

**Spurenbestimmung metallischer Verunreinigungen
in γ -TiAl und den hochreinen Ausgangsmaterialien Al und Ti
mittels ICP-Massenspektrometrie**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von
Dipl. Chem. Tom Majewski
geboren am 25. Mai 1967 in Wilhelmshaven

Hannover
2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Februar 1999 bis April 2002 am Institut für
Anorganische Chemie der Universität Hannover
unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch
durchgeführt.

Referent:	Herr Prof. Dr. G. Wünsch
Korreferent:	Frau Prof. Dr. C. Vogt
Tag der Promotion:	13.06.2002
Datum der Veröffentlichung:	Juni 2002

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit versichere ich, Tom Majewski,
geboren am 25.05.1967 in Wilhelmshaven,
an Eides statt,
dass ich die vorliegende Dissertation
selbständig angefertigt, alle Hilfsmittel
angegeben und nur diese verwendet habe.

Hannover, 28. April 2002

Meinen Eltern

Ein Mensch, der Ideale hat,
der hüte sich, sie zu erreichen !
Sonst wird er eines Tages anstatt
sich selber andren Menschen gleichen.

Erich Kästner

Danksagung

Für die Überlassung des Themas, die stete Diskussionsbereitschaft
und die wertvollen Anregungen danke ich

Herrn Professor Dr. G. Wunsch.

Frau Prof. Dr. C. Vogt

möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises Analytische Chemie
danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die stets gute Kooperation.

Herrn J. Priebe

möchte ich für die konstruktive Kritik und die stete Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn D. Wollenweber

gilt mein Dank für die technische Unterstützung am ICP-MS.

Danke auch an meinen Laborkollegen

Herrn F. Waldner

für das freundschaftliche Arbeitsklima.

Herrn Dr. H. Wildner

möchte ich für die Anregungen am Anfang der Arbeit danken.

Der *Firma Plansee AG* gilt mein Dank für das 6-wöchige Praktikum
und die Überlassung der Probenmaterialien.

Vielen Dank auch an die *Herrn U. Löhr und R. Fleischer*
für den technischen Support.

Meinen Eltern

lieben Dank für ihren Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit.

Vielen Dank an *Meike, Pepe, Lilli und Zorro*
für die nette Unterstützung während der Schreibphase.

Abstract

In dem neuen Werkstoff γ -TiAl und seinen hochreinen Ausgangsmaterialien Aluminium und Titan werden mit der ICP-MS die metallischen Verunreinigungen bestimmt. Zur Reduzierung auftretender Interferenzen und Signaldriften durch die TiAl-Matrix wird die ICP-MS mit einem Fließinjektionsanalysensystem FIAS gekoppelt und ein Spuren-Matrix-Trennverfahren SMT entwickelt und validiert. Mit konzentrierter HF-Lösung wird die TiAl-Matrix in anionische Fluorokomplexe überführt. Die kationischen Analyten werden auf einem stark sauren Kationenaustauscher angereichert und mit Salpetersäure in das ICP-MS eluiert. Eine Richtigkeitsüberprüfung der ermittelten Analytgehalte erfolgt mit Isotopenverdünnungsanalyse, GDMS, ICP-AES und GFAAS.

Keywords: ICP-MS, γ -TiAl, Gamma Titanaluminid, Aluminium, Titan,
Ultrapurenanalyse, Spurenmatrixtrennung

The metallic impurities in the new material Gamma Titanium Aluminide and in the high purity base materials Aluminium and Titanium are determined with ICP-MS. A flow injection analysis method and a trace-matrix separation technique is developed to reduce interferences and signal drift. The methods are validated. The TiAl-matrix is transformed into anionic fluoro complexes by the addition of concentrated HF solution. The cationic analytes are concentrated on a strong acid cation exchange resin and eluted into the ICP-MS with nitric acid. The accuracy of the concentrations of the analytes is proved with isotope dilution, GDMS, ICP-AES und GFAAS.

Keywords: ICP-MS, γ -TiAl, Gamma Titanium Aluminides, Aluminium, Titanium,
ultra trace analysis, trace matrix separation technique,

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptions-Spektrometrie
amu	Atomare Masseneinheiten (Atomic mass unit)
BG	Bestimmungsgrenze
cps	Counts per second
DIN	Deutsches Institut für Normung
EOP	End-On-Plasma
ETV	Elektrothermale Verdampfung
FAAS	Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie
FIA	Fließinjektions-Analyse (Flow-Injection Analysis)
GDMS	Glimmentladungs-Massenspektrometrie (Glow Discharge Mass Spectrometry)
GFAAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (Graphite Furnace-AAS)
GLP	Gute Laborpraxis (Good Laboratory Practice)
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (High Pressure Liquid Chromatography)
IC	Ionenchromatographie (Ion Chromatography)
ICP-AES	Induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissions-Spektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massen-Spektrometrie
ID	Isotopenverdünnung (Isotope Dilution)
IVA	Isotopenverdünnungs-Analyse
NAA	Neutronenaktivierungs-Analyse
NWG	Nachweisgrenze
PFA	Perfluoralkoxy
QM	Qualitätsmanagement
QS	Qualitätssicherung
RSD	Relative Standardabweichung
s, σ	Standardabweichung
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SMT	Spuren-Matrix-Trennung (Trace-Matrix Separation Technique)
UG	Untergrund
WFR	Wiederfindungsrate

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Titanaluminide	4
2.1	Allgemeines	4
2.2	Stand der Entwicklung	4
2.3	Mehrphasige γ -TiAl-Legierungen	6
2.4	Verfahren der Bauteil- und Halbzeugherstellung	9
3.	ICP-Massenspektrometrie	11
3.1	Allgemeines	11
3.2	Theorie und Aufbau	12
3.3	Interferenzen	19
3.4	Isotopenverdünnungsanalyse	26
4.	Die nasschemische Spurenmatrixtrennung	31
4.1	Allgemeines	31
4.2	Spuren-Matrix-Trennung mit Austauscherharzen	33
4.2.1	Grundlagen	33
4.2.2	Eigenschaften von Adsorbentien	36
4.2.3	Klassifizierung von Adsorbentien	37
4.3	Der Kationenaustauscher AG50W-X8	39
4.4	Möglichkeiten der praktischen Ausführung von SMT-Verfahren	40
5.	Reinräume	42
5.1	Definition	42
5.2	Chemisches Arbeiten in Reinräumen	43
6.	Das Verdünnungs-Verfahren	45
6.1	Allgemeines	45
6.2	Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahmen des γ -TiAl-Targets	46
6.3	Aufschluss der Proben	50

6.4	Massenspektren von Reinstwasser und 5%iger HNO ₃ im Normal- und Kaltplasma	51
6.5	Massenspektren von Al-, Ti-Pulver und dem TiAl-Target	55
6.6	Interferenzen	58
6.7	TiO ⁺ - und Ti ²⁺ -Raten	62
6.8	AlO ⁺ - und AlAr ⁺ -Raten	67
6.9	Interne Standards	69
6.10	Gerätevergleich und Nachweisgrenzen vom Elan 6000 und VG PQ II	75
6.11	Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in Ti, Al und TiAl	80
6.12	Wiederfindungsraten in Titan	86
7.	Fließ-Injektions-Analyse	89
7.1	Aufbau des Fließ-Injektions-Analysen-Systems	89
7.2	Optimierung der FIA-Parameter	91
7.3	Nachweisgrenzen in wässrigen Lösungen	97
7.4	Matrixeinflüsse durch Titan	99
7.5	Wiederfindungsraten in TiAl	103
7.6	Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in dem TiAl-Target	106
8.	Spuren-Matrix-Trennverfahren	108
8.1	Prinzip des Spuren-Matrix-Trennverfahrens	108
8.2	Optimierung der FIA-SMT-Parameter	111
8.2.1	Elutionsrichtung	112
8.2.2	Säurestärke des Elutionsmittels	113
8.2.3	Elutionsgeschwindigkeit	115
8.2.4	Anreicherungszeit	115
8.2.5	Leerwerte des Elutionsmittels	118
8.2.6	Reproduzierbarkeit der Signale	119
8.3	Entwicklung eines FIA-SMT-Verfahrens für γ-TiAl	121
8.3.1	Matrixabreicherung	121
8.3.2	Wiederfindungsraten	123
8.3.3	Nachweisgrenzen in TiAl	125
8.3.4	Leerwerte	126
8.3.5	Matrixeffekte	133
8.4	Steigerung der Wiederfindungsraten mit Borsäure	136

8.5	Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in Al, Ti und TiAl	142
9.	Validierung des FIA-SMT-Verfahrens	146
9.1	Grundlagen	146
9.1.1	Verfahrenskenndaten der linearen Kalibrierfunktion	147
9.1.2	Überprüfung der Linearität	148
9.1.3	Nachweisgrenze	149
9.1.4	Bestimmung der NWG über die Kalibrierfunktion	149
9.1.5	Bestimmung der NWG über die Leerwertmethode	150
9.1.6	Wiederfindungsfunktion	151
9.2	Validierung des SMT-ICP-MS-Verfahrens	152
9.2.1	Prüfung der Linearität mit dem Anpassungstest nach Mandel	153
9.2.2	Wiederfindungsfunktionen	155
9.2.3	Robustheit	157
9.2.4	Präzisionen	160
9.2.5	Homogenität des TiAl-Targets	162
9.2.6	Richtigkeitsüberprüfung	164
9.2.7	Isotopenverdünnungsanalyse	168
9.2.8	Vergleichsanalyse mit der ICP-AES	171
9.2.9	Vergleichsanalyse mit der GFAAS	173
9.2.10	Qualitätsregelkarten	174
10.	Zusammenfassung und Ausblick	180
11.	Literaturverzeichnis	184
12.	Anhang	193

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Intermetallische Legierungen auf der Basis von γ -Titanaluminiden haben große Bedeutung für Hochtemperaturanwendungen in der Raumfahrt-, Flugzeug- und Autoindustrie gewonnen. Im Vergleich zu konventionellen Gasturbinenmotoren aus Titan- und Nickellegierungen weisen γ -Titanaluminide eine bis zu 50 % geringere Dichte bei gleichbleibender Festigkeit, Oxidations- und Temperaturbeständigkeit auf [1-4]. Durch die Dotierung weiterer Legierungselemente, wie Chrom, Niob, Mangan und Silizium, können die zentralen Eigenschaften des γ -TiAl weitgehend auf die vorgegebenen Belastungen abgestimmt werden. Diese neue Werkstoffgruppe befindet sich in der Übergangs-Phase von der Produktentwicklung und Qualitätsüberprüfung zur industriellen Produktion [4].

In der Literatur gibt es keine Stellen zu analytischen Spuren- und Ultraspurenuntersuchungen in TiAl-Legierungen. Zur Zeit beschränken sich die Prüfungen auf physikalische Größen, Ermittlung der Zusammensetzung der Hauptkomponenten und die Klärung der Mikrostrukturen und des Phasendiagramms [5-6].

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Validierung verschiedener Methoden zur Spuren- und Ultraspurenanalyse metallischer Verunreinigungen in γ -TiAl und den hochreinen Ausgangsmaterialien Aluminium und Titan. Erster Teil der Arbeit ist eine Kooperation mit der Firma Plansee AG. Es wird an dem vom österreichischen Forschungsförderfond (FFF) geförderten Projekt „Prozessanalytik höchstreiner Refraktärmetalle mit der ICP-MS als Bestimmungsmethode und angepassten Probenzufuhrsystemen in Hinblick auf die Zertifizierung für Mikroelektronik und Flat-Panel-Displays“, teilgenommen. Die Arbeiten sollen sowohl die rein technisch-wissenschaftliche Grundlagenforschung als auch die Validierung zu voll akkreditierten Arbeitsanweisungen im Rahmen der EN 45000 bzw. ISO 9000 beinhalten. Es sind verschiedene Probenvorbereitungs- und Probenzuführungsstrategien zu testen, um vergleichbare Werte verschiedener Methoden zu erhalten. Die zu untersuchenden Matrices mit geforderten Reinheiten bis zu 99,9995 % sind Mo, W, Al, deren Legierungen und TiAl-Intermetallix. Die Kriterien für das zu entwickelnde Verfahren sind Multielementfähigkeit, hohe Nachweisempfindlichkeit, kontaminationsarme oder -freie Probenvorbereitungsstrategien, ein hoher Probendurchsatz und geringe Betriebskosten.

Die Ultraspurenanalytik in Refraktärmetallen wird nach dem derzeitigen Stand der Technik mit verschiedenen Verfahren durchgeführt. In einigen Unternehmen ist die Glow-Discharge-Mass-Spectrometry GDMS im Einsatz [7]. Vorteile sind Multielementfähigkeit und bis unter 1 ng/g reichende Nachweisgrenzen. Nachteile sind der hohe Zeitaufwand (mehrere Stunden pro Probe) und die begrenzte Anzahl an Kalibrierstandards.

In vielen Forschungseinrichtungen findet die Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS Anwendung. Ihr Hauptvorteil ist die hohe Ortsauflösung. Nachteil ist eine schwierige Quantifizierung der Analyten besonders in wechselnden Matrices [8].

Die Neutron Activation Analysis NAA, eine Methode mit sehr hoher Genauigkeit und Nachweisgrenzen unter 1 ng/g, weist einen hohen instrumentellen Aufwand durch Neutronenbestrahlung sowie radiochemischer Detektion und einen geringen Probendurchsatz auf [9].

Die ICP-AES ergibt für viele Elemente im Ultraspurenbereich ungenügende Nachweisgrenzen. Ihr großer Vorteil sind Multielementfähigkeit, hohe Probendurchsätze und niedrige Betriebskosten.

Mit der ICP-MS werden um zwei Zehnerpotenzen niedrigere Nachweisgrenzen gegenüber der ICP-AES erreicht. Es liegen einfache Spektren, hohe Probendurchsätze und relativ geringe Betriebskosten vor. Die Nachteile der ICP-MS in Form von spektralen Störungen und Matrixanfälligkeiten können durch eine geeignete Probenzufuhr oder Spurenmatrixtrennungen reduziert werden.

In dieser Arbeit wird ein einfaches Verfahren für den Einsatz der ICP-MS im Routinebetrieb entwickelt. Die Matrices Al, Ti und TiAl werden in HF/HNO₃ aufgeschlossen, 1:10 verdünnt und mit der Standardadditionsmethode am ICP-MS untersucht (Verdünnungsanalyse). Matrixeffekte werden identifiziert und bei der Analyse der metallischen Verunreinigungen berücksichtigt. Die Richtigkeitsüberprüfung erfolgt durch eine externe GDMS-Vergleichsanalyse und Referenzmaterialien.

Zur Reduzierung der Matrixeffekte wird im zweiten Teil der Arbeit ein Verfahren mit der Fließ-Injektions-Analyse FIA vorgestellt. In einem dritten Verfahren erfolgt eine Spurenmatrix-Trennung mit einem stark sauren Kationenaustauscher. Die anionischen Al- und Ti-Fluorokomplexe werden zu über 99,8 % abgereichert, die kationischen Bestandteile der Proben angereichert und mit 3,5 molarer Salpetersäure in das ICP-MS eluiert. Das SMT-FIA-ICP-MS-Verfahren wird validiert. Die ermittelten metallischen Verun-

reinigungen in den Al-, Ti-, und TiAl-Proben der Firma Plansee AG werden durch Isotopenverdünnungsanalyse, GDMS, GFAAS und ICP-AES überprüft und bestätigt, so dass die Proben als betriebsinterne Standardmaterialien (Referenzmaterialien) eingesetzt werden können.

2. Titanaluminide

2.1 Allgemeines

Gamma-Titanaluminide gehören zu der Klasse der geordneten intermetallischen Legierungen. Sie eignen sich aufgrund ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften zur Herstellung extrem leichter und hochtemperaturbeständiger Werkstoffe. TiAl-Legierungen sollen insbesondere in der Luft- und Raumfahrt sowie der Automobilindustrie für Anwendungen bei hohen Temperaturen eingesetzt werden [1-2].

Die wesentlichen Vorteile von γ -TiAl-Legierungen sind:

- Geringes spezifisches Gewicht
- Festigkeit kombiniert mit hoher Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen zwischen 550-850 °C
- Hohe Steifigkeit

Im Vergleich zu konventionellen Gasturbinen-Materialien auf der Basis von Titan- oder Nickel-Legierungen (Superlegierungen) weist γ -TiAl eine bis zu 50 % geringere Dichte auf [1-4]. Allerdings erfordert die extreme Sprödigkeit der geordneten γ -Phase den Einsatz von Zweiphasenlegierungen mit einem Al-Anteil zwischen 45-49 at.% in der γ -Phase und einem daraus resultierenden Anteil der α_2 -Phase von maximal 20 %. Durch die Dotierung weiterer Legierungsbestandteile können die zentralen Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe weitgehend auf die vorgegebenen Belastungen abgestimmt werden. Zusätzliche Eigenschaftsverbesserungen lassen sich durch die Art der Werkstoffbehandlung erzielen. Einige Beispiele für gegenwärtige Legierungen sind:

- $\text{TiAl}_{48}\text{Cr}_2\text{Nb}_2$
- $\text{TiAl}_{48}\text{Mn}_2\text{Nb}_2$
- $\text{TiAl}_{46}\text{Cr}_1\text{Si}_{0,2}$

2.2 Stand der Entwicklung

Das System TiAl ist seit über 40 Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, besonders die Klärung des Phasendiagramms. Die Bildung mehrerer intermetallischer Verbindungen wurde in den 60er Jahren durch Hansen [10] und Margolin [11-12]

erarbeitet. Probleme bei der Erstellung des Phasendiagramms bereitete der zentrale Bereich des Zustandsdiagramms. Wesentliche Gründe sind nach [13]:

- Hohe Reaktivität des Titans gegenüber keramischen Tiegelwerkstoffen
- Große Affinität von Titan zu Sauerstoff und Stickstoff
- Unterschiedliche Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien

Ende der 80er Jahre erstellte J. L Murray ein Phasendiagramm, das von McCullough und S.C Huang weiterentwickelt wurde und den gegenwärtigen Kenntnisstand wiedergibt [14-18]. In diesem Phasendiagramm sind die Ti- und Al-Mischkristalle sowie die intermetallischen Phasen α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₂, TiAl₃ identifiziert. Das noch heute gültige Phasendiagramm zeigt Abbildung 2.1. Die gestrichelten Linien im Konzentrationsbereich 55-75 at.% Al sind Phasengleichgewichte mit unzureichenden Daten. J.C. Schuster untersuchte diesen Bereich und ermittelte die geordneten Phasen Ti₂Al₅ und Ti₅Al₁₁ [19]

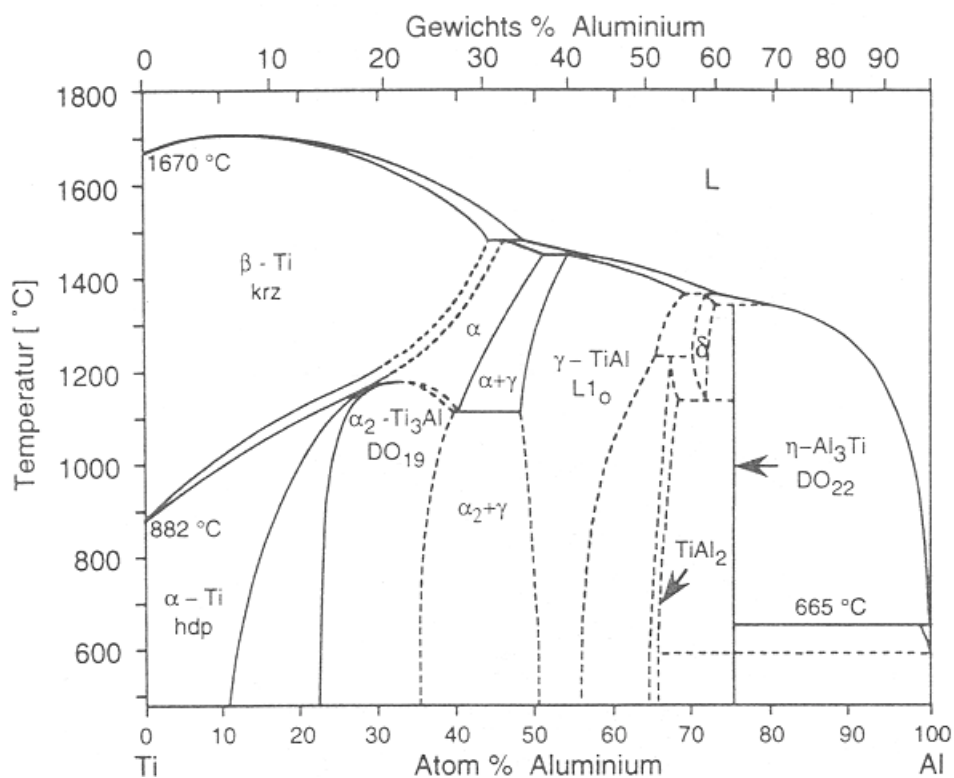


Abb. 2.1: TiAl-Phasendiagramm nach Murray, McCullough und Huang [14-18]

Die titanreiche Seite des Zweistoffsystems ist durch die allotrope Gitterumwandlung des reinen Titans gekennzeichnet. Bei 882 °C wandelt sich das hexagonale α -Titan in die

kubisch raumzentrierte β -Phase um. Die β -Phase ist bis zum Schmelzpunkt von 1668 °C stabil. Durch das Legieren mit Al wird das Stabilitätsgebiet des α -Ti zu hohen Temperaturen aufgeweitet. Die Erhöhung der α/β -Umwandlungstemperatur begünstigt die Bildung der geordneten Phase α_2 -Ti₃Al bei Al-Gehalten zwischen 22-39 at.% Al. Im Hochtemperaturbereich der α -Phase zwischen 1120 und 1440 °C steht die hexagonale Modifikation des Ti-Mischkristalls mit der γ -Phase im Gleichgewicht. Hier liegt die peritektische Reaktion nach Gleichung 2.1 vor



Der α -Mischkristall weist einen eutektischen Reaktionsverlauf bei 1120 °C auf [20-22].



Die γ -Phase überdeckt in Abhängigkeit mit der Temperatur den Konzentrationsbereich von 48% bis 65 at.% Al. Es liegt eine L1₀-Überstruktur vor, in der die Elementarzelle tetragonal verzerrt und kubisch flächenzentriert aufgebaut ist. Aufgrund des höheren Al-Gehalts besitzt die γ -Phase eine geringere Dichte und eine bessere Oxidationsbeständigkeit als die α_2 -Phase. Auf der aluminiumreicheren Seite des Phasendiagramms (ab 65 at.% Al) kommt es zur Bildung der intermetallischen Phasen TiAl₂ und η -Al₃Ti. In diesem Bereich des Phasendiagramms nimmt die Temperaturbeständigkeit der intermetallischen Phasen wieder ab.

2.3 Mehrphasige γ -TiAl-Legierungen

Die einphasigen α_2 -Ti₃Al- und γ -TiAl-Legierungen sind aufgrund der extremen Sprödigkeit bei niedrigen und mittleren Temperaturen für den Einsatz als Strukturwerkstoff in Verbrennungsmotoren und Turbinen nicht geeignet. Seit Mitte der 80er Jahre ist bekannt, dass die Duktilität von γ -Basislegierungen durch die Verringerung des Al-Gehalts auf Werte unterhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung von 1:1 Ti:Al erhöht werden kann. Infolgedessen konzentrierten sich die Untersuchungen auf die zweiphasigen TiAl/Ti₃Al-Legierungen mit einem Anteil der α_2 -Phase von maximal

20 Vol.% [23-26]. Die zweiphasigen TiAl/Ti₃Al-Legierungen besitzen einen Al-Gehalt zwischen 45 und 49 at.% Al. Die Duktilität dieser Legierungen wird maßgeblich beeinflusst durch die Anteile der koexistierenden Phasen, die Zugabe von Legierungselementen und die Gefügeausbildung [23-28]. Legierungselemente sind z.B. Cr, Mn, V [29-34]. Die Zugabe von 1 bis 3 at.% dieser Elemente ermöglicht eine maximale Dehnung von ca. 3,5 % im Bereich der zweiphasigen Legierungen. In der Literatur werden folgende mögliche Ursachen genannt:

- Änderung der Gitterparameter
- Änderung des c/a-Achsenverhältnisses
- Änderung des Volumens der Elementarzelle [29-32]
- Besetzung der Ti₃Al- und TiAl-Untergitter mit den Elementen [33-35]
- Verschiebung der ($\alpha_2 + \gamma$) / γ -Phasengrenze zur titanreichen Seite des Zweistoffsystems und damit die Verringerung des Al-Gehaltes in der γ -Phase [25; 27]
- Änderung der Elektronenstruktur
- Erhöhung der Anteile metallischer Bindung in der γ -Phase [36].

Die Zugabe von ca. 4 at.% der Legierungselemente Nb, Ta, W erhöht die Oxidationsbeständigkeit deutlich [23] und führt über die Mischkristallverfestigung zu einer Festigkeitssteigerung [27]. Zur gezielten Verbesserung spezieller Eigenschaften können B, Fe, C, Ni, P, Si, N als zusätzliche Legierungsbestandteile zwischen 0,1 und 1 at.% eingesetzt werden [25]. Silizium hat dabei die größte Bedeutung von diesen Elementen erlangt. Es verringert die Viskosität der TiAl-Schmelzen, verbessert das Fließvermögen und erleichtert die Herstellung komplexer Feingussteile [37]. Geringe Mengen an Si führen zu einer weiteren Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit [23; 37-39]. Der aktuelle Stand der Legierungsentwicklung ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss einzelner Elemente auf die Struktur und die Eigenschaften von γ -Basislegierungen haben in den vergangenen Jahren zur Entwicklung zahlreicher TiAl/Ti₃Al-Legierungen geführt. Der erlangte Kenntnisstand kann nach Y.-W Kim [26] durch die Einteilung der Legierungen in drei Entwicklungsstufen und die Angabe der allgemeinen Legierungszusammensetzung beschrieben werden.

Tabelle 2.1: Einteilung der TiAl-Legierungen nach Y.-W. Kim [26]

Zusammensetzung / at. %	Kommentar	Lit.
$\text{TiAl}_{48}\text{V}_1\text{C}_{0,1}$	erste γ -Basislegierung für den technischen Einsatz	35; 40-41
$\text{TiAl}_{45-48}\text{Nb}_{0,4}\text{X}_{1-2}$ X = Cr, Mn, V	Standardlegierung der 2. Generation; versch. Herstellungsvarianten (Guss-, Schmiede- und P/M- Legierungen)	39
$\text{TiAl}_{45-48}\text{X}_{0,2}\text{Y}_{0,5}\text{Z}_{0,2}$ Y = Nb; Ta, W Z = Si, B, Fe, N	Modifizierte Legierungen; homogenes, feinkörniges Gefüge durch Legierungszusätze; gezielte Verbesserungen der Eigenschaften	39
$\text{TiAl}_{45-47}\text{Nb}_2\text{Mn}_2$ + (0,8-7) Vol.% TiB_2	partikelverstärkte Legierung	42
$\text{TiAl}_{45-47,5}\text{X}_{1-2}\text{N}_{2-6}(\text{W, Hf, Sn, C})_a\text{B}_{0,03}$ X = Cr, Mn, V	Legierungen der 3. Generation, Guss- und Schmiedelegierungen ; auf die Anwendung abgestimmtes Eigenschaftsprofil durch optimierte Gefügebildung und Zusammensetzung	26-27
$\text{TiAl}_{46-47,5}\text{Cr}_2(\text{Nb, Ta})_b$		26-27

Die erste Legierungs-Generation mit $\text{TiAl}_{48}\text{V}_1\text{C}_{0,1}$ entwickelten Blackburn und Smith Anfang der 80er Jahre [40]. Diese Legierung besitzt durch die Zugabe von Vanadium und Kohlenstoff eine ausreichende Duktilität und gute Kriechbeständigkeit. Jedoch führte ein mehrstündiges Auslagern bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C zu einer starken Werkstoffschädigung durch Oxidation und einem deutlichen Abfall der Duktilität sowie der Zähigkeit aufgrund der Bildung von Karbiden [35]. In der zweiten Entwicklungsstufe von Ende der 80er Jahre bis Anfang der 90er Jahre wurde ein breites Spektrum verschiedener Legierungsvarianten untersucht. Wichtige Erkenntnisse ergaben die Legierungen $\text{TiAl}_{48}\text{Cr}_2\text{Nb}_2$ und $\text{TiAl}_{48}\text{Mn}_2\text{Nb}_2$. Mit diesen Modifikationen wurden erstmalig Bauteile für stationäre Turbinen und Verbrennungsmotoren hergestellt und erfolgreich getestet. Mit der zur Zeit in der Entwicklung befindlichen dritten Legierungs-Generation sollen die γ -Basislegierungen in die Anwendung gebracht werden. Die Zielsetzung der laufenden Untersuchungen beinhaltet die exakte Abstimmung des Eigenschaftsprofils der verschiedenen Legierungen auf die jeweilige Anwendung und die Festlegung der Fertigungsschritte zur kostengünstigen Bauteilherstellung.

2.4 Verfahren der Bauteil- und Halbzeugherstellung

Die potentiellen Einsatzgebiete der zweiphasigen TiAl-Legierungen sind die Luft- und Raumfahrt und der Motorenbau. Um den hohen Qualitätsansprüchen zu genügen, sind für die Herstellung von Abgasturboladerrotoren, Auslassventilen oder Turbinenschaufeln die „near-net-shape-Verfahren“, wie z.B. der Fein- und Kokillenguss, oder die superplastische Formgebung von Interesse. Die Produktion von TiAl-Halbzeug ist aufgrund der aufwendigen Schmelztechnologie im wesentlichen auf den Blockguss und die pulvermetallurgische Route beschränkt. Einen Überblick über die möglichen Fertigungs-linien zur Herstellung und Verarbeitung von TiAl-Legierungen zeigt das Flussdiagramm 2.2.

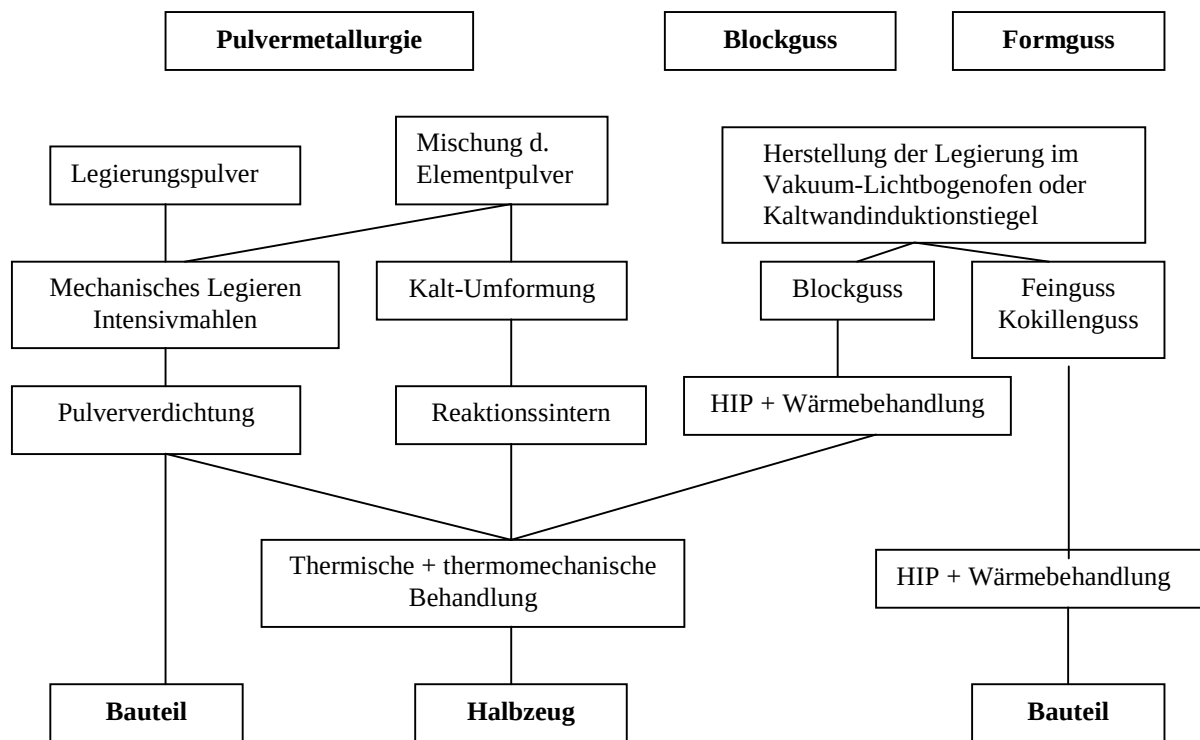


Abb. 2.2: Die Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von γ -TiAl-Legierungen

Aufgrund der starken Reaktivität der TiAl-Legierungen gegenüber den keramischen Tiegelmaterialein werden häufig der Vakuumlichtbogenofen und der Kaltwandtiegel als Schmelzaggregate eingesetzt [43-46]. Wegen der großen Affinität von Titan zu Sauerstoff und Stickstoff wird bei den meisten Verfahren unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Das

Schmelzen im Vakuum würde ein starkes Abdampfen des Aluminiums verursachen. Die Herstellung von TiAl-Gussstücken erfolgt nach dem Feingussverfahren oder dem Kokillenguss. Diese Gießverfahren ermöglichen die endkonturnahe Bauteilfertigung mit einer hohen Maßgenauigkeit und einer ausgezeichneten Oberflächengüte. Wegen der mäßigen Gießeigenschaften der TiAl-Legierungen finden die druckunterstützten Verfahren, z. B. das Schleudergussverfahren, bevorzugt Anwendung [47]. Zum Schließen der Mikroporen und zur Modifizierung des Gefüges werden die Gussteile heißisostatisch gepresst und wärmebehandelt.

Für die Bauteil- und Halbzeugfertigung über die Blockgussroute werden als Ausgangsmaterial zylindrische Blöcke im Vakuumlichtbogenofen hergestellt. Die Gussblöcke werden vor der Bearbeitung heißisostatisch gepresst und zur Homogenisierung im α -Phasengebiet geglüht. Zur Einstellung des gewünschten Gefüges wird das Material thermisch und/oder thermomechanisch behandelt. Die Warmumformung erfolgt mittels Schmieden, Strangpressen oder Walzen [48-51]. Die TiAl-Legierungen liegen dann in Form von Blechen, Stangen oder Profilen vor. Aus diesem Halbzeug können durch das Gesenkschmieden oder die superplastische Umformung Präzisionsbauteile gefertigt werden [52-53].

Zur pulvermetallurgischen Halbzeug- und Bauteilfertigung werden Legierungspulver oder Mischungen der Elementpulver eingesetzt. Das Gefüge des Pulvers kann durch Intensivmahlen erheblich verfeinert werden. Die Verdichtung erfolgt durch heißisostatisches Pressen oder Heißpressen nachdem beispielsweise über Kaltumformung und Reaktionssintern Stangen und Stäbe hergestellt wurden [54-57]. Die Kaltumformung erfolgt durch das Strangpressen von Ti/Al-Pulvermischungen bei Raumtemperatur. Das anschließende über die Temperaturführung kontrollierte Reaktionssintern führt zur diffusionsgesteuerten Umwandlung der Elementphasen in die geordneten Gleichgewichtsphasen.

3. ICP-Massenspektrometrie

3.1 Allgemeines

Zu Beginn der 80er-Jahre beschrieben R.S. Houk, A.R. Date und A.L.Gray die Verwendung eines ICPs als Ionenquelle für die Massenspektrometrie [58]. Das seit 1983 kommerziell verfügbare ICP-MS ist heute in der Routineanalytik und Forschung etabliert. Die ICP-MS wird in der Spuren- und Ultraspurenanalytik für die Bestimmung nahezu aller Elemente des Periodensystems eingesetzt. Die Geräte der neuesten Generation sind von der Hard- und Software zunehmend leichter zu bedienen und zuverlässiger in der Handhabung, so dass der Umgang mit der ICP-MS nicht mehr ausschließlich für einen speziell geschulten Operator vorbestimmt ist. Das ICP-MS-Verfahren vereinigt zwei bewährte Komponenten der Elementanalytik zu einer leistungsfähigen Analysenmethode [59]:

- Einfache und stabile Probenzuführung im ICP als Ionenquelle
- Sehr universelle und empfindliche Detektion der erzeugten Ionen mit der Massenspektrometrie

Die ICP-MS verdankt ihre herausragende Bedeutung der Kombination folgenden Eigenschaften [60-61]:

- Sehr gute Nachweisgrenzen durch große Empfindlichkeit bei geringem Untergrund
- Multielementfähigkeit
- Großer dynamischer Messbereich
- Messung von Isotopenverhältnissen
- Vergleichsweise einfache Spektren
- Geringer Zeitbedarf für eine Einzelmessung
- Vielfältige Möglichkeiten der Probenzufuhr (Kopplung)

Einen wichtigen Anwendungsbereich der Ultraspurenanalytik mittels ICP-MS bietet die Mikroelektronik [62]. In diesem Industriezweig geht der Trend zu immer höher integrierten Bauteilen mit immer kleineren Strukturen. Damit steigt die Komplexität der Herstellungsprozesse und der Bedarf an hochreinen Chemikalien. Hohe Anforderungen werden auch an das Reinstwasser gestellt, das in der Halbleiterproduktion in großen Mengen und in der nasschemischen Analytik als Verdünnungsmedium eingesetzt wird.

Den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der ICP-MS und den vorteilhaften analytischen Eigenschaften stehen einige systematische Schwächen gegenüber:

- Einige wichtige Elemente sind durch isobare Überlagerungen mit Plasmaspezies nicht oder nur schwer zugänglich
- Empfindliche Messungen sind mit Einbußen der Präzision verbunden
- Keine Informationen über Spezies oder Bindungsformen der Analyten
- Beeinträchtigungen durch Probenmatrix
- Nur quasisimultane Messungen möglich

Mit fortschreitender technischer Entwicklung der ICP-MS-Geräte werden die genannten Nachteile immer weiter eingeschränkt, beispielsweise führt der Einsatz des Kaltplasmas oder der Reaktionszelle bzw. der Kollisionszelle zur Reduzierung der isobaren Interferenzen durch Plasmaspezies [63]. Speziesinformationen werden durch die Kopplung mit chromatographischen Methoden möglich [64-66]. Obwohl der Quadrupol schnell die einzelnen Massen ansteuert, bleibt die Messung nur quasisimultan. Transiente Multielementmessungen mit sehr kurzen Signalen können zu Schwierigkeiten bei der Auswertung der Messungen führen. Die Kopplung der ICP-MS mit der Chromatographie oder der Fließinjektions-Analyse führt in der Regel zu ausreichenden Signalen. Beim Einsatz der ETV treten jedoch Beeinträchtigungen durch zu kurze Signale auf [67]. Die ICP-MS ist zwar eine sehr empfindliche Methode, weist aber geringere Präzisionen auf gegenüber anderen atomspektrometrischen Verfahren, wie der ICP-AES oder GFAAS. Durch den Einsatz der Isotopenverdünnung kann die Präzision gesteigert werden.

3.2 Theorie und Aufbau

In diesem Abschnitt erfolgt die Beschreibung des ICP-MS mit einem Quadrupol als Massenfilter [68-74]. Die maßgeblichen Gründer der ICP-MS Houk [75-77], Gray und Date [78-80] entwickelten ein Interface zur Kopplung bzw. Verbindung des ICP mit der Quadrupol-Massenspektrometrie. Den schematischen Aufbau eines Quadrupol-ICP-MS zeigt Abbildung 3.1.

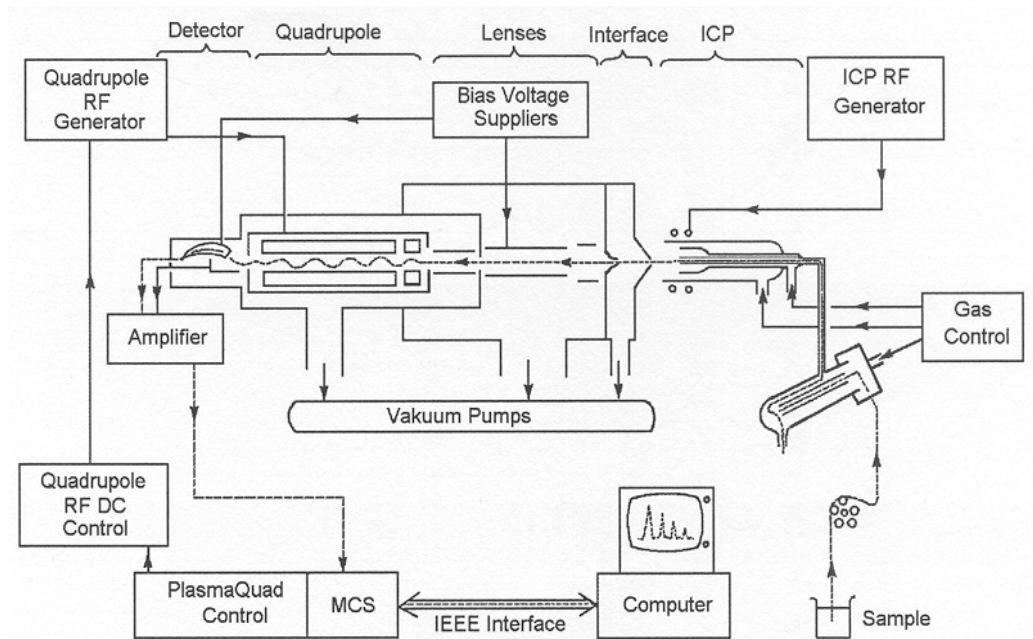


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des PQII [81]

Die flüssigen Proben werden über eine peristaltische Pumpe einem Zerstäuber (V-Spalt, Meinhard oder Cross Flow) zugeführt und mit einem Argonstrom von etwa 1,0 L/min. zu einem feinen Aerosol zerstäubt. Die großen Tröpfchen werden in der gekühlten Zerstäuber­kammer abgeschieden. Aus der Zerstäuber­kammer gelangt das feine Aerosol in das Plasma. Im Plasma, einem elektrisch leitenden gasförmigen System aus Atomen, Ionen und Elektronen stehen die elektrisch geladenen Teilchen in Wechselwirkung mit den Analyt-Atomen. Es liegt jedoch kein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Das Plasma befindet sich am Ende einer Quarzglasfackel (Torch), die mittig in eine Induktionsspule aus Kupfer eingebaut ist. Typischerweise hat die an der Induktionsspule zur Erzeugung des oszillierenden Magnetfelds anliegende Wechselspannung eine Frequenz von 25 - 40 MHz und gibt eine Leistung zwischen 600-2000 Watt ab. Durch die induzierte Energie werden im Plasma Temperaturen zwischen 5.000-10.000 K erreicht. Das Plasmagas Argon strömt mit einer Flussrate von ca. 15 L/min. durch die äußere Glasröhre der Torch. Aufgrund der Geometrie der Torch entstehen Gaswirbel, die das Plasma aufrecht erhalten. Gleichzeitig wird durch das Plasmagas die Torch gekühlt (Coolgas). Das Probenaerosol gelangt durch die innere Glasröhre der Torch direkt in das Zentrum des Plasmas. Innerhalb des Plasmas wird die Probe getrocknet, atomisiert und schließlich ionisiert. Die einzelnen Plasmazonen

lassen sich an einem ICP-AES zeigen, z. B. ist der Übergang von Atom- zu Ionenlinien gut zu beobachten. Die verschiedenen Plasmazonen zeigt Abbildung 3.2.

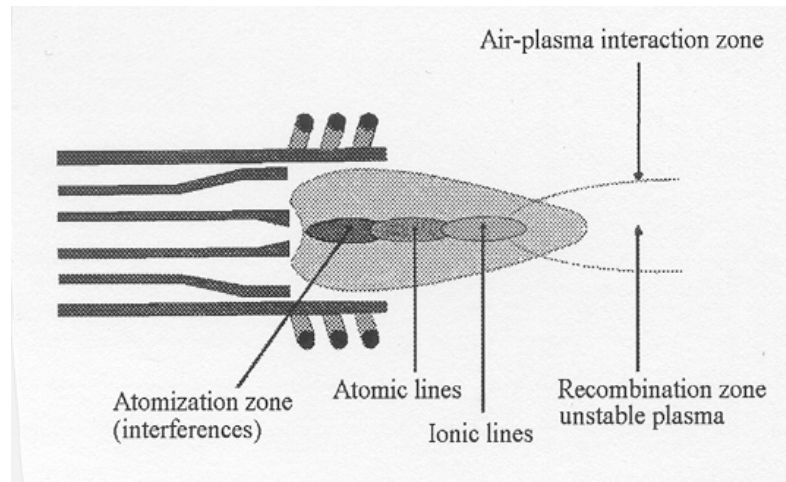


Abb. 3.2: Verschiedene Plasmazonen in einem ICP [68]

In den verschiedenen Plasmazonen herrschen unterschiedliche Temperaturen. In der Nähe der Spule weist die äußere Zone des Plasmas bis zu 10.000 K auf. Im Zentrum des Plasmas nimmt die Temperatur von der Atomisierungs- zur Ionisierungszone von etwa 8.000 K auf 6.000 K ab. Je nach Element können zwischen 50-100 % einfach positiv geladene Ionen vorliegen. Nichtmetalle wie z. B. Fluor und Chlor weisen dagegen sehr geringe Ionenausbeuten von 0,001 bzw. 1 % auf. Der Ionisierungsgrad der einzelnen Elemente kann nach der Saha-Gleichung 3.1 abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

$$3.1 \quad \frac{N_{ij} N_e}{N_{ai}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} * \frac{2z_{ij}}{z_{ai}} * e^{-\frac{e_j}{kT}}, \text{ mit}$$

N_{aj}, N_{ij} = Konzentration der Atome bzw. Ionen des Elements j

N_e = Konzentration der freien Ionen; Annahme: $1,3 \cdot 10^{15}$

K, h, m_e = Boltzmann- und Planck-Konstante, Elektronenmasse

Z_{aj}, z_{ij} = Partitionsfunktion der Atome bzw. Ionen vom Element j

Annahme: $z_j / z_a = 1$

e_j = Ionisationsenergie des Elements j

T = Ionisationstemperatur

H 0,1																	He
Li 100	Be 75											B 58	C 5	N 0,1	O 0,1	F 10 ⁻³	Ne <10 ⁻⁵
Na 100	Be 75											Al 98	Si 85	P 33	S 14	Cl 0,9	Ar 0,04
K 100	Ca 99	Sc 100	Ti 99	V 99	Cr 98	Mn 95	Fe 96	Co 93	Ni 91	Cu 90	Zn 75	Ga 98	Ge 90	As 52	Se 33	Br 5	Kr 0,6
Rb 100	Sr 96	Y 98	Zr 99	Nb 98	Mo 98	Tc	Ru 96	Rh 94	Pd 93	Ag 93	Cd 85	In 99	Sn 96	Sb 78	Te 66	I 29	Xe 8,5
Cs 100	Ba 91	La 90	Hf 96	Ta 95	W 94	Re 93	Os 78	Ir 65	Pt 62	Au 51	Hg 38	Tl 100	Pb 97	Bi 92	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
				Ce 96	Pr 91	Nd 99	Pm	Sm 97	Eu 100	Gd 93	Tb 99	Dy 100	Ho	Er 99	Tm 91	Yb 92	Lu
				Th 100	Pa	U 100	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abb. 3.3: Berechnete prozentuale Ionisierungsgrade für M^+ nach Houk [71];
grau unterlegte Elemente weisen signifikante M^{2+} -Bildungsraten auf

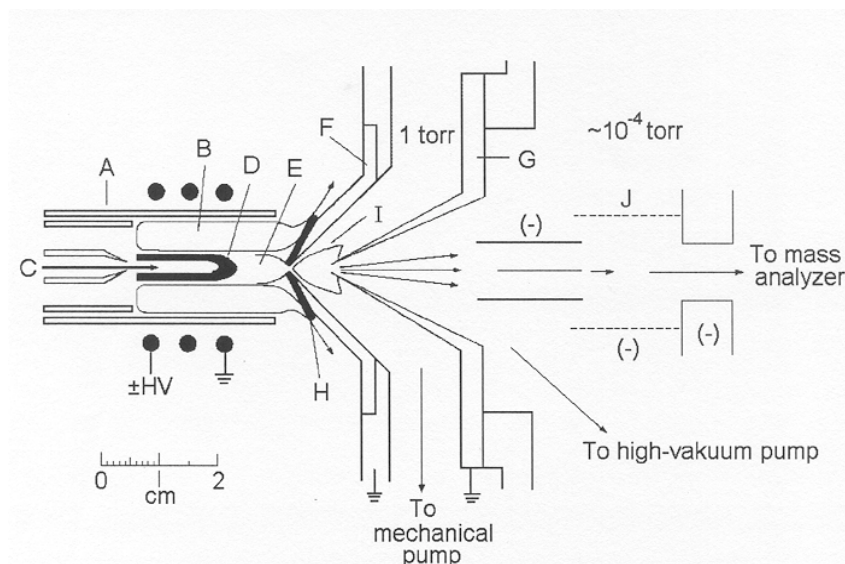
Neben den einfach geladenen Ionen entstehen im Plasma Molekülspezies und geringe Anteile an zweifach positiv geladenen Ionen. Steuerbar sind die Ionenausbeuten durch die Plasmaparameter. Eine Steigerung der Generatorleistung und damit der Plasmatemperatur führt zu geringeren Ausbeuten an Molekülspezies bei gleichzeitiger Zunahme der einfach und zweifach positiv geladenen Ionen. Eine Erhöhung des Trägergasflusses bewirkt durch den verstärkten Eintrag von Probenmaterial ins Plasma eine Abkühlung der Temperatur und höhere Ausbeuten an störenden Molekülspezies. 2/3 aller Elemente weisen eine 1. Ionisierungsenergie < 8 eV auf und werden zu über 90 % ionisiert. Elemente mit Ionisierungsenergien < 6 eV liegen bis zu 100 % ionisiert vor. Tabelle 3.1 fasst die Ionisierungsenergien für verschiedene Elemente zusammen.

Das Plasma trifft auf ein wassergekühltes aus Sampler und Skimmer bestehendes Interface. Die Spitze des Samplers, eine Lochblende aus Nickel, ist in der Ionisierungszone des Plasmas positioniert. Um den Sampler herum bildet sich eine Grenzschicht aus kaltem Argon, die den direkten Kontakt vom heißen Plasma mit dem Samplermaterial verhindert. In der Expansionskammer hinter dem Sampler wird der Druck durch eine Drehschieberpumpe auf 2,5 hPa reduziert. Der Ionenstrahl aus dem Plasma expandiert durch die Lochblende des Samplers in das Vakuum, wird beschleunigt und trifft auf den Skimmer, eine zweite Ni-Lochblende.

