
1982 - 1984	Orientierungsstufe
1984 - 1991	Gymnasium
1991	Abitur am Gymnasium Burgdorf

Hochschulstudium

Oktober 1991 - Juni 1996	Diplom-Chemie
September 1993	Vordipolm
10. Juni 1996	Diplom Thema der Diplomarbeit: „Kontaminationen und ihre Auswirkungen auf die Ultraspurenbestimmung von Alkalimetallen untersucht anhand von charakteristischen Leerwerterhöhungen und -streuungen“
Juni 1996 – April 1999	Promotion Thema: „Automatisierung der Ultraspurenanalytik für die Matrices Molybdän und Wolfram“

Tätigkeiten

November 1991 - Oktober 1993	Aushilfskraft bei Continental AG Hannover
Oktober 1994 - Dezember 1994	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
August 1996 - April 1997	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
Mai 1997 - Januar 1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Hannover im Mai 1999