Tabelle 3.1: Ionisierungsenergien für einfache und doppelte Ionisierung nach [82]

Energie [eV]	1. Ionisierungsenergie	2. Ionisierungsenergie
< 6	Li, Na, Al, K, Ga, Rb, Sr, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Lu	
6-7	Ca, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Gd, Er, Tm, Yb, Hf, Tl, Th, U	
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Ru, Rh, Ag, Sn, Ta, W, Re, Pb, Bi	
8-9	B, Si, Pd, Cd, Sb, Te, Os, Pt, Po	
9-10	Be, Zn, As, Se, Ir, Au	
10-11	P, S, I, Hg	Ba, Ce, Pr, Nd
11-12	C, Br	Ca, Sr, I, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho Er, Th
12-13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, U
> 13	H, He, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr	alle anderen

Durch den Skimmer gelangt ein Teil des Ionenstrahls in das Hochvakuum des Massenspektrometers. Der Aufbau des Interfaces ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

**Abb. 3.4:** Torch, Plasma und Interface nach [71]

A: Torch, **B:** äußere Plasmazone, **C:** Zerstäubergas mit Probenaerosol,
D: Zone der Atomlinie, **E:** Zone der Ionenlinien, **F:** Sampler, **G:** Skimmer,
H: Boundary Layer, **I:** Überschallbereich, **J:** Ionenlinsen

Nach dem Interface wird der Ionenstrahl mit verschiedenen Ionenlinsen defokussiert und um einen Photonenstop herumgeführt. Der sich direkt im Strahlengang befindende Photonen-stop versperrt ungeladenen Teilchen, wie Photonen, den Weg in das Massenspektrometer. Weitere Ionenlinsen fokussieren anschließend den Ionenstrahl durch die Eingangsblende vom Quadrupol. Von den ursprünglich im Plasma gebildeten Ionen erreicht weniger als 1 % diesen Punkt. Daher hat die Optimierung (Tuning) des Ionentransports sehr große Bedeutung für die Empfindlichkeit der ICP-MS. Die optimale Einstellung der elektrischen Linsen ist abhängig von der Masse des zu fokussierenden Ions. Leichte Ionen benötigen geringere Spannungen, höher anliegende Spannungen defokussieren sie wieder. Für schwerere Ionen läuft der Zusammenhang konträr, so dass ein System von mehreren Linsen notwendig ist, eine optimale Empfindlichkeit für den gesamten Massenbereich zu erreichen. Moderne Geräte haben eine automatisch fokussierende Linse, die je nach Ionenmasse die anliegende Spannung regelt.

Der Druck fällt vom Bereich der Ionenlinsen zum Quadrupol von 10^{-5} hPa auf $5 \cdot 10^{-6}$ hPa. Im Quadrupol erfolgt die Trennung der Ionen nach dem m/z -Verhältnis. Der Massenfilter verhält sich dabei wie ein variabler Schmalbandfilter. Er lässt für jede Kombination der Geräteeinstellung Ionen in einem engen Bereich von m/z -Verhältnissen auf stabilen Flugbahnen passieren. Alle anderen Ionen werden neutralisiert und als ungeladene Moleküle entfernt. Die elektrische Ansteuerung des Quadrupols kann den Bereich der untersuchten m/z -Werte variieren und ermöglicht ein Abtasten des Massen-Spektrums zwischen 1 und 250 amu.

Der Quadrupol besteht aus vier zylindrischen Metallstäben, die als Elektroden des Massenfilters dienen. Die Ionen werden durch ein Potential von 5 V bis 15 V beschleunigt und in den Raum zwischen den Stäben gelenkt. Die gegenüberliegenden Stäbe sind elektrisch verbunden, wobei ein Paar mit dem positiven Pol einer variablen Gleichstromquelle verbunden ist und das andere mit dem negativen Pol. Zusätzlich liegen variable Hochfrequenz-Wechselspannungspotentiale, die 180° phasenverschoben sind, an jedem Stäbepaar an. Die beiden gegenüberliegenden Stäbe bilden jeweils einen Hochpass- und die beiden anderen Stäbe einen Tiefpassfilter. Jede Masse im analytisch sinnvollen Bereich zwischen 5 und 255 amu kann durch die Steuerelektronik angesteuert werden. Obwohl der komplette Massenbereich in einer Sekunde mehrfach gescannt werden kann, bleibt die Detektion quasisimultan.

Die Fähigkeit eines Massenspektrometers zwischen Massen zu differenzieren wird durch die Auflösung R angegeben.

$$R = m / \Delta m, \text{ mit}$$

R	=	Auflösung
m	=	Masse des ersten Peaks
Δm	=	Massendifferenz zwischen zwei benachbarten Signalen

Zwei Signale sind aufgelöst, wenn die Höhe des Fußes zwischen ihnen 10 % der Peakhöhe beträgt. Für den Quadrupol ergibt sich entsprechend eine Auflösung von $R = 300$. Bei dieser Auflösung lassen sich alle Isotope in ganzen Massen voneinander unterscheiden. Eine Steigerung der Auflösung führt zu Empfindlichkeitsverlusten. Entsprechend wird in der ICP-MS bei einer Auflösung von $R = 300$ gearbeitet. Eine Steigerung der Auflösung zur Unterscheidung zwischen Oxidstörungen und Analytisotopen ist mit einem herkömmlichen Quadrupol nicht möglich. Dafür wird die hochauflösende ICP-Sektorfeld-MS eingesetzt.

Die im Massenspektrometer getrennten Ionen werden mit einem Channel-Electron-Multiplier (CEM) detektiert. Ein auftreffendes Ion erzeugt im Detektor eine Wolke von Elektronen, die als Impuls gemessen werden. Der analytische Messbereich umfasst im sogenannten Pulse Counting Modus bis zu 8 Dekaden bezogen auf die Analytkonzentrationen.

Die Transporteffektivität der Isotope ist massenabhängig und wird durch die Anordnung von Ionenlinsen, Quadrupol und Detektor beeinflusst. Ursache sind unter anderem die in Kapitel 3.3 genannten Raumladungseffekte. Je nach Linseneinstellung wird eine unterschiedliche Massen-Response-Kurve der einzelnen Isotope erhalten. Abbildung 3.5 zeigt typische Massen-Response-Kurven bei gleicher Linseneinstellung zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die zeitlich nicht stabile Massen-Response-Kurve muss bei längeren Messungen regelmäßig überprüft werden, besonders bei der Messung von Isotopenverhältnissen. In Abbildung 3.5 wird deutlich, dass die Empfindlichkeit auf kleinen Massen schlechter ist. Sie lässt sich durch geänderte Einstellungen der Ionenlinsen meist unter Empfindlichkeitsverlusten auf allen anderen Massen steigern. Je nach Problemstellung muss der Anwender einen Kompromiss für die Linseneinstellungen finden.

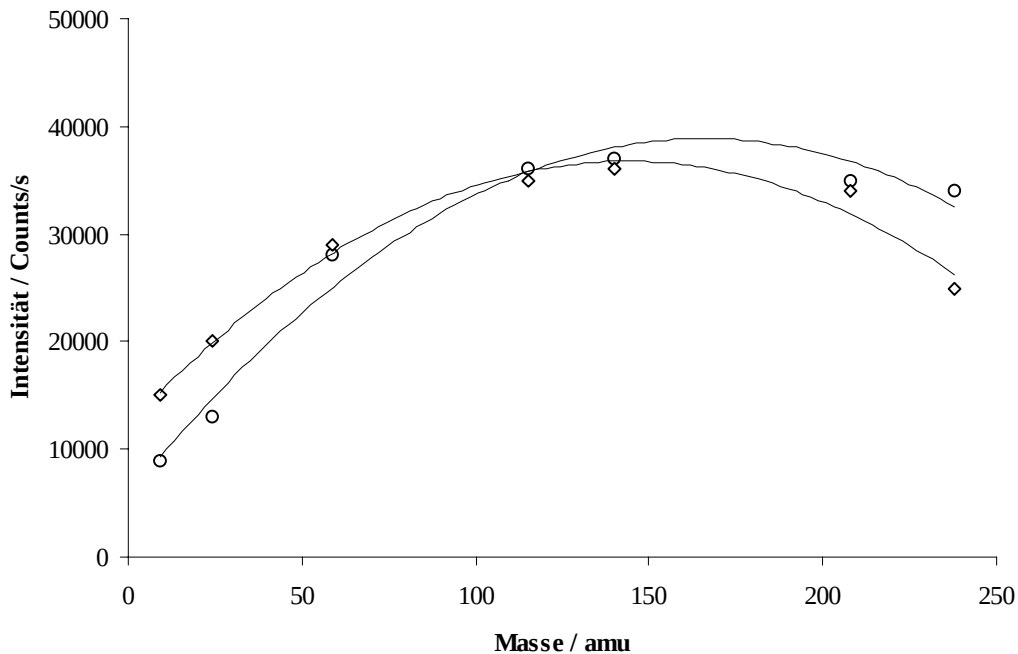


Abb. 3.5: Massen-Response-Kurve;

Die Kurven sind aus einem wässrigen Multistandard 10 ng/g Be, Mg, Co, In, Ce, Pb und U zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen worden

3.3 Interferenzen

Als Interferenzen werden alle Störungen bezeichnet, die auf dem Weg der Probe vom Zerstäuber über Zerstäuberkammer, Plasma, Interface, Ionenlinsen, Quadrupol bis zum Detektor auftreten. In allen genannten Baugruppen können Matrixeffekte auftreten, die eine Verschlechterung der analytischen Leistungsfähigkeit der ICP-MS bewirken. Die Proben-Matrix hat Einfluss auf die Zerstäubung, die Ionisierungsausbeute im Plasma, die Geometrie des Aerosolkanals und damit auf die Analytsignale. Säuren und hohe Salzkonzentrationen beeinflussen die Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung der Messlösungen und entsprechend die Tröpfchendurchmesser. Eine geringere Zerstäuber-effizienz bewirkt eine niedrigere Probenaufnahme ins ICP. Der Zerstäubungseffekt wird durch die Zuführung der Probe über eine peristaltische Pumpe gering gehalten. Ein größerer Einfluss liegt bei frei ansaugenden Zerstäubern vor. Durch die Erhöhung des Zerstäubergasflusses wird die Geometrie des Aerosolkanals von der Matrix unabhängiger. Das Plasma wird stärker gekühlt und die Ionisierungsausbeute reduziert. Die Signalbeeinflussung durch die Matrix und leicht ionisierbare Elemente nimmt zu [83].

In einem Massenspektrum treten neben den Signalen der Analytotope störende Signale durch Molekül- und Plasmaspezies sowie anderer Elemente auf. In Abbildung 3.6 ist ein Massenscan einer 1%igen Salpetersäure-Lösung bis zur Masse 101 amu dargestellt. Im unteren Massenbereich bis 82 amu liegen starke spektrale Störungen vor. Sie entstehen aus dem Plasmagas Argon mit seinen Spurenverunreinigungen an Stickstoff sowie Sauerstoff und den Lösungsmittelbestandteilen wie Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff.

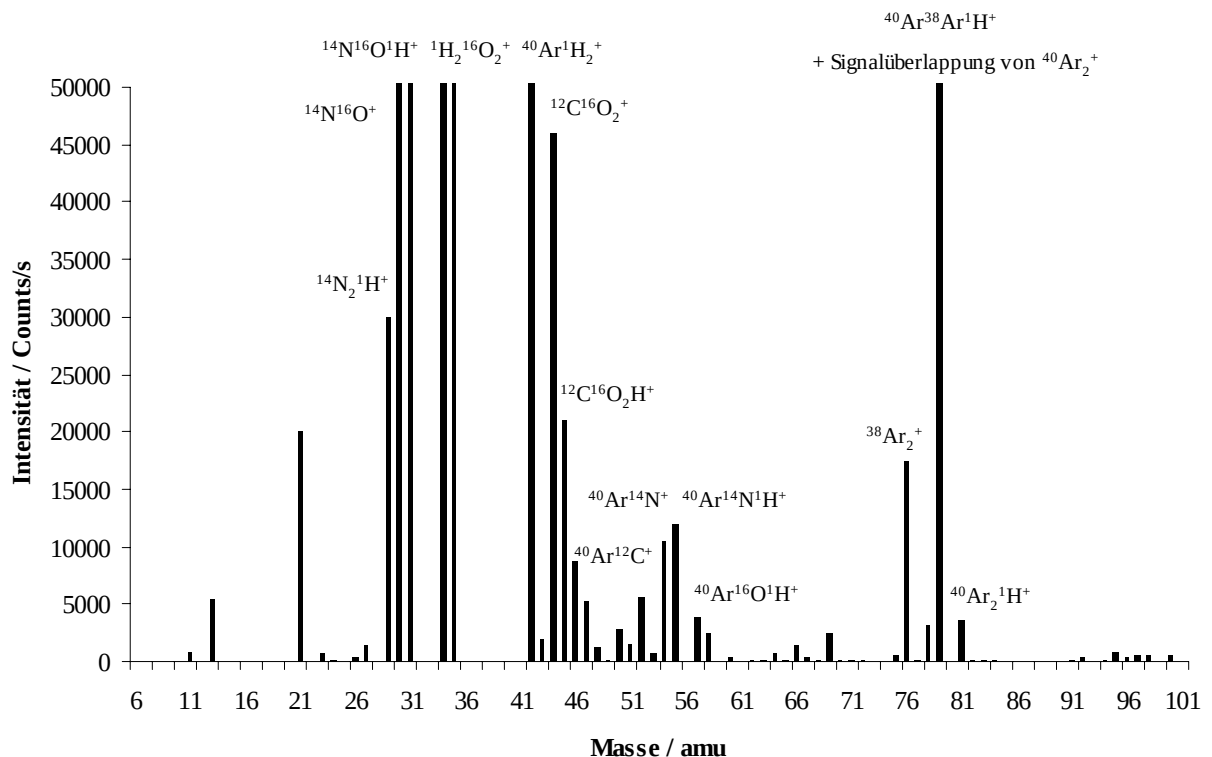


Abb. 3.6: Massenscan einer 1%igen HNO₃-Lösung

Die Elemente Calcium, Silizium, Phosphor, Schwefel und Eisen unterliegen starken spektralen Interferenzen und sind mit der ICP-MS nur schwer bestimmbar. Einen sehr großen Einfluss auf die Höhe des Untergrundes haben die Betriebsparameter der ICP-MS. Bei festen Arbeitsbedingungen werden die Interferenzen durch leichte Matrixschwankungen wenig beeinflusst. Eine Differenzbildung der Leerwerte zu den Signalintensitäten der Analytotope ist möglich. Jedoch bleibt das Nachweisvermögen für Isotope mit hohem Untergrund eingeschränkt. Moderne Geräte mit Kaltplasma-Option für wässrige Proben oder mit Reaktions- bzw. Kollisionszelle weisen deutlich bessere

Nachweisgrenzen für die sogenannten „Problemelemente“ in dem niedrigen Massenbereich auf. In Tabelle 3.2 sind verschiedene Interferenzen nach [69] zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Unterteilung der Interferenzen nach [69]

Spektrale Interferenzen (Spezifische Störungen)	Isobare Überlagerungen
	Molekülionen
	Oxide
	Doppelt geladene Ionen
Nichtspektrale Interferenzen (Unspezifische Störungen)	Raumladungseffekte
	Signaldepression
	Physikalische Verstopfung

Häufig wird zwischen spektralen und nicht spektralen Interferenzen unterschieden. Die spektralen oder spezifischen Interferenzen betreffen eine Masse bzw. ein Isotop und die nichtspektralen oder unspezifischen Interferenzen wirken auf alle Massen. In der Regel verursacht die Proben-Matrix beide Arten der Interferenzen.

Isobare Überlagerungen treten bei Massengleichheit zweier Isotope unterschiedlicher Elemente auf (z. B. zwischen $^{54}\text{Cr}^+$ und $^{54}\text{Fe}^+$ oder $^{58}\text{Fe}^+$ und $^{58}\text{Ni}^+$). Da die natürliche Häufigkeit der Isotope bei den meisten Elementen konstant ist, können die isobaren Überlagerungen berechnet werden. Moderne Software kann heute rechnerische Korrekturen bei quantitativen Bestimmungen durchführen. Es ist wichtig, der Genauigkeit der korrigierten Messwerte, gerade im Ultraspurenbereich, kritisch gegenüberzustehen. Häufig kann bei isobaren Interferenzen auf ein anderes Analytisotop ausgewichen werden. Allerdings weisen diese „Ausweichisotope“ oft geringere Isotopenhäufigkeiten auf und lassen sich nur unter Empfindlichkeitsverlusten bestimmen. Eine andere Art der isobaren Überlagerung ist die „Abundance Sensitivity“. Durch eine Verbreiterung intensiver Matrix-Peaks überlappt die Peakflanke mit der Nachbarmasse und verursacht eine Untergrundanhebung, z. B. überlappt das $^{50}\text{Ti}^+$ -Signal mit $^{51}\text{V}^+$ oder $^{40}\text{Ar}^+$ mit $^{39}\text{K}^+$. Das Problem lässt sich durch eine höhere Auflösung mit einer daraus resultierenden geringeren Empfindlichkeit für den Analyten einschränken.

Spektrale Interferenzen können auch durch Untergrundspezies und Klusterionen verursacht werden, wie z. B. durch $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ oder $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$. Einige dieser Spezies kommen immer im feuchten Plasma vor, da sie aus Wasser und Argon gebildet werden [84]. In Abhängigkeit der eingesetzten Säure ergeben sich nach Tabelle 3.3 unterschiedliche Spezies [85].

Tabelle 3.3: Auswahl einiger Molekülspezies, die aus verschiedenen Matrices gebildet werden

	Matrix	Gebildete Spezies
Wasser und	HNO ₃	$^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}_2^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{40}\text{Ar}_2^{1}\text{H}^+$
	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{37}\text{Cl}_2^+$
	H ₂ SO ₄	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{32}\text{S}_2^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$
	H ₃ PO ₄	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^+$

In dem Massenbereich unter 80 amu sind neben den in Tabelle 3.3 genannten Molekülspezies deutlich mehr Spezies identifizierbar, wie in Abbildung 3.6 zu sehen. Im Allgemeinen liegen Spezies vor, die aus Wasser, Salpetersäure und Argon gebildet werden. Zusätzliche Interferenzen, wie ArCu^+ , ArNa^+ , ArK^+ und ArAl^+ entstehen aus den entsprechenden konzentrierten metallischen Matrices und dem Plasmagas Argon. Elemente mit hoher Affinität zu Sauerstoff bilden Sauerstoffspezies bzw. Metalloxide (MO^+). In Tabelle 3.4 ist eine Auswahl von Elementen mit ihren Oxidraten aufgeführt. Nicht genannte Elemente weisen Oxidraten kleiner als 0,2 % auf.

Tabelle 3.4: Oxidraten verschiedener Elemente im Normalplasma nach [67]

Oxidrate / %	Element
0,2 - 1	Ca, Sr, Cr, Mn, Al, Eu
1 - 2	Ba, V, Mo, Re, Ge, As, Se, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb,
> 2	Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Ru, Os, B, C, Si, N, P O, S, Ce, Pr, Nd, Pm, Gd, Tb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu

Die Molekülspezies bilden sich nach dem Plasma im Interface [86]. Im Interface sind die Temperaturen geringer als im Plasma und der Druck ausreichend für Zusammenstöße der Teilchen. Nach dem Skimmer werden Stöße in Hochvakuum unwahrscheinlich. Refraktärmetalle mit hohen Bindungsenergien zum Sauerstoff werden im Plasma nicht vollständig atomisiert. Bei Wolfram und Molybdän bleiben z. B. Bindungen zum Sauerstoff bestehen, so dass neben einfachen Oxiden (MO^+) im Massenspektrum Di- und Trioxide auftreten (MO_2^+ und MO_3^+) [69]. Es ist unwahrscheinlich, dass solche Molekülonen durch Stöße nach dem Plasma gebildet werden. Bei dieser Art von Interferenzen bietet sich neben einer Störungsrechnung [87] ein Ausweichen auf andere Analytmassen an. Die Bildung der Oxidspezies kann durch eine Optimierung der Plasmaparameter auf unter 2 % verringert werden. Der Zustand, die Bauform und der Abstand von Sampler und Skimmer haben großen Einfluss auf die Molekülonenbildung [88-89]. Der Einsatz eines trockenen Plasmas senkt die Bildungsrate der Molekülonen erheblich, wie z. B. bei der Kopplung der ICP-MS mit der ETV oder der Laser Ablation. Die Kühlung der Zerstäuberkammer und daraus resultierend eine verbesserte Desolvatisierung des Aerosols senkt ebenfalls die Bildungsraten der Molekülonen.

Die Voraussetzung für die Bildung doppelt geladener Ionen M^{2+} ist eine geringere 2. Ionisierungsenergie des Metalls gegenüber der 1. Ionisierungsenergie von Argon mit 15,6 eV. Diese Metalle werden in Tabelle 3.1 genannt. Metalle mit einer 2. Ionisierungsenergie zwischen 13-15,6 eV, wie Ti, V, Zr, Nb, Hf, Re, Mg, Pb und Sn, sind zu ergänzen. Das in dieser Arbeit untersuchte Matrixelement Al bildet mit einer 2. Ionisierungsenergie von 18,8 eV keine doppelt geladenen Ionen im Argon-Plasma. Doppelt geladene Ionen treten im Massenspektrum bei halben Isotopenmassen auf. Titan hat z. B. fünf natürliche Isotope ^{46}Ti (7,99%), ^{47}Ti (7,32%), ^{48}Ti (73,98%), ^{49}Ti (5,46 %) und ^{50}Ti (5,25%); die Bildung doppelt geladener Ionen ergibt Interferenzen auf den Massen 23; 23,5; 24; 24,5 und 25 amu und stört die Isotope ^{23}Na , ^{24}Mg und ^{25}Mg . Zweifach positiv geladene Isotope mit ungerader Masse ergeben im Massenspektrum halbe Massen wie 23,5 für $^{47}\text{Ti}^{2+}$ und 24,5 für $^{49}\text{Ti}^{2+}$. Je nach Auflösung des Quadrupols der ICP-MS lassen sich diese halben Massen identifizieren oder überlappen bei geringerer Auflösung mit den angrenzenden Massen. In Tabelle 3.5 werden die Ionisierungsgrade einiger ausgewählter Metalle aufgezeigt. Die Ionisierungsausbeute an M^{2+} -Ionen kann wie bei den Molekülspezies durch eine Optimierung der Plasmaparameter beeinflusst werden. Die Auswirkungen der

Betriebsparameter auf die MO^+ - und M^{2+} -Raten sind häufig untersucht und Optimierungs-Strategien unter Verwendung von Simplex-Verfahren entwickelt worden [90-95].

Tabelle 3.5: Berechnete Ionisationsgrade für M^{2+} nach Houk [71]

Element	Ionisierungsgrad [%]	Ionisierungsenergie [eV]
Ca	1	11,9
Sr	4	11,0
Ba	9	10,0
La	9	11,1
Ce	2	10,9
Pr	9	10,6
Sm	3	11,1
Gd	7	12,1
Tm	9	12,1
Yb	8	12,2

Sampler und Skimmer verschmutzen bei hohen Matrix- bzw. Salz-Konzentrationen bis hin zur Verstopfung der Lochblenden. Die Ablagerungen bilden sich langsam und beeinflussen die Geometrie der Sampler- und Skimmeröffnungen. Es kommt zu einer Empfindlichkeitsabnahme und Steigerung der Interferenzen durch Bildung von Oxiden und zweifach geladenen Ionen. Durch die Ablagerungen auf dem Interface bildet sich eine nichtleitende Schicht und die elektrischen Potentialverhältnisse im Interface werden beeinflusst. Zusätzlich ändern hohe Salzfrachten das Zerstäubungsverhalten des Zerstäubers. Eine Verstopfung des Zerstäubers kann ebenfalls auftreten.

Jede Matrix nimmt Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der ICP-MS. Aus Kombination von Matrix und Analyt ergeben sich unterschiedlich starke Depressionen der Signale [91;96-98]. Signalerhöhungen kommen selten vor [99]. Nach [94] gibt es folgende Zusammenhänge:

- Schwere, leicht ionisierbare Matrixelemente verursachen die stärksten Matrixeffekte
- Leichte, schwer ionisierbare Analyten werden am stärksten gestört
- Die Plasmaparameter haben großen Einfluss auf das Ausmaß der Effekte
- Die Matrixeffekte werden von der Matrixkonzentration bestimmt, eine Verdünnung der Matrix-Lösung reduziert die Effekte

Verdünnungen der Proben-Lösungen unter 0,1 % Gesamtsalzgehalt ergeben weiterhin Störungen durch die Matrix. Eine weitere Verdünnung der Probenlösung führt zu Problemen in der Nachweisbarkeit der Analyten im Ultraspurenbereich. Alternativen zur Verdünnung der Probenlösung sind die Anwendung innerer Standards, der Standard-additionsmethode oder der Isotopenverdünnungsanalyse. Zusätzlich können Matrixeffekte durch Spurenmatrixtrennverfahren [100-102] oder die Fließ-Injektions-Analyse [103-105] reduziert werden.

Raumladungseffekte (Space Charge) können durch die eingebrachte Matrix im Interface entstehen [68; 70; 106]. Der in das Interface eindringende Ionenstrahl ist gewöhnlich elektrisch (quasi-)neutral, da neben den gebildeten Kationen die entsprechenden freigesetzten Elektronen vorliegen. Bei hoher Kationenkonzentration gelangen die Elektronen aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit an die Außenseite des Ionenstrahls. Es kommt zu einer Ladungstrennung im Ionenstrahl und einer Expansion sowie Defokussierung des Ionenstrahls. Eine Korrektur des defokussierten Ionenstrahls mit den Ionenlinsen ist nicht möglich und die Signalintensitäten nehmen aufgrund der verminderten Transmissionsrate der Ionen ab.

Memory-Effekte liegen vor, wenn ein Element detektiert wird, obwohl das Element in der Probe nicht mehr vorliegt oder wenn das Signal des Analyten während der Messung steigt und spektrale Störungen und Gerätedriften auszuschließen sind. Starke Memory-Effekte rufen die Elemente Iod und Quecksilber hervor. Beide Elemente erhöhen stark den Untergrund auf ihren Massen, auch wenn sie im Spurenbereich vorliegen. Wenn I oder Hg Matrixkomponenten sind und zu einem späteren Zeitpunkt quantifiziert werden sollen, ist eine gründliche Reinigung der kontaminierten Geräte-Komponenten des ICP-MS unumgänglich. Bei allen anderen Elementen bis Probenkonzentrationen von 1 µg/g reicht ein Spülen mit verdünnter Salpetersäure aus. Nach einigen Minuten liegen die Intensitäten auf den entsprechenden Massen unter 1 % des Ausgangssignals. Proben mit unterschiedlichen Säuregehalten zeigen den sogenannten „Acid Effect“. Das Signal steigt zunächst sprunghaft an und kehrt in kurzer Zeit (etwa einer Minute) auf den Ausgangswert zurück [107-108].

3.4 Isotopenverdünnungsanalyse

Die Isotopenverdünnung ist ein Kalibrationsverfahren zur Bestimmung von Analytgehalten in den unterschiedlichsten Proben [109-113]. Die Verdünnung mit stabilen Isotopen bietet die Möglichkeit, Markierungsversuche durchzuführen und systematische Fehler zu beseitigen. Das Prinzip kann für jedes Element mit wenigstens zwei stabilen oder langlebigen radioaktiven möglichst ungestörten Isotopen angewendet werden [114].

Der Probe wird eine definierte Menge eines Isotopenstandards (Spike) dotiert. Der Isotopenstandard weist eine bekannte, von der Probe unterschiedliche isotopische Zusammensetzung auf. In dem Spike sollte ein Isotop mit geringer natürlicher Isotopenhäufigkeit angereichert sein. Nach intensivem Vermischen von Spike und Probe wird das Isotopenverhältnis R in der Mischung massenspektrometrisch bestimmt. Aus dem gemessenen, von der Natur abweichenden Isotopenverhältnis zweier Isotope kann der Gehalt des Analyten in der Probe berechnet werden. Abbildung 3.7 stellt das Prinzip der Isotopenverdünnung am Beispiel von Blei dar.

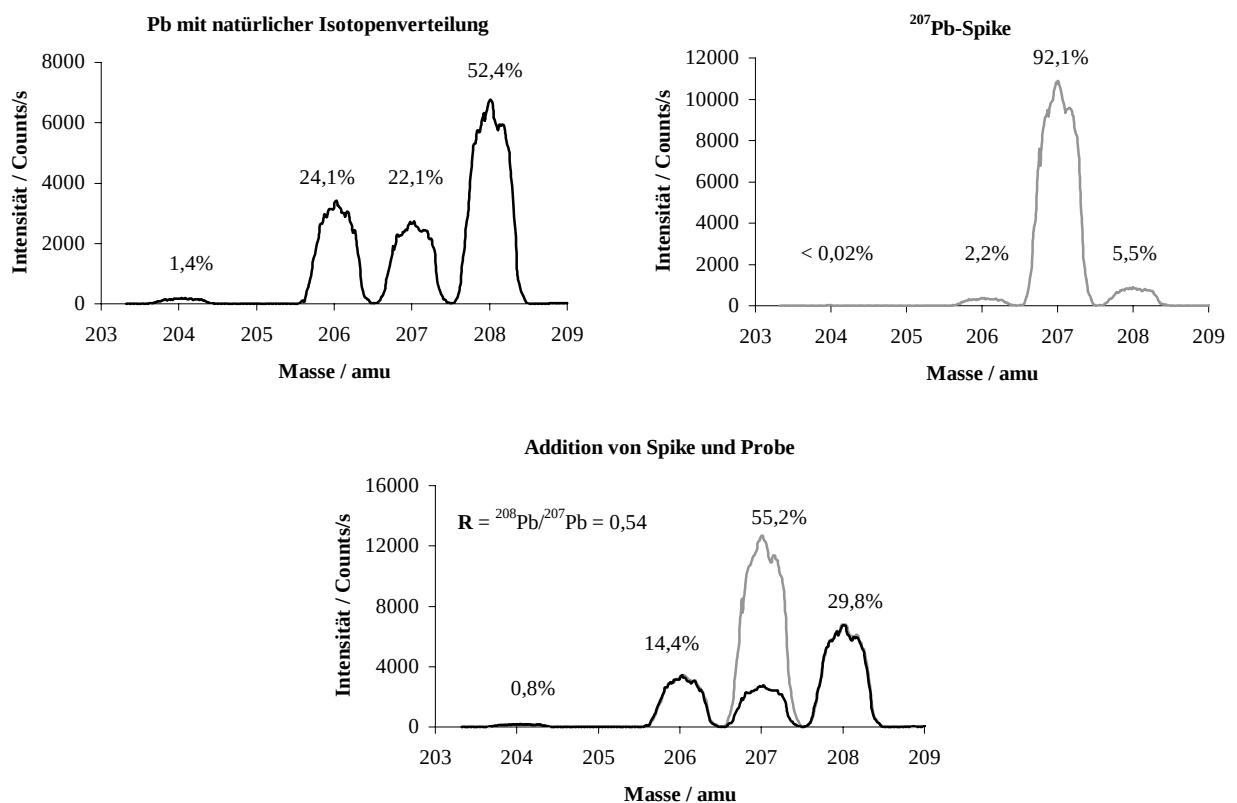


Abb. 3.7: Das Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse am Beispiel der Pb-Isotope

Das obere linke Pb-Spektrum in Abbildung 3.7 zeigt die Signalintensitäten auf den verschiedenen Bleimassen einer wässrigen 10 ng/g Pb-Lösung mit natürlicher Isotopenverteilung. Rechts daneben ist die Isotopenverteilung eines wässrigen 7 ng/g Isotopenstandards zu sehen. Das ^{207}Pb -Isotop ist auf 92,1 % angereichert. In der unteren Abbildung ist das Mischspektrum aus Probe und Spike dargestellt. Aus den integrierten Signalintensitäten der Isotope lässt sich das Isotopenverhältnis bestimmen. In diesem Beispiel ist das Isotopenverhältnis der Quotient der integrierten Intensitäten der Isotope ^{208}Pb und ^{207}Pb .

Abbildung 3.8 verdeutlicht graphisch an dem Beispiel von Blei die rechnerischen Zusammenhänge der Isotopenverdünnungsanalyse.

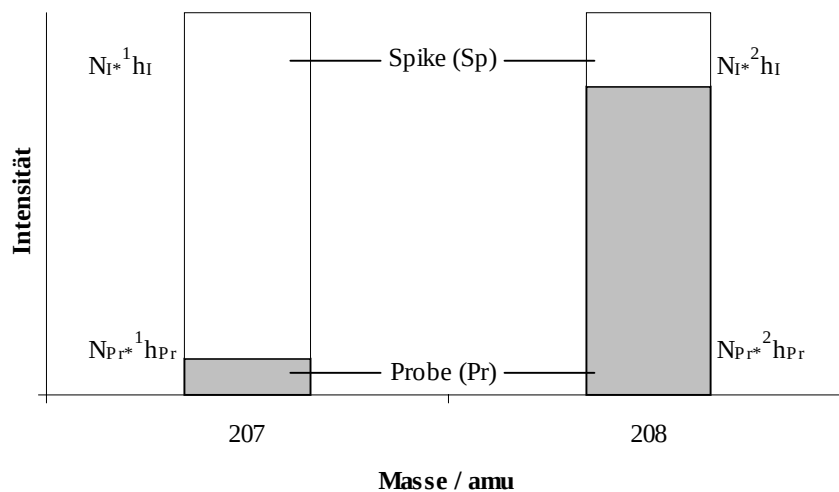


Abb. 3.8: Massenspektrometrisch ermittelte Isotopenverteilung einer mit einem ^{207}Pb -Spike versetzten Pb-haltigen Probe

Die Berechnung des Analyt-Gehalts erfolgt aus der Grundgleichung 3.3 der Isotopenverdünnung. Die Anzahl der Atome N für jedes Isotop in der Mischung setzt sich aus den Isotopen der Probe und dem Spike unter Berücksichtigung der jeweiligen Isotopenhäufigkeiten zusammen.

$$3.3 \quad R = \frac{N_{\text{Isotop1}}}{N_{\text{Isotop2}}} = \frac{{}^1h_{\text{Pr}} * N_{\text{Pr}} + {}^1h_{\text{Sp}} * N_{\text{Sp}}}{{}^2h_{\text{Pr}} * N_{\text{Pr}} + {}^2h_{\text{Sp}} * N_{\text{Sp}}}$$

R	= Isotopenverhältnis
N	= Anzahl der Atome
$1;2$	= Indizes für die Isotope
Pr	= Probe
Sp	= Spike
h	= Isotopenhäufigkeit

Gleichung 3.3 kann nach der Anzahl von Atomen in der Probe N_{Pr} oder im Spike N_{Sp} umgeformt werden und ergibt Gleichung 3.4

$$3.4 \quad N_{Pr} = N_{Sp} \frac{{}^1h_{Sp} - R \cdot {}^2h_{Sp}}{R \cdot {}^2h_{Pr} N_{Pr} - {}^1h_{Pr}}$$

Aus der Zahl der Atome N_{Pr} wird mit der molaren Masse M_{Pr} und der Avogadrokonstanten N_A die absolute Masse des Analyten in der Probe oder im Spike berechnet.

$$3.5 \quad m_{Pr,Sp} = \frac{M_{Pr,Sp}}{N_A} \cdot N_{Pr,Sp}$$

m = Masse der Atome in g
 M = molare Masse in g/L
 N_A = Avogadrokonstante

Die Konzentration des Analyten in der Probenlösung C_{Pr} ergibt sich aus dem Quotienten der absoluten Masse m_{Pr} und der Einwaage E_{Pr} . Gleiches gilt für die Konzentration des Analyten im Spike.

$$3.6 \quad C_{Pr,Sp} = \frac{m_{Pr,Sp}}{E_{Pr,Sp}}$$

c = Konzentration in g/g
 E = Einwaage in g

Die Kombination von Gleichung 3.5 und 3.6 führt zu Gleichung 3.7.

$$3.7 \quad N_{Pr,Sp} = \frac{C_{Pr,Sp} \cdot E_{Pr,Sp} \cdot N_A}{M_{Pr,Sp}}$$

Nach dem Einsetzen von Gleichung 3.7 für Spike und Probe in Gleichung 3.4 und Umstellen nach der Konzentration des Analyten in der Probe c_{Pr} ergibt sich Gleichung 3.8.

$$3.8 \quad c_{Pr} = \frac{E_{Sp} \cdot c_{Sp}}{E_{Pr}} \cdot \frac{M_{Pr}}{M_{Sp}} \cdot \frac{{}^1h_{Sp} - R \cdot {}^2h_{Sp}}{R \cdot {}^2h_{Pr} N_{Pr} - {}^1h_{Pr}}$$

Mit Gleichung 3.8 erfolgt die Auswertung der Isotopenverdünnung. Der Faktor M_{Pr}/M_{Sp} korrigiert die verschiedenen relativen Atommassen von Spike und Probe. Die relative Atommasse berechnet sich nach Gleichung 3.9 aus der Masse der Isotope und ihrer jeweiligen Isotopenhäufigkeiten.

$$3.9 \quad M = \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{100} \cdot {}^{Isotop}M_i$$

M = relative Atommasse des Elements
 N = Anzahl der Isotope des Elements
 h_i = Häufigkeit vom Isotop i
 ${}^{Isotop}M_i$ = Atommasse vom Isotop i

Zur Bestimmung der Atommasse muss die Häufigkeit aller Element-Isotope ermittelt werden. Für die Bestimmung der Analytkonzentration nach Gleichung 3.8 müssen lediglich die Isotopenhäufigkeiten von Spike- und Referenzisotop bekannt sein. Ist ein monoisotopisches Element mit der Isotopenverdünnung zu bestimmen, kann ein radioaktiver Spike verwendet werden. In diesem Fall ist ${}^1h_{Pr}$ oder ${}^2h_{Pr}$ in Gleichung 3.3 gleich Null zu setzen und die Häufigkeit des anderen Isotops gleich 100 %. Gleichung 3.8 vereinfacht sich zu Gleichung 3.10.

$$3.10 \quad c_{Pr} = \frac{E_{Sp} \cdot c_{Sp}}{E_{Pr}} \cdot \frac{M_{Pr}}{M_{Sp}} \frac{{}^1h_{Sp}}{R} \cdot {}^2h_{Sp}$$

Für die Probe kann in der Regel von der natürlichen Isotopenverteilung der Elemente ausgegangen werden. Bor, Blei und Uran weisen größere Variationen in ihrer natürlichen Isotopenverteilung auf [115] und erfordern eine zusätzliche Messung der Isotopenverteilung in der undotierten Probe.

Die Isotopenverdünnung ist auf alle massenspektrometrischen Verfahren anwendbar [109-111; 116]. In der anorganischen Elementanalytik sind das in erster Linie Glimmentladungs-Massenspektrometrie GDMS, Resonanzionen-Massenspektrometrie RIMS, Thermoionisations-Massenspektrometrie TIMS, ICP-MS und Sektorfeld-Massenspektrometrie ICP-SFMS. Ein weiteres Einsatzgebiet der Isotopenverdünnung stellt die ETV-ICP-MS dar [117].

Der Vorteil der Isotopenverdünnung gegenüber anderen Kalibrationsverfahren ist die gleichzeitige Messung von Standard (Spike) und Probe. Die Isotopenverdünnung wird

auch als ideale Form des inneren Standards bezeichnet, da innerer Standard und Analyt sich identisch verhalten. Im Gegensatz zum herkömmlichen inneren Standard erfolgt bei der Isotopenverdünnung keine weitere Kalibration. Die Isotopenverdünnung zeichnet sich durch eine hohe Präzision und Richtigkeit aus und wird für die Kontrolle anderer Analysenmethoden eingesetzt. Faktoren, die zu einer Beeinträchtigung der Genauigkeit der Isotopenverdünnung führen, sind nach [118-119]:

- Totzeit des Detektionssystems
- Quasisimultane Messung
- Zeitliche Instabilitäten der Massenskala (Drift)
- Interferenzen

Diese Nachteile führen in der Regel nur zu einer geringen Verschlechterung der Genauigkeit, so dass die Isotopenverdünnung für die Zertifizierung von Referenzmaterialien eingesetzt wird. Die gestellten hohen Anforderungen an Präzision und Richtigkeit werden erfüllt [120-121]. Weitere Anwendungsgebiete der Isotopenverdünnung sind Verfahren mit aufwendiger Probenvorbereitung. Die Probe ist nach Zugabe des Spikes zu Beginn der Aufarbeitung indirekt vor Analytverlusten für weitere Arbeitsschritte geschützt. Auftretende Verluste betreffen beide Isotope gleichermaßen und ändern das Isotopenverhältnis nicht. Kontaminationen mit dem Analyten während des Umgangs mit der Probe verändern jedoch das Verhältnis der Isotope zueinander. Ein Beispiel in diesem Zusammenhang ist die Analyse hochreiner Metalle mit einer Spurenmatrixtrennung [122-123].

4. Die nasschemische Spurenmatrixtrennung

4.1 Allgemeines

Heute stehen für die Bestimmung von Spurenelementen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Sie unterscheiden sich in ihrer Anwendung auf Festkörper oder Lösungen, in der Multielementfähigkeit und Nachweisempfindlichkeit sowie in ihrer Störanfälligkeit gegenüber der Anwesenheit der Haupt- und Nebenbestandteile (Matrixeffekte) [124]. In Kapitel 3 wurden spektrale und nichtspektrale Interferenzen am Beispiel der ICP-MS genannt. Eine starke Reduzierung der Interferenzen lässt sich durch eine Abtrennung der zu analysierenden Spurenkomponenten von der Matrix erreichen. In Tabelle 4.1 sind wichtige Trennoperationen aufgeführt.

Tabelle 4.1: Systematik zu der Anreicherung anorganischer und organischer Spurenstoffe [125]

Phasenübergänge der Spurenstoffe	Phasenübergang
Absorption von Gasen in Flüssigkeiten	gasf.-fl.
Adsorption von Gasen an Feststoffen	gasf.-fest
Verflüchtigung (Destillation / chem. Umwandlung)	fl.-gasf.
Flüssig-flüssig-Extraktion	fl.-fl.
Flotation	fl.-fl.
Mitfällung	fl.-fest
Sorptionsverfahren	fl.-fest
Elektrolytische Methoden	fl.-fest
Chromatographische Methoden	fl.-fest
Phasenübergang der Matrix	
Eindampfen / Einengen	fl.-gasf.
Elektroosmose	fl.-fl.
Dialyse	fl.-fl.
Gefriertrocknung	fl.-fest

* fl. = flüssig, gasf. = gasförmig

Voraussetzung für Trennoperationen ist eine möglichst selektive, quantitative und gut reproduzierbare Trennung. In anderen Fällen kann es erforderlich sein, die Konzentration der zu bestimmenden Spurenelemente zu erhöhen, um geforderte Bestimmungsgrenzen zu gewährleisten. Für die Anreicherung sind selektive Trennungen auszuwählen, die für die Analyten möglichst quantitativ sein müssen.

Die Anreicherungsverfahren lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen. Unterscheidungskriterium ist der Phasenübergang des Spurenstoffs oder der Matrix. Verfahren zur Abtrennung des Spurenstoffs sind am häufigsten vertreten.

Destillation oder Sublimation werden klassischerweise zur Abtrennung leichtflüchtiger Komponenten mit verschiedenen Siedepunkten eingesetzt. Wichtige Voraussetzung ist eine ausreichend große Siedepunktsdifferenz zwischen Analyt und Matrix. Da beim Abdampfen der Matrix teilweise Analytspuren mitgerissen werden, ist es günstiger, die Analyten von der Matrix abzudestillieren. Beispiele der thermischen Spuren-Matrix-Trennung sind die Graphitrohrfurn-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) und die elektrothermale Verdampfung (ETV).

Die chemische Umwandlung und Überführung des Analyten in die gasförmige Phase ist ein spezieller und effektiver Anwendungsfall der Destillation, z. B. ermöglichen Techniken zur Hydrierzeugung die Elemente Arsen, Antimon, Zinn, Selen, Bismut und Blei in Form ihrer Hydride quantitativ in die Gasphase zu überführen [126-127]. Solche Verfahren erhöhen die Nachweisempfindlichkeit bis zu einem Faktor von 100.

Flüssig-flüssig-Extraktionen werden häufig in Verbindung mit einer anschließenden spektralphotometrischen Bestimmung eingesetzt. Eine einstufige Extraktion führt oft nur zu verhältnismäßig niedrigen Konzentrationserhöhungen. Das Verhältnis der Extraktionsphase zur Ausgangslösung kann nicht beliebig klein gewählt werden. Außerdem sind in der Regel mehrstufige Extraktionen notwendig, verbunden mit einem höheren Zeit- und Arbeitsaufwand. Die Verdünnung der Probe durch das Zusammenführen der Extraktionslösungen erfordert ein nachgeschaltetes Eindampfen des Extrakts und birgt Risiken der Kontamination und des Analytverlustes [128].

Von den elektrolytischen Methoden ist vor allem die inverse Voltammetrie zu nennen. Der Analyt wird im ersten Schritt elektrolytisch auf einer stationären Quecksilber- oder Platinelektrode abgeschieden und angereichert. Im zweiten Schritt erfolgt die Bestimmung des

Analyten durch Variation des Arbeitselektrodenpotentials in anodischer Richtung mit konstanter Änderungsgeschwindigkeit. Der Analyt wird wieder in Lösung gebracht. Für Elemente, die sich auf solchen Elektroden reversibel anreichern lassen, ergeben sich Anreicherungsfaktoren bis zu 1000 und sehr empfindliche Nachweisgrenzen [129].

Eine Trennung durch Ausfällen der Matrix führt in der Regel zu Mitreißeffekten der Analyten und zu Analytverlusten. Daher hat die Ausfällung oder Mitfällung kaum Bedeutung als Trennoperation in der Spurenanalytik.

Die am häufigsten eingesetzten Spurenmatrixtrennverfahren sind die chromatographischen Methoden. Für flüssige Proben kommen im Säulen- oder Batch-Betrieb Austauscher oder Chelatbildner zum Einsatz. Im Säulenbetrieb können die Analyten nach der Trennung in den Eluaten oder Effluaten durch Kopplung mit beispielsweise AAS, ICP-AES oder ICP-MS on-line oder off-line bestimmt werden.

4.2 Spuren-Matrix-Trennung mit Austauscherharzen

4.2.1 Grundlagen

Sorption und Austausch beruhen auf der Verteilung von Ionen, Molekülen oder Komplexen zwischen einer Lösung und einem Festkörper. Es lassen sich drei Arten von Sorption unterscheiden [130]

- Physisorption
- Chemisorption
- Austausch

Die Grenzen zwischen den einzelnen Formen der Sorption sind fließend. Bei der Physisorption liegen physikalische Wechselwirkungen zwischen Harz und Adsorbent vor. Kommt es zu chemischen Wechselwirkungen bzw. Bindungen zwischen den Ankergruppen am Harz und den Analyten, ist Chemisorption gegeben. Beim Austausch findet ein Ersetzen von Teilchen an der Harzoberfläche durch die Analyten statt.

Für die Abtrennung von Spurenelementen durch Austauschreaktionen liegen häufig der Ionenaustausch oder der Austausch an chelatbildenden Gruppen vor. Der Mechanismus des Ionenaustauschs basiert auf elektrostatischen Wechselwirkungen. Dabei wird zwischen Kationen- oder Anionenaustauschern unterschieden. Auf die Ionenaustauscherreaktionen lässt sich das Massenwirkungsgesetz anwenden. Der mathematische Zusammenhang wird im folgenden kurz am Beispiel des Kationenaustauschs beschrieben [130].



Liegen geringe Konzentrationen der am Austauschprozess beteiligten Partner vor, können näherungsweise im Massenwirkungsgesetz die Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt werden.

$$4.2 \quad K_H^M = \frac{c_{M_f} \cdot c_{H^+}^n}{c_{M^{n+}} \cdot c_{H_f}^n}$$

K_H^M wird als Selektivitätskoeffizient bezeichnet und ist ein Maß für die Stärke der Bindung des Kations M^{n+} an dem Austauscher. Bei niedriger Beladung des Austauschers kann c_{H_f} näherungsweise als konstant betrachtet werden. Für den Verteilungskoeffizienten D ergibt sich dann eine pH-Wert-Abhängigkeit nach Gleichung 4.3:

$$4.3 \quad \log D = \log \frac{c_{M_f}}{c_{M^{n+}}} = K + n \cdot \text{pH}$$

Der Verteilungskoeffizient kann im Batch-Verfahren experimentell ermittelt werden. Eine definierte Menge an Elementlösung und Austauscherharz wird eine bestimmte Zeit geschüttelt und anschließend der Austauscher von der Lösung abgetrennt. Der fixierte Analyt wird eluiert und der Quotient aus Analytkonzentration im Eluat und der abgetrennten Lösung gebildet.

Der Verteilungskoeffizient für ein bestimmtes Ion hängt auch von der Art und Konzentration der anderen Ionen in der Lösung ab. Für verschiedene Ionen liegen Konkurrenzreaktionen um Austauscherplätze vor. Hohe Gesamtionengehalte in der Lösung führen zu einer Verschlechterung der Anreicherung für eine einzelne Ionenart.

Anstelle des Verteilungskoeffizienten kann der Kapazitätsfaktor K' zur Beschreibung der Stärke von Wechselwirkungen zwischen Ionen und Austauscher verwendet. K' ist definiert als das Produkt von D und der eingesetzten Harzmasse bezogen auf das Volumen der Lösung, die mit dem Harz im Gleichgewicht steht.

$$4.4 \quad K' = D \cdot \frac{m_{\text{Harz}}}{V_{\text{Lösung}}}$$

Ein Maß für die Trennung zweier Ionen A und B ist der Trennfaktor α , der Quotient aus den beiden entsprechenden Verteilungskoeffizienten.

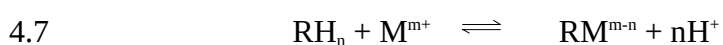
$$4.5 \quad \alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$$

$\alpha_{A/B} > 1$ bedeutet, das Ion A hat eine höhere Affinität zum Austauscher als das Ion B. Der Trennfaktor unterscheidet sich zahlenmäßig vom Selektivitätskoeffizienten $K_{A/B}$ nur bei dem Austausch von Ionen unterschiedlicher Ladung. Der dekadische Logarithmus des Selektivitätskoeffizienten bzw. des Trennfaktors wird als Selektivität S bezeichnet.

$$4.6 \quad S = \log K_{A/B} \quad \text{bzw.} \\ S = \log \alpha_{A/B}$$

Die Selektivität hängt beim Vorliegen reiner elektrostatischer Wechselwirkungen von der Wertigkeit, Polarisierbarkeit und Solvation der Einzelionen ab.

Für den Austausch an chelatbildenden Gruppen ist die Ausbildung koordinativer Bindungen maßgebend. Daraus ergibt sich eine verhältnismäßig hohe Selektivität für die Analyten. Die Austauschreaktionen der Chelate lassen sich ähnlich formulieren wie für den Ionenaustausch.



Im allgemeinen werden nur 1:1-Komplexe gebildet, da die räumlichen Verhältnisse die Bildung eines Chelatkomplexes mit mehr als einer Ankergruppe nicht zulassen. Für die

pH-Abhängigkeit des Austauschers gilt ebenfalls Gleichung 4.3. Die Größe des Verteilungskoeffizienten ähnelt bei chelatisierenden Austauschern der Stabilitätskonstanten der entsprechenden Komplexe in Lösung. Es besteht jedoch keine Proportionalität. Beim Chelataustausch gehen nicht nur die Eigenschaften des Chelatbildners ein, sondern auch die Wechselwirkungen mit der Umgebung, wie sterische und Entropie-Effekte [130].

4.2.2 Eigenschaften von Adsorbentien

Die Auswahl eines Austauschers richtet sich in erster Linie nach der analytischen Fragestellung. Wichtige Kriterien des Austauschers sind:

- Kapazität
- Beständigkeit
- Verteilungskoeffizienten
- Austauschgeschwindigkeit

Die Kapazität ist ein Maß für die am Austauscher zu bindende Analytmenge. Inwieweit der Austauscher unter den jeweiligen Anwendungsbedingungen eingesetzt werden kann, gibt die Beständigkeit an. Der Austauscher darf auf keinen Fall während der Trennoperation seine Eigenschaften verändern. Idealerweise sollte der Austauscher regenerierbar sein. Der Verteilungskoeffizient stellt das Maß für die Festigkeit der Bindung zwischen Analyt und Austauscher dar. Zur Optimierung eines Verfahrens muss die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert und der Fremdionenkonzentration ermittelt werden. Es sollte mit verdünnten Lösungen gearbeitet werden, um sicher im linearen Bereich der Beladungskurve zu arbeiten. Von der Austauscherkapazität sollten daher nur einige Prozent beansprucht werden. Für eine effektive Abtrennung ist ein Verteilungskoeffizient des anzureichernden Ions größer 10^3 mL/g nötig.

Die Austauschgeschwindigkeit ist für die Anreicherung im Säulenbetrieb wichtig und soll sicherstellen, dass die Verweilzeit der Lösung in der Säule groß genug für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Austauscher und Analyt ist. Abhängig ist die Austauschgeschwindigkeit von der Art der Gerüstsubstanz, von der Korngröße und der Quellfähigkeit des Austauschermaterials. Je nach Teilchenart sind verschiedene Mechanismen für den Austauschprozess geschwindigkeitsbestimmend. Für kleine Teilchen

und einen Austausch, der nur auf der Oberfläche des Austauschermaterials stattfindet, gilt die Filmkinetik als geschwindigkeitsbestimmender Faktor. Ein Beispiel sind Harzaustauscher normaler Porosität mit einer Korngröße $< 10\mu\text{m}$.

4.2.3 Klassifizierung von Adsorbentien

Im Handel gibt es eine vielfältige Auswahl von Austauschern und Adsorbentien für die Abtrennung und Anreicherung von Spurenelementen. Es lassen sich nach der Art der Ankergruppen drei Typen unterscheiden.

- Kationen- und Anionenaustauscher mit monofunktionaler Ankergruppe
- Chelatbildende Austauscher mit multifunktionalen Ankergruppen
- Organische und anorganische Sorbentien ohne Ankergruppen

In den Kationen- und Anionenaustauschern werden am häufigsten Polystyrol PS oder Polyacrylsäure PA als Gerüstsubstanzen verwendet. Zur Vernetzung wird dem Polystyrol Divinylbenzol DVB zugesetzt. Die Angabe des Vernetzungsgrades erfolgt durch Angabe des Gehalts an DVB. Hohe Vernetzungsgrade ergeben große mechanische Stabilitäten, geringes Quellvermögen, verminderte Selektivitäten und niedrige Austauschgeschwindigkeiten.

Die Ionenaustauscher können zwar Ionen unterschiedlicher Ladung relativ einfach trennen, müssen aber für die Trennung gleichgeladener Ionen mit hoher Trennstufenzahl betrieben werden. Häufig verwendete Ankergruppen für die Ionenaustauscher werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Klassifizierung von Ionenaustauschern

Austauschertyp	Eigenschaften	Ankergruppe
Kationenaustauscher	stark sauer	$-\text{SO}_3\text{H}$
	schwach sauer	$-\text{COOH}$, $\text{PO}(\text{OH})_2$
Anionenaustauscher	stark basisch	$-\text{NR}_3\text{OH}$
	schwach basisch	$-\text{NH}_n\text{R}_{3-n}\text{OH}$; $n = 1; 2$

Chelataustauscher weisen als Gerüstsubstanzen häufig Polystyrol, Polyacrylsäure oder Cellulose auf. Oft eingesetzte Ankergruppen sind Aminodiessigsäure (Chelex 100), Dithiocarbamat oder 8-Hydroxychinolin. Die wichtigste Eigenschaft der chelatisierenden Austauscher ist ihre Selektivität, z. B. ermöglicht Chelex 100 die Anreicherung der Erdalkalimetalle, Lanthanide sowie vieler Übergangsmetalle bei gleichzeitiger Abtrennung der Alkalimetalle. Ein Nachteil vieler Chelataustauscher ist die geringe Säurebeständigkeit und die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert. Optimale Anreicherungen lassen sich durch gepufferte Lösungen erzielen.

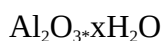
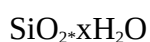
Anorganische und organische Sorbentien ohne Ankergruppen bieten sehr viele Anwendungsmöglichkeiten mit beschränkter Anwendungsbreite. Eine spezielle Gruppe sind Verbindungen mit einer definierten Porenstruktur, die für eine Gelfiltration bzw. für eine Abtrennung bestimmter Fraktionen höhermolekularer Spezies geeignet sind. Mit anorganischen Substanzen ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- Ionenaustausch an schwer löslichen Ionenverbindungen
- Ionenaustausch an anorganischen Austauschern
- Chemisorption an anorganischen Sorbentien
- Adsorption an anorganischen Sorbentien

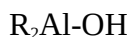
Diese Anreicherungsverfahren zeichnen sich im allgemeinen durch eine hohe Selektivität für bestimmte Spurenelemente aus. Schwer lösliche Ionenverbindungen tauschen isotope Ionen aus und nicht-isotope Ionen, wenn die Bedingung der Mischkristallbildung erfüllt ist. Anorganische Austauscher gibt es in großer Zahl, vor allem Oxidhydrate oder Phosphate der 4. Neben- und Hauptgruppe des Periodensystems, wie beispielsweise



Der Übergang von den anorganischen Austauschern zu den anorganischen Sorbentien ist fließend. Die Vorgänge können oft formal als Ionenaustausch oder Chemisorption beschrieben werden. Meist überwiegt jedoch die kovalente Bindung. Typische Beispiele sind:



Verantwortlich für die Sorptionseigenschaft dieser Verbindungen sind die Hydroxylgruppen



Spurenelemente können auch durch physikalische Adsorption an anorganischen Sorbentien angereichert werden. Ein Anwendungsfall ist der Einsatz von Aktivkohle für die Anreicherung von Komplexverbindungen von Elementen mit hydrophoben organischen Liganden.

4.3 Der Kationenaustauscher AG50W-X8

Der stark saure Kationenaustauscher AG50W-X8 hat sich bisher für verschiedenste Anwendungen der Spurenmatrixtrennung [131-135] und vielfach für die Anreicherung von Schwermetallen in Refraktärmetallen bewährt [136-142]. Zu Beginn der Entwicklung der SMT-Verfahren wurden Chelataustauscher eingesetzt [143-147]. Heute decken die Kationen- und Anionenaustauscher einen großen Anwendungsbereich der Anreicherungs- und Trennungsmethoden ab, da sie teilweise für stark saure Lösungen eingesetzt werden können und die pH-Einstellung der Probelösungen unnötig ist. Neben der Zeitersparnis fällt die zusätzliche Kontaminationsquelle der Pufferlösungen weg [128].

Bei dem AG50W-X8-Austauscher dient ein Copolymerisat aus Styrol und Divinylbenzol als Trägersubstanz. Der Austauscher weist eine hohe Stabilität in Säuren, Basen und organischen Lösungsmitteln auf. Der Austauscher wird sehr langsam in heißer 15%iger HNO_3 oxidiert. Die thermische Stabilität reicht bis 150 °C [148]. Als Ankergruppe dient die Sulfonsäure. Aufgrund ihrer hohen Säurekonstante liegt die Sulfonsäure noch in starken Säuren vollständig dissoziiert vor und kann Austauschfunktionen übernehmen.

Die im Handel vertriebenen Austauscher AG50W sind mit definierter Korngrößenverteilung, Vernetzungsgrad und Kapazität erhältlich. AG steht für Analytical Grade und der Hersteller garantiert damit eine bestimmte Reinheit seiner Austauscher. Für den Einsatz der Austauscher AG50W in der Spurenanalytik muss jedoch zuvor eine Aufreinigung durch Elution mit 3 M HCl durchgeführt werden. Die Vernetzungsgrade

decken einen Bereich zwischen 2 und 12 % ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Kationenaustauscher AG50W-X8 mit einem Vernetzungsgrad von 8% mit einer Korngröße von 200-400 mesh (38-75 μm) eingesetzt. In Tabelle 4.3 werden die relativen Selektivitäten des stark sauren Kationenaustauschers AG50W-X8 für verschiedene Kationen aufgeführt [148]. Die Bindungsstärke zwischen Austauscher und Kation ist unter anderem abhängig von der Ionenladung, der Größe und der Polarisierbarkeit des Ions.

Tabelle 4.3: Relative Selektivitäten verschiedener Kationen am AG50W-X8

Kation	rel. Selektivität	Kation	rel. Selektivität
H^+	1,0	Fe^{2+}	2,6
Li^+	0,9	Zn^{2+}	2,7
Na^+	1,5	Co^{2+}	2,8
NH_4^+	2,0	Cu^{2+}	2,9
K^+	2,5	Cd^{2+}	3,0
Rb^+	2,6	Ni^{2+}	3,0
Cs^+	2,7	Ca^{2+}	3,9
Cu^+	5,3	Sr^{2+}	5,0
Ag^+	7,6	Hg^{2+}	7,2
Mn^{2+}	2,4	Pb^{2+}	7,5
Mg^{2+}	2,5	Ba^{2+}	8,7

4.4 Möglichkeiten der praktischen Ausführung von SMT-Verfahren

Die Durchführung von Spuren-Matrix-Trennungen mit Hilfe von Austauscherharzen kann im Batch- oder Säulenbetrieb erfolgen. Im Batch-Verfahren wird der Austauscher in die Probenlösung gegeben und die Suspension gerührt oder geschüttelt. Der Austauscher wird von der Lösung abfiltriert oder dekantiert. Mit einem geeigneten Elutionsmittel werden die Spurenverunreinigungen eluiert. Die Nachteile des Batch-Verfahrens sind:

- Fehlende oder nur schwere Möglichkeit der Automatisierung
- Kontaminationsgefahr
- Relativ hoher Zeitaufwand
- Vorliegen nur einer Trennstufe und damit teilweise unvollständige Anreicherungen

Verbreiteter sind die Säulenverfahren, in denen eine Säule mit dem Austauscher befüllt wird und die Probe die Säule passiert. Die Analyten werden auf dem Austauscher retardiert und in einem zweiten Schritt eluiert. Wenn sich die Spuren und die Matrix in ihrer Ladung unterscheiden, liegt eine sehr einfache Trennung vor. Da bei der Spuren-Matrix-Trennung eine Auftrennung der Analyten untereinander nicht nötig ist und die Anreicherung sowie Abtrennung der Analyten von der Matrix im Vordergrund stehen, kommen die Säulen mit relativ wenig Trennstufen aus.

Weniger empfehlenswert ist die Retardierung der Matrix auf dem Austauscher, da die Analyten nicht angereichert werden. Für die Regenerierung des Austauschers müssen große Säuremengen zur vollständigen Entfernung der Matrix eingesetzt werden. Folglich wird die Matrix nur bei einigen speziellen SMT-Problemen auf der Säule zurückgehalten [138]. In diesem Fall sollte eine zweite Säule zur Anreicherung der Analytspuren nachgeschaltet werden, um die Nachweisempfindlichkeit zu verbessern.

5. Reinräume

5.1 Definition

Ein Reinraum ist ein speziell konzipierter Raum, in dem die Luft eine bestimmte Partikelanzahl bestimmter Größe nicht überschreitet [149]. Die Spezifikation und der Betriebszustand des Reinraums wird anhand der Partikelzahlen definiert. Häufig beziehen sich die Reinraumklassen auf eine US-Norm (US Federal Standard 209D), in der die Partikelzahlen pro Kubikfuß der Raumluft beschrieben sind. In Deutschland werden die Reinraumklassen nach der VDI-Richtlinie 2083 unter Bezug auf einen Kubikmeter Raumluft eingeteilt [150]. Anwendungsbereiche der Reinraumtechnik sind die Pharmazie und Medizin bei der Herstellung von sterilen Präparaten, die Mikroelektronik bei der Produktion von Halbleiterbauelementen und in letzter Zeit verstärkt die chemische Analytik im Ultraspurenbereich. Tabelle 5.1 zeigt die Grenzkonzentrationen für Partikel bestimmter Größenklassen nach der VDI-Richtlinie 2083 und der US-Norm.

Tabelle 5.1: Partikel-Grenzkonzentrationen je Kubikmeter (m³) für die Luftreinheitsklassen nach [150].
In Klammern Vergleichsgrößen nach US-Norm

Luftreinheits- klassen	Partikelgröße in μm					
	$\geq 0,1$	$\geq 0,2$	$\geq 0,3$	$\geq 0,5$	$\geq 1,0^{1)}$	$\geq 5,0$
0	150	33	14		10^0	
1	1.500	330	140	45	10^1	
(1)	(35)	(8)	(3)	(1)		
2	15.000	3.300	1.400	450	10^2	
(10)	(350)	(75)	(30)	(10)		
3		33.000	14.000	4.500	10^3	
(100)		(750)	(300)	(100)		
4				45.000	10^4	300
(1000)				(1.000)		(7)
5				450.000	10^5	3.000
(10.000)				(10.000)		(70)
6				4.500.000	10^6	30.000
(100.000)				(100.000)		(700)

¹⁾ Bezugsgröße für Klassendefinition (keine Messgröße)

Die Partikelfreiheit der Luft wird durch aufwendige Filtersysteme in der Zuluft und durch ständigen Luftaustausch im Raum realisiert. Für den Bau des Reinraums werden Materialien eingesetzt, die wenig Partikel emittieren und abriebfest sind. Im Idealfall weist der Reinraum keine „toten Ecken“ auf, in denen die Luftströmung zur Ruhe kommt und sich Partikel anreichern können [151]. Ferner sollte auf horizontale Flächen wie Tische und Regale verzichtet werden [152]. Die Planung und Auslegung der entsprechenden Lüftungsanlagen [153-155] und die Anforderung an die eingesetzten Materialien [156] und Fertigungseinrichtungen [157] sind in der Literatur beschrieben. Oft beziehen sich diese Angaben auf den medizinischen und pharmazeutischen Bereich oder auf die Produktion von Halbleiterbauelementen. Für chemische Anforderungen gibt es kaum Reinraumbeschreibungen. Hier wird die Bezeichnung „Reines Labor“ verwendet [158].

Neben den baulichen Gegebenheiten stellt der Mensch eine große Kontaminationsquelle dar, z. B. emittiert ein sitzender Mensch pro Minute 100.000 Partikel. Eine gut sitzende und geschlossene Spezialkleidung ist unbedingt notwendig. Je nach Raumklasse werden unterschiedliche Schutzkleidungen, wie Kittel oder Overall mit/ohne Kapuze und/ohne Mundschutz, Kopfhäube, Schuhe, Strümpfe und Unterwäsche, aus speziellen Materialien eingesetzt [159].

Für das Personal ist das Verhalten im Reinraum nach der VDI-Richtlinie 2083 vorgeschrieben [160]. Neben gesundheitlichen Anforderungen werden ein striktes Rauchverbot am Arbeitsplatz, Rauchverbot bereits zwei Stunden vor Arbeitsbeginn und ständige Schulungen des Personals gefordert. Um die geforderte Luftreinheit zu garantieren, ist im Rahmen der Qualitätssicherung eine ständige oder zumindest regelmäßige Kontrolle der Partikelzahlen erforderlich [161-162].

5.2 Chemisches Arbeiten in Reinräumen

Das chemische Arbeiten in Reinräumen wird in der Literatur, in Normen oder Arbeitsvorschriften wenig berücksichtigt. Reinräume werden erst seit kurzer Zeit in der Chemie und insbesondere in der Analytik eingesetzt. Alle Schritte der Probenvorbereitung und Analyse finden dann im Reinraum statt [163-164]. Ein wichtiger Arbeitsschritt in der Ultrapurenanalyse hochreiner Lösungen ist z. B. das Eindampfen zur Anreicherung der

Analyten. Dieser langwierige und kontaminationsanfällige Arbeitsschritt erfordert jedoch keinen reinen und staubfreien Raum, sondern ein „Reines Labor“ [158].

Der Reinraum am Institut der Anorganischen Chemie der Universität Hannover ist als Raum der Klasse 1000 konzipiert. Luftfilter und Strömungsbedingungen sind darauf ausgerichtet. Die Zusatzbekleidung mit Overalls, Kopfhauben und Reinraumschuhen bzw. Überschuhen genügt diesen Anforderungen. Allerdings ist eine Arbeitsweise für einen Reinraum der Klasse 1000 nach [164] nicht möglich. Die im Arbeitskreis vorherrschenden Themengebiete erfordern häufige Umbauten, Anbauten und diverse Kopplungen mit dem ICP-MS, wodurch Kontaminationen nicht zu vermeiden sind.

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich unter Reinraumbedingungen gearbeitet. Die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen mit der ICP-MS (am VG PQII) und GFAAS in den verwendeten Proben und Referenzmaterialien, die Aufarbeitung der Salpetersäure durch Oberflächendestillation sowie alle weiteren Arbeitsschritte und Probenvorbereitungen wurden in dem Reinraum des Instituts der Anorganischen Chemie der Universität Hannover durchgeführt. Das Arbeiten unter Reinraumbedingungen stellt sicher, kontaminationsfrei zu arbeiten. Allerdings ist für die meisten untersuchten Analyten kein Reinraum notwendig, da sie nicht im Laborumfeld vorkommen.

6. Das Verdünnungs-Verfahren

6.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die metallischen Verunreinigungen von γ -Titanaluminid und den hochreinen Ausgangsmaterialien Aluminium und Titan bestimmt. Die Proben stellte die Firma Plansee AG zur Verfügung. Abbildung 6.1 zeigt das untersuchte γ -TiAl-Target, das nach Herstellerangaben eine stöchiometrische Zusammensetzung von 50 Atom% Ti und 50 Atom% Al aufweist.

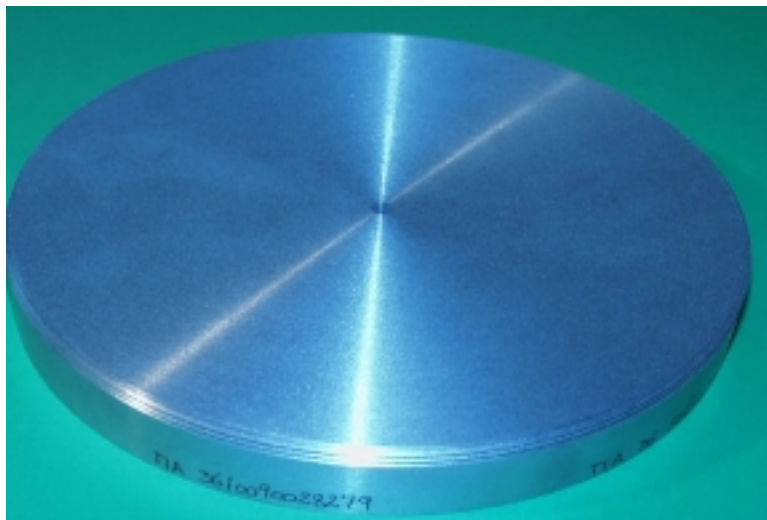


Abb. 6.1: Digitalaufnahme des γ -TiAl-Targets

Das TiAl-Target mit einem Durchmesser von 17 cm und einer Stärke von 2,5 cm wird nach der im Flussdiagramm 2.2 dargestellten pulvermetallurgischen Route hergestellt. Die Elementpulver Titan und Aluminium werden miteinander vermischt und intensiv gemahlen. Dann erfolgt die Pulverdichtung durch heißisostatisches Pressen. Eine anschließende thermische und thermomechanische Behandlung des verdichteten Pulvergemischs durch Schmieden, Stangenpressen oder Walzen führt zu dem Halbzeug. Aus dem Rohprodukt werden vor allem mechanisch sehr stabile Beschichtungen für Bohrer hergestellt.

6.2 Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahmen des γ -TiAl-Targets

Einen ersten Eindruck über die Homogenität und die Strukturen innerhalb der TiAl-Legierung ergeben die in der Abbildungen 6.2 gezeigten Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahmen. Dargestellt sind Vergrößerungen der TiAl-Oberfläche von 250x und 2500x.

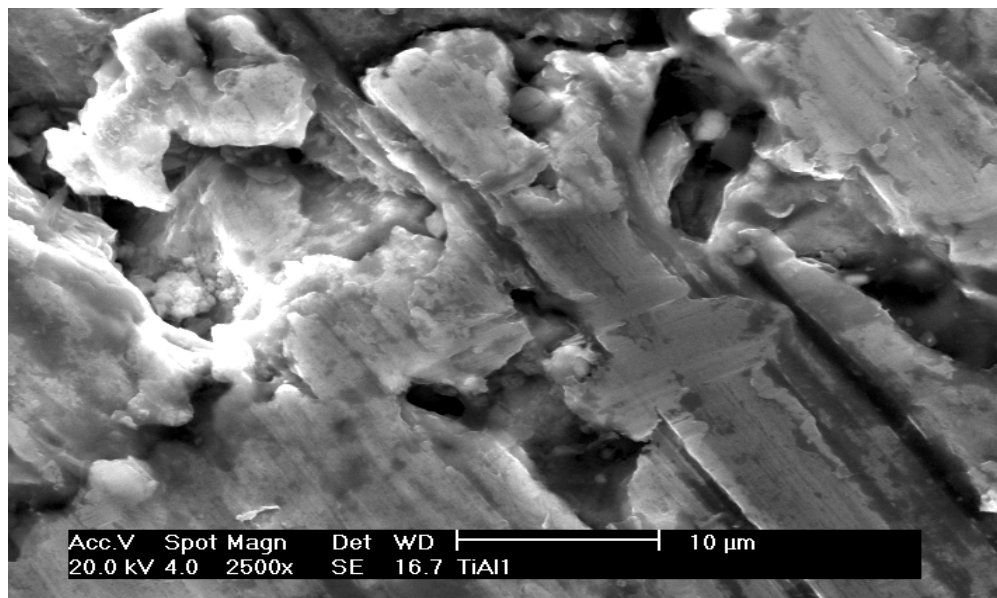
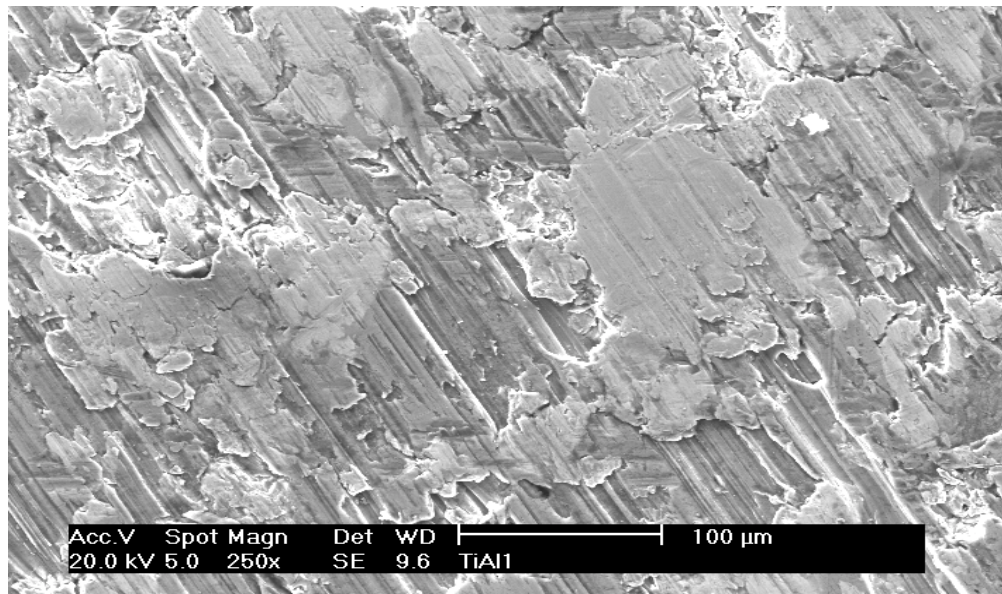


Abb. 6.2: Rasterelektronen-Mikroskopaufnahmen von γ -TiAl

Oberes Bild: 250fache Vergrößerung

Unteres Bild: 2500fache Vergrößerung

Die 250fache Vergrößerung zeigt eine Lamellenstruktur für die TiAl-Legierung [165]. Ihre Oberfläche ist leicht uneben und in Schichten aufgebaut. In der 2500fachen Vergrößerung ist die Inhomogenität des Materials deutlich erkennbar. An den Phasengrenzen der Lamellen besteht die Möglichkeit der Anreicherung von Verunreinigungen. Aufgrund der Inhomogenität der TiAl-Legierung ist die Bestimmung der Spurenbestandteile aus der flüssigen Phase Verfahren der Feststoffanalytik, wie z. B. GDMS, vorzuziehen. Verfahren, die den Feststoff direkt untersuchen, werden für das TiAl-Target schlechte Präzisionen ergeben. Daher ist die ICP-MS hervorragend geeignet für die Bestimmung der Ultraspuren- und Spurenverunreinigungen in γ -TiAl.

Zur halbquantitativen Untersuchung wurde die Oberfläche des γ -TiAl am Raster-Elektronen-Mikroskop gescannt. Abbildung 6.3 zeigt das Spektrum einer REM-Aufnahme des TiAl-Targets.

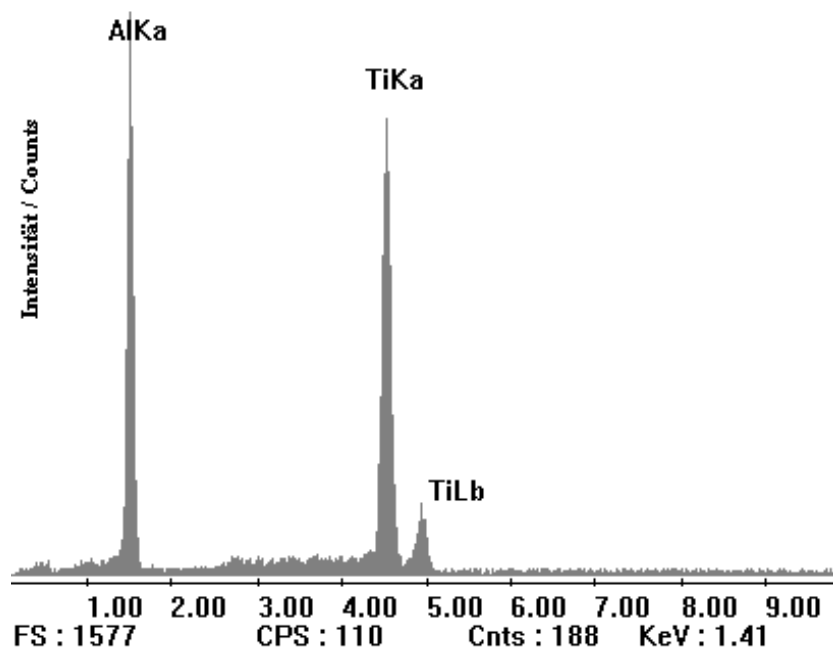


Abb. 6.3: Oberflächenaufnahme von γ -TiAl am REM

Die Aufnahme am REM ergibt für das TiAl-Target Signale für Aluminium und Titan innerhalb des Energiebereichs zwischen 1 und 9 eV. An den Signalausbeuten für AlK α und TiK α ist eine ungefähre Zusammensetzung des Titanaluminids von 50 : 50 At% abzuschätzen. Die Inhomogenität des TiAl-Targets wird durch die REM-Aufnahmen in den

Abbildungen 6.4 und 6.5 noch einmal verdeutlicht. Dazu wurde die Oberfläche des Materials an verschiedenen Punkten auf einer Verbindungsgeraden abgescannt und die Zusammensetzung der Oberfläche an den entsprechenden Punkten bestimmt. Es wurden zwei verschiedene Oberflächenabschnitte gewählt. In Abbildung 6.4 ist der Oberflächenscan zwischen den Punkten M1 bis M4 in einem äußerlich homogenen Bereich der Oberfläche aufgenommen worden. Der erste Messpunkt M1 liegt in einer tieferliegenden Region der Oberfläche.

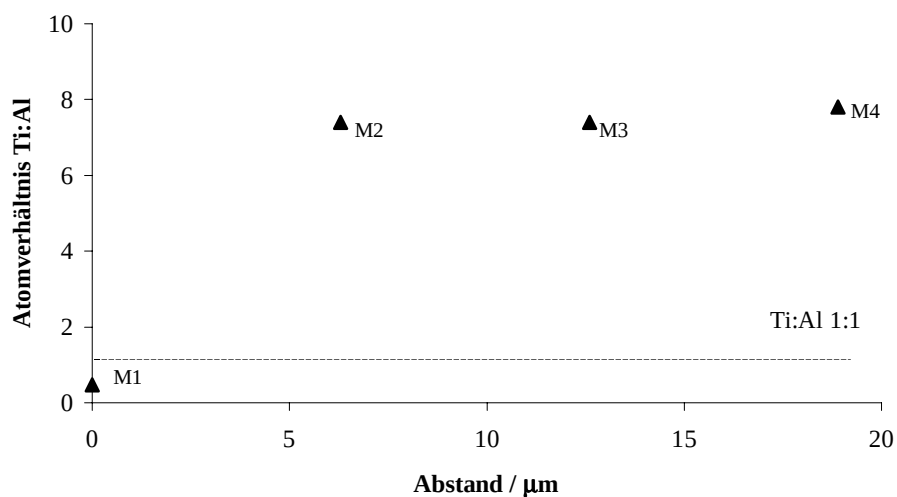
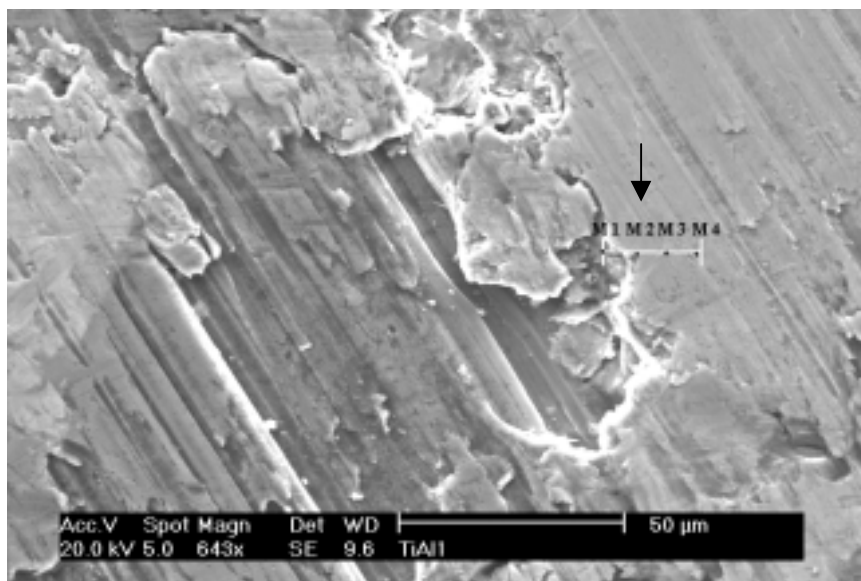


Abb. 6.4: Scan der Oberfläche von γ -TiAl

Obere Abb.: REM-Aufnahme mit 643x; untere Abb.: Darstellung des Atomverhältnisses Ti:Al an den Messpunkten M1 bis M4 (siehe obere Abb.)

Die Messpunkte M2 bis M4 zeigen eine homogene Verteilung in ihrer prozentualen Zusammensetzung an Ti und Al. Die gestrichelte Linie in den Abbildungen 6.4 und 6.5 gibt das ideale Atomverhältnis Titan zu Aluminium von 1 an. An der äußeren Schicht der Oberfläche (M2-M4) liegt eine Anreicherung von Titan bis zur 7fachen Menge vor. Der Grund kann ein Abdampfen des Aluminiums (Kapitel 2) von der Oberfläche während der thermomechanischen Behandlung sein.

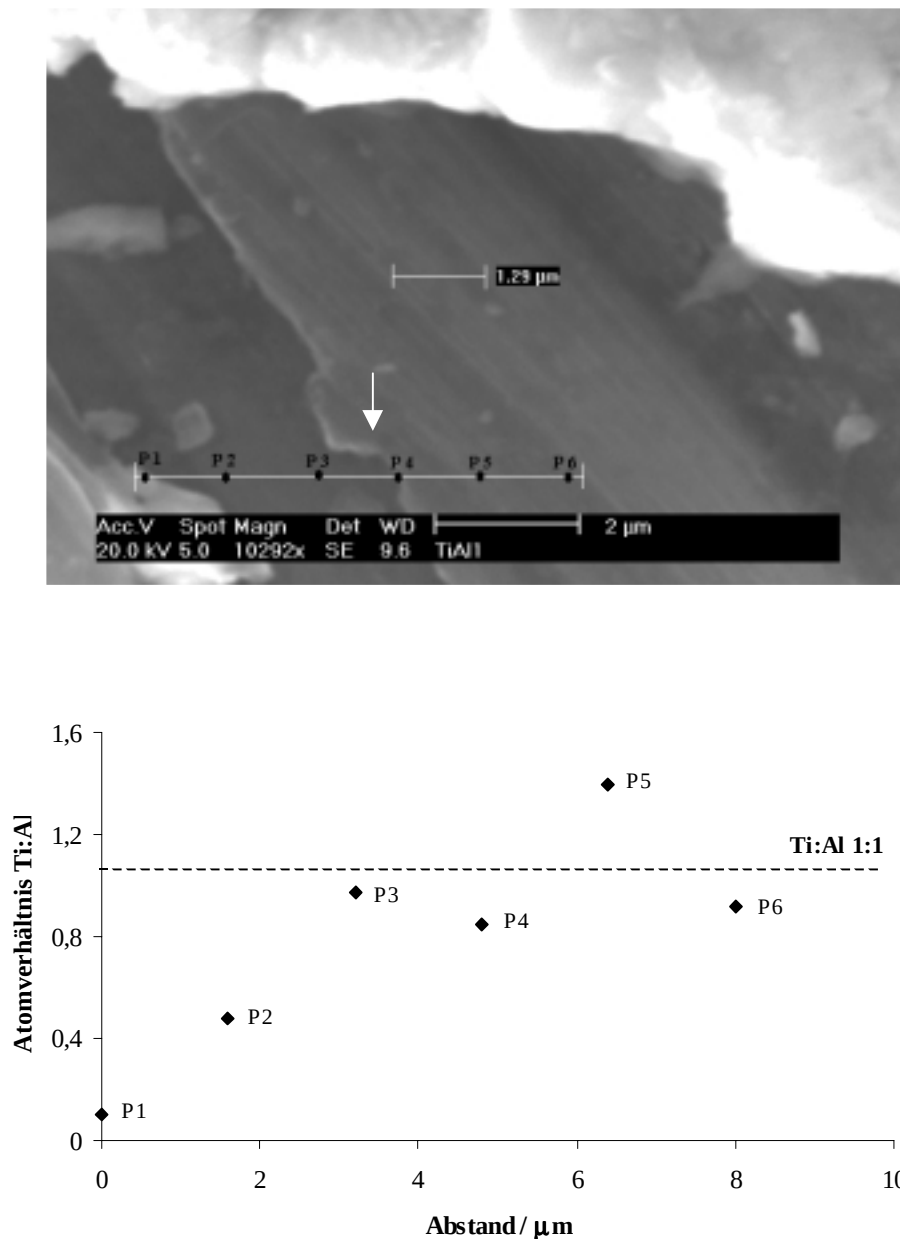


Abb. 6.5: Scan der Oberfläche von γ -TiAl
 Obere Abb.: REM-Aufnahme mit 1029x; untere Abb.: Darstellung des Atomverhältnisses Ti:Al an den Messpunkten P1 bis P6 (siehe obere Abb.)

Der tieferliegende Messpunkt M1 in Abbildung 6.4 weist dagegen eine Zusammensetzung Ti:Al von ungefähr 1:2 auf und ist ein Hinweis auf die bekannte intermetallische Phase TiAl_2 . In Abbildung 6.5 ist ein Oberflächenscan über eines tiefer liegenden Bereichs im γ -TiAl dargestellt. Die Punkte P3 bis P6 geben die erwartete Zusammensetzung von 1:1 Ti zu Al wieder. Von Punkt P2 bis P1 nimmt der prozentuale Anteil an Aluminium wieder zu. P2 entspricht der Zusammensetzung von TiAl_2 , während P1 einen hohen Überschuss an Aluminium von 10:1 zum Titan aufweist. Der hohe Anteil an Aluminium im Punkt P1 kann ein Indiz für eine Mischungslücke sein.

Die durchgeführte Untersuchung am Rasterelektronen-Mikroskop bestätigt die Inhomogenität des TiAl-Targets und gibt einen Hinweis auf das Vorliegen weiterer intermetallischer Phasen sowie Mischungslücken.

6.3 Aufschluss der Proben

In dieser Arbeit wurden die pulvrigen hochreinen Ausgangsmaterialien Aluminium und Titan und ein Pulvergemisch aus den beiden Metallen mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 eingesetzt. Ferner wurde das aus diesem Pulvergemisch über die Pulververdichtung und thermomechanische Behandlung hergestellte und an einer Drehmaschine zerspannte TiAl-Target untersucht.

Für den chemischen Aufschluss der Proben wurden jeweils 0,5 g der Pulver bzw. Späne in ein 100 mL PFA-Schraubgefäß eingewogen und mit 20 g Reinstwasser überschichtet. Dann wurden vorsichtig 2 mL 40%ige HF-Lösung (ultrapure) zur Suspension gegeben. Da die Reaktion stark exotherm und unter Gasentwicklung verlief, wurde die Aufschlusslösung gelegentlich geschwenkt, um Siedeverzüge zu vermeiden. Nach dem vollständigen Auflösen des Feststoffs wurden zur Oxidation des Ti^{3+} zum Ti^{4+} 2 mL konz. HNO_3 (suboiled) zugetropft. Die Farbe der Lösung ging langsam von blauviolett nach farblos über. Schließlich wurde mit Reinstwasser auf 100 g aufgefüllt. Für die weiteren Untersuchungen am ICP-MS wurden die Aufschlusslösungen 1:10 verdünnt. Bei der Spurenmatrixtrennung mit dem stark sauren Kationenaustauscher AG50W-X8 wurde die

unverdünnte Lösung eingesetzt, wenn die Analytkonzentrationen nicht zu hoch waren. Gleiches gilt für die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen mit der GFAAS.

Im folgenden werden die Geräte aufgeführt, mit denen die Untersuchungen in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die genauere Gerätebeschreibung ist dem Anhang zu entnehmen.

- ICP MS Elan 6000, Perkin Elmer
- ICP-MS PQ II, VG Elemental Fisons Instruments
- GFAAS AAS 5 EA, Analytik Jena GmbH
- ICP-AES simultanes Spectroflame P, Spectro Analytical Instruments GmbH
- ICP-AES sequentielles SpectroFlame-EOP, Spectro Analytical Instruments GmbH
- GDMS VG 9000, Vergleichsmessungen der Firma Degussa
- FIAS FIAS 400, Perkin Elmer

Mit dem Elan 6000 wurden die ersten Messungen der aufgeschlossenen und verdünnten Proben durchgeführt. Der Hauptteil der Untersuchungen erfolgte am PQ II. In Kapitel 6.10 schließt ein Gerätevergleich an, in dem die beiden unterschiedlichen ICP-MS-Generationen gegenübergestellt werden. Mit den anderen oben genannten Geräten wurden Vergleichsmessungen ausgeführt. Das FIAS wurde zur Automatisierung der Spurenmatrix-Trennung (Kapitel 8) und als ein Verfahren der Probenzufuhr eingesetzt (Kapitel 7).

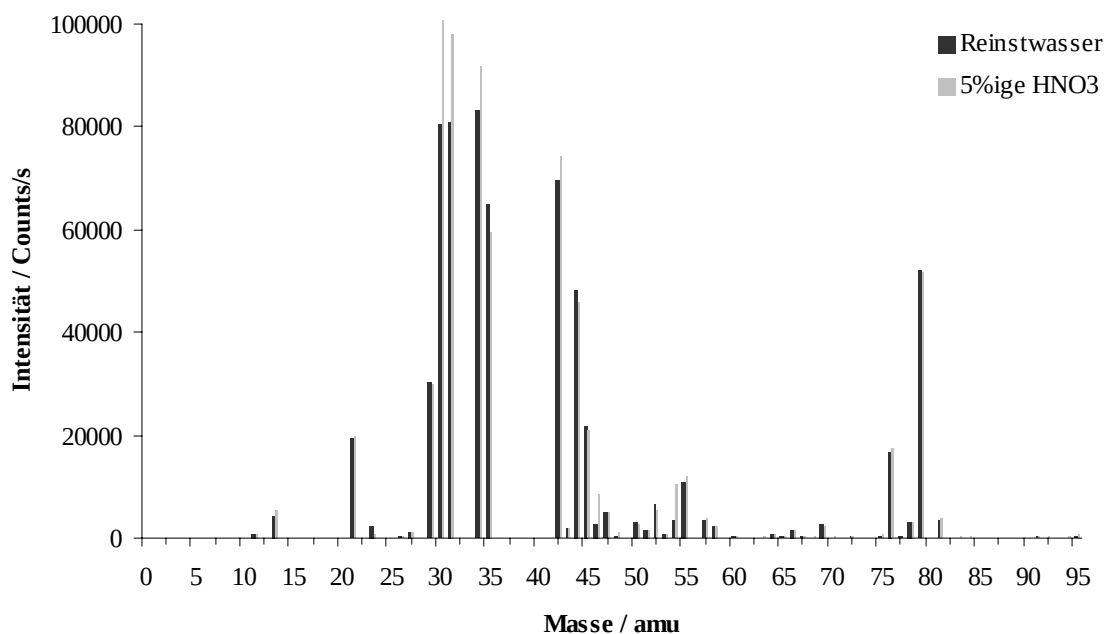
6.4 Massenspektren von Reinstwasser und 5%iger HNO_3 im Normal- und Kaltplasma

Um einen Überblick über die Leerwerte in der ICP-MS zu geben, wurde der Untergrund für Reinstwasser und für eine 5%ige HNO_3 -Lsg. untersucht. In den meisten Untersuchungen mit der ICP-MS ist es notwendig, bestimmte Massenbereiche auszublenden bzw. zu skippen. In diesen Bereichen liegen hohe Interferenzen, hervorgerufen durch das Plasmagas Argon, seine Verunreinigungen an Stickstoff und Kohlenstoff und Reinstwasser (Kapitel 3). Die ausgeblendeten Massen und ihre Interferenzen werden in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Ausgeblendete Massen und ihre Interferenzen

ausgeblendete Massen	Interferenz	ausgeblendete Massen	Interferenz
12	$^{12}\text{C}^+$	33	$^{16}\text{O}_2\text{H}^+$
14	$^{14}\text{N}^+$	36	$^{36}\text{Ar}^+$
15	$^{15}\text{N}^+$	37	$^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$
16	$^{16}\text{O}^+$	38	$^{38}\text{Ar}^+$
17	$^{17}\text{O}^+, ^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	39	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$
18	$^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$	40	$^{40}\text{Ar}^+$
19	$^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	41	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$
20	$^{20}\text{Ne}^+$	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
28	$^{14}\text{N}_2^+$	80	$^{40}\text{Ar}_2^+$
32	$^{16}\text{O}_2^+$		

Im unteren Massenbereich zwischen 10 und 82 amu treten weitere spektrale Interferenzen durch Molekülspezies auf, die ebenfalls aus den oben genannten Plasmagasbestandteilen und Reinstwasser entstehen (Kapitel 3). Dadurch ist eine Reihe an Elementen nur schwer und mit hohen Nachweisgrenzen erfassbar. In Abbildung 6.6 werden die Massenspektren zwischen 1 und 95 amu für Reinstwasser und für eine wässrige 5%ige HNO_3 -Lösung dargestellt, um die Leerwertproblematik für diesen Massenbereich zu verdeutlichen.

**Abb. 6.6:** Massenspektren von Reinstwasser und einer 5%igen HNO_3 -Lsg.

Die beiden Massenspektren von Reinstwasser und der wässrigen 5%igen HNO_3 -Lsg. unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Aufgrund des Stickstoffs in der 5%igen HNO_3 -Lsg. erhöhen sich für diese Matrix im Massenspektrum die Intensitäten der mit Stickstoff gebildeten Molekülspezies. Signalerhöhungen liegen entsprechend auf den Massen 30 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$), 31 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$), 46 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$) und 54 amu ($^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$). Ab der Masse 83 amu treten keine weiteren Interferenzen durch die Plasmaspezies und Reinstwasser auf. Zwischen den Massen 59 bis 75 amu lassen sich die Elemente Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gallium und Germanium auf niedrigem Untergrund bestimmen. In Tabelle 6.2 werden die Interferenzen für eine salpetersaure Lösung zusammengefasst und die gestörten Isotope aufgeführt. Es werden auch wichtige Interferenzen genannt, die gewöhnlich im Massenspektrum ausgeblendet sind.

Tabelle 6.2: Interferenzen und gestörte Isotope einer salpetersauren Lösung

Masse	Interferenz	gestörtes Isotop / Häufigkeit in %	Masse	Interferenz	gestörtes Isotop / Häufigkeit in %
28	$^{14}\text{N}_2^+$	$^{28}\text{Si}^+$ / 92,2	44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	$^{44}\text{Ca}^+$ / 2,1
29	$^{14}\text{N}_2\text{H}^+$	$^{29}\text{Si}^+$ / 4,7	45	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	$^{45}\text{Sc}^+$ / 100
30	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	$^{30}\text{Si}^+$ / 3,1	46	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$	$^{46}\text{Ti}^+$ / 8,0
31	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{31}\text{P}^+$ / 100	54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	$^{54}\text{Cr}^+$, $^{54}\text{Fe}^+$ / 2,4; 5,8
32	$^{16}\text{O}_2^+$	$^{32}\text{S}^+$ / 95	55	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	$^{55}\text{Mn}^+$ / 100
33	$^{16}\text{O}_2\text{H}^+$	$^{33}\text{S}^+$ / 0,8	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$ / 91,7
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	$^{34}\text{S}^+$ / 4,2	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{57}\text{Fe}^+$ / 2,2
36	$^{36}\text{Ar}^+$	$^{36}\text{S}^+$ / 0,02	70	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	$^{70}\text{Ge}^+$, $^{70}\text{Zn}^+$ / 20,5; 0,6
37	$^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$	$^{37}\text{Cl}^+$ / 24,2	76	$^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	$^{76}\text{Se}^+$, $^{76}\text{Ga}^+$ / 9,0; 7,8
39	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	$^{39}\text{K}^+$ / 93,3	78	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	$^{78}\text{Se}^+$ / 23,6
40	$^{40}\text{Ar}^+$	$^{40}\text{Ca}^+$ / 96,9	79	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	$^{79}\text{Br}^+$ / 50,7
41	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	$^{41}\text{K}^+$ / 6,7	80	$^{40}\text{Ar}_2^+$	$^{80}\text{Se}^+$ / 49,7
42	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2^+$	$^{42}\text{Ca}^+$ / 0,7	81	$^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$	$^{81}\text{Br}^+$ / 49,3

Die Elemente Si, P, S, Cl, Ca, Br, K und Fe erweisen sich wegen starker Molekülinterferenzen als „Problemanalyte“ in der ICP-MS. Si, P und S sind im Grunde nicht oder eingeschränkt mit schlechten Nachweisgrenzen bestimmbar. Das monoisotope ^{39}K ist neben der Interferenz durch $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ durch ein überlappendes Signal vom benachbarten und intensiven $^{40}\text{Ar}^+$ -Peak gestört. Ein gutes Beispiel für ein gestörtes

Element ist Fe. Die drei Isotope $^{54}\text{Fe}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ und $^{57}\text{Fe}^+$ mit der Isotopenhäufigkeit von 5,8; 91,7 und 2,2 % weisen durch $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ und $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ einen hohen Untergrund auf. Das $^{58}\text{Fe}^+$ liegt nur zu 0,3 % vor und wird durch das isobare $^{58}\text{Ni}^+$ überlagert.

Wie in Kapitel 3 erwähnt, bietet sich für die gestörten Elemente im unteren Massenbereich die Kaltplasma-Option für wässrige Proben oder die Kollisions- bzw. Reaktionszellentechnik an. Abbildung 6.7 verdeutlicht die Reduzierung des Untergrundes von Reinstwasser und einer wässrigen 5%igen HNO_3 -Lsg. für Massen > 35 amu unter Kaltplasmabedingungen bei 800 Watt Generatorleistung.

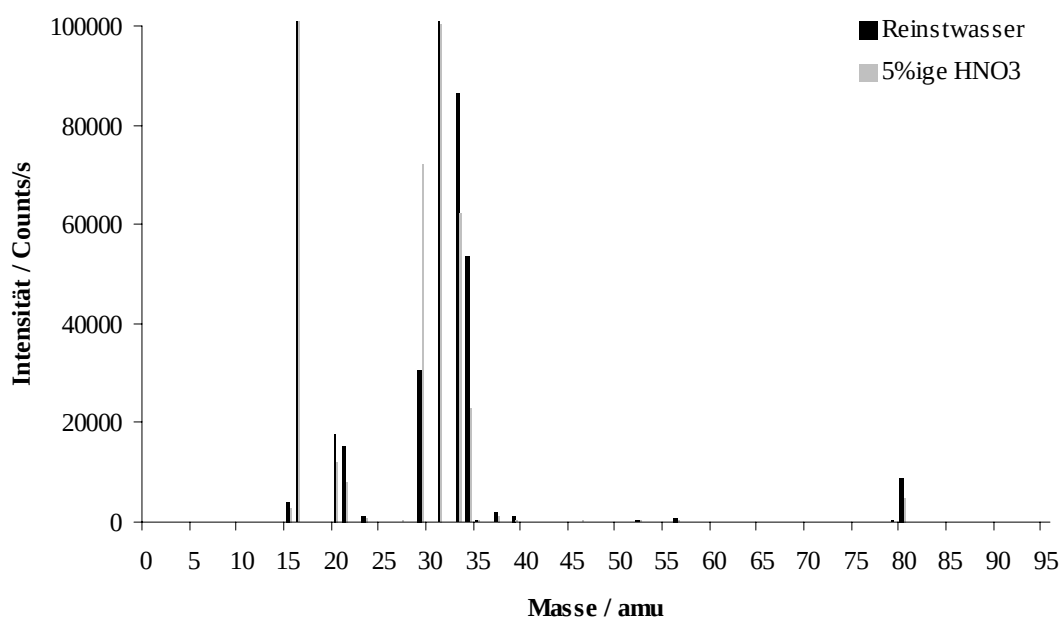


Abb. 6.7: Massenspektren von Reinstwasser und einer 5%igen HNO_3 -Lsg. unter Kaltplasma-bedingungen

Die Molekülspezies beschränken sich auf den Massenbereich 16-19 und 29-34 amu, da sich im Kaltplasma vorzugsweise Sauerstoffspezies bilden. Die Ausbildung von Argon- und Stickstoffspezies findet nicht mehr oder in geringem Maße statt, z. B. muss die Masse 80 amu bei einem relativ geringen Untergrund von 10000 Counts/s nicht mehr ausgeblendet werden. Die Leistungsfähigkeit des Plasmas und damit das Signal/Untergrund-Verhältnis sind stark abhängig von der Matrix [166-167]. Daher wird das Kaltplasma hauptsächlich für die Analyse von Reinstwasser oder verdünnten Säuren eingesetzt [168-169].

6.5 Massenspektren von Al-, Ti-Pulver und dem TiAl-Target

Von den aufgeschlossenen und 1:10 verdünnten Proben (Al-, Ti-Pulver und TiAl-Target) wurde jeweils ein Massenspektrum zwischen 15 und 240 amu aufgenommen. Die Abbildungen 6.8-6.11 zeigen die sich ergebenden Massenspektren im Vergleich zum Reinstwasser. Es werden erste Hinweise über die Art und das Ausmaß der metallischen Verunreinigungen in den Proben erhalten. Aufgrund der Interferenzen für Massen unterhalb 80 amu werden in den Massenspektren nur die Verunreinigungen für mittlere und schwere Massen genannt. Die sich speziell für die verschiedenen Matrices ergebenden Interferenzen werden noch ausführlicher in Kapitel 6.6 behandelt.

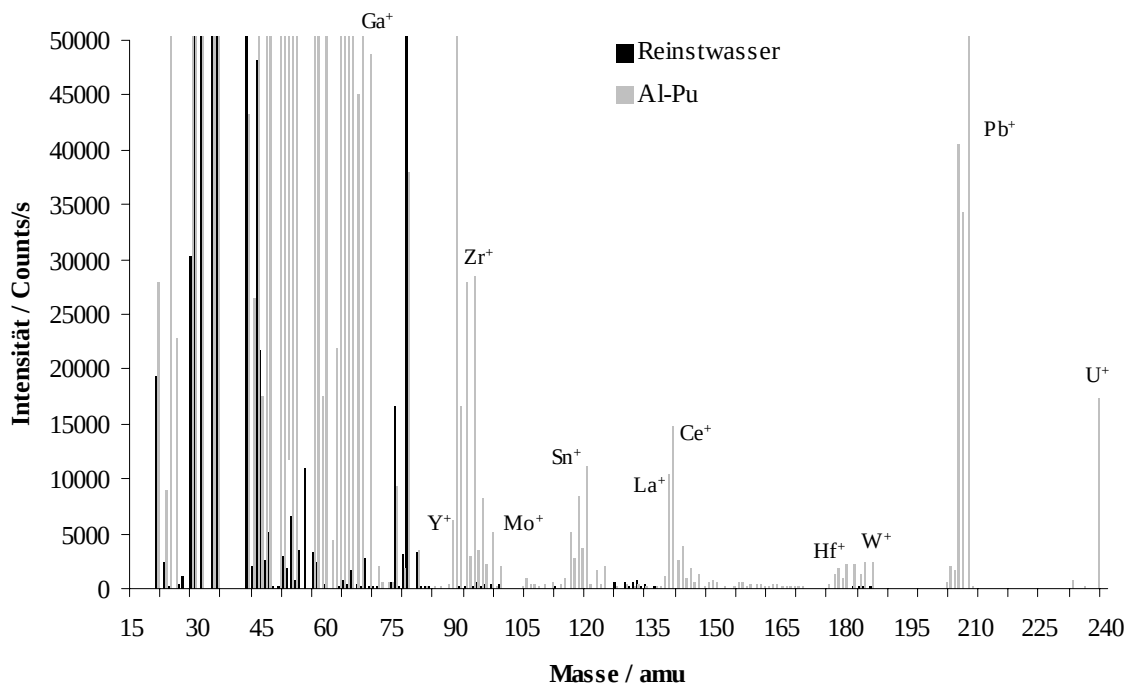


Abb. 6.8: Massenspektrum einer 0,05%igen Al-Lösung und von Reinstwasser

In dem Massenspektrum der Aluminiumprobe sind oberhalb von 68 amu signifikante metallische Verunreinigungen an Ga, Y, Zr, Mo, Sn, La, Ce, Pb, U, Hf und W identifizierbar. Die Höhen der Intensitäten für Ga, Zr, Pb und U deuten auf Konzentrationen im ppm-Bereich bezogen auf den Feststoff hin. Für die Titanprobe in Abbildung 6.9 ergibt sich ein sichtbar unterschiedliches Massenspektrum. Die Verunreinigungen für Massen größer als 68 amu bestehen im wesentlichen aus Sr, Nb, Rb, Pd, Sn, Sb, Ba, W und Pb. Insgesamt scheint das Ti-Pulver reiner als das Al-Pulver zu sein,

denn die Intensitäten der Verunreinigungen liegen < 15.000 Counts/s, während beim Al die Elemente Ga, Zr und Pb deutlich über 15.000 Counts/s liegen, z. B. ^{208}Pb mit etwa 81.000 Counts/s.

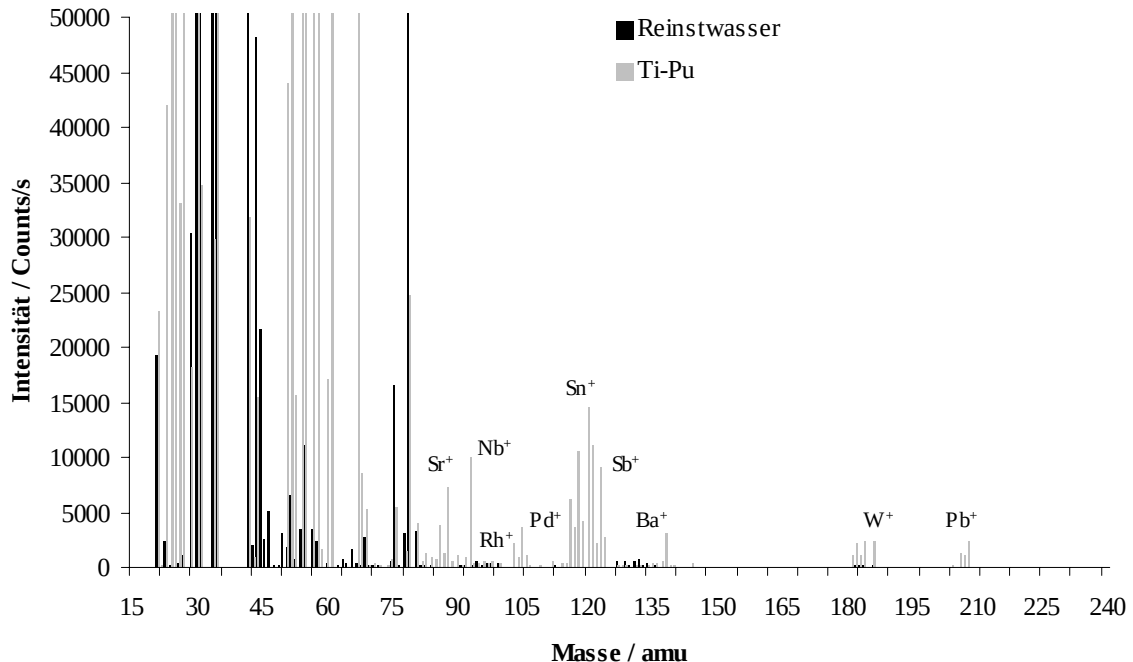


Abb. 6.9: Massenspektrum einer 0,05%igen Ti-Lösung und von Reinstwasser

Das Massenspektrum von TiAl in Abbildung 6.10 stellt die Summe der Spektren von Al- und Ti-Pulver dar, da die Pulver als Ausgangsmaterial für das TiAl-Target dienten. Die Verunreinigungen der Einzelspektren von Ti und Al finden sich entsprechend im TiAl-Massenspektrum wieder, jedoch sind für die Elemente Nb, W, Mo und Sn signifikant höhere Signale erkennbar. Nach Rücksprache mit der Produktion der Firma Plansee AG ergab sich, dass vor dem Vermischen der Ausgangsmaterialien Ti und Al die Elemente Nb, W, Mo und Sn im Mischkessel eingesetzt wurden. D. h. durch eine mangelnde Reinigung des Mischkessels wurden Kontaminationen in die Produktion des TiAl-Targets eingeschleppt.

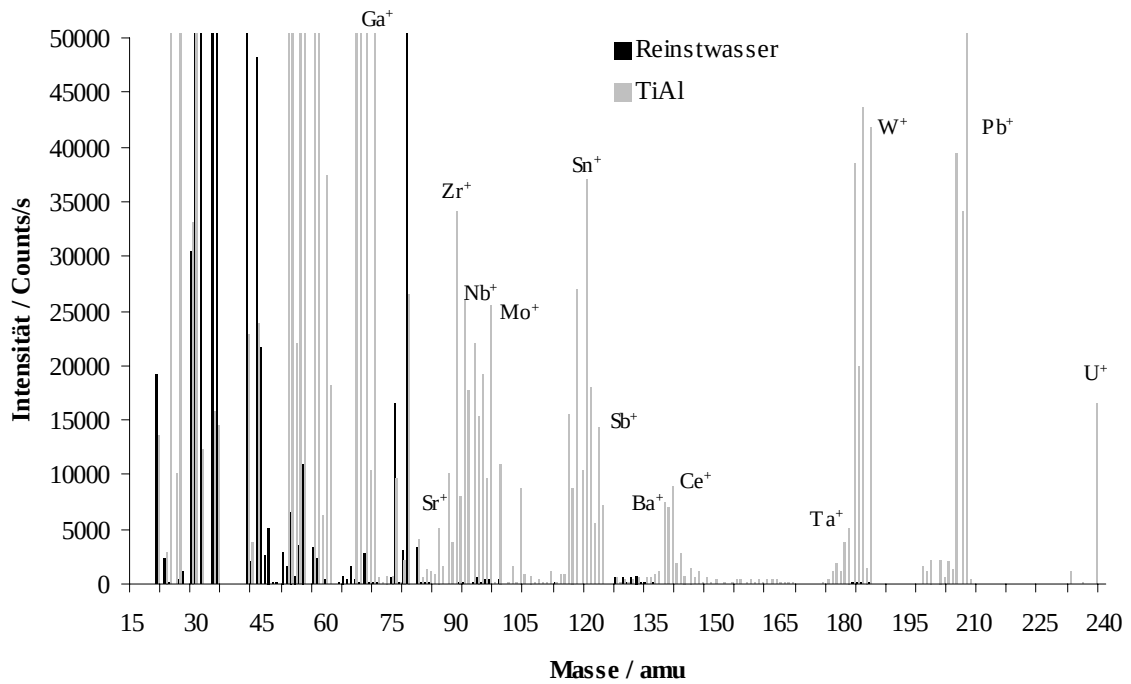


Abb. 6.10: Massenspektrum einer 0,05 %igen TiAl-Lösung und von Reinstwasser

Wählt man für die Darstellung des Massenspektrums einen empfindlicheren Maßstab wie im Beispiel des TiAl in Abbildung 6.11 sind auch die Verunreinigungen im Ultraspurenbereich identifizierbar, wie Rb, Pd, Nd, Hf, Ta, Hg, und Th.

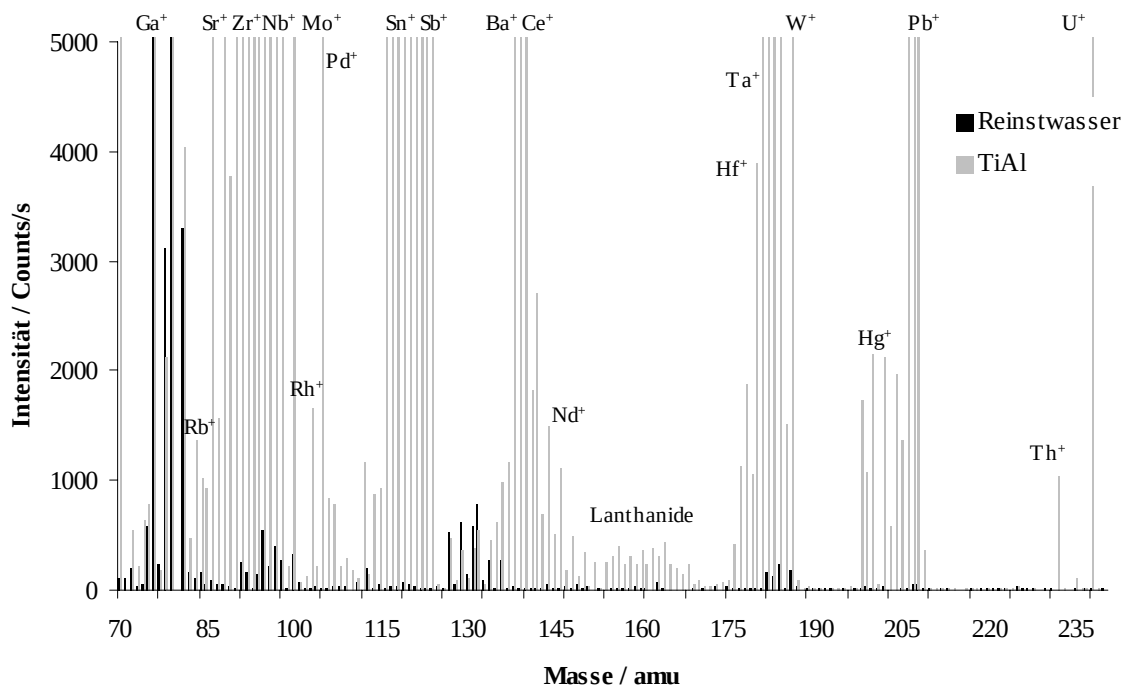


Abb. 6.11: Massenspektrum einer 0,05 %igen TiAl-Lösung und von Reinstwasser

6.6 Interferenzen

In Kapitel 3 wurden die möglichen allgemeiner Interferenzen in der ICP-MS beschrieben. Kapitel 6.4 nennt die spektralen Interferenzen, die aus Reinstwasser und 5%iger HNO_3 entstehen. Im folgenden werden die speziellen Interferenzen untersucht, die durch die Metallmatrix Titan, Aluminium oder TiAl hervorgerufen werden. Dazu wurden jeweils wässrige 10 ppm Standards aus Al, Ti und Al+Ti eingesetzt. Abbildung 6.12 zeigt das Massenspektrum der Ti-Matrix bis zur Masse 95 amu.

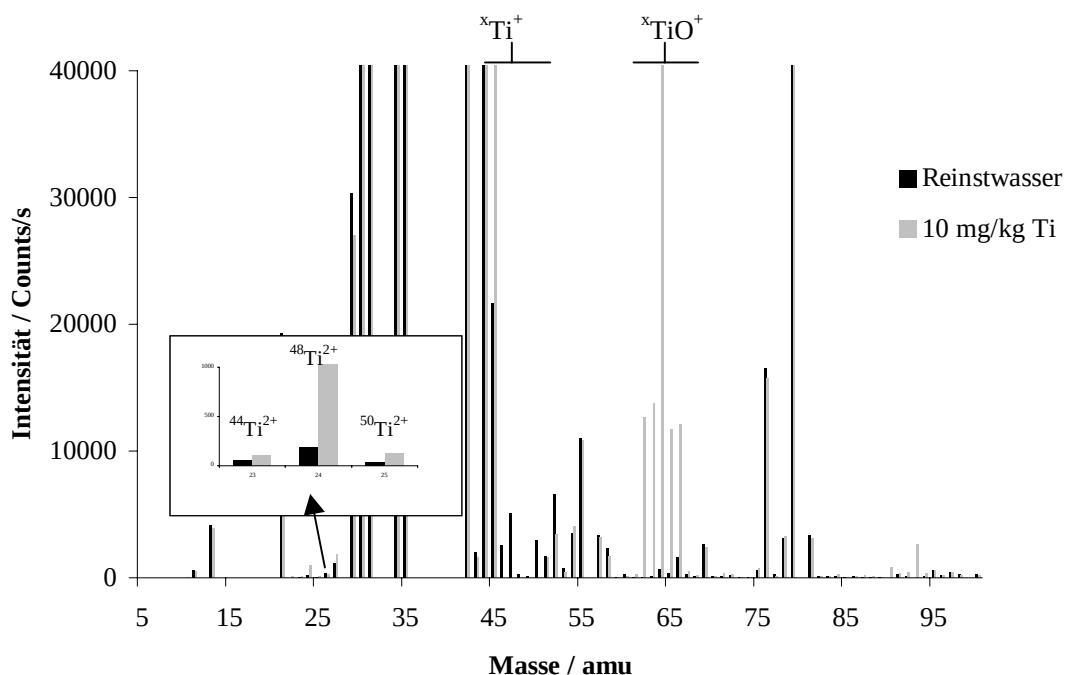


Abb. 6.12: Interferenzen durch die Titan-Matrix

Durch die fünf Titanisotope ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti und ^{50}Ti sind die entsprechenden Massen 46 bis 50 amu gestört. Die Masse 45 weist eine Signalüberlappung von ^{46}Ti auf. Zur Masse 51 findet für eine 10 ppm Ti-Lösung, aufgrund der geringeren Isotopenhäufigkeit von ^{50}Ti keine Überlappung statt. Bei höheren Matrixkonzentrationen wird Masse 51 ebenfalls gestört. Titan bildet Titanoxide, so dass die Massen 62 bis 66 amu spektrale Interferenzen aufweisen. Ferner entstehen zweifach positiv geladene Titanionen, erkennbar auf den Massen 23, 24 und 25 amu. Die Titanoxide und zweifach positiven Titanionen ergeben nach den Häufigkeiten der Titanisotope die zu erwartenden Isotopenmuster mit einem Hauptpeak auf Masse 64 bzw. 24 amu. Dabei ist die Bildung von Ti^{2+} unter den gewählten

Geräteparametern geringer als von TiO^+ . Spätere Untersuchungen unter anderen Geräteeinstellungen ergaben ähnliche Bildungsraten für Ti^{2+} und TiO^+ . Aus der 10 ppm Al-Lösung resultieren geringere spektrale Störungen (Abbildung 6.13). Für diesen Konzentrationsbereich an Aluminium findet lediglich eine Signalüberlappung von ^{27}Al nach Masse 26 statt.

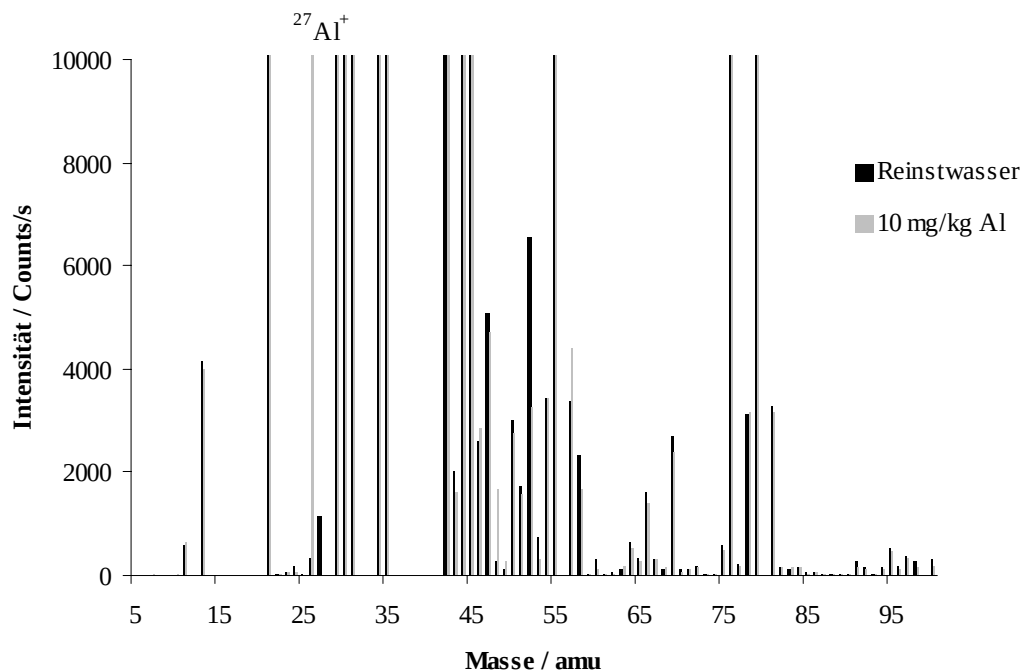


Abb. 6.13: Interferenzen durch die Al-Matrix

Wie in Kapitel 3 festgestellt bildet Al aufgrund seiner hohen 2. Ionisierungsenergie von 18,8 eV keine zweifach positiven Ionen aus. Da Al monoisotop vorliegt, spielen auch Aluminiumoxide keine wichtige Rolle für die Analytik. Gestört werden kann lediglich ^{43}Ca , ^{44}Ca dagegen bleibt durch Al-Spezies ungestört und steht der Ca-Bestimmung zur Verfügung. Auf eine Darstellung der Interferenzen durch TiAl wird verzichtet, da ein Mischspektrum aus Abbildung 6.12 und 6.13 mit den Störungen durch Ti-Spezies vorliegt.

Tabelle 6.3 fasst die Interferenzen aus den Metallmatrices und die gestörten Analyt-Isotope zusammen. Die Ti-Matrix erschwert besonders die Bestimmung von Na, Mg, Cu, Zn, Sc und V. Komplette gestört sind alle Isotope von Cu, Na, Mg, Sc und V, wobei ^{45}Sc und ^{51}V Signalüberlagerungen von ^{46}Ti und ^{50}Ti aufweisen.

Tabelle 6.3: Interferenzen durch die Ti- und Al-Matrix

Element	Spezies	Masse / Häufigkeit / %	gestörtes Isotop Häufigkeit / %
Ti	Ti ⁺	46 / 8,0	⁴⁶ Ca ⁺ / 0,004
		47 / 7,3	
		48 / 73,8	⁴⁸ Ca ⁺ / 0,19
		49 / 5,5	
		50 / 5,4	⁵⁰ Cr ⁺ , ⁵⁰ V ⁺ / 4,4; 0,3
	Ti ²⁺	23	²³ Na ⁺ / 100
		24	²⁴ Mg ⁺ / 79,0
		25	²⁵ Mg ⁺ / 10,0
	TiO ⁺	62	⁶² Ni ⁺ / 3,6
		63	⁶³ Cu ⁺ / 69,2
		64	⁶⁴ Ni ⁺ , ⁶⁴ Zn ⁺ / 0,9; 48,6
		65	⁶⁵ Cu ⁺ / 30,8
		66	⁶⁶ Zn ⁺ / 29,9
	TiOH ⁺	sehr gering	-
	TiAr ⁺	sehr gering	-
Al	Al ⁺	27 / 100	-
		26 ¹⁾	²⁶ Mg ⁺ / 11,0
	Al ²⁺	nicht nachweisbar	-
	AlO ⁺	43 ²⁾	⁴³ Ca ⁺ / 0,1
	Al ₂ ⁺	nicht nachweisbar	-
	AlAr ⁺	67 ²⁾	⁶⁷ Zn ⁺ / 4,1

¹⁾ Signal-Überlappung von ²⁷Al⁺

²⁾ erst identifizierbar ab Aluminiumkonzentrationen > 0,05 %

In weiteren Untersuchungen wurde deutlich, dass für Matrix-Konzentrationen von 0,5 % Al bzw. Ti Störungen durch AlAr⁺ bzw. TiOH⁺ auftreten. Durch Interferenzen auf den Massen 63-68 amu wird die Quantifizierung von Zn erschwert.

Neben den spektralen Interferenzen aus der Matrix liegen unspezifische Interferenzen in Form von Empfindlichkeitsdriften vor. Bei der Untersuchung von 0,05%igen Probelösungen verschmutzt das Interface und besonderes der Sampler durch Matrixablagerungen. Daraus resultiert eine kontinuierlich abfallende Empfindlichkeit auf fast

allen Massen. Abbildung 6.14 verdeutlicht die prozentuale Abweichung der gemessenen Intensitäten von den Ausgangsintensitäten bestimmter Isotope in Abhängigkeit der Messzeit. Eine 0,05%ige TiAl-Lösung wurde mit den Elementen Sc, Co, Ni, Mo, In, Ce, W und Pb in einer Konzentration von 10 ng/g dotiert. Die Probe wurde kontinuierlich über eine Zeit von 85 Minuten angesaugt und in 5 oder 10 Minuten-Intervallen untersucht.

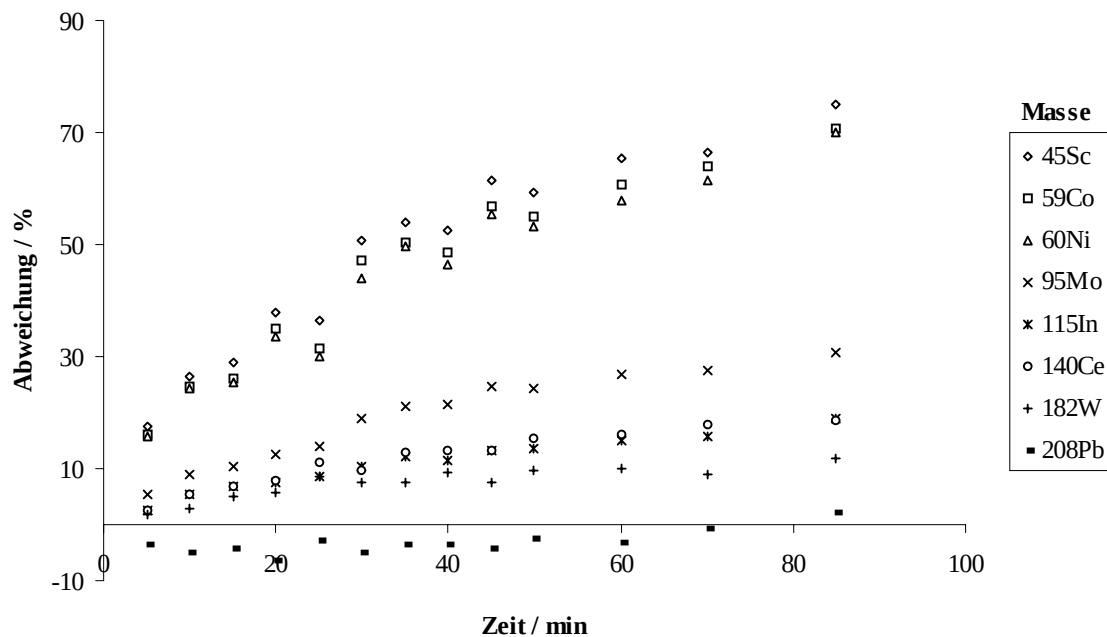


Abb. 6.14: Driftuntersuchung mit einer 0,05%igen TiAl-Lösung. Darstellung der prozentualen Abweichungen der gemessenen Intensitäten zu den Ausgangsintensitäten in Abhängigkeit der Messzeit

Bei allen Analyten mit Ausnahme von Blei verlieren die Intensitäten innerhalb der ersten 5 Minuten 5-20 % ihres Ausgangswertes. Nach 85 Minuten beträgt die prozentuale Abweichung im Extremfall für die Elemente Sc, Co und Ni 70 %. Es lassen sich drei Gruppen klassifizieren. Die Gruppe der leichten Elemente bis zur Masse 60 amu unterliegt einer starken Drift, die Gruppe der mittelschweren bis schweren Elemente zeigt eine mittelstarke Drift bis zu 20 % nach 85 Minuten und die dritte relativ driftstabile Gruppe, die zeitliche Schwankungen ihrer Intensitäten um 5 % aufweist, wie z. B. Pb. Ein Grund für die hohe Drift leichter Massen ist das zu Beginn durchgeführte Tuning am ICP-MS. Das ICP-MS wurde auf hohe Empfindlichkeit für kleine Massen eingestellt. Vermutlich unterliegen unter Matrixbedingungen die empfindlichen Massen starken Intensitätsab-

nahmen. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 6.15 anhand der Massen-Response-Kurven für die dotierte TiAl-Lösung verdeutlicht.

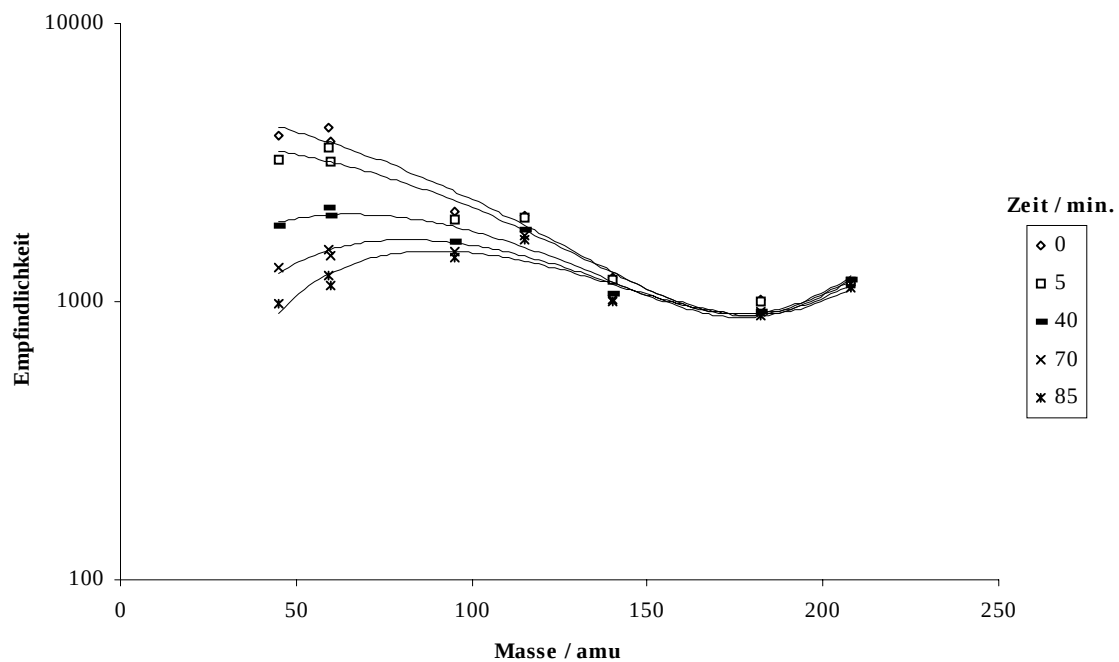


Abb. 6.15: Massen-Response-Kurven in Abhängigkeit der Zeit

Abbildung 6.15 zeigt, dass zu Beginn die Empfindlichkeit für kleine Massen um den Faktor 4 gegenüber schweren Massen erhöht ist. Mit zunehmender Zeit gleichen sich die Empfindlichkeiten der verschiedenen Massenbereiche an. Daher sollte beim Tuning des ICP-MS eine Einstellung auf hohe Empfindlichkeit für kleine Massen vermieden werden. Die Empfindlichkeitsdriften lassen sich durch den Einsatz eines internen Standards korrigieren. Da sich für die einzelnen Massenbereiche unterschiedliche Driften ergeben, sollten entsprechend mehrere interne Standards eingesetzt werden. Nähere Untersuchungen dazu in Kapitel 6.9.

6.7 TiO^+ - und Ti^{2+} -Raten

Die wesentlichen spektralen Matrixeinflüsse des Titans bilden Titanoxide und doppelt positiv geladene Titanionen. Durch die Bestimmung der entsprechenden Bildungsraten kann das Ausmaß der Störungen abgeschätzt und für mathematische Korrekturen bei der Quantifizierung der gestörten Analyt-Isotope eingesetzt werden. Zur Ermittlung der

Bildungsraten wird der Quotient der Intensität auf der gestörten Masse MX zur Intensität des Isotops M gebildet [59].

$$6.1 \quad \text{MO}^+\text{-Rate [\%]} = \frac{\text{Int}[\text{}^m\text{M}^{16}\text{O}^+]}{\text{Int}[\text{}^m\text{M}^+]} * 100$$

mit Int = Intensität

m = Masse

$$6.2 \quad \text{M}^{2+}\text{-Rate [\%]} = \frac{\text{Int}[\text{}^m\text{M}^{2+}]}{\text{Int}[\text{}^m\text{M}^+]} * 100$$

Eine Identifizierung der Interferenzen erfolgt aus den Isotopenmustern in den Abbildungen 6.16 und 6.18. Zur Untersuchung der gestörten Massenbereiche wurde ein wässriger 10 ppm-Ti-Standard eingesetzt.

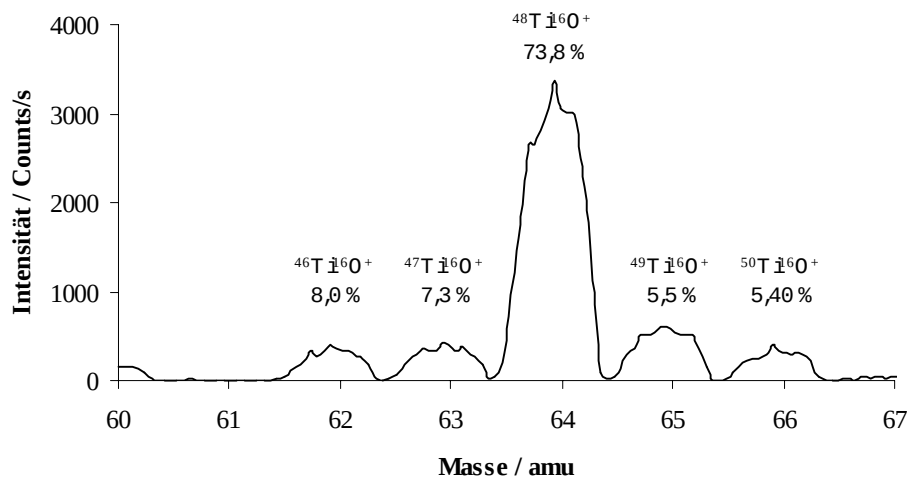


Abb. 6.16: Isotopenmuster von TiO^+

In Abbildung 6.16 werden den einzelnen TiO^+ -Signalen die Isotopenhäufigkeiten der analogen Ti-Isotope zugeordnet. Das Isotopenmuster des TiO^+ entspricht dem des Titans. Auffällig ist die erhöhte Peakintensität für $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ im Vergleich zum $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$. Nach der Isotopenhäufigkeit von $^{49}\text{Ti}^+$ und $^{50}\text{Ti}^+$ sollten die resultierenden TiO^+ -Peaks identisch aussehen. Der Grund für die Signalerhöhung auf Masse 65 amu ist eine Überlagerung durch $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$. Wegen der geringen Bildungsrate von TiOH^+ hat diese Interferenz nur einen signifikanten Einfluss auf die Masse 65 amu, da $^{48}\text{Ti}^+$ mit einer Isotopenhäufigkeit von 73,8 % beteiligt ist. In Abbildung 6.17 erfolgt die Identifizierung von TiOH^+ .

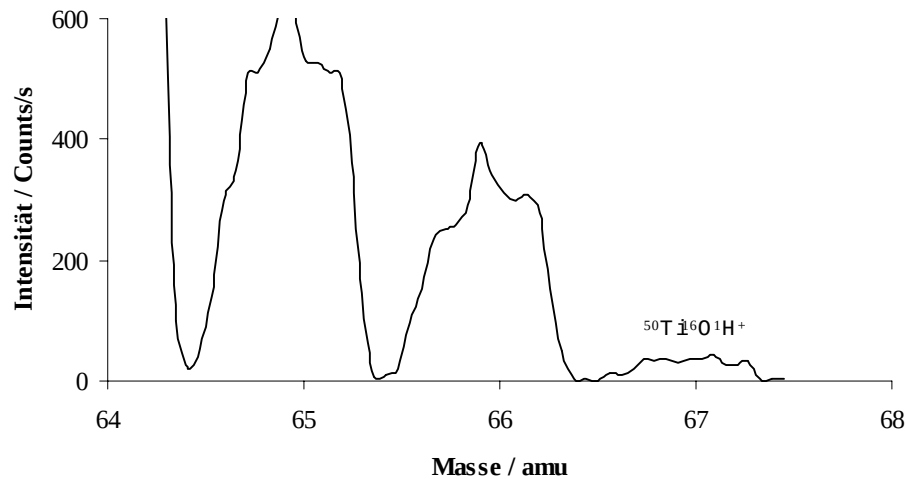


Abb. 6.17: Identifizierung von TiOH^+

Masse 67 amu weist Interferenzen auf, die nicht vom $^{67}\text{Zn}^+$ resultieren. Es liegt eine Störung durch $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ vor. Die geringe Bildungsrate der TiOH^+ -Spezies ist an dem niedrigen Signal erkennbar. Im Vergleich zum $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ -Signal lässt sich die Bildungsrate für $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ und damit für TiOH^+ abschätzen. Für TiOH^+ ergibt sich eine 8fach niedrigere Bildungsrate als für TiO^+ .

Die Identifizierung der doppelt positiv geladenen Ti^{2+} -Ionen erfolgt in Abbildung 6.18. Entsprechend den Ti-Isotopen liegen Signale auf den Massen 23; 23,5; 24; 24,5 und 25 amu vor. Aufgrund der Leerwertproblematik für ^{23}Na wurde die Masse 23 amu nicht berücksichtigt. Der Hauptpeak liegt auf Masse 24 mit $^{48}\text{Ti}^{2+}$. Zwischen den Massen 24,5 und 25 amu liegt ein Mischsignal von $^{49}\text{Ti}^{2+}$ und $^{50}\text{Ti}^{2+}$ vor. Das ICP-MS trennt aufgrund der niedrigen Auflösung die beiden Signalmaxima nicht.

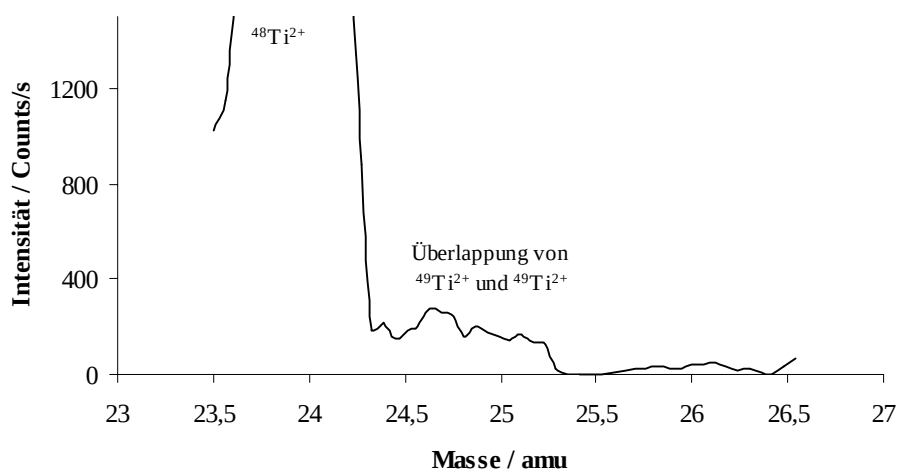


Abb. 6.18: Isotopenmuster von Ti^{2+}

Nach Identifizierung der TiO^+ - und Ti^{2+} -Spezies wird die Abhängigkeit der Speziesbildung von der Ti-Konzentration untersucht. In Abbildung 6.19 ist die TiO^+ -Bildung als Funktion der Matrix-Konzentration aufgetragen.

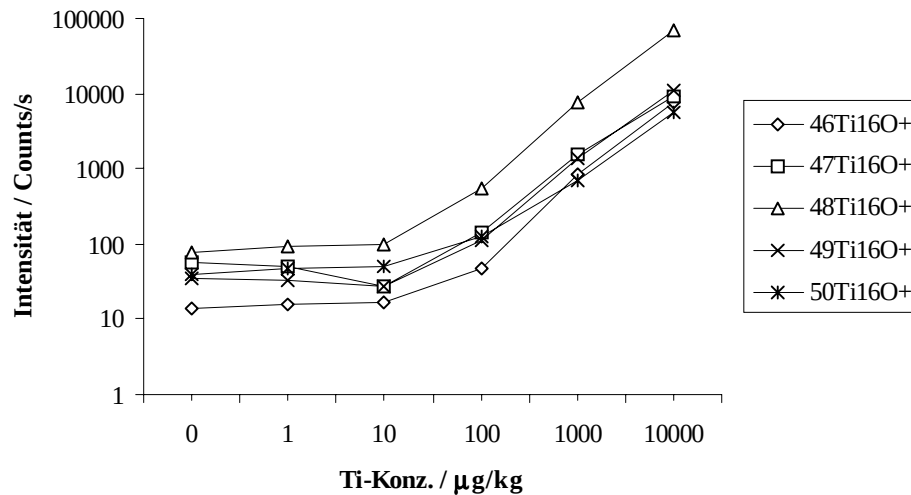


Abb. 6.19: TiO^+ -Bildung als Funktion der Ti-Konzentration

Die Ti-Konzentration wurde zwischen 0,1 und 10.000 ppb variiert und die Intensitäten der TiO^+ -Spezies aufgenommen. Bis zu einer Ti-Konzentration von 10 ppb werden keine signifikanten TiO^+ -Signale erhalten. Ab einer Grenzkonzentration von 10 ppb steigen die Intensitäten linear mit der Matrixkonzentration an. Der gleiche Zusammenhang zwischen Matrixkonzentration und entstehenden Interferenzen ergibt sich für die Ausbildung der Ti^{2+} -Spezies, wie in Abbildung 6.20 dargestellt.

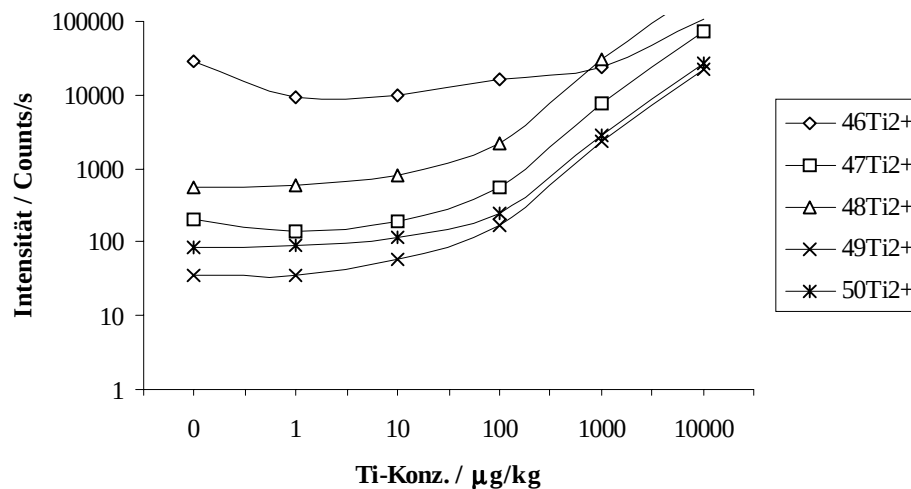


Abb. 6.20: Ti^{2+} -Bildung als Funktion der Ti-Konzentration

Der hohe $^{46}\text{Ti}^{2+}$ -Untergrund resultiert aus dem Na-Leerwert. Die Intensitäten für TiO^+ und Ti^{2+} liegen in der gleichen Größenordnung, so dass ähnliche Bildungsraten zu erwarten sind. Die TiO^+ - und Ti^{2+} -Raten werden in den Abbildungen 6.21 und 6.22 in Abhängigkeit der Ti-Konzentration dargestellt.

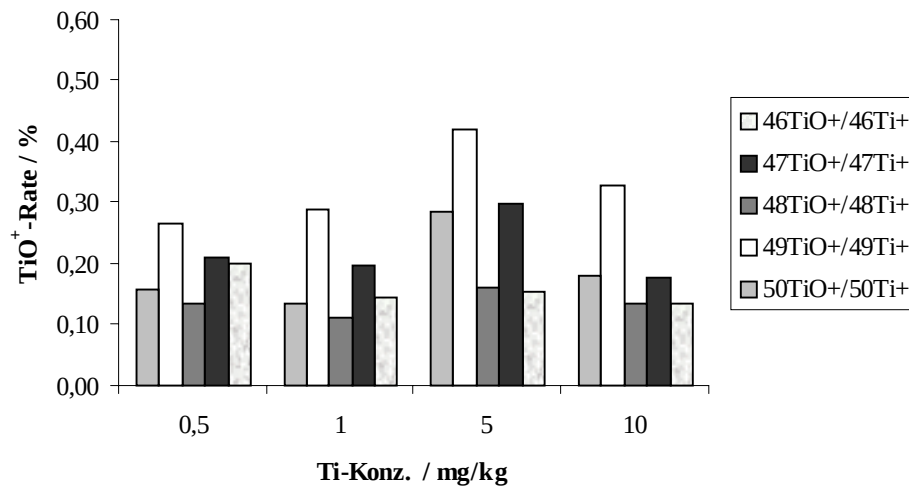


Abb. 6.21: TiO^+ -Raten in Abhängigkeit der Ti-Konzentration

Es sollten gleiche TiO^+ -Raten für alle TiO^+ -Spezies zu erwarten sein, da die TiO^+ -Bildungsrate keine Funktion der Matrixkonzentration darstellt. Abbildung 6.21 zeigt, dass die Bildungsraten je nach Ti-Konzentration und TiO^+ -Spezies zwischen 0,1 bis 0,4 % schwanken. Die höchsten Raten weist $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ auf, bedingt durch die bereits angesprochene Überlagerung mit $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$. Stabile Oxidbildungsraten weisen $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ und $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ auf. $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ist ungestört durch TiOH^+ . Bei $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ hat die Überlagerung mit $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ wegen der großen Isotopenhäufigkeit des ^{48}Ti -Isotops keinen signifikanten Einfluss. Anhand der komplexen Interferenzen wird deutlich, dass eine rechnerische Korrektur der gestörten Analyten mit Hilfe der Oxidraten mit Fehlern behaftet sein kann. Für die Angabe der TiO^+ -Rate werden die Oxidraten von $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ und $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ herangezogen; beide Spezies haben eine TiO^+ -Rate von 0,14 %. Die Bestimmung der TiOH^+ -Rate ist mit dem ungestörten $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ möglich.

Für die Bildungsraten von Ti^{2+} ergibt sich nach Abbildung 6.22 ein weniger komplexer Zusammenhang. Es werden die Ti^{2+} -Raten für ganze Massen (außer 23 amu wegen des Leerwerts von $^{23}\text{Na}^+$) dargestellt. Im normalen Messmodus am ICP-MS werden die Signalmaxima der Analytotope angefahren, so dass die halben Massen nicht interessant sind.

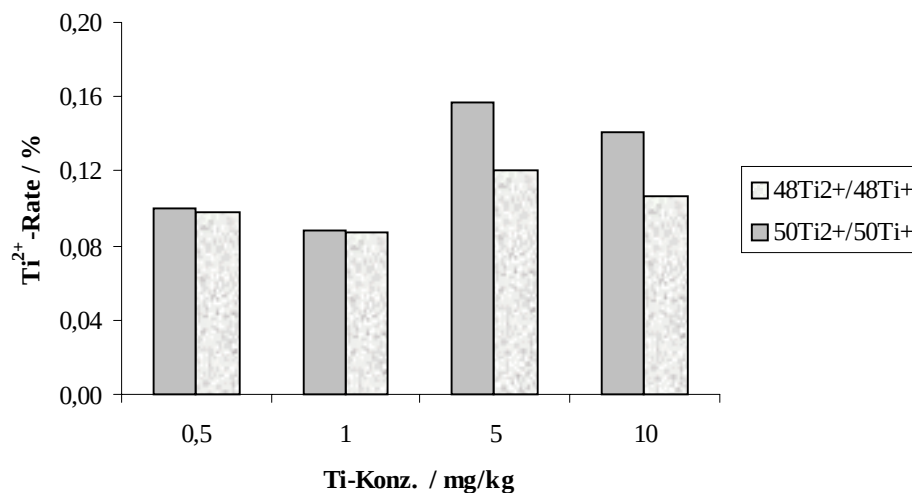


Abb. 6.22: Ti^{2+} -Raten in Abhängigkeit der Ti-Konzentration

Eine mögliche Überlagerung der halben Massen auf die anliegenden ganzen Massen ist zu berücksichtigen, wie z. B. von 23,5 ($^{47}\text{Ti}^{2+}$) nach 23 und 24 amu sowie 24,5 ($^{49}\text{Ti}^{2+}$) nach 24 und 25 amu. Entsprechend wird die Ermittlung der Ti^{2+} -Raten durch die Überlagerung der halben Massen erschwert. Sowohl $^{48}\text{Ti}^{2+}$ als auch $^{50}\text{Ti}^{2+}$ werden durch angrenzende Ti^{2+} -Spezies mit halben Massen gestört. Da $^{48}\text{Ti}^{+}$ eine hohe Isotopenhäufigkeit besitzt, ist der Einfluss der angrenzenden halben Massen unerheblich. Daher wird die Ti^{2+} -Rate mit Hilfe des $^{48}\text{Ti}^{2+}$ zu 0,11 % berechnet.

6.8 AlO^{+} - und AlAr^{+} -Raten

Die geringen spektralen Interferenzen aus der Al-Matrix werden im folgenden kurz dargestellt. Der Einfluss der Al-Konzentration auf die mögliche Erzeugung von $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^{+}$, $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}_2^{+}$ und $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^{+}$ wurde mit wässrigen Al-Standards in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 10 ppm untersucht. In Abbildung 6.23 wird deutlich, dass die Bildung der Al-Spezies schwächer ausgeprägt ist als die der Ti-Spezies beim Ti. Ab einer Al-Konzentration von 1 ppm sind $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^{+}$ und $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^{+}$ erkennbar. Mit höherer Al-Konzentration steigen die Intensitäten beider Spezies linear an. Ein $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}_2^{+}$ ist in diesem Konzentrationsbereich nicht nachweisbar.

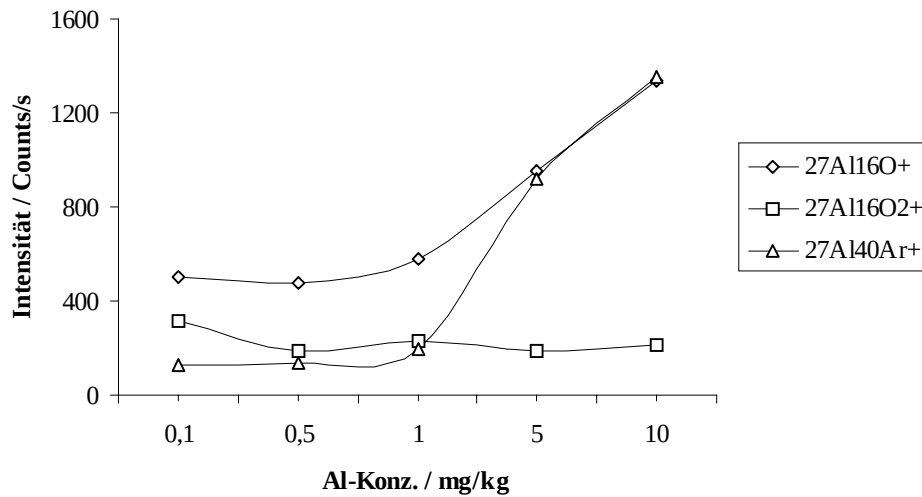


Abb. 6.23: AlO^+ -, AlO_2^+ - und AlAr^+ -Bildung als Funktion der Al-Konzentration

Die sich nach Abbildung 6.24 ergebenden AlO^+ - und AlAr^+ -Bildungsraten liegen eine Größenordnung unter denen für TiO^+ und Ti^{2+} . AlO^+ wird zu 0,013 % und AlAr^+ zu 0,02 % gebildet. Die Bildungsrate für AlO^+ ist für alle Al-Konzentrationen ab 1 ppm stabil, während die AlAr^+ -Bildungsraten Schwankungen aufweisen, wobei sich die letzten beiden Werte innerhalb der Fehlergrenzen befinden.

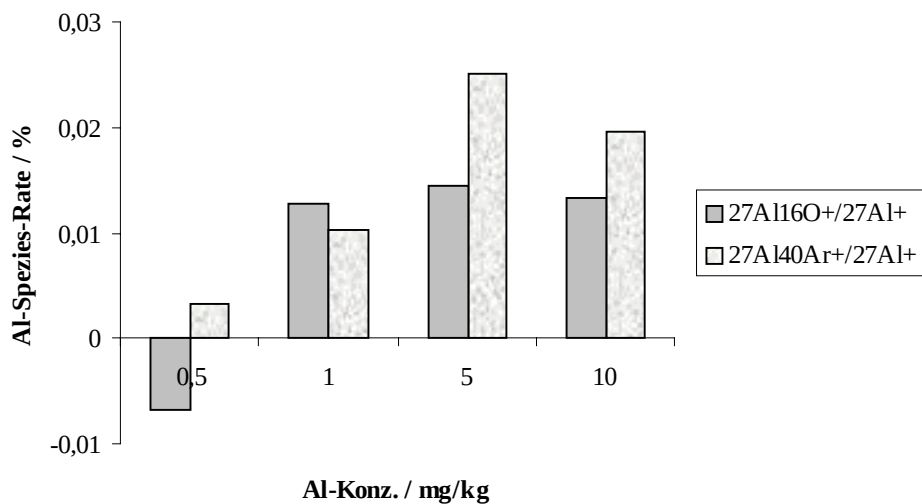


Abb. 6.24: AlO^+ - und AlAr^+ -Raten in Abhängigkeit der Al-Konzentration

6.9 Interne Standards

Die in Kapitel 6.6 angesprochenen unspezifischen physikalischen Interferenzen beeinflussen die Bestimmung aller Analyten. In Abbildung 6.14 wird das Ausmaß der Drift verdeutlicht. Um eine ausreichende Genauigkeit für die Untersuchung von matrixhaltigen Lösungen zu gewährleisten, ist der Einsatz interner Standards notwendig. Als interner Standard kann ein häufig in der Probenmatrix enthaltenes Element gewählt werden oder eine definierte Menge einer Reinsubstanz, die zu jeder Probe und Kalibrierlösung gegeben wird. Im letzteren Fall sollte der Standard nicht in den Proben enthalten sein. Bei der Auswertung der Messungen wird die Reproduzierbarkeit verbessert, indem das Verhältnis von dem Analytsignal zum Signal des internen Standards verwendet wird [126]. Im Idealfall weist der interne Standard gleiche chemische und physikalische Eigenschaften wie der Analyt auf. Das ist teilweise schwer zu verwirklichen und verlangt in der Praxis gelegentlich Kompromisse in der Wahl des internen Standards. Der optimale interne Standard ist das isotope markierte Analogon, z. B. in der Massenspektrometrie, oder ein hoch angereichertes Isotop in der ICP-MS zur Isotopenverdünnung [126].

Im folgenden werden Korrektur-Verfahren vorgestellt, die es ermöglichen, die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in TiAl, Al und Ti aus den aufgeschlossenen und verdünnten Lösungen zu verbessern. Dazu wurde die 0,05%ige TiAl-Lösung aus Abb. 6.14 verwendet. Abb. 6.25 zeigt die prozentualen Abweichungen der zeitlichen Intensitäten zu den Ausgangsintensitäten verschiedener Metalle nach der Korrektur mit ^{59}Co als internen Standard. ^{95}Mo ist stellvertretend für schwere Massen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der interne Standard ^{59}Co lediglich Intensitätsschwankungen der Elemente mit ähnlichen Massen richtig korrigiert. ^{45}Sc weist ohne internen Standard nach 15 Minuten 29 % und nach 85 Minuten 75 % und mit ^{59}Co als internen Standard 4 bzw. 14 % Abweichungen zu der Ausgangsintensität auf, während ^{95}Mo nach der Korrektur 21 bzw. 137 % Abweichung hat.

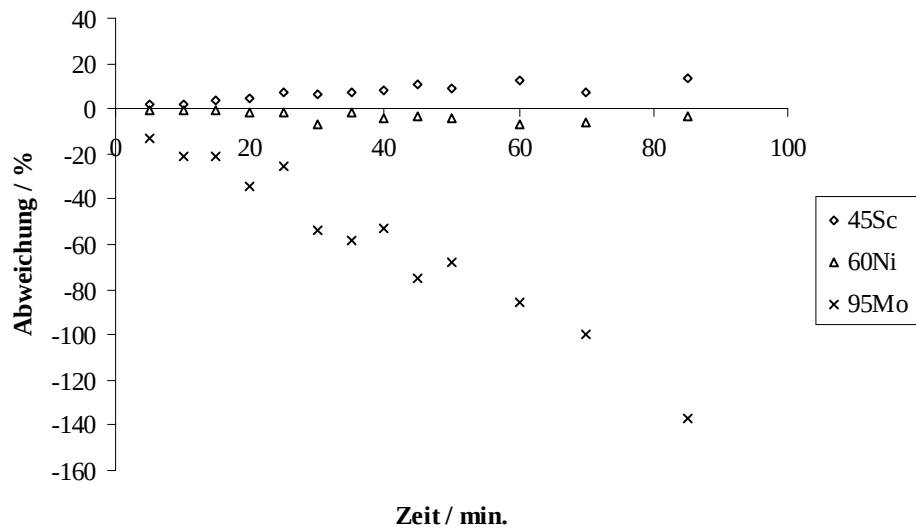


Abb. 6.25: Driftkorrektur mit ^{59}Co als internen Standard

Als interner Standard für den hohen Massenbereich wurde ^{115}In eingesetzt. In Abbildung 6.26 ist das Ergebnis der Driftkorrektur dargestellt.

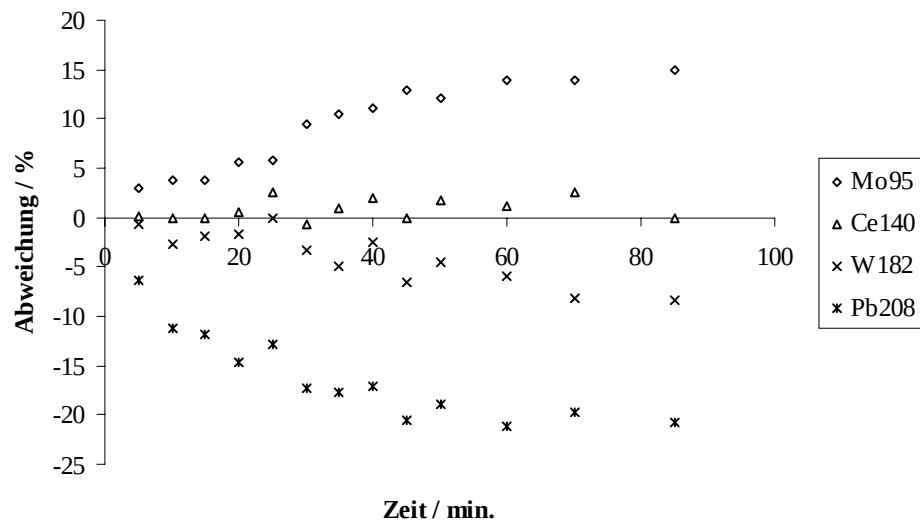


Abb. 6.26: Driftkorrektur mit ^{115}In als internen Standard

Es wird deutlich, dass sich die zu korrigierenden Massen im Massenbereich des internen Standards befinden müssen. Eine gute Angleichung der Intensitäten wird bei ^{140}Ce erreicht. Die beiden Isotope ^{95}Mo und ^{182}W zeigen nach der Korrektur mit ^{115}In nach 40 Minuten prozentuale Abweichungen der Intensitäten von 11 und 3 % im Vergleich zu 21 und 9 %

ohne Korrektur. Für Multielementuntersuchungen über die gesamte Massenskala des Periodensystems ist daher der interne Standard so zu wählen, dass sich seine Masse in der Nähe der Analytmasse befindet. Die Massendifferenz sollte maximal +/- 20 amu betragen und die Wahl des internen Standards von der Massen-Response-Kurve abhängig gemacht werden. Dabei ist zu beachten, dass in fallenden oder steigenden Bereichen der Massen-Response-Kurve die Anzahl der internen Standards erhöht wird, während in Plateau-Bereichen ein interner Standard ausreicht. Nach der Massen-Response-Kurve in Abbildung 6.15 (0 Minuten) sind unterhalb von 150 amu mindestens 3 interne Standards zu verwenden. Für Massen größer als 150 amu reicht wegen des nahezu horizontalen Verlaufs der Massen-Response-Kurve ein Standard aus. Die Ergebnisse der beiden oben beschriebenen Korrekturen mit ^{59}Co und ^{115}In als interne Standards werden in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Driftkorrektur durch interne Standards

Isotop	unkorrigiert		mit ^{115}In korrigiert		mit ^{59}Co korrigiert	
	Abweichung ²⁾	RSD ¹⁾	Abweichung ²⁾	RSD ¹⁾	Abweichung ²⁾	RSD ¹⁾
	%	%	%	%	%	%
^{45}Sc	74,9	37,5	69,0	31,8	13,9	4,2
^{59}Co	70,8	33,5	64,1	27,9	0,0	0,0
^{60}Ni	69,9	31,8	63,0	26,2	-3,1	2,2
^{95}Mo	30,9	10,8	14,8	5,1	-136,9	23,8
^{115}In	18,8	5,7	0,0	0,0	-178,3	28,5
^{140}Ce	18,7	6,1	-0,1	1,1	-178,6	28,5
^{182}W	11,9	3,5	-8,4	2,6	-201,7	31,2
^{208}Pb	2,0	2,1	-20,7	5,1	-235,7	32,4

¹⁾ Relative Standardabweichung zwischen den Intensitäten innerhalb von 85 min.

²⁾ Prozentuale Abnahme der Intensitäten nach 85 min.

Tabelle 6.4 verdeutlicht die hohen Intensitätsabnahmen für kleine Massen durch Matrixeinflüsse. Die maximale Differenz zur Ausgangsintensität zeigt ^{45}Sc mit 75 % nach 85 Minuten Messzeit. Der Vorteil innerer Standards bei Gerätedriften geht aus den Zahlenwerten für die prozentualen Abweichungen in den Spalten 4 und 6 von Tabelle 6.4 hervor, ebenso die Notwendigkeit des inneren Standards, sich mit seiner Masse in der Nähe der Analytmasse zu befinden.

Eine zweite Möglichkeit, zeitliche Intensitätsschwankungen einer Multielementanalyse zu relativieren, bietet die Korrektur mit Hilfe der Erstellung einer Geradengleichung zwischen den internen Standards. Mit den Geradengleichungen lassen sich spezifische Korrekturfaktoren für die Analytmassen zwischen zwei internen Standards berechnen. Dieses Verfahren bietet sich an, wenn nur eine begrenzte Zahl an internen Standards zur Verfügung steht und ein großer Massenbereich untersucht wird soll. Dazu betrachtet man am Anfang der Analyse die Massen-Response-Kurve und wählt die internen Standards so aus, dass ihre Verbindungslinien möglichst nahe an den anderen Massensignalen liegen, wie in Abbildung 6.27 gezeigt. Es werden die Massen P1-P3 als interne Standards gewählt und die Verbindungslinien A und B gezogen. Für die Berechnung wird jeweils nach Gleichung 6.3 der Quotient aus der Intensität des jeweiligen internen Standards iI_t zur Ausgangsintensität $^iI_{t=0}$ gebildet. Dann wird die Steigung für jede Gerade aus der Differenz der Intensitäts-Quotienten und der Massen-Differenz berechnet.

$$6.3 \quad {}^iQ = \frac{{}^iI_t}{{}^iI_{t=0}} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} i = \text{interner Standard} \\ I = \text{Intensität} \\ t = \text{zur Zeit } t \\ Q = \text{Quotient} \end{array}$$

$$6.4 \quad {}^ib = \frac{\Delta {}^iQ}{\Delta m} \quad \begin{array}{l} b = \text{Steigung} \end{array}$$

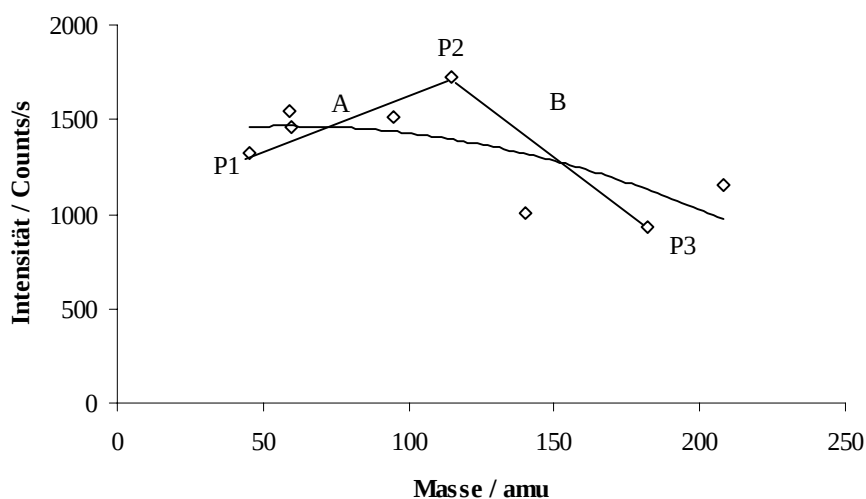


Abb. 6.27: Geradenbildung für interne Standards.
Die Intensitäten sind durch die Isotopenhäufigkeiten geteilt

In diesem Beispiel wird die Steigung zwischen P1 und P2 sowie P2 und P3 berechnet. Nach Gleichung 6.5 wird eine Geradengleichung zur Bestimmung des Korrekturfaktors iF erstellt.

$$6.5 \quad {}^iF = {}^iQ + b \cdot \Delta m$$

Das Produkt aus dem spezifischem Korrekturfaktor iF und der Intensität des Analytsignals zur Zeit t ergibt den korrigierten Wert. In Abbildung 6.28 wird das Verfahren an der oben genannten 0,05%igen TiAl-Lösung angewendet.

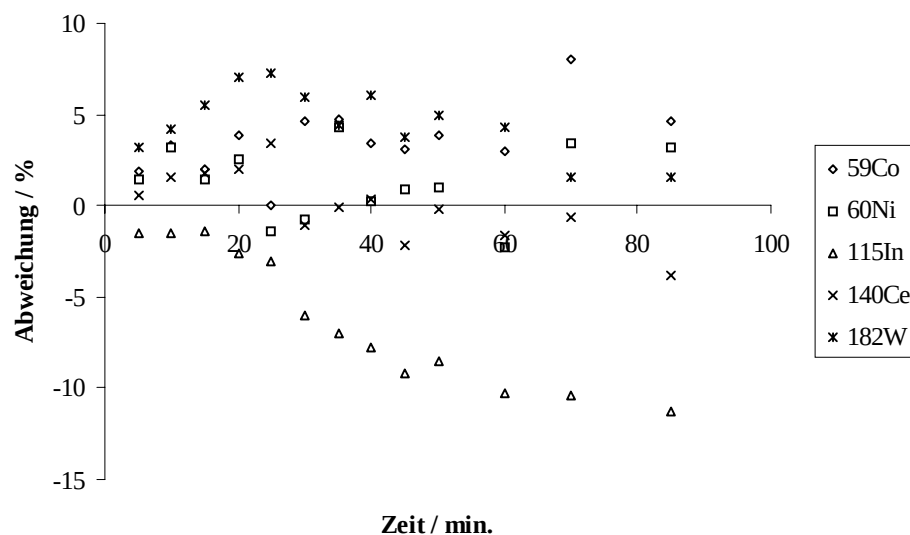


Abb. 6.28: Driftkorrektur mit Hilfe von Geradengleichungen zwischen internen Standards

Als interne Standards wurden ${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{95}\text{Mo}$ und ${}^{208}\text{Pb}$ gewählt und die Geradengleichungen an jedem Messpunkt t (5 bis 85 Minuten) für die Verbindungslinien zwischen ${}^{45}\text{Sc}$ und ${}^{95}\text{Mo}$ sowie ${}^{95}\text{Mo}$ und ${}^{208}\text{Pb}$ ermittelt. Die sich nach der Korrektur der Intensitäten für die jeweiligen Isotope ergebenden prozentualen Abweichungen von den Ausgangsintensitäten werden in Abbildung 6.28 dargestellt. Im Vergleich zur Anwendung nur eines internen Standards für einen bestimmten Massenbereich, wie in den Abbildungen 6.25 und 6.26 gezeigt, ergeben sich mit den Geradengleichungen besser angepasste Intensitäten. Die prozentualen Abweichungen von den Ausgangsintensitäten der Analyten ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{60}\text{Ni}$, ${}^{140}\text{Ce}$ und ${}^{182}\text{W}$ liegen innerhalb der 85 Minuten Messzeit kleiner 5 %. ${}^{115}\text{In}$ weist nach

85 Minuten 11 % höhere Intensitäten auf. Der Grund für die schlechtere Anpassung der Intensitäten besteht in der höheren Zeitstabilität des ^{115}In -Signals im Vergleich zum internen Standard ^{95}Mo . Das ^{95}Mo unterliegt einer stärkeren Drift, so dass die Korrektur für ^{115}In höhere Intensitäten ergibt. Die Geradengleichung kompensiert nicht die ^{115}In -Intensitäten, da sich ^{115}In näher am ^{95}Mo als am ^{208}Pb befindet. Insgesamt werden mit den Geradengleichungen bessere Anpassungen der Intensitäten erzielt als mit einzelnen internen Standards. Die Auswertung erfordert jedoch einen größeren Rechenaufwand.

Als drittes Verfahren zur Korrektur von Driften wird die Isotopenverdünnung vorgestellt. Der Vorteil der Isotopenverdünnung ist das Vorliegen eines inneren Standards in Form des dotierten angereicherten Isotops. Die Massen der jeweiligen beiden Isotope liegen in unmittelbarer Nähe und unterliegen näherungsweise den gleichen Schwankungen. Entsprechend bleibt das Intensitäts-Verhältnis der beiden Isotope konstant. In Abbildung 6.29 wird die 0,05%ige TiAl-Lösung eingesetzt und mit 10 ng/g Ag, Cd und Re sowie mit 5 ng/g der Isotopenstandards ^{107}Ag , ^{113}Cd und ^{185}Re dotiert.

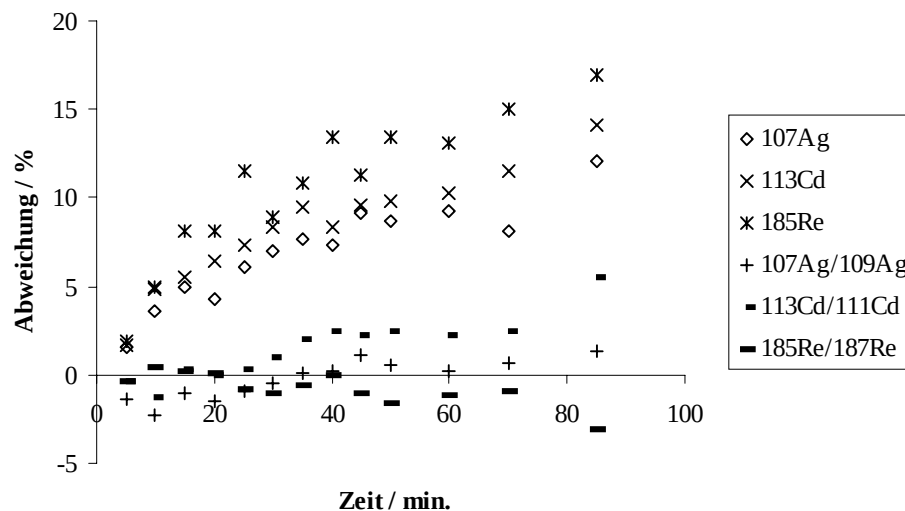


Abb. 6.29: Abweichungen der Intensitäten bzw. Isotopenverhältnisse

Durch die Isotopenverdünnung bzw. Bildung der Isotopen-Verhältnisse lassen sich optimale prozentuale Abweichungen um 0,5-2 % zu den Ausgangswerten erzielen. Die Isotopenverdünnung zeigt an diesem Beispiel die Stärke der ICP-MS. Die physikalischen Matrixeffekte haben keinen Einfluss auf die Isotopenverhältnisse und entsprechend hohe Reproduzierbarkeiten erzielbar. Doch stellt sich die Frage, inwieweit die

Isotopenverdünnung für eine Multielementanalyse von über 35 Analyten routinemäßig einsetzbar ist.

Welche Art der vorgestellten Korrekturverfahren zur Anwendung kommen sollte, ist von der Analyse und den Rahmenbedingungen abhängig. Oft bedient man sich der einfachen Driftkorrektur mit Hilfe nur eines internen Standards. Die dabei auftretenden Ungenauigkeiten wurden eingehend beschrieben und darauf hingewiesen, für jeden Massenbereich von 40 amu einen internen Standard einzusetzen, wobei die Analytmassen maximal 20 amu von der Masse des internen Standards entfernt sein sollten. In dieser Arbeit konnten bei der Quantifizierung der metallischen Verunreinigungen in den verschiedenen Matrices nur Indium und Rhodium als internere Standards eingesetzt werden, denn gerade im unteren Massenbereich sind alle Massen durch Analyten abgedeckt. Für alle Bestimmungen wurde die Standardadditions-Methode verwendet, so dass der Fehler durch Driften relativ gering ist, da die jeweilige Probe und die dotierten Proben innerhalb von 4 Minuten gemessen wurden. Aus Abbildung 6.14 geht hervor, dass nach dieser Zeit maximale Intensitätsabweichungen von 15 % auftreten. Durch eine entsprechende Einstellung der Geräteparameter ist die Drift auf 5-10 % oder besser zu reduzieren.

6.10 Gerätevergleich und Nachweisgrenzen vom Elan 6000 und VG PQ II

Für alle in dieser Arbeit eingesetzten Matrices wurden die Nachweisgrenzen NWG nach der Leerwertmethode (Kapitel 9) am Elan 6000 und VG PQII bestimmt. Anhand der NWG ist ein direkter Vergleich der beiden ICP-MS-Geräte möglich. Für die Berechnung der NWG wurde die Steigung mit Hilfe einer 3-Punkt-Kalibration durchgeführt. Die Standardabweichung σ der Leerwerte wurde aus 10 Wiederholmessungen ermittelt. Die Konzentrationen der eingesetzten Multielement-Standards lagen je nach Element im Bereich zwischen 0,1 ng/g und 1000 ng/g. In den Abbildungen 6.30 und 6.31 werden die Nachweisgrenzen für wässrige und 1%ige HNO₃/HF-Lösungen gegenübergestellt.

H																	He
Li 10/4	Be 10/20											B 130/ 440	C	N	O	F	Ne
Na 30/60	Mg 3/70											Al	Si* 33/15	P* 560/ 110	S	Cl	Ar
K 500/ 4200	Ca* 3/4	Sc 40/60	Ti	V 3/10	Cr 210/ 210	Mn 1/2	Fe* 1/7	Co 1/3	Ni 2/20	Cu 2/10	Zn 1/4	Ga 3/4	Ge 3/10	As 10/ 20	Se 90/ 320	Br	Kr
Rb 1/4	Sr* 0,6/7	Y 1/1	Zr 1/5	Nb 1/2	Mo 4/20	Tc	Ru 2/4	Rh 1/1	Pd 1/10	Ag 1/30	Cd 1/2	In	Sn 2/10	Sb 1/10	Te 1/10	I	Xe
Cs 1/1	Ba 1/2	La 1/3	Hf 1/3	Ta 1/4	W 1/40	Re 1/1	Os 10/ n.b.	Ir 1/40	Pt 1/4	Au 1/90	Hg 4/ 500	Tl 1/2	Pb 1/10	Bi 1/5	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
				Ce 1/3	Pr 1/3	Nd 1/2	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th 1/2	Pa	U 1/1	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* NWG in ng/g

Abb. 6.30: NWG in pg/g für wässrige und 1%ige HNO₃/HF-Lösungen am Elan 6000Angabe: NWG_{wässrig}/NWG_{sauer}

H																	He
Li 8/10	Be 20/40											B* 4/2	C	N	O	F	Ne
Na	Mg 150/ 360											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca* 11/ 390	Sc 48	Ti	V 15/ 250	Cr 210/ 670	Mn* 0,2/ 5,4	Fe* 11/27	Co 7/40	Ni 130/ 650	Cu 7/70	Zn 80/ 860	Ga 18/62	Ge 50/ 210	As* 0,3/4	Se* 3/3	Br	Kr
Rb 11/ 780	Sr 5/700	Y 2/14	Zr 3/180	Nb 5/1	Mo 25/ 110	Tc	Ru 12/21	Rh 3/6	Pd 32/53	Ag 18/76	Cd 55/76	In	Sn 21/ 160	Sb 113/ 130	Te 110/ 90	I	Xe
Cs 7/6	Ba 83/83	La 9/4	Hf 12/7	Ta 3/91	W 46/27	Re 8/14	Os 7/14	Ir 5/15	Pt 96/18	Au	Hg	Tl 4/6	Pb 9/17	Bi 30/8	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
				Ce 4/9	Pr 3/3	Nd 8/8	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th 19/9	Pa	U 5/6	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* NWG in ng/g

Abb. 6.31: NWG in pg/g für wässrige und 1%ige HNO₃/HF-Lösungen am VG PQIIAngabe: NWG_{wässrig}/NWG_{sauer}

Für viele Elemente liegen die Nachweisgrenzen für wässrige und saure Lösungen am Elan 6000 im unteren und mittleren ppt-Bereich. Ausnahmen sind die meisten Nicht- und Halbmetalle und spektral gestörte Elemente bis Masse 80 amu. Näherungsweise lässt sich feststellen, dass eine 1%ige HNO₃/HF-Lösung das Nachweisvermögen um das 2-10fache verschlechtert. Die Ursachen wurden ausführlich in Kapitel 3 besprochen. Am VG PQII sind die Nachweisgrenzen im Mittel um Faktor 10 erhöht. Aufgrund der Bauweise des Detektors, der am VG PQII entweder nur im analogen oder Pulse Counting-Modus betrieben werden kann, sind bestimmte Elemente wie K, Si und P nicht erfassbar. Durch spektrale Störungen weisen diese Elemente so hohe Untergründe auf, dass eine Ausblendung der Massen notwendig ist. Der Detektor des Elan 6000 kann beide Messmodi gleichzeitig ausführen und höhere Signal-Intensitäten verarbeiten. In den Abbildungen 6.32-6.34 werden die Nachweisgrenzen für die untersuchten 0,05%igen Probenmatrices Ti, Al und TiAl zusammengefasst.

H																	He
Li 40/4	Be 65/5											B 40/ 430	C	N	O	F	Ne
Na 100/ n.b.	Mg 500/ n.b.											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K* 6/ n.b.	Ca* 3/15	Sc 300/ 315	Ti	V 40/89	Cr 60/ 430	Mn 3/ 2000	Fe* 0,2/ 13	Co 4/79	Ni 20/ 816	Cu n.b.	Zn 10/ 300	Ga 20/21	Ge 20/ 260	As 4/ 960	Se 50/ 2000	Br	Kr
Rb 1/26	Sr 30/11	Y 1/12	Zr 1/8	Nb 1/14	Mo 10/25	Tc	Ru 3/27	Rh 1/6	Pd 7/12	Ag 4/21	Cd 8/14	In	Sn 4/36	Sb 1/18	Te 12/74	I	Xe
Cs 1/2	Ba 7/34	La 1/3	Hf 2/12	Ta 1/2	W 8/33	Re 1/11	Os 10/3	Ir 5/5	Pt 17/17	Au	Hg	Tl 1/4	Pb 4/11	Bi 14/4	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
				Ce 1/6	Pr 0,2/3	Nd 1/30	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th 10/13	Pa	U 1/2	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* NWG in µg/g

Abb. 6.32: NWG in ng/g in Titan am Elan 6000 und am VG PQII

Angabe: $NWG_{\text{Elan 6000}} / NWG_{\text{VG PQII}}$

H																	He
Li 20/3	Be 20/30											B 40/ 540	C	N	O	F	Ne
Na* 0,09/ 1	Mg 20/1											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K* 860/ n.b.	Ca* 19/48	Sc 460/ 366	Ti	V 10/ 331	Cr 120/ 319	Mn 0,01/ 5	Fe* 1/16	Co 4/68	Ni 0,1/2	Cu 20/ 416	Zn 90/ 421	Ga 6/ 86	Ge 10/ 675	As* 0,02/ 2	Se* 0,3/ 4	Br	Kr
Rb 50/31	Sr 1/52	Y 1/55	Zr 3/35	Nb 1/49	Mo 3/1	Tc	Ru 10/69	Rh 1/8	Pd 4/70	Ag 4/1	Cd 4/51	In	Sn 9/42	Sb 2/20	Te 100/ 158	I	Xe
Cs 1/9	Ba 9/1	La 1/42	Hf 7/21	Ta 7/2	W 8/36	Re 1/6	Os 50/62	Ir 4/17	Pt 30/13	Au	Hg	Tl 1/1	Pb 14/ 22	Bi 20/13	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
				Ce 3/27	Pr 1/13	Nd 1/159	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th 1/20	Pa	U 1/52	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* NWG in µg/g

Abb. 6.33: NWG in ng/g in Aluminium am Elan 6000 und am VG PQIIAngabe: $NWG_{\text{Elan 6000}} / NWG_{\text{VG PQII}}$

H																	He
Li 40/4	Be 5/24											B 30/ 324	C	N	O	F	Ne
Na 100/ n.b.	Mg* 0,3/8											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K* 2,7	Ca* n.b./ 27	Sc* 0,3/3	Ti	V 30/83	Cr 50/ 277	Mn 3/325	Fe* 100/ 883	Co 4/ 132	Ni 0,02/ 943	Cu	Zn 7/558	Ga 3/82	Ge 20/ 231	As 4/114	Se 20/ 201	Br	Kr
Rb 2/1	Sr 1/19	Y 0,5/1	Zr 4/20	Nb 1/25	Mo 6/181	Tc	Ru 2/117	Rh 0,5/6	Pd 2/97	Ag 3/26	Cd 3/1	In	Sn 3/47	Sb 1/18	Te 9/115	I	Xe
Cs 0,3/3	Ba 5/191	La 0,6/ 13	Hf 2/13	Ta 0,4/7	W 5/17	Re 0,5/6	Os 6/125	Ir 2/13	Pt 0,7/ 51	Au	Hg	Tl 0,2/ 16	Pb 3/ 26	Bi 0,4/ 25	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
				Ce 0,4/ 64	Pr 0,2/1	Nd 0,8/ 105	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th 3/16	Pa	U 0,3/8	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

* NWG in µg/g

Abb. 6.34: NWG in ng/g in TiAl am Elan 6000 und am VG PQIIAngabe: $NWG_{\text{Elan 6000}} / NWG_{\text{VG PQII}}$

In den Abbildungen 6.32-6.34 sind die Nachweisgrenzen auf den jeweiligen Feststoff bezogen. Die Art und Zusammensetzung der Matrix beeinflusst die Nachweisgrenzen für die meisten Elemente nur wenig. Die NWG sind nicht signifikant schlechter als für saure Lösungen ohne Metallmatrix. Die teilweise stark abweichenden Nachweisgrenzen zwischen dem Elan 6000 und dem VG PQII resultieren aus der Verringerung des Untergrundes UG, der Erhöhung der Empfindlichkeit b und damit der Verbesserung des Signal/Untergrundverhältnisses moderner ICP-MS-Geräte. Nach [170] ergeben sich für die verschiedenen ICP-MS-Geräte der PQ-Generationen von VG-Elemental die in Abbildung 6.35 dargestellten unterschiedlichen Leistungsstufen. Die Größen beziehen sich auf den Massenbereich von 5 bis 220 amu. Das Elan 6000 kann zwischen den Gerätegenerationen PQ3 und PQExcell eingeordnet werden. Im Anhang werden die wichtigsten Geräteparameter des VG PQII und Elan 6000 genannt. Ein Unterschied in der ICP-Einheit des Elan 6000 ist der Einsatz einer Zerstäuberkammer aus PFA und eines Crossflow-Zerstäubers mit Edelstahl-Führungen für die Probe und einer damit verbundenen Langzeitstabilität des Signals. Das in dieser Arbeit eingesetzte PQII wird mit einem V-Spalt-Zerstäuber und einer auf 5 °C gekühlten Zerstäuberkammer aus Quarzglas betrieben. Die wesentlichen technischen Erneuerungen der MS-Einheit des Elan 6000 im Vergleich zum PQII sind [171]:

- Geringere Maße des Gerätes und entsprechend kürzere Abstände zwischen ICP und Detektor
- Eine neue und empfindlichere Detektorgeneration mit geringerem elektronischen Rauschen
- Eine AutoLens

Die AutoLens ist eine Ionenlinse mit automatischer computergesteuerten Spannungsanpassung und ermöglicht auf jeder Masse das Analytsignal zu optimieren. So stellt die Massen-Response-Kurve nicht wie beim PQII einen Kompromiss für die Empfindlichkeiten kleiner und hoher Massen dar, sondern ergibt die optimalen Empfindlichkeiten auf allen Massen.

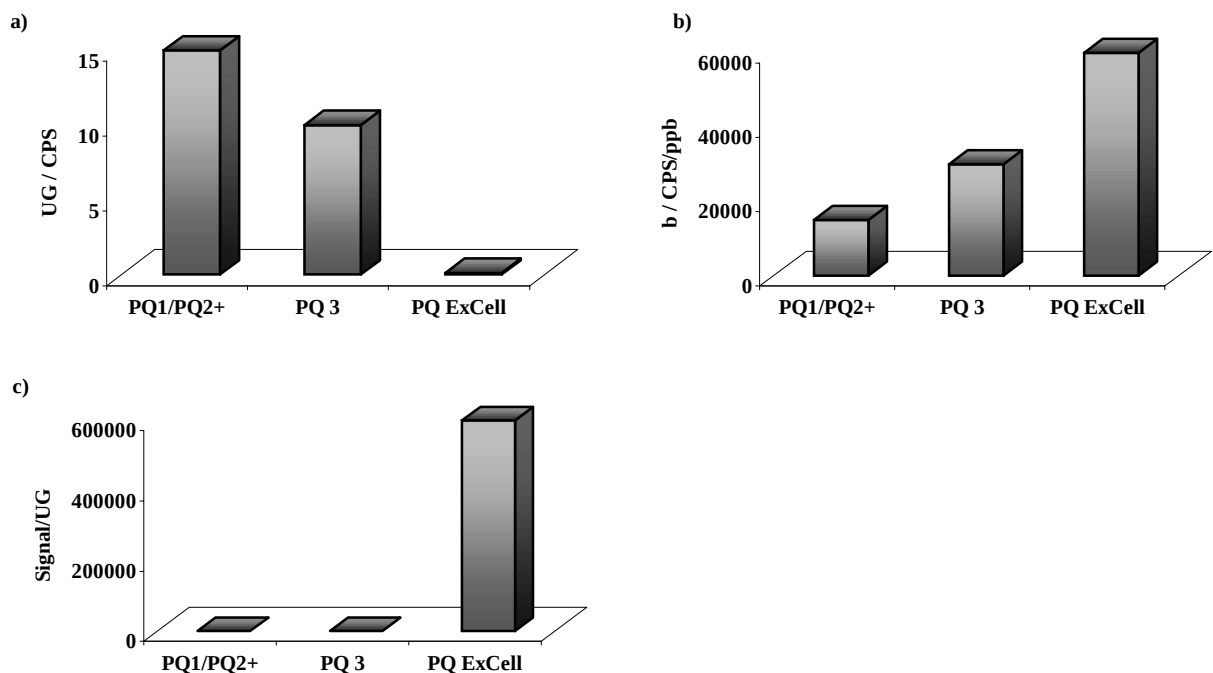


Abb. 6.35: Gegenüberstellung der verschiedenen PQ-Gerätegenerationen

- a) Verringerung des Untergrundes UG
- b) Steigerung der Empfindlichkeit b
- c) Verbesserung des Signal/Untergrundverhältnisses [171]

Trotz der relativ veralteten Gerätetechnik sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen am VG PQII für die meisten Metalle ausreichend, um Metallkonzentrationen im mittleren ppb-Bereich bezogen auf den Feststoff zu bestimmen. Matrixeinflüsse der untersuchten Metalle und Legierungen traten am PQII gegenüber dem Elan 6000 verstärkt auf, wurden aber durch die Entwicklung eines Spuren-Matrix-Trennverfahren im Hauptteil dieser Arbeit nahezu vollständig beseitigt.

6.11 Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in Ti, Al und TiAl

In den Proben Ti- und Al-Pulver sowie dem TiAl-Target wurden die Verunreinigungen an den zwei verschiedenen ICP-MS-Geräten PQII und Elan 6000 bestimmt. Eine Vergleichsanalyse der beiden Pulver wurde mittels GDMS von der Firma Degussa durchgeführt. Für das TiAl-Target fehlte ein entsprechender Standard, so dass keine

Bestimmung der Verunreinigungen mittels GDMS erfolgen konnte. Zur Multielementanalyse mittels GDMS wurde das Probenmaterial zu Tabletten verpresst und in der Ionenquelle für flache Proben analysiert. Soweit vorhanden wurden für die Konzentrationsberechnungen der Analyten in den Proben element- und matrixspezifische Empfindlichkeitsfaktoren (relative sensitivity factor, RSF) verwendet. Ansonsten wurden wenn möglich die typischen Empfindlichkeitsfaktoren des Geräteherstellers eingesetzt (Standard-RSF). Für die Elemente Sr und Y in Ti konnten keine Konzentrationsangaben gemacht werden, da diese Elemente bzw. deren Isotope von starken Interferenzen in Form von TiAr überlagert sind. Für die Elemente Si, V, und Fe in Al wurden Konzentrationsbereiche angegeben, da der Variationskoeffizient bei wiederholten Messungen zu hoch war, um einen Mittelwert anzugeben. Dies könnte durch eine inhomogene Verteilung dieser Elemente im Probenmaterial verursacht worden sein. Die Messunsicherheit der meisten Analyten beträgt bis Faktor 2 vom wahren Wert, wenn Standard-RSF korrigiert wurde.

Zur Bestimmung der Verunreinigungen mittels ICP-MS wurden die Proben wie oben beschrieben in HF/HNO₃ aufgeschlossen. Die verdünnten Proben wurden dann nach der Standardadditions-Methode untersucht.

Die sich ergebenden Elementgehalte für die verschiedenen Probenmatrices werden in den Tabellen 6.5 bis 6.7 zusammengefasst. Die Elementkonzentrationen werden für 43 Elemente in µg/g auf den jeweiligen Feststoff bezogen angegeben. Die Abweichungen der sich ergebenden Gehalte für die verschiedenen Verfahren werden durch die Quotienten der Elementkonzentrationen aus den Messungen mit dem PQII, Elan 6000 und der GDMS dargestellt. Die so ermittelten Abweichungen ergeben einen einfachen Vergleich der Gehalte. Liegt der Faktor 1 vor, ist eine vollständige Übereinstimmung der Gehalte gegeben. Faktoren größer 1,5 und kleiner 0,7 weisen auf Abweichungen über 50 % hin. Einige Elemente wie Cs, Ir, Os, Pr, Re, Rh, Ru, Ta und Th werden nicht mitaufgeführt, da sie kleinere Gehalte als 0,01 µg/g aufweisen.

Tabelle 6.5: Elementgehalte in Ti, bestimmt mit PQII, Elan 6000 und GDMS

Element	Gehalt / $\mu\text{g/g}$			Abweichung		
	PQII	Elan 6000	GDMS	$C_{\text{PQII}}/C_{\text{Elan}}^{1)}$	$C_{\text{PQII}}/C_{\text{GDMS}}^{1)}$	$C_{\text{Elan}}/C_{\text{GDMS}}^{1)}$
Ag	0,9	0,6	0,4	1,5	2,3	1,5
As	0,5	1,4	1,4	0,4	0,4	1,0
B	< 5	0,02	0,02	-	-	1,0
Ba	0,4	0,4	0,2	1,0	2,0	2,0
Be	< 0,1	0,1	< 0,007	-	-	-
Bi	< 0,3	< 0,001	< 0,01	-	-	-
Ca	40	n.b.	21	-	1,9	-
Cd	< 0,1	0,1	0,2	-	-	0,5
Ce	< 0,01	0,02	0,003	-	-	5,3
Co	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	1,2
Cr	13,3	12,0	14	1,1	1,0	0,9
Cs	< 0,005	< 0,002	< 0,003	-	-	-
Cu	TiO-Interferenz		12	-	-	-
Fe	303	310	360	1,0	0,8	0,9
Ga	< 0,1	0,3	0,09	-	-	3,1
Ge	0,1	0,2	0,3	0,5	0,3	0,6
Hf	< 0,03	< 0,004	< 0,004	-	-	-
K	Interferenz	< 12,2	0,8	-	-	-
La	0,02	0,1	0,005	0,4	4,0	10,0
Li	< 0,1	0,1	0,05	-	-	2,0
Mg	Interferenz	150	120	-	-	1,2
Mn	16	18	20	0,8	0,8	0,9
Mo	< 0,3	0,7	0,2	-	-	3,3
Nb	0,7	1,0	0,9	0,7	0,8	1,1
Nd	< 0,04	0,01	< 0,02	-	-	-
Ni	15,6	10,0	13	1,6	1,2	0,8
Pb	0,5	1,6	0,8	0,3	0,6	2,0
Pd	< 0,1	1,3	0,02	-	-	65,0
Pt	< 0,1	< 0,002	0,03	-	-	-
Rb	< 0,1	0,2	0,1	-	-	1,7
Sb	4,4	4,4	7,5	1,0	0,6	0,6
Sc	Interferenz	< 0,6	0,05	-	-	-
Se	3,2	<0,09	3,7	-	0,9	
Sn	4,3	4,1	4,5	1,1	1,0	0,9
Sr	3,5	1,3	n.b.	2,7	-	-
Te	< 0,07	0,05	< 0,04	-	-	-
Tl	< 0,03	0,01	< 0,003	-	-	-
U	< 0,003	< 0,001	< 0,0008	-	-	-
V	Interferenz	5,2	5,2	-	-	1,0
W	2,1	1,7	0,5	1,2	4,2	3,5
Y	0,3	0,5	n.b.	0,6	-	-
Zn	6,5	6,6	5,1	1,0	1,3	1,3
Zr	< 0,08	0,3	0,03	-	-	9,2

¹⁾ Quotient der Elementkonzentration C

Tabelle 6.6: Elementgehalte in Al, bestimmt mit PQII, Elan 6000 und GDMS

Element	Gehalt / µg/g			Abweichung		
	PQII	Elan 6000	GDMS	$C_{PQII}/C_{Elan}^{1)}$	$C_{PQII}/C_{GDMS}^{1)}$	$C_{Elan}/C_{GDMS}^{1)}$
Ag	< 0,1	< 0,008	0,07	-	-	-
As	< 0,1	< 0,2	0,1	-	-	-
B	< 5	0,6	4,5	-	-	0,1
Ba	< 0,07	0,06	0,009	-	-	6,7
Be	< 0,1	< 0,04	0,1	-	-	-
Bi	< 0,3	0,09	0,03	-	-	3,0
Ca	< 200	194	1	-	-	194,0
Cd	< 0,1	0,04	< 0,08	-	-	-
Ce	1,6	0,8	0,2	2,0	8,1	4,0
Co	1,1	1,0	0,04	1,1	27,5	25,0
Cr	13	14	14	0,9	0,9	1,0
Cs	< 0,005	0,04	< 0,006	-	-	-
Cu	70	40	41	1,7	1,7	1,0
Fe	957	774	880	1,2	1,1	0,9
Ga	122	129	110	0,9	1,1	1,2
Ge	0,3	0,5	4,7	0,6	0,1	0,1
Hf	0,5	0,6	0,1	0,8	5,1	6,0
K	Interferenz	9,3	< 0,3	-	-	-
La	2,3	0,5	0,2	4,6	11,4	2,5
Li	< 0,1	< 0,2	0,05	-	-	-
Mg	35	20	47	1,7	0,7	0,4
Mn	45	34	37	1,3	1,2	0,9
Mo	0,6	0,8	0,3	0,8	2,0	2,7
Nb	0,08	0,1	0,1	0,8	0,8	1,0
Nd	1	0,4	0,1	1,4	5,6	4,0
Ni	32	31	26	1,0	1,2	1,2
Pb	15	25	6	0,6	2,6	4,4
Pd	< 0,1	0,06	0,07	-	-	0,9
Pt	< 0,1	0,04	0,02	-	-	2,0
Rb	< 0,1	< 0,1	0,3	-	-	-
Sb	< 0,1	0,09	0,1	-	-	0,9
Sc	Interferenz	< 0,5	0,1	-	-	-
Se	< 3	< 0,3	0,2	-	-	-
Sn	1,6	1,9	1,6	0,8	1,0	1,2
Sr	< 0,08	< 0,003	0,02	-	-	-
Te	< 0,07	0,03	0,03	-	-	1,0
Tl	0,1	0,3	0,04	0,4	2,8	7,5
U	1,2	1,7	1,1	0,7	1,1	1,5
V	48	51	44	0,9	-	-
W	1,3	1,6	0,005	0,8	252	320
Y	0,4	0,1	0,07	3,8	5,4	1,4
Zn	95	96	47	1,0	2,0	2,0
Zr	5	5	3	1,1	1,8	1,7

¹⁾ Quotient der Elementkonzentration C

Tabelle 6.7: Elementgehalte in TiAl, bestimmt mit PQII, Elan 6000 und GDMS

Element	Gehalt / µg/g				Abweichung	
	PQII	Elan 6000	theoretisch ²⁾	$C_{PQII}/C_{Elan}^{1)}$	$C_{PQII}/C_{GDMS}^{1)}$	$C_{Elan}/C_{GDMS}^{1)}$
Ag	0,5	0,6	0,3	0,8	1,8	2,1
As	0,5	0,9	0,9	0,6	0,5	1,0
B	2,1	2,4	1,6	0,9	1,3	1,5
Ba	0,2	0,1	0,1	2,0	1,5	0,8
Be	< 0,1	1,4	-	-	-	-
Bi	< 0,1	0,007	-	-	-	-
Ca	60	-	14	-	-	-
Cd	< 0,07	0,1	-	-	-	-
Ce	0,7	0,1	0,1	7,0	9,5	1,4
Co	1	0,4	0,1	2,5	7,0	2,8
Cr	13	6	14	2,2	0,9	0,4
Cs	< 0,005	0,0008	-	-	-	-
Cu	TiO-Interferenz		22	-	-	-
Fe	819	318	548	2,6	1,5	0,6
Ga	40,7	18,4	40	2,2	1,0	0,5
Ge	< 0,2	0,23	2	-	-	0,1
Hf	< 0,2	0,07	-	-	-	-
K	Interferenz	< 5,4	-	-	-	-
La	0,8	0,12	0,08	6,7	10,6	1,6
Li	< 0,1	0,2	0,05	-	-	-
Mg	Interferenz	37,1	94	-	-	-
Mn	25,9	13	26	2,0	1,0	0,5
Mo	5,3	9,2	0,2	0,6	22,5	39,0
Nb	2	0,6	1	3,3	3,3	1,0
Nd	< 0,2	0,07	-	-	-	-
Ni	19	9	18	2,2	1,1	0,5
Pb	6	3	3	2,3	2,4	1,1
Pd	< 0,1	2	0,04	-	-	-
Pt	< 0,1	0,003	0,03	-	-	-
Rb	< 0,1	0,07	0,2	-	-	-
Sb	2	1	5	1,8	0,4	0,2
Sc	Interferenz	< 0,6	0,1	-	-	-
Se	0,9	< 0,04	2	-	-	-
Sn	4	2	3	2,4	1,0	0,4
Sr	2,3	0,26	-	8,8	-	-
Te	< 0,2	0,02	-	-	-	-
Tl	< 0,05	0,03	-	-	-	-
U	0,4	0,2	-	2,0	-	-
V	Interferenz	13	19	-	-	-
W	23	13	0,3	1,8	71,8	41,1
Y	0,7	0,4	-	1,8	-	-
Zn	41	21	20	1,9	2,0	1,0
Zr	1,9	1	1	1,9	1,7	0,9

¹⁾ Quotient der Elementkonzentration C²⁾ Berechnet aus den Gehalten der GDMS-Analysen für Ti und Al

Das Ti-Pulver ist hauptsächlich durch die Elemente Cr, Fe, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Sr, W und Zn verunreinigt. Die Gehalte dieser Analyten bewegen sich zwischen 2,1 µg/g für W und 303 µg/g für Fe. Mit der ICP-MS konnte aufgrund spektraler Störungen durch TiO^+ Cu nicht bestimmt werden. Zusätzlich traten am PQII Störungen für Mg durch Ti^{2+} -Interferenzen auf, während am Elan 6000 die Bauweise des Interfaces und die gewählten Geräteparameter die Ti^{2+} -Rate gering hielten. ^{39}K , ^{45}Sc und ^{51}V wiesen Störungen durch Signalüberlappungen am PQII auf. Die meisten Quotienten der Element-Gehalte ergeben gute Übereinstimmungen. Auffällig sind hohe Abweichungen am Elan 6000 für Ce, La, Pd und Zr. Diese Elemente weisen signifikant höhere Gehalte im Vergleich zum PQII und der GDMS auf. Die Ursache für den Mehrbefund sind Memoryeffekte, da diese Elemente Haupt- und Nebenbestandteile routinemäßig gemessener Proben am Elan 6000 sind. Mit der GDMS-Analyse wird 4-mal weniger W gefunden als mit der ICP-MS. Nach dem Analysenbericht der Firma Degussa kann für W eine Abweichung um Faktor 2 möglich sein, erklärt allerdings nicht die große Differenz.

Die Al-Probe ist hauptsächlich mit Ca, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn und Zr verunreinigt. Die Gehalte dieser Elemente bewegen sich zwischen 5 µg/g und 880 µg/g. Das Al-Pulver weist eine geringere Reinheit als das Ti-Pulver auf (siehe Massenspektren in Kapitel 6.5). Auch beim Al wird mit der GDMS-Analyse signifikant weniger W gefunden, zusätzlich kommen Ba, Ca, Ce, Co, Hf, Pb und Tl hinzu. Nach dem Analysenbericht sind für diese Analyten Fehler von 100 % möglich. Die beiden unterschiedlichen ICP-MS-Geräte zeigen dagegen bezüglich dieser Elemente gute Übereinstimmungen.

Für das TiAl-Target liegt aus oben genannten Gründen keine Vergleichsmessung mittels GDMS vor. Da das TiAl aus den Pulvern Ti und Al hergestellt wurde, ist mit ihren Gehalten aus der GDMS-Analyse ein theoretischer Gehalt der Verunreinigungen für das TiAl-Target berechnet worden. In Tabelle 6.7 wird deutlich, dass sich die Verunreinigungen der Elementpulver in ihrem stöchiometrischen Verhältnis im TiAl wiederfinden. Die in Kapitel 6.5 festgestellte Kontamination des TiAl mit W und Mo wird durch die gefundenen erhöhten Gehalte bestätigt.

Tabelle 6.8 fasst die relativen Standardabweichungen zusammen, die sich für die verschiedenen Matrices aus einer 5fach-Bestimmung am PQII ergeben. Die Werte sind auch stellvertretend für das Elan 6000. Die Präzisionen liegen zwischen 4 und 7 %. Höhere

Werte resultieren für Analyt-Gehalte in der Nähe der Bestimmungsgrenzen, wie bei Ag, As, Ge, Nb, Se und Y.

Tabelle 6.8: Relative Standardabweichungen RSD am PQII bei der Bestimmung der Verunreinigungen, n = 5

Element	RSD / %			Element	RSD / %		
	TiAl	Ti	Al		TiAl	Ti	Al
Ag	9,0	9,8	-	Mn	4,1	3,1	5,2
As	11,8	8,9	-	Mo	3,3	-	10,9
B	3,5	-	-	Nb	2,2	6,4	15,6
Ba	4,3	4,4	-	Nd	-	-	4,4
Bi	-	12,2	-	Ni	4,7	5,2	3,6
Ca	12,2	6,8	-	Pb	6,7	4,8	2,6
Ce	6,8	-	2,2	Sb	5,7	3,6	-
Co	6,2	5,8	6,0	Se	13,6	20,6	-
Cr	6,8	2,7	5,1	Sn	1,3	13,0	4,8
Cu	-	-	4,2	Sr	4,1	7,1	-
Fe	4,9	2,5	2,3	Tl	-	-	11,2
Ga	4,2	-	2,8	U	5,8	-	1,7
Ge	-	32,8	18,7	W	7,4	7,5	7,9
Hf	-	-	10,9	Y	5,0	3,5	13,6
La	4,9	23,3	1,7	Zn	0,7	4,9	1,8
Mg	-	-	2,1	Zr	9,3	-	3,1

6.12 Wiederfindungsraten in Titan

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten WFR in Titan wurde das vom Community Bureau of Reference BCR zertifizierte Referenzmaterial CRM 090 eingesetzt. Mit Hilfe des zertifizierten Standards wird der Einfluss der spektralen Störungen durch TiO^+ untersucht. CRM 090 ist ein speziell präpariertes Titan mit zertifizierten dotierten Verunreinigungen von B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo und Ni. Für die Analyse wurden 0,5 g des Materials in 2 mL konzentrierter HF und anschließend mit 2 mL konzentrierter HNO_3 gelöst, auf 100 g mit Reinstwasser aufgefüllt und 1:1000 verdünnt. Die sich nach der Standardadditionsmethode am Elan 6000 ergebenden Elementgehalte werden in

Tabelle 6.9 zusammengefasst und mit den zertifizierten Werten verglichen. Anhand der Wiederfindungsraten lässt sich die Genauigkeit des Verfahrens erkennen.

Tabelle 6.9: Untersuchung des Referenzmaterials CRM 090

Isotop	experimentell		zertifiziert		WFR
	Gehalt $\mu\text{g/g}$	Gehalt ¹⁾ $\mu\text{g/g}$	Gehalt _{CRM} $\mu\text{g/g}$	CRM _{Fehler} ³⁾ $\mu\text{g/g}$	
¹⁰ B ²⁾	33	33	28	1	115
¹¹ B ²⁾	32	-	-	-	-
⁵⁹ Co	527	527	501	14	105
⁵² Cr	534	527	533	11	99
⁵³ Cr	520	-	-	-	-
⁶³ Cu	986	1289	513	9	251
⁶⁵ Cu	1593	-	-	-	-
⁵⁴ Fe	-592	504	563	16	90
⁵⁶ Fe	-481	-	-	-	-
⁵⁷ Fe	504	-	-	-	-
⁵⁵ Mn	321	321	314	10	102
⁹⁵ Mo	535	530	488	11	109
⁹⁷ Mo	524	-	-	-	-
⁶⁰ Ni	660	660	667	7	99
⁶¹ Ni	7715	-	-	-	-

¹⁾ Mittelwert aus den ungestörten Isotopen

²⁾ gemessen in einer 0,5%igen Lösung

³⁾ Fehlergrenzen des Referenzmaterials CRM 090

In der zweiten Spalte von Tabelle 6.9 sind die experimentell ermittelten Konzentrationen für die verschiedenen Element-Dotierungen aller gemessenen Isotope aufgeführt. Die dritte Spalte beinhaltet die Mittelwerte aus den ungestörten Isotopen der entsprechenden Elemente. Die Isotope ⁵⁴Fe⁺, ⁵⁶Fe⁺ und ⁶²Ni⁺ zeigen Störungen durch ⁴⁰Ar¹⁴N⁺, ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ bzw. ⁴⁶Ti¹⁶O⁺. Allerdings kann für diese Elemente auf andere Isotope ausgewichen werden. Die beiden Cu-Isotope sind durch TiO⁺-Interferenzen gestört, ⁶³Cu⁺ durch ⁴⁷Ti¹⁶O⁺ und ⁶⁵Cu⁺ durch ⁴⁹Ti¹⁶O⁺, so dass die Wiederfindungsrate für Cu entsprechend hoch ist. Die Wiederfindungsraten der übrigen Elemente liegen zwischen 90 und 115 %. Eine Möglichkeit die Wiederfindung von Cu zu verbessern, ist eine rechnerische Korrektur unter Berücksichtigung der Oxidrate für TiO⁺. Dazu wurde ein wässriger 1000 ppm

Ti-Standard auf die gleiche Matrix-Konzentration wie das untersuchte Referenzmaterial eingestellt und die Oxidrate für TiO^+/Ti^+ von 0,26 % ermittelt. In Tabelle 6.10 werden die korrigierten experimentellen Konzentrationen und die WFR für die beiden Kupferisotope $^{63}\text{Cu}^+$ und $^{65}\text{Cu}^+$ aufgeführt.

Tabelle 6.10: Korrigierte Cu-Gehalte

Isotop	experimentell		zertifiziert		WFR
	Gehalt $\mu\text{g/g}$	Gehalt ¹⁾ $\mu\text{g/g}$	Gehalt _{CRM} $\mu\text{g/g}$	CRM _{Fehler} ²⁾ $\mu\text{g/g}$	
^{63}Cu	986	530	513	9	103
^{65}Cu	1593	965	513	9	188

¹⁾ experimenteller Gehalt nach der Korrektur mit Hilfe der Oxidraten

²⁾ Fehlergrenzen des Referenzmaterials CRM 090

Die korrigierten Cu-Gehalte sind halb so groß wie die unkorrigierten. Für die WFR ergeben sich danach für ^{63}Cu 103 % und für ^{65}Cu 188 %. Die unakzeptable WFR für ^{65}Cu resultiert aus der zusätzlichen Interferenz durch $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$. An diesem Beispiel wird deutlich, dass zwar eine rechnerische Korrektur für Cu möglich ist, aber das Korrekturverfahren Risiken aufweist. Zudem ist festzuhalten, dass das Ti-Referenzmaterial aufgrund der hohen Analytgehalte auf 1:200000 verdünnt werden musste und somit die Intensitäten der TiO^+ -Interferenzen geringer sind als bei einer 1:2000 verdünnten Probelösung. Eine Verdünnung von 1:2000 bzw. 1:20000 liegt dagegen bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben vor. Ferner ist eine sinnvolle Korrektur nur dann möglich, wenn die entsprechenden Intensitäten der Ti-Isotope in der Probe bestimmt werden können, um mit den experimentell ermittelten Oxidraten die Interferenzen der Massen zu berechnen, die durch TiO^+ gestört sind. Bei zu hohen Matrix-Konzentrationen ist dies nicht mehr möglich und eine Regressionsrechnung mit Hilfe von verdünnten Lösungen birgt weitere Fehler. Alternativen für die Bestimmung der gestörten Elemente werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

7. Fließ-Injektions-Analyse

7.1 Aufbau des Fließ-Injektions-Analysen-Systems

Die Fließ-Injektions-Analyse FIA wurde 1974 von J. Ruzicka und E. Hansen als eigenständiges Analysenverfahren entwickelt [172-173]. Der Einsatz der FIA ist heute vielfältig [59]:

- Automatisierung von Analysenverfahren
- Anreicherung von Proben
- Spuren-Matrix-Trennung
- Automatische Verdünnung

Der weit verbreitete Anwendungsbereich der FIA erstreckt sich bis in die Ultrapurenanalytik zur Vermeidung von Kontaminationen durch die Automatisierung der Probendosierung. Die FIA ist mit vielen atomspektrometrischen Verfahren koppelbar wie beispielsweise der AAS, ICP-AES oder ICP-MS. Die wichtigsten Vorteile der FIA sind:

- Automatisierung
- Einfache Handhabung
- Hohe Analysengeschwindigkeit
- Geringer Reagenzien- und Probenverbrauch
- Aufgabe genau definierter Probenvolumina

Das Prinzip der Fließ-Injektions-Analyse ist die Injektion genau definierter Proben-Volumina in einen kontinuierlich fließenden Flüssigkeitsträgerstrom, der die Probe in den Analysator transportiert [174]. Die Einbringung des Probensegments in den Trägerstrom erfolgt mit Probenschleifen. Mit einem Ventil wird die Probe in das System injiziert. Abbildung 7.1 stellt die Schaltskizze des in dieser Arbeit eingesetzten FIAS 400 mit einem 9-Wege-Ventil dar. Die beiden möglichen Ventilstellungen „Load“ und „Inject“ sind zu sehen. Das FIAS wurde mit der ICP-MS gekoppelt und diente der Injektion kleiner Probenmengen zur Reduzierung der Matrixbelastung des ICP-MS. Eingesetzt wurden die in Kapitel 6 genannten 0,05%igen Matrices.

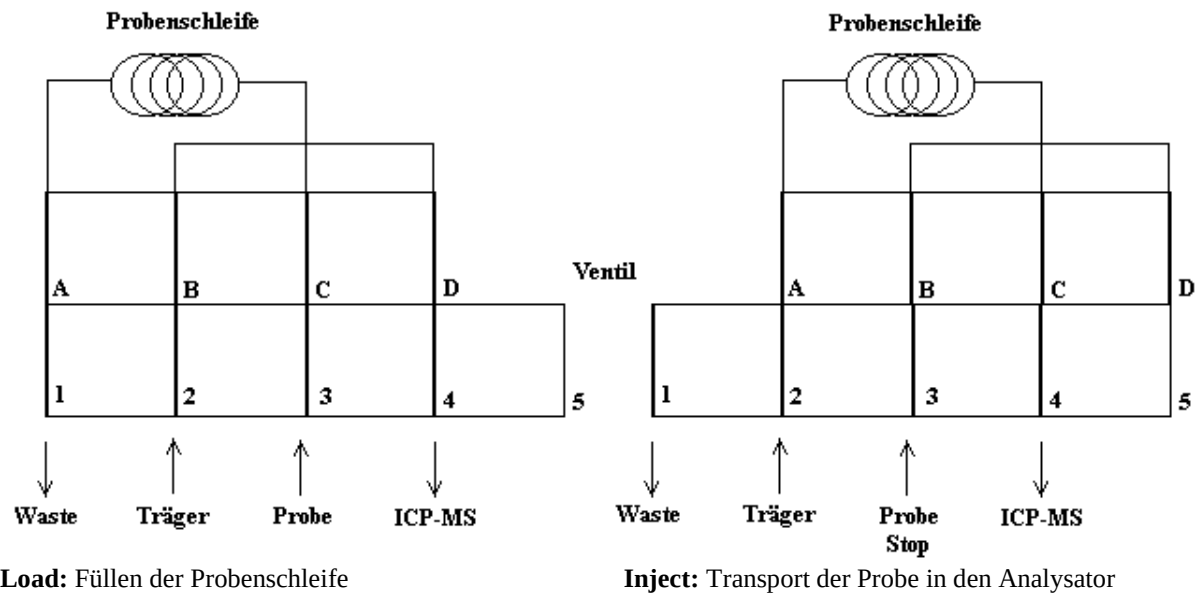


Abb. 7.1: Schaltskizze für die Fließ-Injektions-Analyse

Im ersten Schritt „Load“ wird die Probe mit einer peristaltischen Pumpe in die Probenschleife aufgegeben. Gleichzeitig gelangt die Trägerflüssigkeit über eine zweite peristaltische Pumpe kontinuierlich ins ICP-MS. Nach ausgiebigem Spülen und Befüllen der Probenschleife mit der Probe schaltet das Ventil in den „Inject-Zustand“. Der Träger überführt die Probe aus der Probenschleife ins ICP-MS. Die Auswertung der transienten Signale erfolgte sowohl über die Peakhöhe als auch über das Peakintegral.

Tabelle 7.1 zeigt ein Zeitprogramm für die Kopplung der FIA mit der ICP-MS. Ein Arbeitsschritt kann maximal 90 Sekunden ausgeführt werden, so dass sich Arbeitsschritte wiederholen, wenn ein Vorgang länger ausgeführt werden muss. Da sich die Elementgehalte teilweise im Ultraspurenbereich befinden, ist ein intensives Spülen der Probenschleife und der Transferline zum ICP-MS mit 2-5%iger HNO_3 -Lösung notwendig. In den ersten 180 s wird das gesamte System gespült. Die Probenschleife weist eine höhere Flussrate der Spülsäure auf, um eine effektivere Reinigung der Schläuche zu erhalten. Dann wird die Probenschleife mit der Probe gespült und befüllt. Nach insgesamt 330 s erfolgt durch Umschalten des 9-Wege-Ventils der Transfer der Probe ins ICP-MS. Nach der Überführung der Probe schließt das Programm mit einer Spülzeit der Transferline von 180 s ab und beginnt für die nächste Probe wieder bei Schritt 1.

Tabelle 7.1: Die einzelnen Arbeitsschritte der FIA

Step number	time [s]	Pump 1 [rpm]	Pump 2 [rpm]	Valve	Vorgang
1	90	50	100	Fill	Spülen mit 5%iger HNO_3
2	90	50	100	Fill	Spülen mit 5%iger HNO_3
3	90	50	50	Fill	Spülen mit der Probe
4	60	50	50	Fill	Füllen der Probenschleife
5	90	50	0	Inject	Transport der Probe
6	90	50	0	Inject	Transport der Probe
7	90	50	0	Inject	Spülen mit 2%iger HNO_3
8	90	50	0	Inject	Spülen mit 2%iger HNO_3

7.2 Optimierung der FIA-Parameter

Wichtige Parameter zur Steuerung des FIA-Verfahrens und der Mess-Signale sind:

- Das Volumen der Probenschleife
- Die Flussrate des Trägerstroms
- Die Spülbedingungen
- Die Anzahl der Messpunkte pro Peak

Das Volumen der Probenschleife kann am FIA 400 je nach Anwendung und Problemstellung frei gewählt werden. Große Probenschleifen ergeben höhere und breitere Signale bis hin zu einem Intensitäts-Plateau bei sehr großen Probenschleifen. Der Einfluss des Volumens der Probenschleife auf die Signale einer wässrigen 10 ng/g Multielement-standard-Lösung wird in Abbildung 7.2 am Beispiel einer 200 μL - und 500 μL -Probenschleife gezeigt.

Die Isotope ^{59}Co , ^{138}Ba und ^{208}Pb sind stellvertretend für die verschiedenen Massenbereiche. Mit einer größeren Probenschleife werden die Signale breiter und höher, die Peakbreite für ein Volumen von 200 μL ist ca. 80 s und für 500 μL ca. 110 s, während die Peakhöhe sich für eine 500 μL -Schleife verdoppelt. Die Auswirkungen des Probenschleifenvolumens auf die Nachweisempfindlichkeit und Präzision werden in Kapitel 7.3 untersucht. Aufgrund

der intensiveren Signale für die 500 μL -Probenschleife sind bessere Nachweisgrenzen zu erwarten.

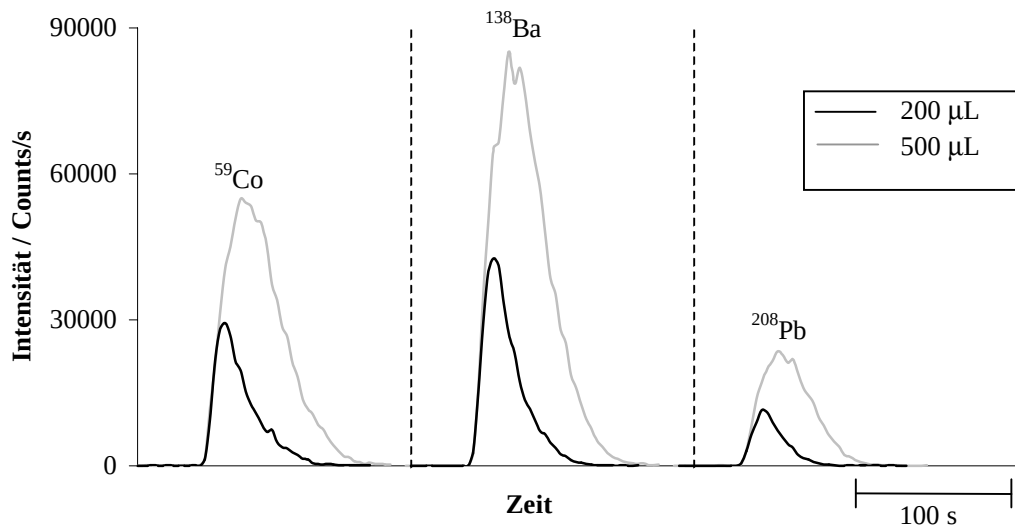


Abb. 7.2: Vergleich der Peakformen für unterschiedliche Probenschleifen

Auch die Flussrate des Trägerstroms beeinflusst die Signalformen. Kleine Flussraten führen durch Diffusion und Konvektion zu einer größeren Durchmischung der Probe mit der Trägerflüssigkeit. Für die Probe bedeutet das eine größere Verdünnung und damit breitere und flachere Signale. Hohe Flussraten reduzieren die Verdünnung; sind sie jedoch zu groß kommt es im Zerstäuber des ICP-MS zu schlechten Aerosolausbeuten und zu schmalen und unregelmäßigen Signalen. In Abbildung 7.3 wird der Zusammenhang zwischen der Flussrate des Trägers und den Signalformen am Beispiel einer wässrigen 10 n/g Co-Lösung dargestellt.

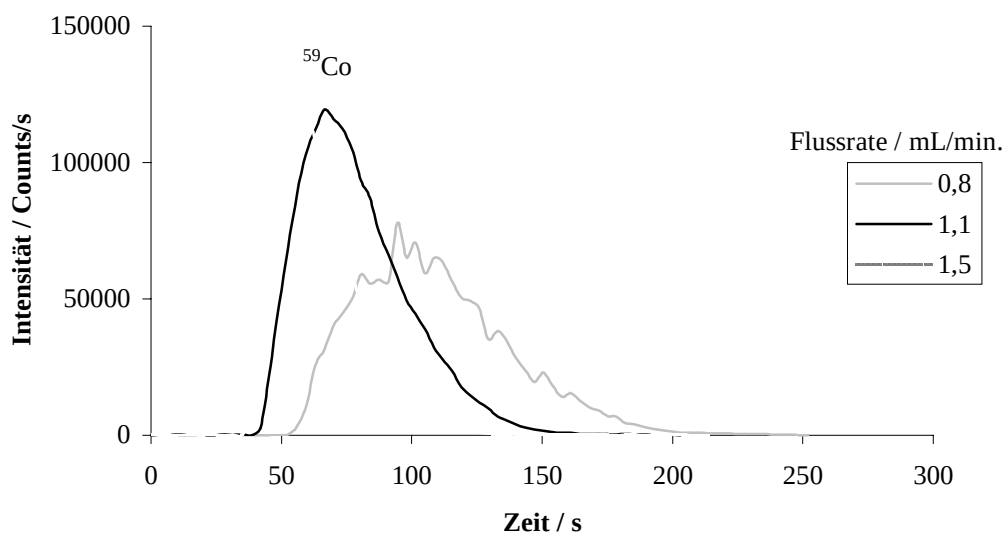


Abb. 7.3: Signalformen für 10 ng/g Co in Abhängigkeit der Flussrate des Trägers

Die Flussrate des Trägers einer 2%igen HNO_3 -Lösung wurde zwischen 0,5 und 1,5 mL/min. variiert. Für 1,5 mL/min. wird das Signal flach mit einem unregelmäßigen Verlauf, für 0,8 mL/min. ergibt sich ein Peak-Splitting. Ein typisches FIA-Signal resultiert aus einer Flussrate von 1,1 mL/min.; mit dieser Proben-Flussrate wird das ICP-MS unter Standardbedingungen (ohne FIA) betrieben, da die höchste Zerstäubereffizienz vorliegt. Unregelmäßige Signale führen zu schlechten Präzisionen, so dass für weitere Untersuchungen mit dem FIAS eine Trägerflussrate von 1,1 mL gewählt wurde. Tabelle 7.2 fasst die Ergebnisse aus der Abbildung 7.3 mit zusätzlichen Messpunkten zusammen.

Tabelle 7.2: Signalauswertung in Abhängigkeit der Flussrate

Flussrate mL/min.	Peakbreite s	Peakhöhe Counts/s	Peakfläche Counts	Peakanfang s	Peakende s
0,5	179	37706	829761	63	242
0,8	151	78031	1355886	53	203
0,9	130	96162	1419238	46	175
1,1	109	119396	1347726	39	147
1,3	102	122123	1011329	35	137
1,5	88	119987	745672	35	123

In Tabelle 7.2 wird deutlich, dass die Flussrate des Transportmediums großen Einfluss auf die Signale hat. Die Peakbreiten liegen je nach Flussrate zwischen 88 und 179 Sekunden, der Signalbeginn zwischen 35 und 63 Sekunden und die Peakhöhe zwischen 38000 und 120000 Counts/s.

Da die ICP-MS eine quasisimultane Detektionsmethode ist, in der die einzelnen Massen nacheinander angefahren werden, wird für jede Masse eine bestimmte Zeit benötigt. In dieser Zeit erfolgt für alle anderen Massen keine Signalaufnahme. Die Anzahl der angesteuerten Massen bestimmt also die „Totzeit“ zwischen den einzelnen Signalintervallen zweier Messpunkte einer Masse. Je mehr Massen gemessen werden, desto größer ist die Zeit zwischen zwei Messpunkten. Bei einer großen Anzahl von Analyt isotopen kann das Signalmaximum verpasst werden, da die FIA-Signale relativ schmal sind. In Abbildung 7.4 werden zwei transiente Signale einer wässrigen 10 ng/g Co-Lösung mit unterschiedlichen Integrationszeiten von 1,1 und 10,5 Sekunden dargestellt.

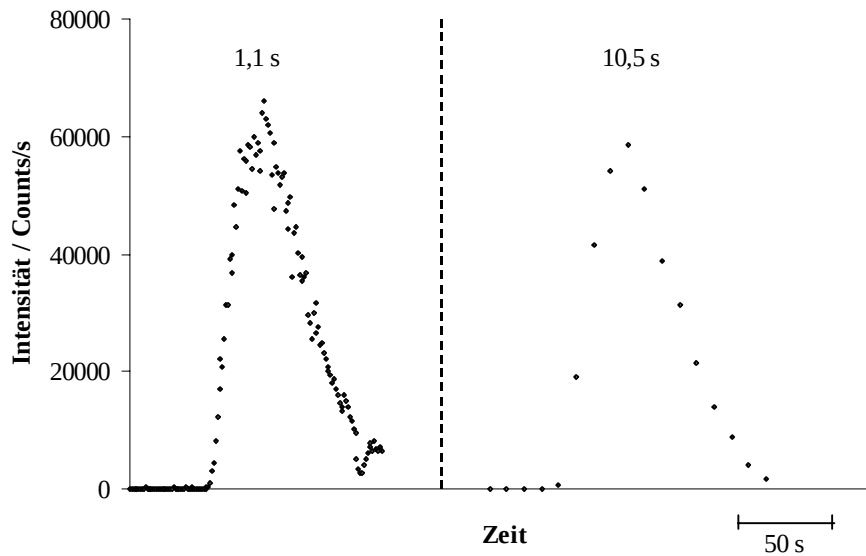


Abb. 7.4: Transiente Signale für ^{59}Co mit 1,1 und 10,5 s Integrationszeit

Mit kürzeren Integrationszeiten, die gewählt werden können, wenn wenige Isotope gemessen werden, wird das Analytsignal präziser dargestellt. Das Signalmaximum wird nicht verpasst. Mit einer Integrationszeit von 10,5 Sekunden verläuft der Peak flacher, da sich die Intensitäten auf größere Zeitintervalle verteilen.

Die Signalformen bei einer Multielementbestimmung mit mehr als 25 Isotope können stark vom „Idealpeak“ abweichen. In Abbildung 7.6 werden die ^{95}Mo -Signale dargestellt, die sich für eine Multielementbestimmung von 30 bzw. 15 Isotope ergeben.

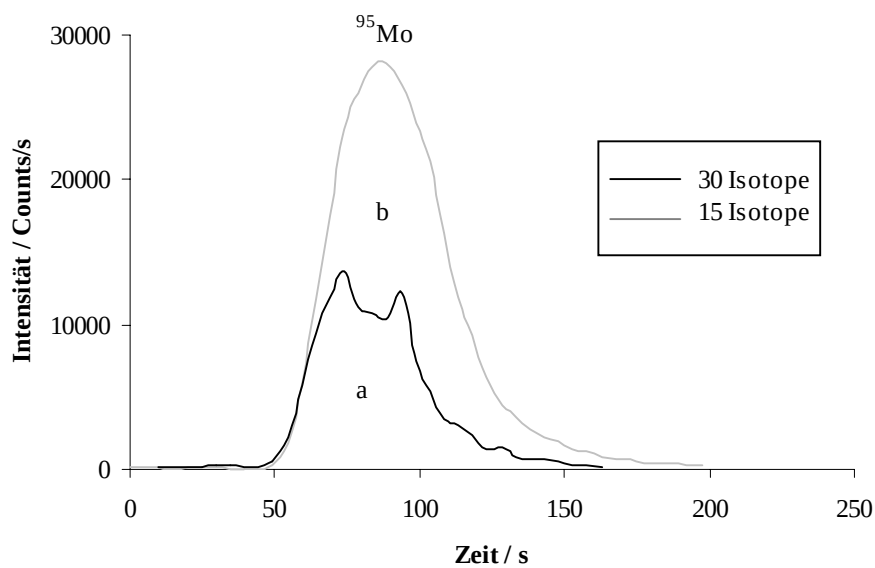


Abb. 7.6: Signalformen einer Multielementbestimmung für eine unterschiedliche Anzahl an Isotopen; Kurve **a** für 30 Isotope, Kurve **b** für 15 Isotope

Die Signalaufzeichnung von 30 Isotopen führt für ^{95}Mo zu einem gesplitteten Peak mit zwei Maxima, während für 15 Isotope ein typischer FIA-Peak resultiert mit entsprechend höherer Präzision. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die folgenden Bestimmungen mit der FIA für maximal 15 Isotope durchgeführt. Entsprechend musste bei einer Multielementbestimmung von 30 Analyten die Analyse in zwei Analysenläufe von je 15 Isotopen aufgeteilt werden.

An dem PQII lässt sich die Anzahl der Messpunkte pro Peak und damit die Signalverarbeitung durch folgende Parameter festlegen:

- Number of points per peak
- Peak jumping dac steps
- Number of sweeps per peak

Die Summe der 3 Parameter bestimmt die Integrationszeit. Die „number of points per peak“ geben die Anzahl der Messkanäle einer Isotopenmasse an, „dac“ ist ein Digital-Analogwandler zur Kontrolle der Quadrupolmasse und die „number of sweeps per peak“ stehen für die Anzahl der Wiederholungen pro Masse.

In Tabelle 7.3 wird der Einfluss dieser Parameter auf die Reproduzierbarkeit der Signale für eine Multielementbestimmung von 15 Isotopen untersucht. Die relativen Standardabweichungen einer 5fach-Bestimmung eines wässrigen 10 ng/g Multielementstandards werden in Abhängigkeit der Integrationszeit dargestellt. Es ist zu sehen, dass sehr kurze Integrationszeiten zu schlechteren Reproduzierbarkeiten führen, z.B. ergeben sich für ^{208}Pb und ^{238}U relative Standardabweichungen von 15 %. In diesem Fall resultieren aus einer hohen Anzahl an Messpunkten stärkere Schwankungen der Intensitäten, da die einzelnen Signale sehr kurz aufgenommen werden. Für die Messungen sind daher Integrationszeiten von mindestens 2 Sekunden notwendig. Die relativen Standardabweichungen liegen dann zwischen 1 und 7 %. Die Integrationszeit sollte aus oben beschriebenen Gründen nicht zu groß gewählt werden.

Tabelle 7.3: Reproduzierbarkeiten der Peakflächen als Funktion der Anzahl der Messpunkte pro Peak

Isotop	RSD ¹⁾ / %				
	1/3/3 ²⁾	3/3/3 ²⁾	3/5/5 ²⁾	3/5/10 ²⁾	5/5/10 ²⁾
	1,1 s ¹⁾	2,1 s ¹⁾	3,5 s ¹⁾	7 s ¹⁾	10,5 s ¹⁾
⁷ Li	4	4	2	2	6
²⁴ Mg	8	4	2	2	6
⁵¹ V	6	5	1	5	6
⁵² Cr	9	5	4	6	4
⁵⁵ Mn	7	4	3	4	2
⁵⁷ Fe	5	5	6	5	4
⁵⁹ Co	10	5	4	4	4
⁶⁰ Ni	7	5	4	2	3
⁶³ Cu	10	5	3	2	2
⁶⁸ Zn	4	4	3	2	1
⁸⁸ Sr	10	4	4	4	2
¹¹¹ Cd	10	5	3	3	1
¹³⁸ Ba	9	2	3	3	1
²⁰⁸ Pb	15	7	4	4	2
²³⁸ U	15	6	4	5	1

¹⁾ Relative Standardabweichung, n = 5

²⁾ Number of points per peak / peak jumping dac steps / number of sweeps per peak

³⁾ Integrationszeit

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Optimierung des FIA-Verfahrens, besonders für die Ultrapurenanalytik, sind die Spülbedingungen und die Art des Transportmittels. Wichtig vor jeder neuen Probeninjektion ist das Spülen der Probenschleife und der Transferline, um Memoryeffekte zu vermeiden. Als Spül- bzw. Trägerlösung hat sich für die Al-, Ti- und TiAl-Matrices 5 bzw. 2%ige HNO₃-Lösung bewährt.

In Abbildung 7.7 werden die Signale einer 500 mg/kg Ti-Lösung dotiert mit 10 ng/g Co und ihre Leerwerte für die Transportmedien 2%ige HNO₃ und Reinstwasser dargestellt. Mit dem jeweiligen Transportmittel wurde auch die Transferline gespült. Die Reinigung der 500 µL-Probenschleife erfolgte mit 5%iger HNO₃-Lösung. Zuerst wurde für die beiden

verschiedenen Transportmittel jeweils die dotierte Ti-Lösung untersucht und nach dem Spülen die Leerwertprobe.

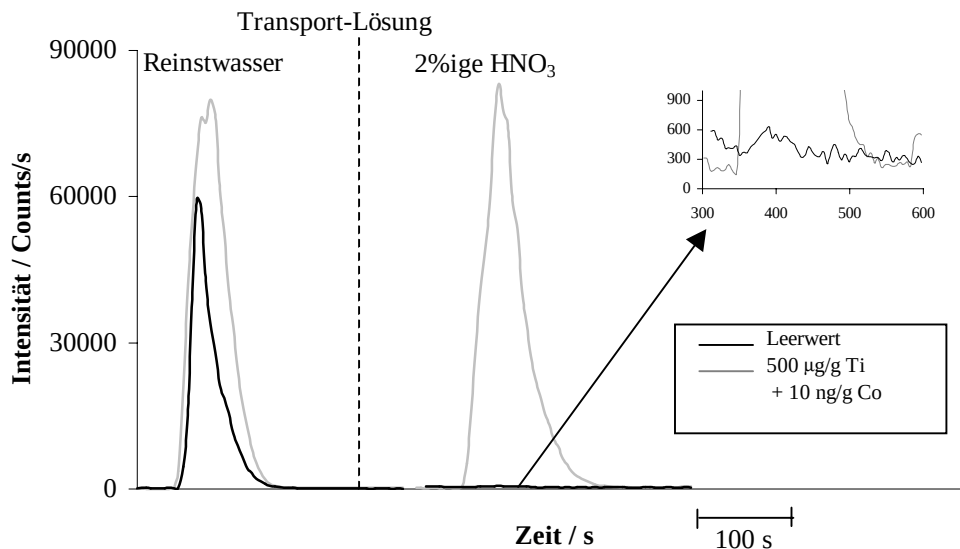


Abb. 7.7: Leerwerte in Abhängigkeit der Spüllösung

Nach dem Transfer der dotierten Ti-Lösung und Spülen der Transferline mit Reinstwasser weist der danach gemessene Leerwert ein signifikantes Analytsignal auf. Dieser Memoryeffekt resultiert aus Restspuren an Analyt in der Transferline, dem Zerstäuber und der Zerstäuberchammer. Wird dagegen mit 2%iger HNO₃-Lösung gespült, ergeben sich für den Leerwert keine Memoryeffekte. Entsprechend wurde in den folgenden Untersuchungen 2%ige HNO₃ als Transportmittel und Spüllösung für die Transferline eingesetzt. So wird eine optimale Reinigung des FIA-Systems bei gleichbleibenden Analyt-Intensitäten im Vergleich zum Reinstwasser gewährleistet.

7.3 Nachweisgrenzen in wässrigen Lösungen

Für das FIA-Verfahren werden die Nachweisgrenzen nach der Leerwertmethode für zwei verschiedene Probenschleifen bestimmt. Die relativen Standardabweichungen der Leerwerte resultieren aus einer 5fach-Bestimmung. Die Empfindlichkeitsberechnung für die einzelnen Isotope erfolgte aus einer 3-Punkt-Kalibration in der Nähe der Nachweisgrenzen mit je 3 Wiederholmessungen. Eine Übersicht der Nachweisgrenzen und der relativen Standardabweichungen für den Standard mit der niedrigsten Konzentration zeigt Tabelle 7.4.

Tabelle 7.4: Nachweisgrenzen ausgewählter Elemente in wässriger Lösung

Isotop	NWG ¹⁾ / ng/g		RSD ²⁾ / %	
	200 µL	500 µL	200 µL	500 µL
⁷ Li	1,2	0,4	8	2
²⁴ Mg	1,0	0,3	7	2
⁴⁴ Ca	21	6	9	2
⁵¹ V	0,02	0,01	7	1
⁵² Cr	1,5	0,5	9	4
⁵⁵ Mn	0,3	0,1	9	3
⁵⁷ Fe	21	10	7	6
⁵⁹ Co	0,012	0,004	8	4
⁶⁰ Ni	0,9	0,3	8	4
⁶³ Cu	0,3	0,1	6	3
⁶⁸ Zn	3	1	8	3
⁷¹ Ga	0,03	0,01	7	4
⁸⁸ Sr	0,02	0,01	6	4
¹¹¹ Cd	0,05	0,02	8	3
¹³⁸ Ba	0,02	0,01	7	3
²⁰⁸ Pb	0,06	0,02	3	4
²³⁸ U	0,01	0,004	6	4

¹⁾ Nachweisgrenzen nach der Leerwertmethode für verschiedene Probenschleifen

²⁾ Relative Standardabweichung für den Standard mit der niedrigsten Konzentration, n = 3

Wie bereits in Kapitel 7.2 festgestellt hat das Volumen der Probenschleife Einfluss auf die Signalformen und -intensitäten. Entsprechend ergeben sich aufgrund der höheren Empfindlichkeit bei gleichbleibendem Untergrund für die 500 µL-Probenschleife um den Faktor 3 niedrigere Nachweisgrenzen als für die 200 µL-Probenschleife. Ähnliche Zusammenhänge zeigen die relativen Standardabweichungen von den Standards mit der niedrigsten Konzentration. Für die 500µL-Probenschleife liegen die RSD zwischen 1 und 6 %, während die 200 µL-Schleife RSD zwischen 3 und 9 % aufweist. Im Vergleich zu den Nachweisgrenzen in saurer Lösung am PQII unter Standardbedingungen in Abbildung 6.31 weist das FIA-Verfahren ähnliche Nachweisgrenzen im unteren ppb- bis mittleren ppt-Bereich für die ausgewählten Elemente auf. Der Vergleich wird mit sauren Lösungen gemacht, da am FIAS durch die HNO₃-Trägerlösung ähnliche Matrixbedingungen vorliegen. Signifikante Unterschiede in den Nachweisgrenzen ergeben sich für Ca, V, Sr, Mn und Li. Ca, V und Sr weisen niedrigere und Li und Mn höhere

NWG auf. Für Li ist die täglich unterschiedliche Massen-Respons-Kurve verantwortlich. Im Falle von Ca und V sind durch die FIA die Untergründe erniedrigt. Für Mn ist der Untergrund durch die Bildung von $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$ erhöht.

7.4 Matrixeinflüsse durch Titan

Die FIA bietet die Möglichkeit, kleinste Probenmengen transient mit dem ICP-MS zu messen. Dadurch wird die Matrixbelastung des Gerätes gering gehalten. Im folgenden wird untersucht, inwieweit die Matrixstörungen mit der FIA reduziert werden. Stellvertretend für die drei verschiedenen Proben Ti-, Al-Pulver und TiAl-Target wird die Ti-Matrix aufgrund ihrer starken spektralen Störungen verwendet. Die möglichen Interferenzen durch Ti-Spezies wurden in Abhängigkeit der Titan-Konzentration zwischen 0,1 und 1000 ppm bestimmt. Es wurde eine 500 μL -Probenschleife eingesetzt und unter den in Kapitel 7.2 ermittelten optimierten Parametern gearbeitet. Abbildung 7.7 fasst die Ergebnisse zusammen; in Abbildung a) die zweifach positiven Ti-Ionen, Abbildung b) die Ti-Oxide und in Abbildung c) die Ti-Argide.

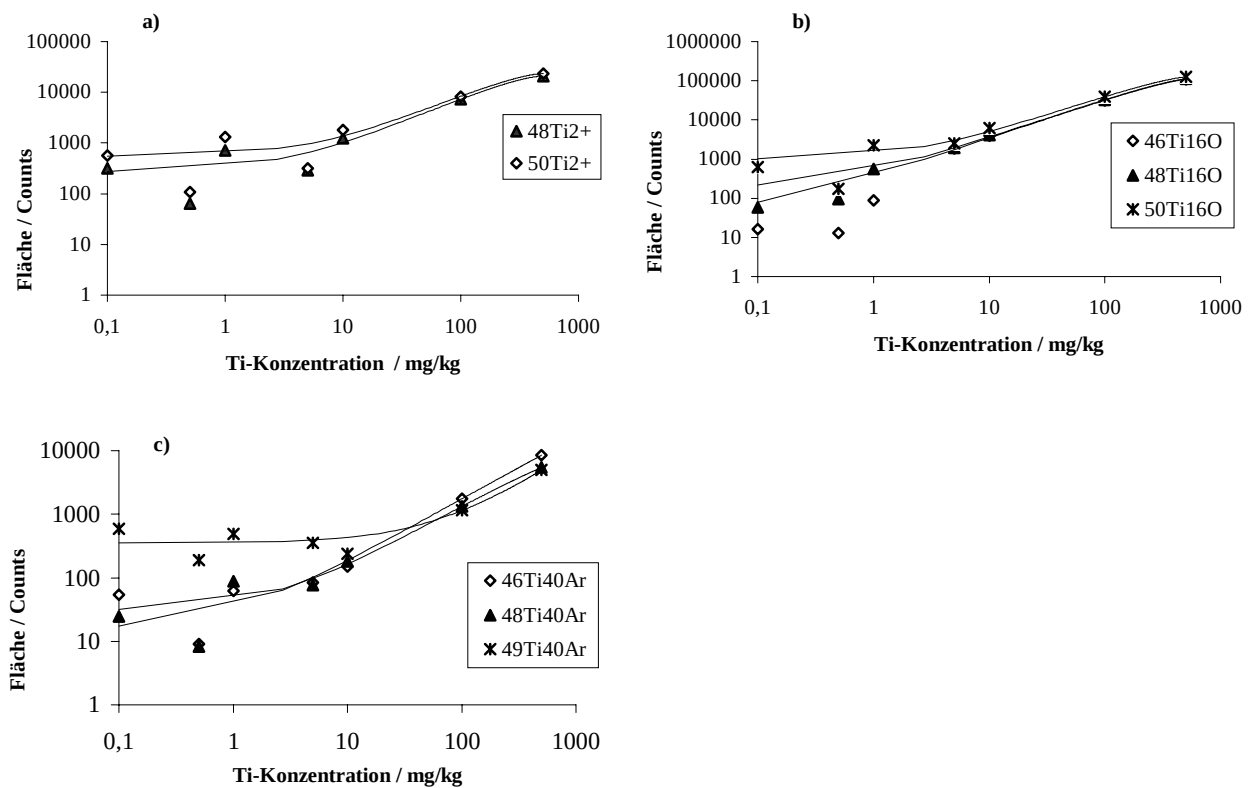


Abb. 7.7: Interferenzen in Abhängigkeit der Titankonzentration; a) zweifach positive Ti-Ionen, b) Ti-Oxide, c) Ti-Argide

Bei der Darstellung der Interferenzen werden für eine bessere Übersicht der Ergebnisse nicht alle Ti-Spezies genannt. Nicht aufgeführte Ti-Spezies zeigen analoge Zusammenhänge. Mit der FIA treten im Gegensatz zu Kapitel 6.7 zusätzliche Interferenzen durch TiAr^+ auf den Massen 86 bis 90 amu auf. Ab einer Matrixkonzentration von 10 ppm Ti kommt es auf diesen Massen zu einem linearen Anstieg der Intensitäten in Abhängigkeit der Ti-Konzentration. Aus einer 1000 ppm Ti-Lösung findet eine Erhöhung des Untergrunds auf ca. 10.000 Counts statt. Eine mögliche Ursache für die verstärkte Bildung von TiAr^+ ist die geringere Matrixbelastung und damit ausreichende Plasmatemperaturen für die Bildung von TiAr^+ .

Ti^{2+} wird ab einer Grenzkonzentration von 10 ppm Ti identifiziert. Im Vergleich zu den Untersuchungen mit einer kontinuierlichen Probenzufuhr in Kapitel 6.7 sind die Störungen jedoch um den Faktor 1000 reduziert. Bei dem Verdünnungsverfahren liegt die Grenzkonzentration für die Bildung von Ti^{2+} bei 10 ppb Titan. Ähnliche Zusammenhänge ergeben sich für die Interferenzen durch TiO^+ . Der Einsatz der FIA senkt also das Ausmaß der Störungen um den Faktor 100.

Bei dem Vergleich der absoluten Intensitäten ist zu berücksichtigen, dass in Kapitel 6.7 die Intensität in Counts/s und mit der FIA die resultierende Fläche in Counts angegeben wird. Daher ist ein direkter Vergleich der absoluten Intensitäten nicht möglich, was jedoch nichts an den ermittelten Grenzkonzentrationen für die Ausbildung der Interferenzen ändert. Mit der FIA treten zwar neue Interferenzen durch TiAr^+ auf, aber die TiO^+ - und Ti^{2+} -Interferenzen werden stark reduziert, so dass eine Bestimmung der gestörten Elemente wie Mg, Cu, Sc und V möglich wird. Nähere Untersuchungen dazu in den Kapitel 7.5 und 7.6.

In Kapitel 6 wurde auf die Problematik der physikalischen unspezifischen Interferenzen durch Signaldriften und -depression hingewiesen. Für die FIA wird auf eine Untersuchung der Driften verzichtet, da das ICP-MS nur kurzzeitig geringen Matrixbelastungen ausgesetzt ist und nach jeder Probe intensive Spülschritte anschließen. Allerdings ist für die Wahl des Kalibrierverfahrens wichtig zu ermitteln, wie stark die Empfindlichkeiten der einzelnen Analyten von der Matrixkonzentration beeinflusst werden. Dazu wurden die Empfindlichkeiten verschiedener Elemente in Abhängigkeit der Ti-Konzentration ermittelt. In Abbildung 7.8 werden die Empfindlichkeiten von ^{59}Co und ^{208}Pb stellvertretend für unterschiedliche Massenbereiche dargestellt.

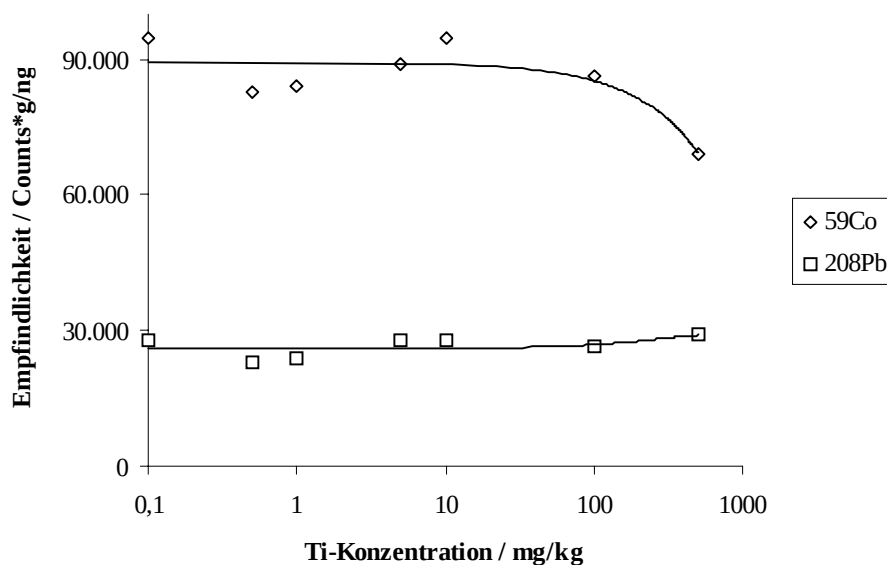


Abb. 7.8: Empfindlichkeiten von ^{59}Co und ^{208}Pb in Abhängigkeit der Ti-Konzentration

Die Empfindlichkeiten bleiben für den gesamten Massenbereich mit steigender Ti-Konzentration bis zu einer Grenzkonzentration von 100 ppm Ti stabil. Für 500 ppm Ti-Lösungen kommt es für kleine und mittlere Massen zu signifikanten Signaldepressionen und für hohe Massen zu Signalerhöhungen. Hohe Matrixkonzentrationen führen auch bei der FIA zu Veränderungen der Plasmabedingungen und zu veränderten Ionenausbeuten. Im Vergleich zum ICP-MS-Vedünnungsverfahren in Kapitel 6 sind die Matrixeinflüsse stark reduziert. Da die zu untersuchenden Proben eine Ti- bzw. Al-Konzentration von 500 ppm aufweisen, kann nach den Ergebnissen aus Abbildung 7.8 nicht mit einer externen Kalibrierung gearbeitet werden. Die Bestimmung der Elementgehalte in den Proben erfolgte daher mit der Standardadditionsmethode, um Matrixeffekte zu kompensieren.

Die Nachweisgrenzen in TiAl wurden nach der Leerwertmethode für die FIA-ICP-MS mit einer 0,05%igen TiAl-Matrix ermittelt. Die Standardabweichungen der Leerwerte für kationische Element-Spezies wurden aus einer mit dem sauren Kationenaustauscher AG 50W-X8 aufgearbeiteten 0,05%igen TiAl-Lösung (Kapitel 8) ermittelt. Die TiAl-Lösung wurde aus folgenden hochreinen Referenzmaterialien hergestellt:

- Ti-powder, 325 mesh, dehydried, 99,99 %, stock number 36679, Gatt-Koller
- Pure Al, 99,999+ %, lot number 02507BI, Aldrich

Eine matrixangepasste Leerwertprobe ist besonders wichtig für die durch Ti-Interferenzen gestörten Elemente, da nach obigen Untersuchungen eine Untergrundanhebung durch Ti^{2+} , TiO^+ und TiAr^+ vorliegt. Die Leerwerte anionischer Elementspezies in der TiAl-Lösung, die nicht auf dem Austauscher AG 50W-X8 retardieren, wurden durch eine verdünnte hochreine TiAl-Matrix-Lösung bestimmt. Entsprechend den zertifizierten Elementgehalten wurde die Verdünnung so gewählt, dass die anionischen Elemente unterhalb der wässrigen Nachweisgrenzen liegen.

In Tabelle 7.5 werden die Nachweisgrenzen verschiedener Isotope in der Aufschluss-Lösung und im TiAl-Feststoff angegeben. Die relativen Standardabweichungen beziehen sich auf eine 3-fach-Bestimmung des Kalibrierstandards mit der geringsten Analyt-Konzentration.

Tabelle 7.5 : Nachweisgrenzen in 0,05%iger TiAl-Lösung und in TiAl

NWG			RSD ³⁾	NWG			RSD ³⁾
Isotop	ng/g ¹⁾	µg/g ²⁾	%	Isotop	ng/g ¹⁾	µg/g ²⁾	%
⁷ Li	0,01	0,02	1	⁷⁸ Se	37	74	8
⁹ Be	0,03	0,06	1	⁸⁵ Rb	0,02	0,04	2
¹¹ B	1	3	2	⁸⁸ Sr	0,8	1,5	4
²⁵ Mg	20	39	19	⁸⁹ Y	0,02	0,04	11
⁴⁴ Ca	235	469	5	⁹⁰ Zr	3	6	8
⁴⁵ Sc	0,6	1,3	6	⁹³ Nb	0,2	0,4	6
⁵¹ V	0,7	1,4	3	⁹⁵ Mo	5	9	2
⁵² Cr	1,4	2,7	4	¹¹¹ Cd	0,09	0,17	6
⁵⁵ Mn	0,6	1,2	5	¹¹⁸ Sn	0,2	0,4	4
⁵⁷ Fe	86	172	17	¹³⁷ Ba	1	3	3
⁵⁹ Co	0,04	0,08	5	¹³⁹ La	0,1	0,2	6
⁶⁰ Ni	3	6	10	¹⁴⁰ Ce	0,1	0,2	4
⁶⁵ Cu	6	11	23	¹⁸² W	0,3	0,5	3
⁶⁸ Zn	4	8	6	¹⁹⁵ Pt	0,1	0,2	3
⁷¹ Ga	0,03	0,06	6	²⁰⁸ Pb	0,1	0,2	4
⁷³ Ge	0,1	0,2	3	²⁰⁹ Bi	0,2	0,4	4
⁷⁵ As	0,1	0,2	4	²³⁸ U	0,02	0,04	3

¹⁾ Nachweisgrenze in der Aufschluss-Lösung

²⁾ Nachweisgrenze auf den Feststoff bezogen

³⁾ Relative Standardabweichung, n = 3

Bei dem Vergleich der Nachweisgrenzen aus Tabelle 7.5 und Tabelle 7.4 wird deutlich, dass in der TiAl-Matrix die Nachweisgrenzen ungefähr 10-mal höher sind als in wässriger Lösung.

Höhere Abweichungen der NWG werden für die gestörten Elemente Mg, Cu, V, Cu und Sr erhalten. Diese Elemente weisen einen erhöhten Untergrund durch Signalüberlappungen von $^{50}\text{Ti}^+$ oder durch Ti-Spezies auf. Mit Hilfe der FIA ist es möglich, die Elemente Sc, V, Mg, Cu und Zn mit Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich bezogen auf die Aufschluss-Lösung zu bestimmen.

Die Wiederholpräzision der durch Ti-Spezies schwach gestörten Elemente liegt zwischen 4 und 23 % für ^{88}Sr bzw. ^{65}Cu . Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die relativen Standardabweichungen auf die niedrigst konzentrierten Standards beziehen, d. h. auf Konzentrationen in der Nähe der Bestimmungsgrenzen. Für höhere Elementgehalte ist eine bessere Präzision zu erwarten. Dies wurde bei der Bestimmung der metallischen Verunreinigungen (Kapitel 7.6) bestätigt.

7.5 Wiederfindungsraten in TiAl

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten WFR in TiAl wurde aus den zertifizierten Referenzmaterialien

- Ti cubes, CRM 090
- Pure Al, 51ZA121

ein TiAl-Referenzmaterial hergestellt. Die beiden zertifizierten Einzelstandards wurden nach dem stöchiometrischen Verhältnis von Ti:Al von 1:1 eingewogen und analog den Proben aufgeschlossen. Wegen teilweise hoher Elementdotierungen des CRM 090 musste die Aufschlusslösung für einige Elemente 1:100 verdünnt werden. In Tabelle 7.6 werden die Wiederfindungsraten in dem TiAl-Referenzmaterial für zwei unterschiedliche Untergrundkorrektur-Verfahren zusammengefasst. Die Leerwerte wurden für säure- oder matrixangepasste Lösungen bestimmt, wobei die hochreine und aufgearbeitete TiAl-Lösung aus Kapitel 7.4 als matrixangepasste Leerwertprobe eingesetzt wurde. Die Kalibration erfolgte durch das Standard-Additions-Verfahren.

Tabelle 7.6: Elementgehalte und Wiederfindungsraten im TiAl-Referenzmaterial

	Gehalt¹⁾	Gehalt²⁾	Ref.³⁾	WFR¹⁾	WFR²⁾	RSD⁴⁾
Element	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%
As	23	24	8	299	310	5
B	12	21	18	65	116	4
Ba	19	18	17	109	104	12
Be	7	7	7	97	97	8
Ca	280	280	8	3546	3546	3
Cd	9	8	8	113	107	7
Ce	337	335	30	1143	1137	25
Co	415	414	349	119	119	5
Cr	378	381	373	101	102	4
Cu	373	595	361	104	165	9
Fe	299	393	437	68	90	5
Ga	38	38	36	107	106	3
In	41	41	38	109	109	4
La	304	305	27	1118	1120	6
Li	1	1	1	114	113	3
Mg	75	285	61	124	471	10
Mn	245	246	237	103	104	7
Mo	301	302	320	94	94	7
Nb	304	311	306	99	102	4
Ni	479	478	457	105	105	8
Pb	18	20	20	92	102	12
Sb	21	21	19	107	107	5
Sn	409	410	461	89	89	6
Tl	10	10	13	74	72	21
V	398	398	38	1053	1053	7
W	254	256	329	77	78	33
Zn	74	94	51	145	185	2
Zr	294	302	309	95	98	16

¹⁾ Untergrundkorrektur durch matrixangepasste TiAl-Lösung

²⁾ Untergrundkorrektur durch säureangepasste Lösung

³⁾ Referenzmaterial aus Ti cubes und Al pure

⁴⁾ Relative Standardabweichung des undotierten Referenzmaterials, n = 3

Fast alle Elemente weisen Wiederfindungsraten zwischen 85 und 115 % auf. Für Ca und As ergeben sich schlechte Wiederfindungsraten aufgrund ICP-MS-typischer spektraler Störungen. Für ^{51}V ergibt die Signalüberlappung von ^{50}Ti entsprechend hohe WFR.

Der Einfluss des Untergrundkorrekturverfahrens wird bei Elementen deutlich, die durch Ti-Spezies gestört werden. Für die Elemente Cu, Mg und Zn ist eine matrixangepasste Untergrundkorrektur notwendig, um nicht zu hohe Wiederfindungsraten zu erhalten. Allerdings liegen die WFR für Mg und Zn mit 124 und 145 % noch relativ hoch. Die schlechte WFR von dem ^{68}Zn -Isotop resultiert vermutlich aus zusätzlichen Störungen durch $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$. Eine Identifizierung der Interferenzen sollte in diesem Zusammenhang noch erfolgen. Durch eine Aufnahme des Signals auf Masse 67 amu kann geklärt werden, ob ein erhöhter Untergrund durch $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^+$ auftritt und auf das Vorliegen von $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ geschlossen werden. Zusätzlich sind Zinkfreie Al-Lösungen auf spektrale Interferenzen in dem Massenbereich 63 bis 71 amu zu untersuchen.

Auffällig sind schlechte Wiederfindungen für La und Ce. Beide Elemente weisen ein breites und nichttypisches FIA-Signal auf, wie in Abbildung 7.9 für La dargestellt.

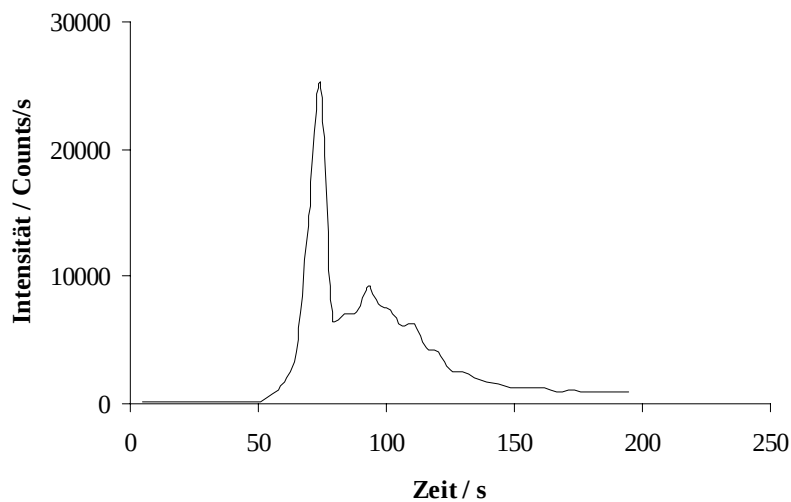


Abb.7.9: untypisches FIA-Signal für ^{139}La

Die Ursache für die Signalanomalie in Abbildung 7.9 konnte nicht geklärt werden. Nicht auszuschließen ist ein Fehler im transienten Messprogramm der Software des ICP-MS, da beide Elementisotope ^{140}Ce und ^{139}La direkt nebeneinander liegen und ^{140}Ce mit einem anderen Messprogramm (Kapitel 7.6) bestimmt werden konnte.

Die relativen Standardabweichungen der Analyten in dem Referenzmaterial TiAl liegen zwischen 3 und 8 % für nichtgestörte und bis 10 % für gestörte Elemente. Der Grund für die schlechte Präzision von W ist ein Peaksplitting des Analytsignals und für Tl ein niedriger Analytgehalt in Nähe der Bestimmungsgrenze.

7.6 Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in dem TiAl-Target

Die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in dem TiAl-Target erfolgte mit der FIA-ICP-MS im Vergleich zu dem Verdünnungs-Verfahren unter Standardbedingungen am ICP-MS in Kapitel 6. Die Proben wurden wie in Kapitel 6 beschrieben aufgearbeitet und mit der Standardadditions-Methode untersucht.

Tabellen 7.7 fasst die ermitteltem Analyt-Gehalte beider Verfahren zusammen. Mit der FIA-ICP-MS ist die Bestimmung der Elemente Cu, Mg und V in TiAl möglich. Vergleichswerte für diese 3 Elemente sind aus Tabelle 6.7 der GDMS-Analyse zu entnehmen, da das Verdünnungs-Verfahren aufgrund hoher spektraler Störungen keine Analysen-Werte ergab. Für Cu und Mg findet die GDMS-Analyse einen etwa um Faktor 2 erhöhten Gehalt, bei angegebenen Fehlergrenzen von +/- 20 % für Cu und +/- 100 % für Mg. Da mit der GDMS für Mg und Cu höhere Gehalte gefunden wurden, sind spektrale Störungen bei der GDMS-Untersuchung nicht auszuschließen. Die ermittelten Vanadium-Gehalte bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen der FIA-ICP-MS und der GDMS. Die anderen Element-Gehalte in Tabelle 7.7 ergeben gute Übereinstimmungen für das FIA-ICP-MS- und Verdünnungs-Verfahren.

Tabelle 7.7: Elementgehalte metallischer Verunreinigungen in TiAl, bestimmt mit FIA-ICP-MS und dem Verdünnungs-Verfahren

Element	FIAS		Verdünnung		Abweichung ²⁾ $C_{\text{FIAS}}/C_{\text{verd.}}$
	Gehalt ppm	RSD ¹⁾ %	Gehalt ppm	RSD ¹⁾ %	
B	< 2,9	2	2	3	-
Ba	< 0,3	8	0,2	4	-
Be	< 0,01	6	< 0,1	6	-
Bi	< 0,3	5	< 0,1	4	-
Ca	< 46	8	60	12	-
Cd	< 0,1	2	< 0,07	4	-
Ce	1	10	1	7	0,9
Co	1	3	1	6	0,8
Cr	9	3	13	7	0,7
Cu	13	13	-	-	-
Fe	623	4	819	5	0,8
Ga	35	0	41	4	0,9
Ge	< 0,3	4	< 0,2	3	-
Mg	56	11	-	-	-
Mn	24	1	26	4	0,9
Mo	4	2	5	3	0,8
Nb	2	1	2	2	1,0
Nd	< 0,4	11	< 0,2	8	-
Ni	16	2	19	5	0,8
Pb	5	5	6	7	0,9
Pr	< 0,2	8	-	-	-
Pt	< 0,1	9	-	-	-
Rb	< 0,1	2	-	-	-
Sb	2	3	2	6	1,0
Se	< 2	3	1	14	-
Sn	3	4	4	1	0,7
Sr	< 1,5	3	2	4	-
U	0,4	5	0,4	9	1,0
V	24	3	-	-	-
W	23	8	23	7	1,0
Zn	36	4	41	1	0,9
Zr	< 2,6	4	2	9	-

¹⁾ Relative Standardabweichung der Probe, n = 3²⁾ Quotient der Elementkonzentrationen aus der FIA-ICP-MS und dem Verdünnungs-Verfahren

8. Spuren-Matrix-Trennverfahren

8.1 Prinzip des Spuren-Matrix-Trennverfahrens

In diesem Kapitel wird eine Spuren-Matrix-Trennung SMT für die TiAl-Matrix vorgestellt. Das besondere an diesem Verfahren ist die Anwendung der SMT auf ein binäres System. Ziel ist die quantitative Abtrennung der Metalle Ti und Al und die gleichzeitige Anreicherung kationischer Bestandteile der Probe. In der Literatur sind nur für die einzelnen Metalle Al und Ti verschiedene SMT-Verfahren beschrieben [175-178]. Das Prinzip der entwickelten SMT ist die Überführung der Metalle Al und Ti in anionische Fluorokomplexe durch die Zugabe konzentrierter HF-Lösung. Die kationisch vorliegenden Spurenverunreinigungen werden auf einem stark sauren Kationenaustauscher angereichert, während die anionische Fluoro-Matrix nahezu quantitativ den Austauscher passiert. In einem zweiten Schritt werden die angereicherten Analyten mit 3,5 molarer HNO_3 ins ICP-MS eluiert. Wichtig für die SMT ist eine bestimmte Mindestkonzentration an Fluorid-Ionen, um die gesamte Matrix in ihre anionischen Fluorokomplexe zu überführen. Nach [178] liegen für Ti neben $[\text{TiF}_6]^{2-}$ noch anionische Oxo-Fluoro-Komplexe sowie neutrale und kationische Fluorokomplexe vor. Neutrale und kationische Ti-Komplexe führen zu geringen Retardierungen von Ti auf dem Austauscher. Als Austauscher wird der stark saure Kationenaustauscher AG 50W-X8 eingesetzt. Die wichtigsten Spezifikationen des Austauschermaterials sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Die relativen Selektivitäten des Austauschers für verschiedene Kationen sind Tabelle 4.3 zu entnehmen.

Tabelle 8.1: Spezifikationen des Kationenaustauschers AG 50W-X8

Spezifikationen	AG 50W-X8
Austauschertyp	Kationenaustauscher
Grundgerüst	PS-DVB ¹⁾
Austauscherfunktion	$-\text{SO}_3^-$
Vernetzungsgrad	8%
Korngröße	63-150 μm
Kapazität	1,7 meq/mL Austauscher

¹⁾ Polystyrol-Divinylbenzol

Das Austauschermaterial wurde vor dem ersten Einsatz bei 80° C über zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet. Dann wurden ca. 200 mg Austauscher in eine umgebaute HPLC-Säule eingewogen und mit PFA-Filtern und Fittings an den Enden abgedichtet. Die HPLC-Säule wurde auf ca. 5 cm gekürzt, um mit kleinen Austauschermengen arbeiten zu können. Der Einbau der Austauschersäule in das FIA 400 aus Kapitel 7 erfolgte durch den Austausch der Probenschleife mit der Säule. Die Schlauchverbindungen des FIA 400 wurden so umgebaut, dass eine Eluierung der Analyten gegen die Anreicherungsrichtung möglich ist. In Abbildung 8.1 werden die beiden möglichen Ventilstellungen mit den entsprechenden Arbeitsschritten der SMT dargestellt.

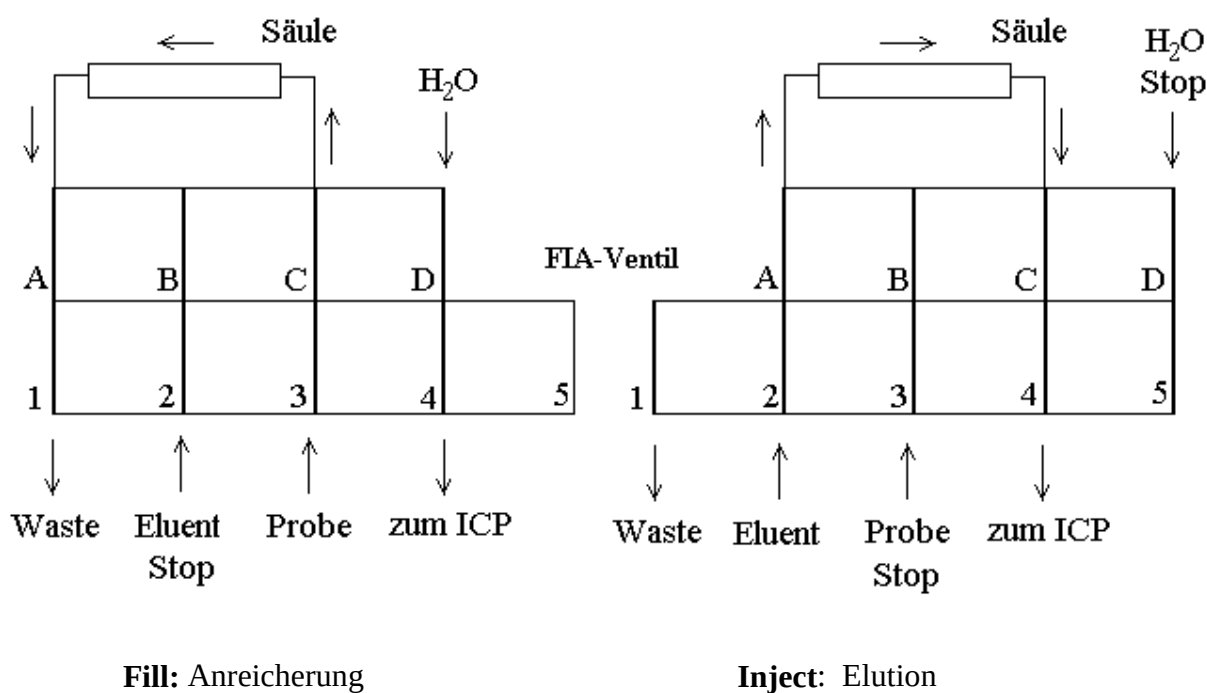


Abb. 8.1: Schaltskizze für die Spuren-Matrix-Trennung

Das FIA-Ventil verfügt über zwei mögliche Stellungen, dem „Fill“- und „Inject“-Zustand. Im „Fill“-Modus erfolgt die Reinigung der Probenzuführung und die anschließende Anreicherung der Analyten. Nach dem Umschalten des 9-Wege-Ventils in den „Inject“-Modus werden die Analyten ins ICP-MS eluiert. Eine komplette schematische Übersicht des FIA-Systems mit seinen zwei integrierten peristaltischen Pumpen zeigt Abbildung 8.2 für den Anreicherungs-schritt.

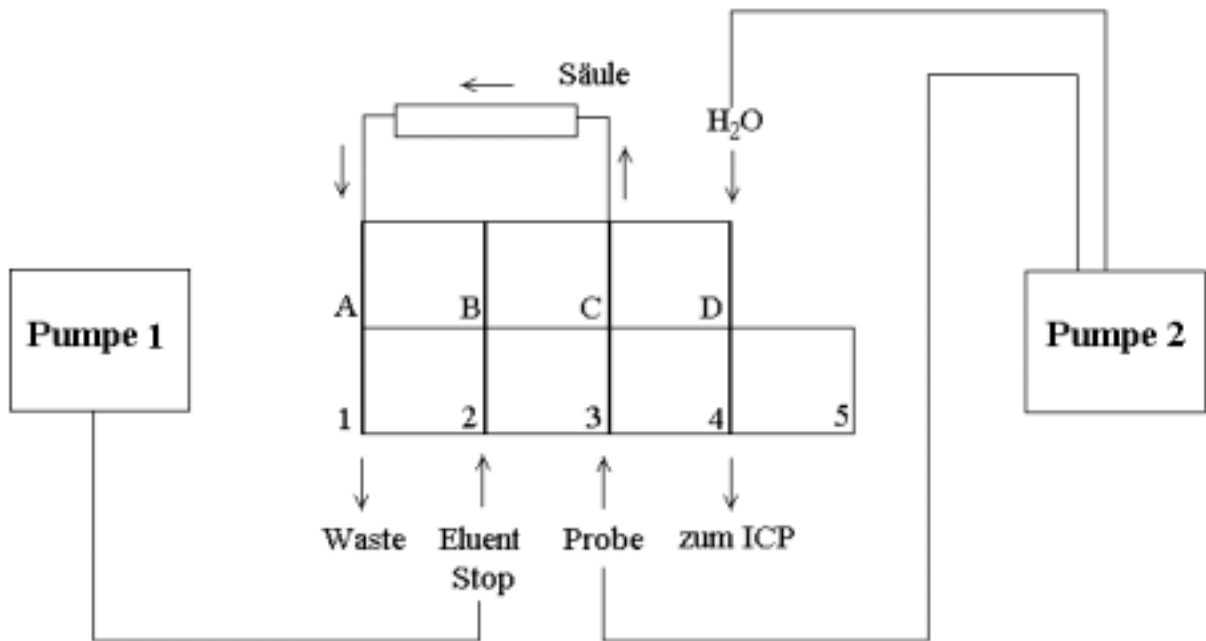


Abb. 8.2: Schematische Übersicht des gesamten FIA-Systems für den Anreicherungsschritt

Das FIA-Ventil ermöglicht eine kontinuierliche Flüssigkeitszufuhr in das ICP-MS und gewährleistet stabile und gleichbleibende Plasmabedingungen. Ein Pulsieren des Plasmas durch das Injizieren von Proben nach einer „stopped-flow-Phase“ wird vermieden. Ein typisches Arbeitsprogramm der FIA-SMT ist in Tabelle 8.2 dargestellt. Das Verfahren ist automatisiert und arbeitet das Arbeitsprogramm in wiederholenden Zyklen ab. Eine volle Automatisierung ist durch den Einsatz eines automatischen Probengebers möglich.

Tabelle 8.2: Arbeitsschritte der FIA-SMT

Step number	time [s]	Pump 1 [rpm]	Pump 2 [rpm]	Valve	Vorgang
1	40	0	50	Fill	Spülen mit 5%iger HNO ₃
2	90	0	50	Fill	Anreicherung der Probe
3	90	0	50	Fill	Spülen mit 5%iger HNO ₃
4	90	50	0	Inject	Elution mit 3,5 molarer HNO ₃
5	90	50	0	Inject	Elution mit 3,5 molarer HNO ₃
6	90	50	0	Inject	Regenerierung der Säule mit 3,5 molarer HNO ₃
7	90	50	0	Inject	Regenerierung der Säule mit 3,5 molarer HNO ₃

Im ersten Schritt werden die Probenzufuhr und die Säule mit 5%iger HNO_3 -Lösung gespült. Es folgt die Probenaufgabe auf die Säule und nach 90 s ein Nachspülen mit 5%iger HNO_3 zur Überführung der restlichen sich im Probenzuführungssystem befindlichen Probe auf die Säule. Während der ersten drei Arbeitsschritte wird gleichzeitig über dieselbe peristaltische Pumpe Reinstwasser in das ICP-MS transportiert. Im vierten Schritt schaltet das FIA-Ventil in den „Inject“-Zustand und die angereicherten Analyten werden mit 3,5 molarer HNO_3 von der Säule ins ICP-MS eluiert. Das transiente Messprogramm des ICP-MS zeichnet nun die Intensitäten der Analyten als Funktion der Zeit auf. Nach der Elutionsphase wird die Säule mit der 3,5 molaren HNO_3 gespült und regeneriert.

Wichtig für die SMT ist eine intensive Aufarbeitung des Austauschers mit 3 molarer HCl - oder HNO_3 -Lösung, wenn neues Austauschermaterial eingesetzt wird. Die Säure wird eine Stunde durch die Säule gepumpt und anschließend werden die Leerwerte für die Analyten bestimmt. Bei erhöhten Untergründen ist so lange zu spülen bis stabile niedrige Untergründe auf den Analytmassen vorliegen.

8.2 Optimierung der FIA-SMT-Parameter

Die Optimierung der FIA-SMT-Parameter hat einen großen Stellenwert für die Spuren-Matrix-Trennung hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens. Ziel der Optimierung sind möglichst schmale und reproduzierbare Signale. Im folgenden werden folgende Parameter untersucht:

- Elutionsrichtung
- Säurestärke des Elutionsmittels
- Elutionsgeschwindigkeit
- Anreicherungszeit
- Leerwerte des Elutionsmittels

In allen Untersuchungen wurde das Arbeitsprogramm aus Tabelle 8.2 verwendet. Die Anreicherungszeit der Analyten betrug 90 Sekunden mit Ausnahme bei der Variierung der Anreicherungszeit. Es wurden wässrige 10 ng/g Multielement-Standardlösungen einge-

setzt. Für die absolut angereicherte Menge an Analyt ergibt sich bei einer Pumpenrate von 1 mL pro Minute ein Wert von 10 ng.

8.2.1 Elutionsrichtung

Die Elution der Kationen kann in gleicher Richtung wie die Anreicherung oder in Gegenrichtung erfolgen. Durch einfache Umbauten am FIA 400 sind die entsprechenden Bedingungen für die Elutionsrichtung veränderbar. In Abbildung 8.3 werden die Elutionskurven für beide Fälle am Beispiel einer wässrigen 10 ng/g In-Lösung dargestellt.

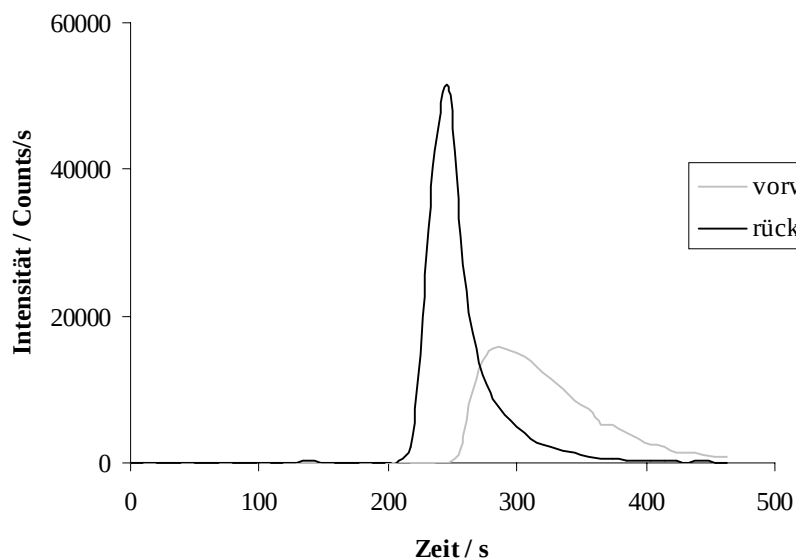


Abb. 8.3: Elutionsprofile für ^{115}In in Anreicherungs- und gegen Anreicherungsrichtung (rückwärts)

Die Elution der Analyten gegen die Anreicherungsrichtung liefert schärfere Profile. Das Signalmaximum weist eine etwa 3fach höhere Intensität auf als für die Elution in Anreicherungsrichtung. Die Peakbreite wird um 20 % reduziert. Die Analyt-Kationen werden am Kopf der Austauschersäule retardiert und können bei der „Rückwärts-Elution“ einfach vom Säulenkopf heruntergespült werden, während die Kationen bei der Eluierung in Anreicherungsrichtung den gesamten Säulenkörper durchlaufen. Dabei stellen sich die Austauschgleichgewichte immer wieder neu ein und führen zu einer verzögerten Elution und einer Vergrößerung des Elutionsvolumens. Für alle anderen kationischen Analyten werden analoge Signalprofile wie in Abbildung 8.3 erhalten. Das Ausmaß der Verzerrung

der Signalformen ist von der Affinität der Analyten zum Austauscher abhängig. Die Mg- und Co-Signale zeigen beispielsweise eine geringere Abhängigkeit von der Elutionsrichtung. Für die folgenden Multielementbestimmungen wurde aufgrund dieser Ergebnisse immer gegen die Elutionsrichtung eluiert.

8.2.2 Säurestärke des Elutionsmittels

Als Elutionsmittel wurde HNO_3 suprapur in Konzentrationen zwischen 1,5 und 3,5 mol/L eingesetzt. Die Abhängigkeit der Signalfächen verschiedener Kationen von der Konzentration der HNO_3 wird in Abbildung 8.5 dargestellt. Abbildung 8.4 zeigt am Beispiel einer wässrigen 10 ng/g Cu-Lösung die resultierenden Signalprofile.

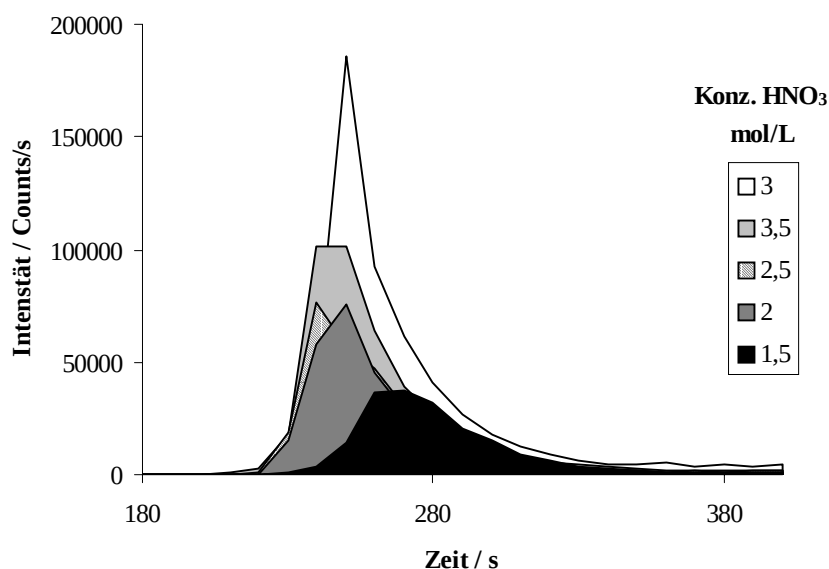


Abb. 8.4: Signale für ^{65}Cu in Abhängigkeit der Säurestärke des Elutionsmittels

Mit steigender Säurekonzentration des Elutionsmittels erhöht sich das Signalmaximum. Die intensivsten Signale werden für eine 3 mol/L-Lösung HNO_3 erhalten. Mit 3,5 molarer HNO_3 ergibt sich für das ^{65}Cu -Signal ein kleines Plateau für das Maximum. Je nach Affinität der Analyten zum Austauscher und der geforderten Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens kann nach Abbildung 8.4 für die Bestimmung der Verunreinigungen eine geringe Säurestärke gewählt werden, da für bestimmte Elemente wie Pb, Ba, Zn und Cu mit 1,5 molarer HNO_3 ausreichende Signalprofile vorliegen. Geringe Säurekonzentrationen

sind im allgemeinen vorzuziehen, um die Matrixbelastung des ICP-MS mit HNO_3 möglichst gering zu halten. Für eine Multielementbestimmung mit hoher Nachweisempfindlichkeit empfiehlt sich jedoch der Einsatz einer 3 bis 3,5 molaren HNO_3 -Lösung. Damit wird gewährleistet, dass Elemente mit hoher Affinität zum Austauscher, wie z. B. In, Ni, Ce und Cd empfindlich detektiert werden können.

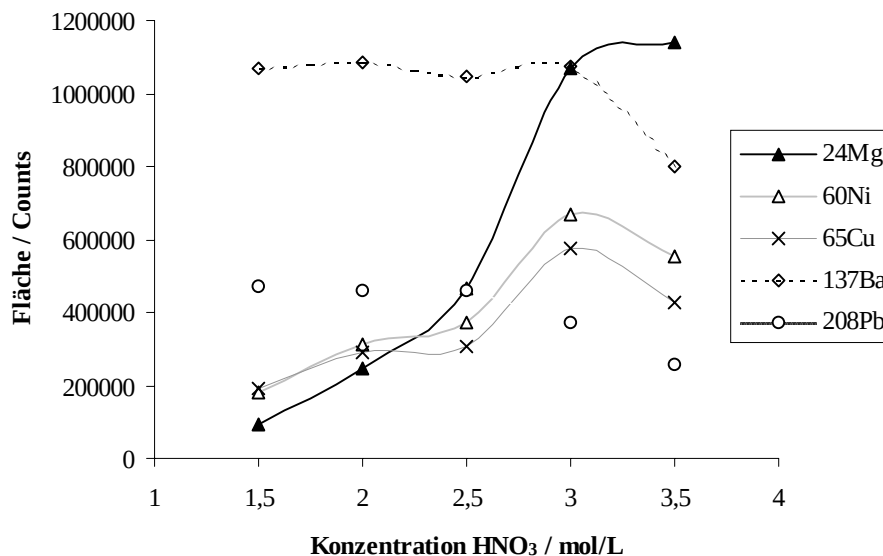


Abb. 8.5: Flächenintegrale verschiedener Metalle als Funktion der Säurestärke des Elutionsmittels

In Abbildung 8.5 wird die unterschiedliche Abhängigkeit der Analytsignale von der Säurekonzentration des Elutionsmittels verdeutlicht. ^{208}Pb und ^{137}Ba zeigen ab 2,5 mol/L HNO_3 -Lösung eine Abnahme der Intensitäts-Flächen. Ursache ist die Reduzierung der Peakbreiten durch eine bessere Elutionswirkung der höher konzentrierten Säure bei gleichbleibenden Intensitätsmaxima. ^{60}Ni und ^{65}Cu weisen ihre höchste Empfindlichkeit für eine 3 molare Säure auf. Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich für ^{24}Mg mit dem Unterschied, dass die Abhängigkeit von der Säurekonzentration viel stärker ausgeprägt ist. Der Anstieg der Intensitäten resultiert aus einer effektiveren Elution. Zu hohe Säurekonzentrationen stören das Plasma und führen zu einer Abnahme der Ionenausbeuten.

8.2.3 Elutionsgeschwindigkeit

Zu der Ermittlung der optimalen Elutionsgeschwindigkeit wurden die Flussraten zwischen 0,4 und 1,8 mL/min variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.6 am Beispiel von ^{65}Cu dargestellt. Mit steigender Flussrate bis 1,1 mL/min. nehmen die Intensitäten zu und dann wieder ab. Niedrige Flussraten führen durch Diffusion und Konvektion der Analyten mit dem Elutionsmittel zu einer Peakverbreiterung. Dieser Effekt wird durch die kurze und schmale Transferline sehr gering gehalten. Wichtiger ist die schlechte Zerstäubereffizienz für hohe und niedrige Proben-Flussraten [179]. Hohe Flussraten führen außerdem zu einem Transport größerer Probentröpfchen ins Plasma und zum Pulsieren des Plasmas. Die ideale Flussrate des Elutionsmittels von 1,1 mL/min. entspricht der Probenrate der ICP-MS unter Standardbedingungen.

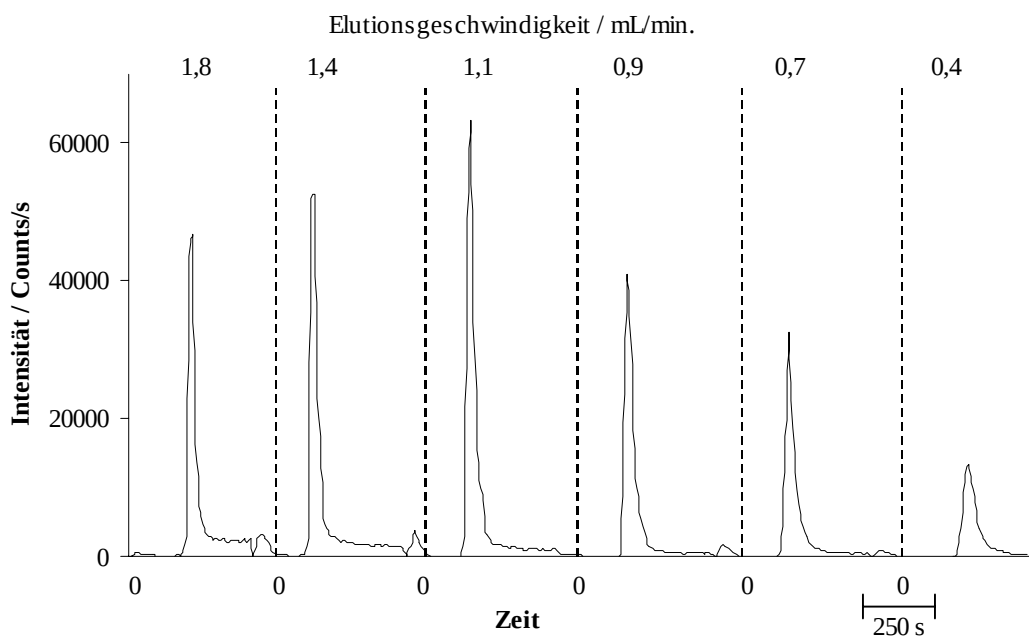


Abb. 8.6: Abhängigkeit der ^{65}Cu -Signale von der Elutionsgeschwindigkeit

8.2.4 Anreicherungszeit

Mit der Anreicherungszeit und Transportrate der Probe kann die absolute Menge Analyt in ng festgelegt werden, die auf dem Austauscher angereichert wird. Die FIA-SMT wurde in allen Messungen dieser Arbeit mit einer Probenzufuhr von 1 mL/min. betrieben. Abbildung 8.7 zeigt die Abhängigkeit der Intensitäten von der Anreicherungszeit der

Probe. Die integrierten Intensitäten werden als Quotienten zu den natürlichen Isotopenhäufigkeiten (in %) dargestellt. Diese Art der Darstellung ermöglicht einen besseren Vergleich der Empfindlichkeiten der Analyten und führt zu kleineren, besser überschaubaren Messwerten. Auf der Abszissenachse sind die Anreicherungszeiten in Sekunden und darunter die sich daraus ergebenden absoluten Analytgehalte in ng aufgeführt.

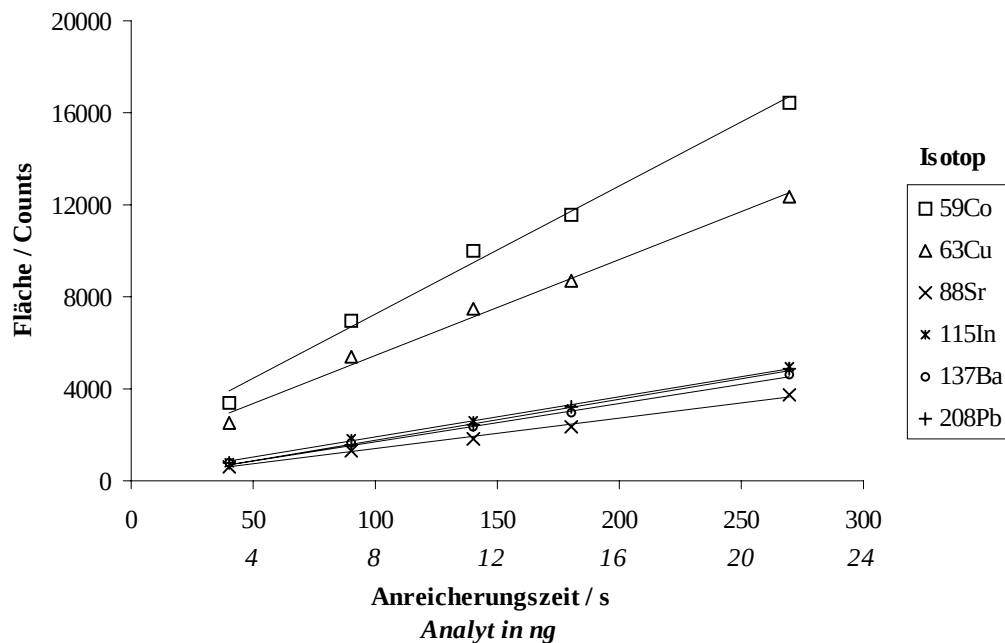


Abb. 8.7: Flächenintegrale verschiedener Isotope in Abhängigkeit der Anreicherungszeit

Alle Analyten in Abbildung 8.7 zeigen für Anreicherungszeiten von 40 bis 270 s bzw. Anreicherungsmengen von 3,3 bis 22,5 ng Analyt näherungsweise eine lineare Funktion der Intensitäten mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten. Die leichten Isotope ⁵⁹Co und ⁶³Cu werden empfindlicher detektiert als die schwereren Isotope ⁸⁸Sr, ¹¹⁵In, ¹³⁷Ba und ²⁰⁸Pb. Die Empfindlichkeit der ICP-MS für kleine Massen ist größer und viele schwere Isotope weisen eine höhere Affinität zum Austausch und damit breitere Signale auf. Auf eine rechnerische Überprüfung der Linearität nach dem Anpassungstest nach Mandel [180] wird verzichtet, da in dieser Arbeit keine Kalibration in Abhängigkeit der Anreicherungszeit vorgenommen wurde. Statistische Betrachtungen im Rahmen der Validierung des FIA-SMT-Verfahrens erfolgen in Kapitel 9. Nicht lineare Abhängigkeiten von der Anreicherungszeit ergeben sich für ⁴⁴Ca und ⁶⁸Zn. Aus Abbildung 8.7 wird ferner deutlich, dass mit Erhöhung der Anreicherungszeit höhere Intensitäten erhalten werden. Das kann bei der

Bestimmung von Analyten im Ultraspurenbereich wichtig sein. Eine Erhöhung der Anreicherungszeit um das 7fache hat für fast alle Analyten eine Intensitätszunahme um Faktor 5 zur Folge. Tabelle 8.3 fasst für eine große Zahl kationisch vorliegender Analyten die Ergebnisse aus der Variation der Anreicherungszeit zusammen. Für ^{44}Ca liegt keine Linearität der Intensitäten vor, da nahe der Nachweisgrenze gearbeitet wurde. Spätere Untersuchungen ergaben für höhere Konzentrationen (ab 330 ng absolut) ebenfalls eine Linearität der Intensitäten. Das ICP-MS war mit Zn kontaminiert und führte deshalb zu keiner linearen Funktion der Intensitäten für ^{68}Zn in dem gewählten Konzentrationsbereich. An den angegebenen Steigungen in Tabelle 8.3 lassen sich die unterschiedlichen Empfindlichkeiten des FIA-SMT-Verfahrens für die verschiedenen Isotope abschätzen.

Tabelle 8.3: Steigungen und Verfahrensgrößen verschiedener Metalle für die Variation der Anreicherungszeit

Isotop	Steigung b Counts / (s ng)	$s_y^{1)}$ Counts/s	$s_{x0}^{2)}$ ng	$V_{x0}^{3)}$ %
^{25}Mg	7218	17587	2	20
^{44}Ca	756	20425	27	225
^{55}Mn	76305	97083	1	11
^{59}Co	66634	47047	1	6
^{60}Ni	13991	8977	1	5
^{63}Cu	34716	28997	1	7
^{65}Cu	13149	16706	1	11
^{68}Zn	951	36130	38	317
^{71}Ga	8111	16381	2	17
^{86}Rb	12220	10894	1	7
^{88}Sr	13361	7712	1	5
^{111}Cd	1377	378	0,3	2
^{115}In	20151	13519	1	6
^{133}Cs	20637	10394	1	4
^{137}Ba	2243	1116	0,5	4
^{208}Pb	11303	3495	0,3	3
^{209}Bi	14128	5758	0,4	3

¹⁾ Reststandardabweichung

²⁾ Verfahrensstandardabweichung

³⁾ Verfahrens-Variations-Koeffizient

8.2.5 Leerwerte des Elutionsmittels

Für eine Analytik im Ultraspurenbereich sind hochreine Ausgangschemikalien von besonderer Wichtigkeit. Die als Elutionsmittel eingesetzte Salpetersäure weist relativ hohe Konzentrationen zwischen 10 und 22 % für 1,5 bzw. 3,5 molare Lösungen auf. Kontaminationen der Säure führen zu Untergrundanhebungen und schlechten Nachweisgrenzen, da durch die FIA-SMT noch zusätzlich eine Anreicherung erfolgt. Um eine hohe Reinheit der Salpetersäure zu gewährleisten, wurde die konzentrierte Säure durch eine doppelte Oberflächendestillation aufgearbeitet. Mit der ICP-MS wurde eine Auswahl an Analytgehalten in unterschiedlich konzentrierten HNO_3 -Lösungen bestimmt.

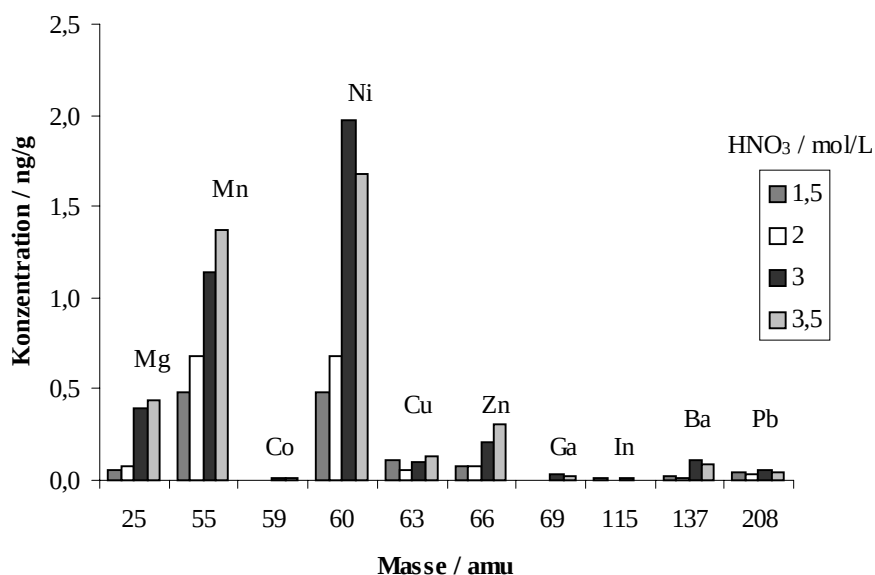


Abb. 8.8: Elementgehalte in unterschiedlich konzentrierten Salpetersäure-Lösungen

Die ermittelten Elementgehalte in den verschiedenen konzentrierten HNO_3 -Lösungen in Abbildung 8.8 weisen Unterschiede in Abhängigkeit der Säurekonzentration auf. Es besteht kein linearer Zusammenhang zwischen Analyt- und Säurekonzentration, so dass Analytverunreinigungen in der HNO_3 auszuschließen sind. Die Zunahme der Gehalte in höher konzentrierten HNO_3 -Lösungen weist entweder auf spektrale Störungen durch die Säurematrix, wie bei ^{55}Mn durch $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$, oder auf ein Bestimmen nahe der Nachweisgrenze, wie bei ^{25}Mg hin. Die höheren Gehalte für Ni resultieren wahrscheinlich aus Kontaminationen vom Ni-Interface des ICP-MS, das stärkeren Belastungen durch die hohe Säurematrix ausgesetzt ist. In Tabelle 8.4 werden die Elementgehalte in der 65%igen HNO_3 , die sich aus den verschiedenen molaren HNO_3 -Lösungen ergeben, den Gehalten nach

Herstellerangaben gegenübergestellt. Mit Ausnahme von Mn und Ni werden für alle Elemente um mindestens 10fach niedrigere Gehalte gefunden als die vom Hersteller genannte maximale Verunreinigung. Für die meisten Elemente ergeben sich Leerwerte, die deutlich unterhalb von 1 ng/g liegen. Bei der Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors von mindestens drei werden die Leerwerte entsprechend bei dem Ansetzen der Elutions-Lösungen erniedrigt.

Tabelle 8.4: Gehalte in der 65%igen HNO₃, ermittelt aus unterschiedlich konzentrierten Elutionslösungen im Vergleich zu den Herstellerangaben

Element	Gehalt / ng/g (65 % HNO ₃)				Hersteller ¹⁾
	1,5 m HNO ₃	2 m HNO ₃	3 m HNO ₃	3,5 m HNO ₃	
Mg	0,4	0,4	1,4	1,3	< 100
Mn	3	4	4	4	< 10
Co	0,03	0,02	0,02	0,03	< 10
Ni	3	4	7	5	< 20
Cu	0,8	0,3	0,3	0,4	< 10
Zn	0,5	0,4	0,7	0,9	< 50
Ga	0,01	0,01	0,1	0,05	-
In	0,1	0,01	0,05	0,01	-
Ba	0,2	0,03	0,4	0,3	< 10
Pb	0,3	0,2	0,2	0,1	< 10

¹⁾ Gehaltsangaben in ng/g nach Riedel-de-Haen

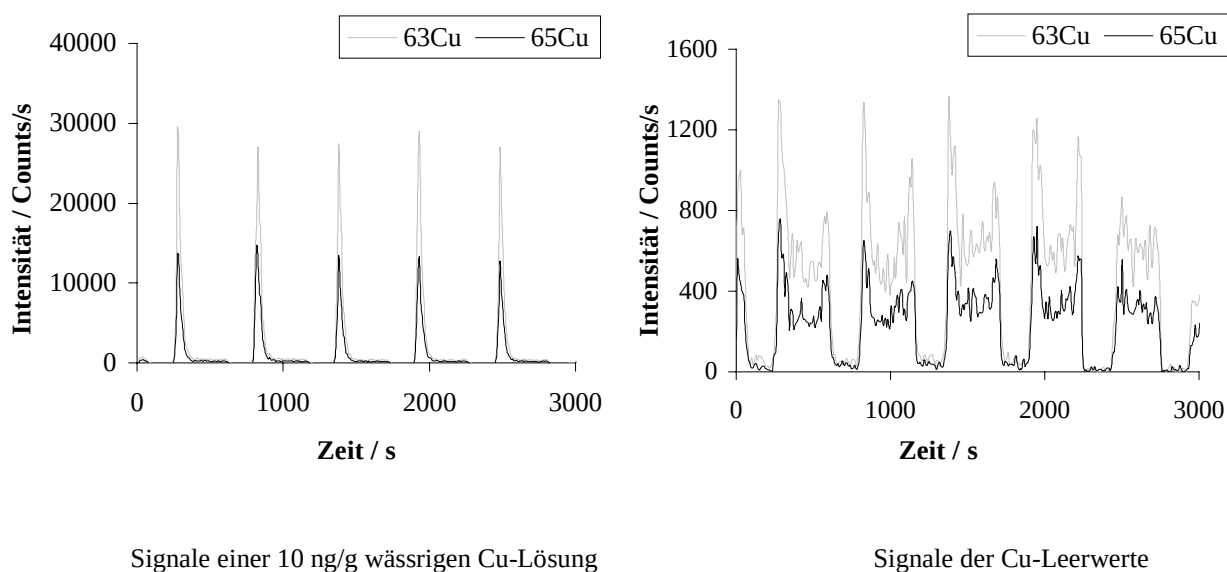
8.2.6 Reproduzierbarkeit der Signale

Nachdem die Optimierungsparameter für die FIA-SMT-ICP-MS ermittelt wurden, wird abschließend die Reproduzierbarkeit der Analytsignale untersucht. Unter den optimierten Parametern in Tabelle 8.5 wurden die Signale verschiedener Metalle und ihrer Leerwerte jeweils durch fünf Wiederholmessungen aufgenommen. Der eingesetzte wässrige Multi-elementstandard hatte eine Konzentration von 10 ng/g Analyt. Unter den in Tabelle 8.5 genannten Parametern wurden alle weiteren Messungen mit der FIA-SMT durchgeführt.

Tabelle 8.5: Optimierte FIA-SMT-Parameter

FIA-Parameter	optimierte Einstellung
Elutionsrichtung	gegen die Anreicherungsrichtung
Säurestärke des Eluenten	3-3,5 molare HNO ₃ für Multielementbestimmungen 2-3 molare HNO ₃ für Untersuchungen bestimmter Elemente
Elutionsgeschwindigkeit	1,1 mL/min.
Anreicherungszeit	90 s für Ultraspuren längere Zeiten möglich
Signal-Auswertung	über die Peakfläche

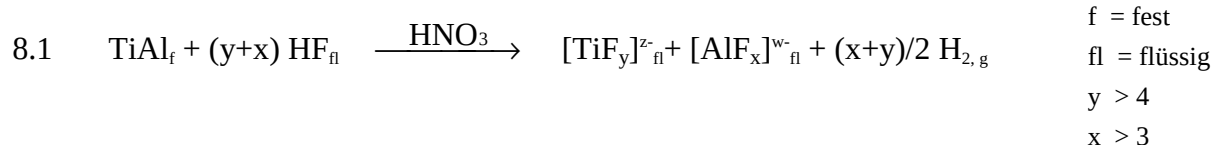
Abbildung 8.9 zeigt fünf nacheinander aufgenommene Cu-Signale für die beiden Cu-Isotope ⁶³Cu und ⁶⁵Cu; in der linken Abbildung für die dotierte wässrige Lösung, daneben für den Leerwert. Die Peakbreiten der Analytsignale betragen etwa 100 Sekunden. Beide Cu-Isotope zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Peakflächen mit einer relativen Standardabweichung von 5 %. Die Leerwerte der Cu-Isotope liegen im Vergleich zu der 10 ng/g Cu-Lösung um Faktor 20 niedriger. An den Signalen der Leerwerte ist erkennbar, dass auf einem stabilem niedrigen Untergrund gearbeitet wurde. Die Ergebnisse sind auf alle in Tabelle 8.3 genannten Elemente übertragbar.

**Abb. 8.9:** Reproduzierbarkeit der FIA-SMT-Signale am Beispiel von Cu

8.3 Entwicklung eines FIA-SMT-Verfahrens für γ -TiAl

8.3.1 Matrixabreicherung

Ziel des Spuren-Matrix-Trennverfahrens ist eine möglichst quantitative Abtrennung der TiAl-Matrix bzw. der Al- oder Ti-Matrix. Nach dem Aufschluss der Probe in HF/HNO₃ liegen Al und Ti zum größten Teil als anionische Fluorokomplexe vor. Da in der Aufschlusslösung Komplexgleichgewichte gegeben sind, ist die Abreicherung der Matrix von der Fluorid-Konzentration abhängig. Ein Fluorid-überschuss verschiebt das Komplexbildungsgleichgewicht nach rechts zur Seite der anionischen Fluorokomplexe. Gleichung 8.1 stellt die allgemeine Reaktionsgleichung für den Aufschluss von TiAl dar. In der Aufschlusslösung liegt ein Gemisch verschiedener Gleichgewichte unterschiedlicher Fluoro- und Oxo-Fluoro-Komplexe für Al und Ti vor.



Eine wichtige Voraussetzung für die Überführung der TiAl-Matrix in die anionischen Fluorokomplexe ist in Gleichung 8.1 durch die Parameter y und x gegeben. Beide Variablen müssen einen bestimmten stöchiometrischen Wert annehmen, damit die anionischen Fluorokomplexe für Al und Ti gebildet werden können, d. h. eine Mindestmenge an Fluoridionen ist notwendig. In diesem Zusammenhang wurde die HF-Zugabe - in die Aufschlusslösungen von 0,5 g Ti bzw. Al - entsprechend den jeweiligen stöchiometrischen Verhältnissen von Ti bzw. Al zu F nach Tabelle 8.6 variiert. Von diesen Aufschlusslösungen wurden dann die Abreicherungsfaktoren ermittelt. Für die TiAl-Matrix wurde eine Mindestdotierung von 2,5 mL konzentrierter HF gewählt und in 1 mL-Schritten bis 5,5 mL gesteigert. Da hohe Analytgehalte eine Verdünnung der Aufschlusslösung erfordern können, wurden für die Al- und Ti-Matrix zusätzlich die Abreicherungsfaktoren 1:10 verdünnter Probelösungen untersucht, wobei jeweils eine verdünnte Ti- bzw. Al-Lösung nachträglich mit 3 mL konz. HF versetzt wurde.

Tabelle 8.6: Theoretische Metall-Fluorokomplexe in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses von Ti bzw. Al zu F

Zugabe 40 %ige HF / mL	theoretischer Komplex für Ti	Zugabe 40 %ige HF / mL	theoretischer Komplex für Al
1,8	TiF ₄	2,7	AlF ₃
2,2	[TiF ₅] ⁻	3,6	[AlF ₄] ⁻
2,7	[TiF ₆] ²⁻	4,4	[AlF ₅] ²⁻
3,1	[TiF ₆] ²⁻	5,3	[AlF ₆] ³⁻

Nach den optimierten Parametern in Tabelle 8.5 wurden die Abreicherungs-faktoren für 0,05 und 0,5%ige Aufschluss-Lösungen ermittelt. Tabelle 8.7 fasst die Ergebnisse für die verschiedenen Matrices zusammen.

Tabelle 8.7: Abreicherungs-faktoren für Ti, Al und TiAl

Matrix Ti			Matrix Al		
Abreicherung Ti			Abreicherung Al		
Zugabe HF / mL	Faktor¹⁾	Prozent²⁾	Zugabe HF / mL	Faktor¹⁾	Prozent²⁾
1,8	5	79,4	2,7	9	89,0
2,2	7	86,2	3,6	32	96,9
2,7	171	99,4	4,4	47	97,9
3,1	271	99,6	5,3	54	98,2
2,7 ³⁾	16	93,7	4,4 ³⁾	2	50,4
2,7 ⁴⁾	54	98,2	4,4 ⁴⁾	71	98,6

Matrix TiAl				
Abreicherung Ti			Abreicherung Al	
Zugabe HF / mL	Faktor¹⁾	Prozent²⁾	Faktor¹⁾	Prozent²⁾
2,5	246	99,6	2	59,9
3,5	460	99,8	28	96,4
4,5	470	99,6	48	97,9
5,5	487	99,8	86	98,8

¹⁾ Quotient der Ausgangskonzentration zur Konzentration nach der Abreicherung

²⁾ Prozentuale Abreicherung der Matrix

³⁾ Verdünnung der 2,7 mL- (für Ti) bzw. 4,4 mL- (für Al) Aufschluss-Lsg. 1:10

⁴⁾ Verdünnung der 2,7 mL- (für Ti) bzw. 4,4 mL- (für Al) Aufschluss-Lsg. 1:10 + 3 mL konz. HF

Mit Zunahme der HF-Konzentration verbessern sich die Abreicherungs-faktoren für alle Matrices. Die Ti-Matrix wird bei einer HF-Menge von 3,1 mL zu 99,6 % abgereichert und die Al-Matrix zu 98,2 % für 5,3 mL HF. Um eine optimale Abreicherung zu erzielen, ist ein Fluorid-Überschuss notwendig. Eine Verdünnung der Aufschluss-Lösung verschlechtert die Abreicherungs-faktoren für Al stärker als für Ti. Die Zugabe von HF zur verdünnten Lösung verschiebt die Komplexgleichgewichte wieder auf die Seite der anionischen Fluorokomplexe. In der TiAl-Matrix sind 2,5 mL HF ausreichend um Ti entsprechend abzureichern. Aufgrund der niedrigeren Affinität von Al zum Fluorid wird das Komplexgleichgewicht der anionischen Aluminiumfluorokomplexe in der TiAl-Matrix nach links verschoben und erfordert eine weitere Zugabe von HF. Für die Untersuchung der unterschiedlichen Matrices sind 3,1 mL für die Ti-, 5,3 mL für Al- und 5,5 mL HF für die TiAl-Matrix einzusetzen.

8.3.2 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsraten von insgesamt 48 Elementen wurden für das FIA-SMT-Verfahren in wässrigen und 0,5%igen TiAl-Aufschlusslösungen off- und on-line ermittelt. Die Proben wurden mit einem Multielementstandard auf Elementkonzentrationen von 10 ng/g eingestellt und einer 3fach-Bestimmung unterzogen. Für weniger empfindliche Elemente wie Ca, B und Fe wurden höhere Elementgehalte vorgelegt. In Tabelle 8.8 sind die Wiederfindungsraten und die relativen Standardabweichungen für die verschiedenen Elemente dargestellt. Grau unterlegte Werte zeigen Wiederfindungsraten kleiner 80 % und größer 120 % an. Ergeben sich $WFR > 120 \%$, liegen spektrale Störungen vor, wie bei ^{44}Ca durch $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^1\text{H}$. Auch ^{51}V und ^{52}Cr unterliegen spektralen Störungen, da in der TiAl-Matrix höhere WFR gefunden wurden als in wässriger Lösung. Wiederfindungsraten kleiner als 80 % weisen auf anionische Analyt-Komplexe hin. Insgesamt ergeben sich für 17 Elemente gute WFR; Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Cd, In, Cs, Ba, Pb und Bi sind mit der FIA-SMT bestimmbar. Die Ergebnisse der off- und on-line-Bestimmung stimmen überein. Für viele Elemente ergeben sich relative Standardabweichungen besser als 5 %. Ausnahmen sind Analyten, die teilweise als anionische Komplexe vorliegen und nicht reproduzierbar auf dem Austauscher retardiert werden.

Tabelle 8.8: Wiederfindungsraten WFR und rel. Standardabweichungen RSD mit n = 3

Isotop	WFR / %			RSD / %		
	off-line		on line	off-line		on line
	wässr. Lsg. ²⁾	TiAl ¹⁾²⁾	TiAl ¹⁾²⁾	wässr. Lsg. ²⁾	TiAl ¹⁾	TiAl ¹⁾
⁷ Li	59	19	42	2	3	2
⁹ Be	95	2	3	2	3	16
¹¹ B	-0,3	1	-2	3	16	3
²⁵ Mg	109	108	112	7	2	7
⁴⁴ Ca	94	117	126	3	3	2
⁴⁵ Sc	93	10	3	2	3	2
⁵¹ V	38	67	107	5	1	3
⁵² Cr	66	111	118	4	2	7
⁵⁵ Mn	93	94	118	3	3	7
⁵⁷ Fe	89	118	98	1	2	4
⁵⁹ Co	93	92	118	3	3	5
⁶⁰ Ni	91	99	118	4	3	6
⁶³ Cu	100	109	92	4	3	13
⁶⁵ Cu	99	111	92	3	2	8
⁶⁸ Zn	95	101	115	3	3	5
⁷¹ Ga	89	105	88	2	1	5
⁷² Ge	8	8	18	4	7	5
⁸⁵ Rb	93	95	109	5	2	5
⁸⁸ Sr	88	98	109	5	2	0,3
⁸⁹ Y	31	25	26	6	9	4
⁹⁰ Zr	55	1	2	5	23	25
⁹³ Nb	1	0,1	10	5	12	8
⁹⁵ Mo	41	6	n.b.	70	4	3
¹⁰¹ Ru	20	19	n.b.	5	4	n.b.
¹⁰³ Rh	10	9	n.b.	2	3	n.b.
¹⁰⁵ Pd	36	13	44	9	3	4
¹⁰⁹ Ag	33	50	61	9	3	2
¹¹¹ Cd	96	96	106	5	4	2
¹¹⁵ In	93	93	104	3	3	2
¹¹⁸ Sn	93	1	1	3	21	20
¹²¹ Sb	-4	-4	n.b.	9	3	n.b.
¹²⁵ Te	5	0,1	n.b.	8	15	n.b.
¹³³ Cs	94	95	103	3	3	4
¹³⁷ Ba	94	111	91	4	2	4
¹³⁹ La	20	13	14	10	19	6
¹⁴⁰ Ce	23	17	15	7	17	2
¹⁴¹ Pr	29	24	22	8	11	0,5
¹⁴³ Nd	34	29	30	7	6	3
¹⁷⁷ Hf	64	1	1	5	31	66
¹⁸¹ Ta	1	0,5	n.b.	11	14	n.b.
¹⁸² W	18	6	n.b.	48	5	n.b.
¹⁸⁵ Re	0,1	0,2	n.b.	6	7	n.b.
¹⁸⁸ Os	2	3	n.b.	7	43	n.b.
¹⁹¹ Ir	0,1	0,3	n.b.	8	13	n.b.
¹⁹⁴ Pt	1	1	n.b.	11	32	n.b.
²⁰³ Tl	41	65	n.b.	2	11	n.b.
²⁰⁸ Pb	94	97	101	1	2	2
²⁰⁹ Bi	91	97	103	2	6	1
²³⁸ U	49	7	13	3	2	13

n.b.: nicht bestimmt; ¹⁾in 0,5 %iger TiAl-Lösung; ²⁾ grau unterlegt sind alle WFR < 80 und > 120 %

8.3.3 Nachweisgrenzen in TiAl

Für die Elemente mit Wiederfindungsraten zwischen 80 und 120 % wurden die Nachweisgrenzen in der TiAl-Matrix nach der Leerwertmethode ermittelt. Als TiAl-Matrix wurde das hochreine TiAl aus Kapitel 7 eingesetzt. Tabelle 8.9 fasst die Nachweisgrenzen für on- und off-line-Bestimmungen zusammen.

Tabelle 8.9: Nachweisgrenzen verschiedener Elemente in TiAl mit der FIA-SMT-ICP-MS

Isotop	NWG ¹⁾		Isotop	NWG ¹⁾	
	on-line	off-line		on-line	off-line
²⁵ Mg	200	98	⁷¹ Ga	20	3
⁴⁴ Ca	57	18	⁸⁵ Rb	4	8
⁵⁵ Mn	63	45	⁸⁸ Sr	3	8
⁵⁷ Fe	870	48	¹¹¹ Cd	18	48
⁵⁸ Ni	79	79	¹¹³ In	11	18
⁶⁰ Ni	78	61	¹¹⁵ In	3	5
⁵⁹ Co	13	7	¹³³ Cs	1	4
⁶³ Cu	222	17	¹³⁷ Ba	41	55
⁶⁵ Cu	368	39	²⁰⁸ Pb	26	25
⁶⁸ Zn	129	19	²⁰⁹ Bi	55	40

¹⁾ Nachweisgrenze in ng/g TiAl

Die NWG der on-line-Bestimmung sind für die Isotope ²⁵Mg, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu und ⁶⁸Zn, die durch Ti- oder Al-Spezies gestört sind, signifikant schlechter als bei der off-line-Bestimmung. Die Ursache sind Restspuren von Ti und Al auf dem Austauschermaterial. Bei einer Abreicherung von 99,8 % TiAl durch die SMT bleiben für eine eingesetzte 0,5%ige TiAl-Lösung noch 5 bis 10 mg/kg TiAl auf dem Austauscher. Diese Restspuren an Matrix führen zu stärkeren spektralen Störungen im on-line-Betrieb, da sie wie die Analyten erst angereichert und dann konzentriert eluiert werden. Bei dem off-line-Verfahren findet eine Verdünnung der Spuren auf die gesamte Elutionsmenge statt. Zusätzlich wurden die off-line-Lösungen mit Reinstwasser auf ein bestimmtes Gewicht eingestellt. Ungestörte Isotope weisen Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich bezogen auf den Feststoff auf. Selbst Fe und Ca sind relativ empfindlich bestimmbar.

8.3.4 Leerwerte

In Kapitel 8.3.3 wurde deutlich, dass die Nachweisgrenzen stark von den Leerwerten und den spektralen Interferenzen abhängig sind. In diesem Zusammenhang wird geprüft, wie stark sich ein effektives Spülen der Probenzufuhr des FIA-Systems nach Aufgabe der Probe auf die Leerwerte auswirkt. Dazu wurde die Spülzeit der 5%igen HNO_3 zwischen 90 und 450 Sekunden variiert. Die Leerwerte wurden von der reinen und aufgearbeiteten TiAl-Matrix aus Kapitel 7 bestimmt. In Abbildung 8.10 werden die Leerwerte von TiAl in Abhängigkeit der HNO_3 -Spülzeiten dargestellt.

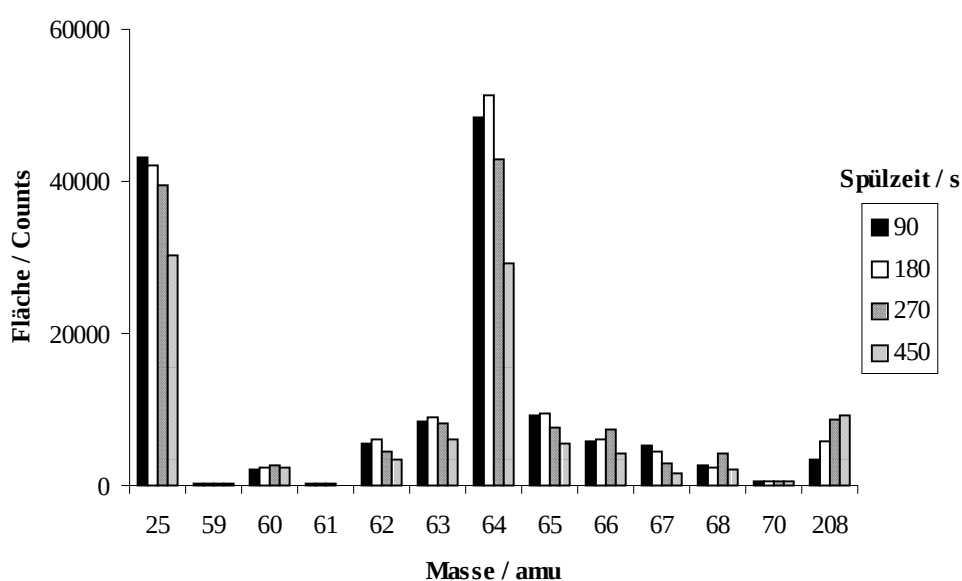


Abb. 8.10: Leerwerte einer 0,5%igen TiAl-Lösung in Abhängigkeit der HNO_3 -Spülzeit.

Obwohl die TiAl-Matrix zu 99,8 % abgereichert wird, sind noch spektrale Störungen durch Ti- und Al-Spezies identifizierbar. Die höchsten Untergrundanhebungen resultieren aus $^{50}\text{Ti}^{2+}$ und $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$. Die anderen TiO^+ -Spezies zeigen entsprechend ihren Isotopenverhältnissen Untergrundanhebungen auf den Massen 62, 63, 65 und 66 amu. Ihre Untergründe sind mit denen von ^{208}Pb vergleichbar. Eine längere Spülzeit senkt die Untergründe signifikant, wie z. B. auf Masse 64 um ca. 40 % bei einer Verlängerung der Spülzeit um 360 auf 450 Sekunden. Da sich jedoch die Analysenzeit um bis zu sechs Minuten pro Probenlauf für ein effektiveres Spülen erhöht, ist für weitere Untersuchungen abzuwägen, auf welchen Untergründen gearbeitet werden kann. ^{208}Pb weist mit zunehmender Spülzeit eine Anhebung des Untergrundes auf. Mögliche Gründe sind eine Kontamination der

HNO₃ mit Pb und eine damit verstärkte Abscheidung von Pb auf dem Austauscher mit längerer Spülzeit oder eine effektivere Reinigung der Probenzufuhr und damit eine höhere Anreicherung von Pb auf dem Austauscher (Memory-Effekte). Da die eingesetzte HNO₃ durch doppelte Oberflächendestillation aufgereinigt wurde, ist die letztere Ursache wahrscheinlicher. Abbildung 8.11 zeigt die Auswirkungen der Spülzeiten auf die Analytsignale. Die oben verwendete 0,5%ige TiAl-Lösung wurde dazu mit einer Multistandardlösung von Mg, Co, Cu, Zn und Pb auf eine Analytkonzentration von 10 ng/g eingestellt.

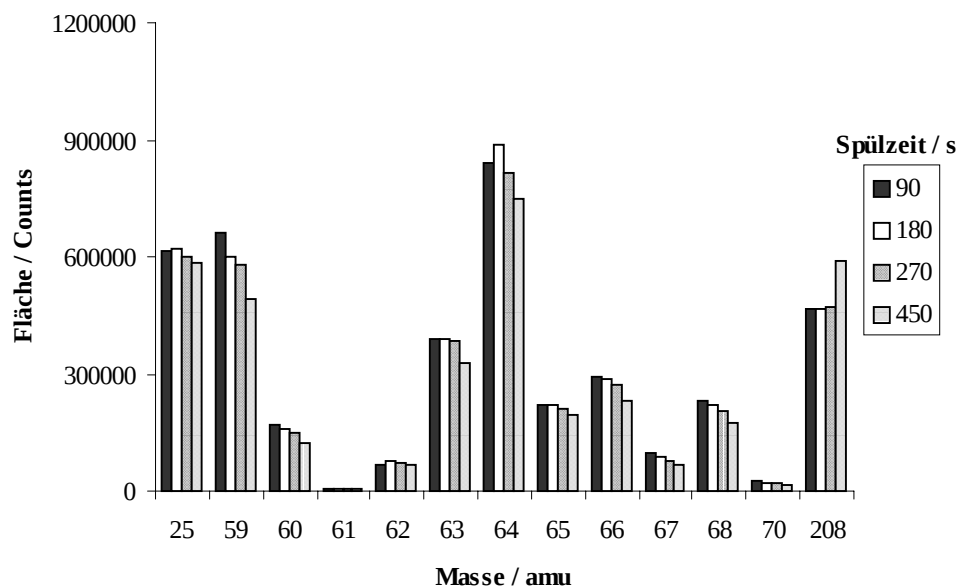


Abb. 8.11: Signale von 10 ng/g Analyt in 0,5%igen TiAl-Lösung in Abhängigkeit der HNO₃-Spülzeit.

Ein intensives Spülen mit 5%iger HNO₃ hat einen geringen Einfluss auf die Analytsignale. Das Pb-Signal nimmt auch für die dotierte TiAl-Matrix aus oben genannten Gründen mit der Spülzeit gering zu. Für alle anderen Analyten ist eine geringe Abnahme der Signalfläche mit der Spülzeit zu verzeichnen. Das bedeutet, geringe Mengen an Analyt werden durch die Spüllösung eluiert. Da signifikante Analytverluste erst ab einer Spülzeit von 270 Sekunden auftreten, sollte die Spülzeit für weitere Analysen diesen Wert nicht überschreiten. Eine weitere Möglichkeit die Leerwerte der TiAl-Matrix für die FIA-SMT zu beeinflussen, ist die Wahl des Spülmediums und seine Konzentration. Für die Salpetersäure ergab sich eine optimale Spülwirkung für 5%ige Lösungen. Höher konzentrierte Lösungen wirken stärker eluierend auf die Analyten und niedriger konzentrierte zeigen eine verzögerte und schlechtere Spülleistung. In Abbildung 8.12 wird der Einfluss einer 2%igen HF-Spüllösung auf die Untergründe ausgewählter Isotope mit

einer 5%igen HNO_3 -Lösung verglichen. Die Spülzeit der HNO_3 wurde mit 90 Sekunden und der HF mit 90 und 180 Sekunden gewählt. Die Flächen der ^{25}Mg -Signale wurden für eine bessere Darstellung der Messwerte durch zehn dividiert.

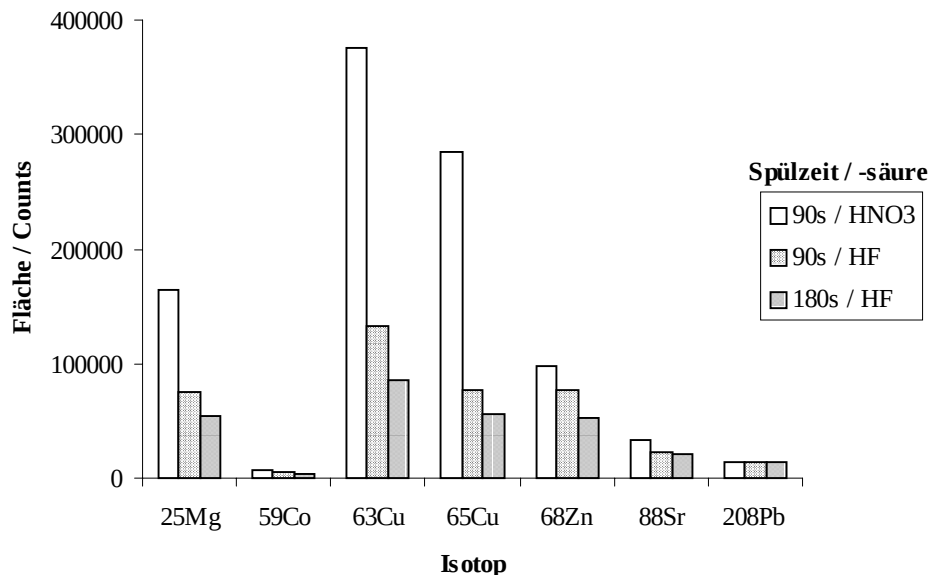


Abb. 8.12: Einfluss der Art der Spülsäure auf die Leerwerte

Aus Abbildung 8.12 wird deutlich, dass eine 2%ige HF-Lösung die Untergründe der spektral gestörten Isotope ^{25}Mg , ^{63}Cu , ^{65}Cu und ^{68}Zn stark reduziert. Die nicht gestörten Isotope ^{59}Co und ^{208}Pb weisen mit 5%iger HNO_3 - und 2%iger HF-Spüllösung vergleichbare Untergründe aufweisen. Die HF ermöglicht während des Spülens eine weitere Einstellung von Komplexeleichgewichten der TiAl-Matrix mit Fluorid. Dadurch entstehen anionische Fluorokomplexe mit Ti und Al, die vom Austauscher gespült werden. Die Abreicherungsrate der TiAl-Matrix wird entsprechend gesteigert.

Inwieweit sich die HF-Spülsäure auf die Wiederfindungsraten der Analyten auswirkt, wird in Tabelle 8.10 gezeigt. Die WFR wurden off-line für wässrige und 0,5%ige TiAl-Lösungen in Abhängigkeit des Spülmediums bestimmt. Die Wiederfindungsraten der Analyten in wässrigen Lösungen sind für beide Spülmedien frei von spektralen Störungen durch Ti- und Al-Spezies, so dass der Einfluss der HF-Säure auf die WFR gut charakterisiert werden kann. So zeigen die Elemente Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Ga signifikant schlechtere Wiederfindungsraten für das Spülen mit 2%iger HF-Lösung. Die genannten Elemente werden teilweise durch die HF von dem Austauscher eluiert. Dieser Effekt zeigt

sich auch für die TiAl-Matrix, so dass sich HF als Spülmedium nur bedingt eignet. Es ist noch zu klären, ob HF-Spüllösungen niedrigerer Konzentration eine geringere und nicht erwünschte Elution der Analyten hervorrufen.

Tabelle 8.10: Wiederfindungsraten WFR für den Einsatz unterschiedlicher Spüllösungen

Isotop	WFR / off-line			
	wässr. Lsg.	wässr. Lsg.	TiAl ¹⁾	TiAl ¹⁾
	90s HNO ₃	180s HF	90s HNO ₃	180s HF
²⁵ Mg	109	79	112	82
⁴⁴ Ca	94	90	117	109
⁵⁵ Mn	93	55	94	58
⁵⁷ Fe	89	< 1	110	< 1
⁵⁹ Co	93	61	92	64
⁶⁰ Ni	91	53	99	63
⁶³ Cu	100	60	109	83
⁶⁵ Cu	99	61	115	98
⁶⁸ Zn	95	76	101	87
⁷¹ Ga	89	75	105	82
⁸⁵ Rb	93	95	95	96
⁸⁸ Sr	88	86	98	90
¹¹¹ Cd	96	82	96	86
¹¹⁵ In	93	88	93	91
¹³³ Cs	94	88	95	91
¹³⁷ Ba	94	98	111	107
²⁰⁸ Pb	94	95	97	104
²⁰⁹ Bi	91	106	97	115

¹⁾ 0,5%ige TiAl-Lsg.

Der Untergrund des FIA-SMT-Verfahrens ist neben der eingesetzten Matrix, der Abreicherung der Matrix und den Spülbedingungen des FIA-Systems auch abhängig von dem verwendeten Elutionsmittel und seiner Konzentration. Wichtige Voraussetzungen des Elutionsmittels sind eine hohe Reinheit und geringe spektrale Störungen durch die Matrix der Elutionslösung. Abbildung 8.13 zeigt die Untergründe von Reinstwasser in Abhängigkeit der Säurekonzentration des Elutionsmittels. Um das Ausmaß der Untergrundanhebung einschätzen zu können, werden die Intensitäten ausgewählter Analyten aufgeführt, die aus

einer Lösung von 2 ng/g Analyt in Reinstwasser resultieren. Die Analyten aus der Standardlösung wurden nach der Anreicherung mit 1,5 molarer HNO_3 -Lösung von dem Austauscher eluiert.

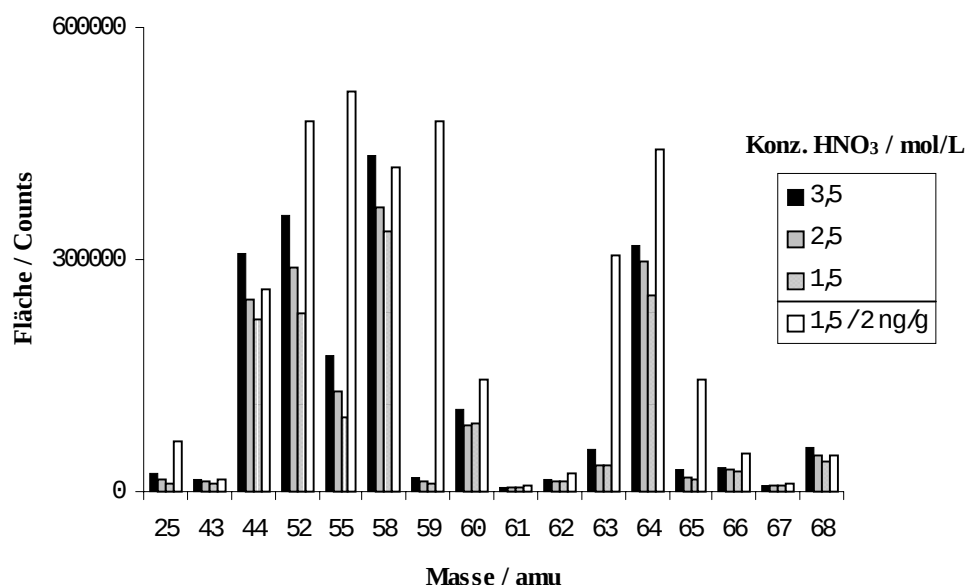


Abb. 8.13: Einfluss der Säurestärke des Elutionsmittels auf den Untergrund, Vergleich der Signalfächen mit einer wässrigen 2 ng/g Standardlösung

Das Isotopenmuster der Massen 62 bis 66 amu für die Leerwertproben in Abbildung 8.13 weist auf Interferenzen durch TiO^+ hin. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des FIA-SMT-ICP-MS-Verfahrens werden Kontaminationen der Systemkomponenten mit der TiAl-Matrix aus vorhergehenden Messungen sichtbar. Bei dem Vergleich der Leerwerte von Reinstwasser mit den Werten der 2 ng/g Standardlösung wird deutlich, dass der Untergrund nur leicht erhöht ist. Die Leerwerte von Reinstwasser mit der 3,5 molaren HNO_3 als Elutionsmittel sind gegenüber den niedrig konzentrierteren HNO_3 -Säuren auf allen Massen signifikant erhöht. Bei ^{55}Mn liegen stärkere Störungen durch $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$ vor. Auf den anderen Massen resultiert die Untergrundanhebung aus der besseren Elutionswirkung der 3,5 molaren HNO_3 für die Spurenverunreinigungen aus dem Reinstwasser und den Kontaminationen von Elementspuren innerhalb des FIA-Systems.

In Abbildung 8.10 wird die Abhängigkeit der Leerwerte der TiAl-Matrix von den Spülzeiten mit 5%iger HNO_3 dargestellt. In Abbildung 8.14 werden die Leerwerte der hochreinen TiAl-Matrix aus Kapitel 7 nach und ohne Aufarbeitung der Matrix sowie für

1:10 verdünnte TiAl-Lösungen gegenübergestellt. Die Aufarbeitung der Matrix erfolgte durch eine Spurenabreicherung der kationisch vorliegenden Analyten mit dem stark sauren Kationenaustauscher AG 50W-X8. Als Vergleichslösung zur Einschätzung der Untergrundanhebungen wurde eine aufgearbeitete 0,05%ige TiAl-Lösung mit Mg, Ca, Co, Ni, Cu und Zn in einer Konzentration von 10 ng/g dotiert.

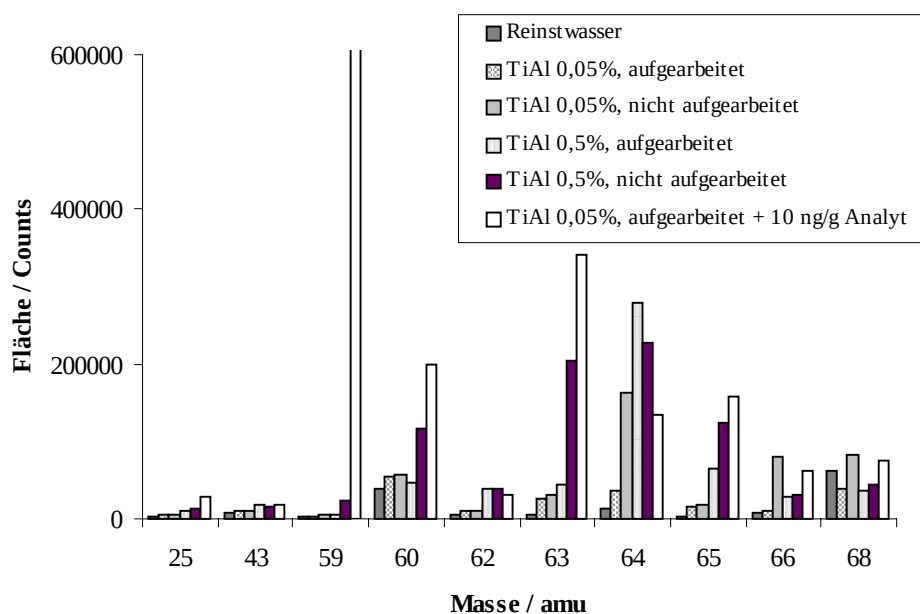


Abb. 8.14: Leerwerte verschiedener TiAl-Matrices im Vergleich zu einer mit Mg, Ca, Co, Ni, Cu und Zn dotierten 0,05%igen TiAl-Lösung, $c_{\text{Analyt}} = 10 \text{ ng/g}$

Abbildung 8.14 zeigt, dass die nicht aufgearbeitete 0,5%ige TiAl-Lösung aus Kapitel 7 signifikante Spuren an Ni und Cu enthält. Das Isotopenmuster auf den Massen 63 und 65 amu entspricht der natürlichen Isotopenhäufigkeit der beiden Cu-Isotope. $^{64}\text{Zn}^+$ wird dagegen durch $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ überlagert, erkennbar an der deutlich erhöhten Intensitäts-Fläche auf Masse 64 amu gegenüber der Masse 68 amu (^{68}Zn). Nach der Isotopenhäufigkeit der Zn-Isotope müsste das Signal für $^{68}\text{Zn}^+$ etwa halb so groß sein wie für $^{64}\text{Zn}^+$. Die aufgearbeitete 0,5%ige TiAl-Lösung zeigt nur eine geringe Untergrundanhebung durch Analyt-verunreinigungen. Die stärkste Anhebung des Untergrundes ist für Masse 64 amu aufgrund der vorherrschenden Störung durch $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ erkennbar. Für alle anderen Massen sind die spektralen Interferenzen signifikant kleiner als die entsprechenden Analyt-Signale der auf 10 ng/g dotierten 0,05%igen TiAl-Lösung. Gute und mit Reinstwasser vergleichbare Untergründe auf allen Massen werden für eine 0,05%ige (1:10 verdünnte Aufschluss-lösung) aufgearbeitete TiAl-Lösung erhalten. Die verdünnte und nicht aufgearbeitete

TiAl-Lösung ergibt ebenfalls für fast alle Massen gute Untergründe. Auffällig sind für alle Matrices näherungsweise gleiche Intensitäts-Flächen auf Masse 68 amu. Da Reinstwasser für Masse 68 amu keine geringeren Signale aufweist, liegen keine Störungen durch Ti- oder Al-Spezies vor. Eine mögliche und theoretische Interferenz ist „ $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$ “. Es ist festzuhalten, dass die unverdünnte und aufgearbeitete hochreine TiAl-Matrix aus Kapitel 7 keine signifikanten Analytspuren mehr enthält und gut als Leerwertprobe eingesetzt werden kann. Die spektralen Störungen durch Ti- und Al-Spezies werden durch das FIA-SMT-Verfahren stark reduziert. Idealerweise wird mit 1:10 verdünnten TiAl-Aufschlusslösungen gearbeitet; ihre Leerwerte entsprechen etwa denen von Reinstwasser.

Abschließend ist auf die Leerwertproblematik neuer Austauschermaterialien hinzuweisen. Der neue Austauscher ist mit 3 molarer HCl- bzw. HNO_3 -Lösung vorzureinigen. Die anschließende Bestimmung der Leerwerte für das neue Austauschermaterial ist wie in Abbildung 8.15 dargestellt sehr wichtig.

Der Austauscher wurde so lange gereinigt, bis keine signifikanten Analytsignale mehr vorlagen. Der 1. Lauf bzw. die erste Leerwertbestimmung erfolgte nach der vom Hersteller geforderten Aufarbeitung des Austauschers. Nach jeder Leerwertbestimmung wurde die Säule 180 Sekunden mit 3,5 molarer HNO_3 gereinigt und regeneriert. Abbildung 8.15 zeigt die Leerwerte eines neuen Austauschermaterials für die Isotope ^{25}Mg und ^{138}Ba .

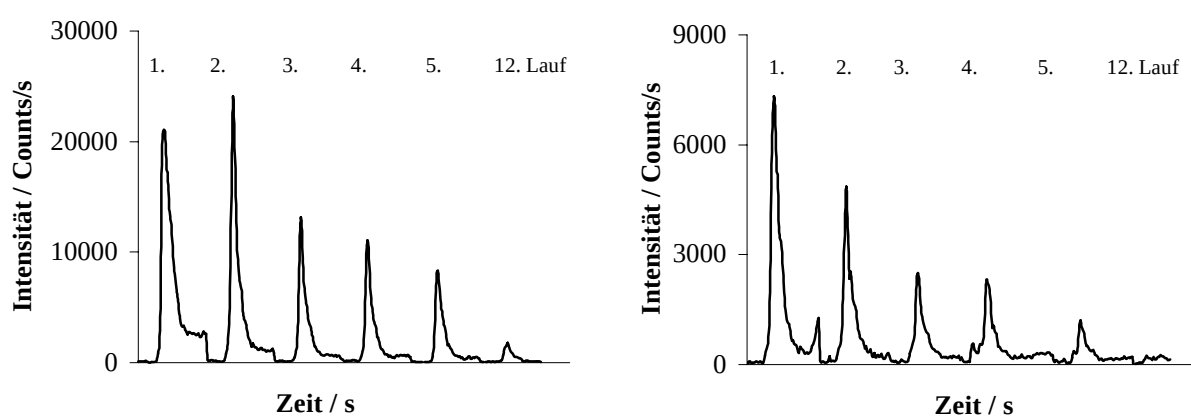


Abb. 8.15: Leerwerte eines neuen nach Vorschrift gereinigten Austauschermaterials;
linke Abbildung Leerwerte für ^{25}Mg , rechte Abbildung für ^{138}Ba

In Abbildung 8.15 wird deutlich, dass nach der vorschriftsmäßigen Reinigung des Austauschers mindestens 12 Analysenläufe und damit Reinigungs- und Regenerierungsschritte notwendig sind, um die Verunreinigungen des Austauschermaterials zu beseitigen. Das bedeutet für den Einsatz neuer Austauschermaterialien eine zwingend notwendige Leerwertkontrolle nach der Aufarbeitung des Austauschers.

8.3.5 Matrixeffekte

In den Kapiteln 6 und 7 wurden eingehend die Interferenzen beschrieben, die durch die Ti-, Al- und TiAl-Matrix entstehen. Die Auswirkungen der TiAl-Matrix auf die Leerwerte der FIA-SMT wurden in Kapitel 8.3.4 genannt. In diesem Abschnitt werden die Effekte der Matrix auf die Empfindlichkeiten der Analyten und die Abhängigkeit der Interferenzen vom Zerstäubergasstrom untersucht. In Abbildung 8.16 werden die Intensitätshöhen der Signalmaxima von $^{25}\text{Ti}^{2+}$, $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$ und $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ in Abhängigkeit des Zerstäubergasflusses für die aufgearbeitete und reine 0,5%ige TiAl-Lösung aus Kapitel 7 dargestellt.

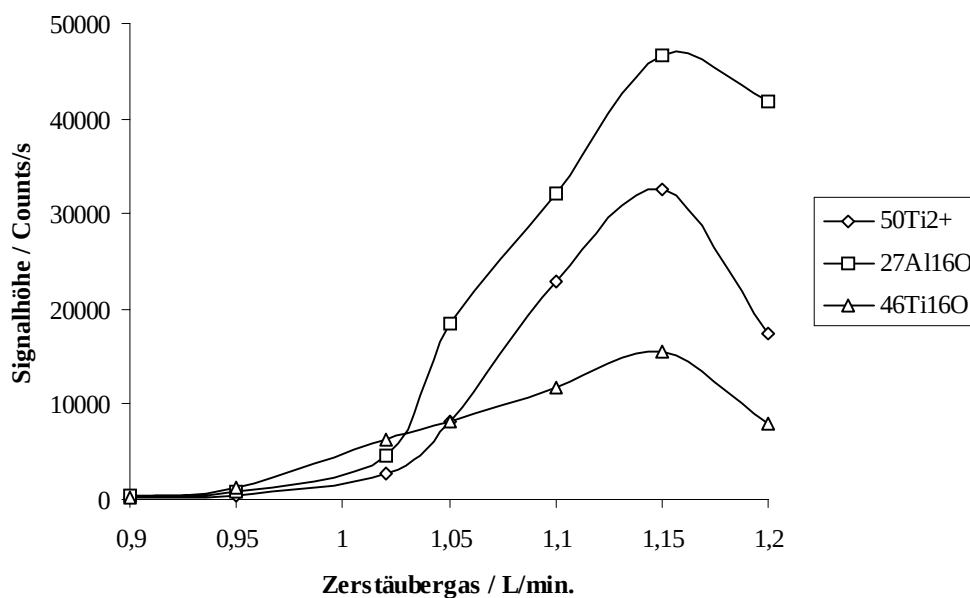


Abb. 8.16: Interferenzen der Ti- und Al-Spezies in Abhängigkeit des Zerstäubergasflusses in einer 0,5%igen TiAl-Lösung

Die Signale der Ti- und Al-Interferenzen finden ihr Intensitätsmaximum für eine Zerstäubergasrate von 1,15 L/min.. Dagegen liegen die Signalmaxima der Analyten bei 1,05 L/min. (Abbildung 8.17).

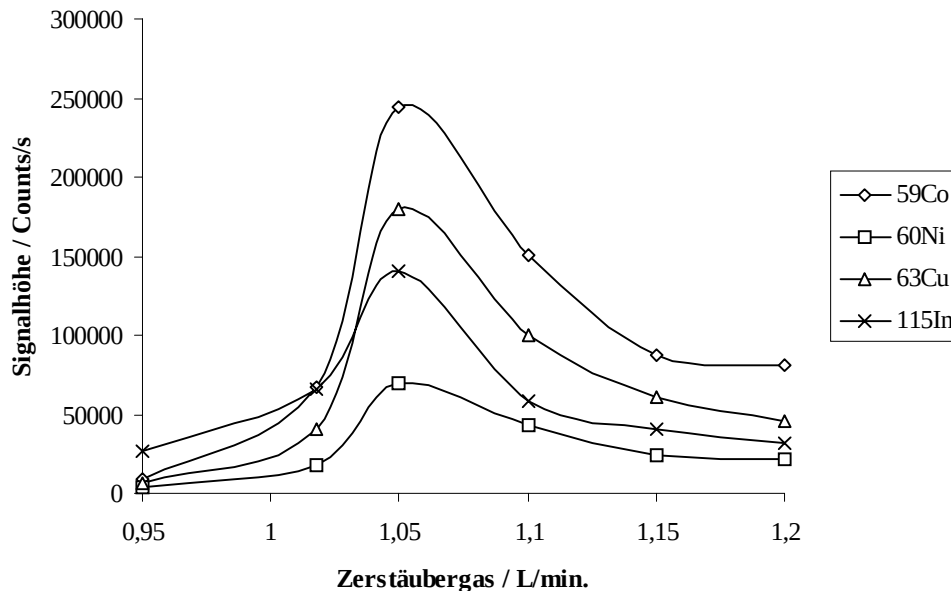


Abb. 8.17: Signalintensitäten der Analyten in Abhängigkeit des Zerstäubergasflusses für wässrige 10 ng/g Co-, Ni-, Cu- und In-Lösungen

Ab einem Zerstäubergasfluss von 1,05 L/min. entstehen stärkere Interferenzen durch TiO^+ , AlO^+ und Ti^{2+} (siehe Abbildung 8.16). Höhere Zerstäubergasflüsse senken die Zerstäubungseffizienz und damit die Empfindlichkeit für die Analyten und führen durch veränderte Plasmabedingungen zu einer verstärkten Bildung von Ti- und Al-Spezies im Plasma. Die unterschiedliche Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Analyten und der Größe der Interferenzen vom Zerstäubergasfluss kann ausgenutzt werden, um die Analyten bei größter Empfindlichkeit und geringen Interferenzen durch Ti- und Al-Spezies in TiAl zu bestimmen. Die optimale Einstellung des Zerstäubergasflusses liegt zwischen 1,02 und 1,05 L/min.. Für die quantitative Ermittlung der Verunreinigungen in TiAl war teilweise eine Verdünnung der Aufschlusslösung von 1:10 notwendig, um höher konzentrierte Analyten bestimmen zu können. In Abbildung 8.18 wird die Abhängigkeit der Interferenzen vom Zerstäubergasstrom für eine 0,05%ige TiAl-Lösung gezeigt. Die TiAl-Lösung enthielt 1 ng/g Pb zum Vergleich der Intensitäten. Das Pb-Signal wurde lediglich für einen Zerstäubergasfluss von 1,05 L/min. aufgezeichnet und ist daher als Säule in Abbildung 8.18 dargestellt.

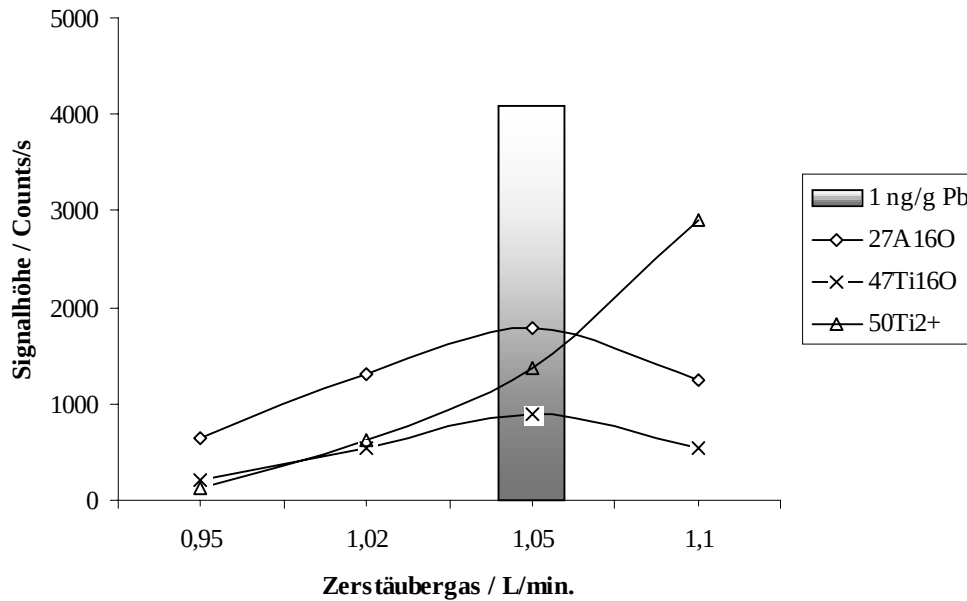


Abb. 8.18: Interferenzen der Ti- und Al-Spezies in Abhängigkeit des Zerstäubergasflusses in einer 0,05%igen TiAl-Lösung mit 10 ng/g Pb

Abbildung 8.18 zeigt, dass die 1:10 verdünnte TiAl-Lösung sehr schwache Interferenzen für AlO^+ , TiO^+ und Ti^{2+} aufweist. Die Oxide $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$ und $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ finden aus nicht geklärten Gründen, wie die Analyten aus Abbildung 8.17, ihr Signalmaximum bei 1,05 L/min. Zerstäubergasfluss. Dagegen steigen die Intensitäten von $^{50}\text{Ti}^{2+}$ analog Abbildung 8.16 mit dem Zerstäubergasstrom. Das geringe Ausmaß der Interferenzen wird durch das Pb-Signal verdeutlicht; näherungsweise entspricht die Untergrundanhebung auf den Massen 25, 43 und 63 amu einer Analyt-Konzentration von 0,5 ng/g.

Abschließend wird der Einfluss der Matrixkonzentration auf die Analytempfindlichkeiten untersucht. Die TiAl-Konzentrationen wurden zwischen 0,1 und 500 mg/kg variiert und die Empfindlichkeiten von ^{59}Co , ^{115}In und ^{208}Pb ermittelt. Die drei Isotope sind stellvertretend für niedrige, mittlere und hohe Massenbereiche. Abbildung 8.19 zeigt eine geringe Abhängigkeit für die Empfindlichkeiten der Isotope ^{59}Co , ^{115}In und ^{208}Pb von der Matrixkonzentration. Die Empfindlichkeiten für ^{115}In und ^{208}Pb bleiben mit erhöhter TiAl-Konzentration stabil. Für ^{59}Co sinkt die Empfindlichkeit um 18 % in einer 500 mg/kg TiAl-Lösung im Vergleich zu einer wässrigen Lösung. Die Ursache für die geringen Signaldepressionen ist die hohe Abreicherung der Matrix mit der FIA-SMT und damit gleichbleibenden Plasmabedingungen. Je nach geforderten Fehlergrenzen für die

Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in TiAl besteht die Möglichkeit der externen Kalibrierung mit wässrigen Standards. In dieser Arbeit wurden jedoch alle Gehalts-Bestimmungen mit der Standard-Additionsmethode durchgeführt.

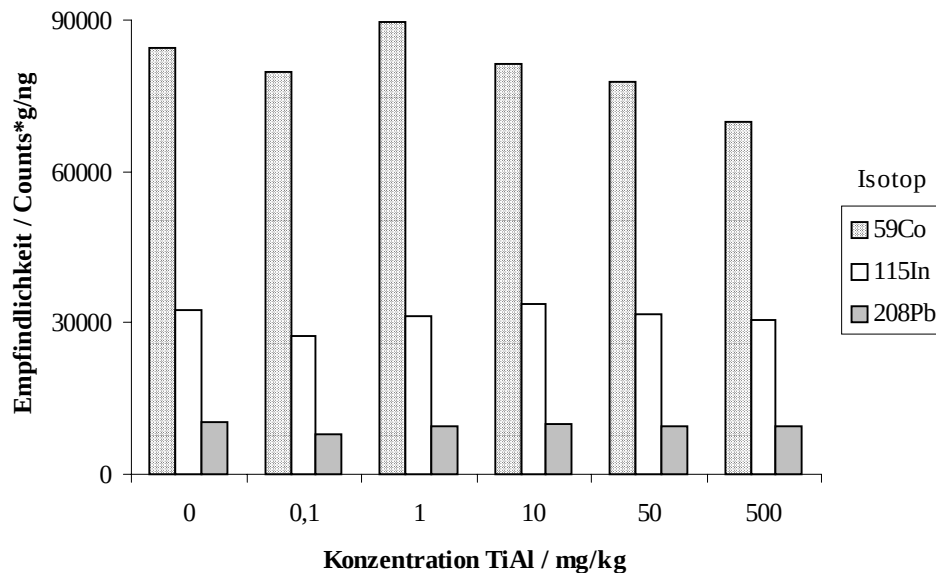
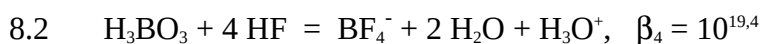


Abb. 8.19: Empfindlichkeiten verschiedener Isotope in Abhängigkeit der TiAl-Konzentration

8.4 Steigerung der Wiederfindungsraten mit Borsäure

Tabelle 8.8 zeigt, dass eine Reihe von Elementen Wiederfindungsraten kleiner als 80 % aufweisen. Die meisten dieser Elemente bilden mit dem überschüssigen Fluorid aus der HF/HNO₃-Aufschlusslösung anionische Fluorokomplexe. Inwieweit der Analyt vom Fluorid anionisch komplexiert und der Bestimmung entzogen wird, ist abhängig von der Stöchiometrie, den Stabilitäten der Analytfluorokomplexe sowie dem Gehalt an freiem Fluorid in der Lösung. Nach [181] ist das freie Fluorid, das für die Gleichgewichtsverschiebung der Komplexe auf die Seite der anionischen Analyt-Fluorokomplexe verantwortlich ist, mit Hilfe von Konkurrenzkomplexbildnern zu binden. Für die Verminderung des freien Fluorids wurde Borsäure als Hilfskomplexbildner eingesetzt. Nach Gleichung 8.2 bildet Bor einen stabilen Tetrafluoroboratkomplex BF₄⁻ und entzieht der Aufschlusslösung überschüssiges Fluorid. Fluorokomplexgleichgewichte der Analyten

werden je nach Stabilität ihrer Komplexe auf die Seite der kationischen Analytkomplexe verschoben und können auf dem Kationenaustauscher retardiert werden.



Die Untersuchungen des Einflusses von Borsäure als Konkurrenzkomplexbildner wurden mit gesättigter wässriger Borsäurelösung einer Konzentration von 500 mmol/L H_3BO_3 durchgeführt. Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde eine 0,5%ige TiAl-Lösung mit einem Multielementstandard auf eine Konzentration von 10 ng/g eingestellt. Die Wiederfindungsraten der Analyten wurden off-line in Abhängigkeit der Borsäurezugabe zu der dotierten TiAl-Lösung bestimmt. Abbildung 8.20 stellt die prozentuale Verbesserung der Wiederfindungsraten für die Isotope ^9Be , ^{90}Zr , ^{232}Th und ^{238}U im Vergleich zu den Wiederfindungsraten in 0,5%iger TiAl-Lösung dar. Die Elemente Be, Zr, Th und U weisen in der TiAl-Matrix aufgrund der Bildung von Fluorokomplexen Wiederfindungsraten $< 10\%$ auf (siehe Tabelle 8.8).

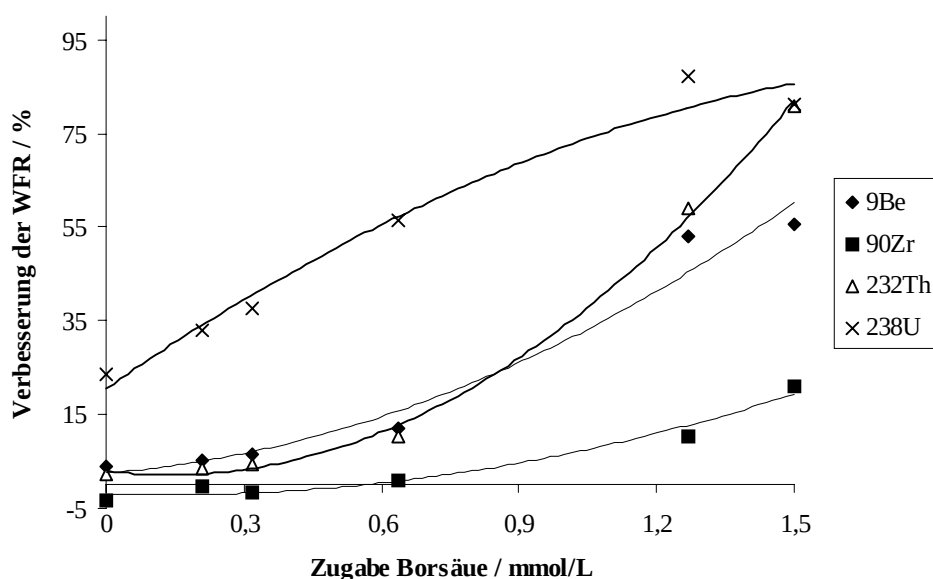


Abb. 8.20: Verbesserung der Wiederfindungsraten in Abhängigkeit der Borsäuremenge

Die Wiederfindungsraten der in Abbildung 8.20 gezeigten Isotope lassen sich durch die Verschiebung der Fluoro-Komplexgleichgewichte mit H_3BO_3 signifikant steigern. Für Th und U werden bei einer Zugabe von 1,5 mmol/L H_3BO_3 Verbesserungen der

Wiederfindungsraten größer als 80 % erreicht. Es ist zu berücksichtigen, dass z. B. aus einer Verbesserung der Wiederfindungsrate von 80 % bei einer Ausgangswiederfindungsrate von 7 % für Uran lediglich eine Wiederfindung von 13 % resultiert. Aufgrund der hohen Komplexstabilitätskonstanten der Fluorokomplexe für Zr hat die Borsäure nur geringen Einfluss auf die Wiederfindungsraten von Zr [182]. Die Kurvenverläufe in Abbildung 8.20 lassen vermuten, dass eine weitere Erhöhung der Borsäurekonzentration die Wiederfindungsraten verbessert. In Abbildung 8.21 wird ein gegenläufiger Trend der Wiederfindungsraten mit zunehmender Borsäurekonzentration für Elemente mit guten Wiederfindungsraten in der TiAl-Matrix gefunden. Die Verringerung der Wiederfindungsraten der kationisch vorliegenden Elemente resultiert aus einer Störung der Austauschgleichgewichte durch die Borsäure und aus einer Verschiebung der Fluoro-Komplexgleichgewichte der Matrixbestandteile Ti und Al.

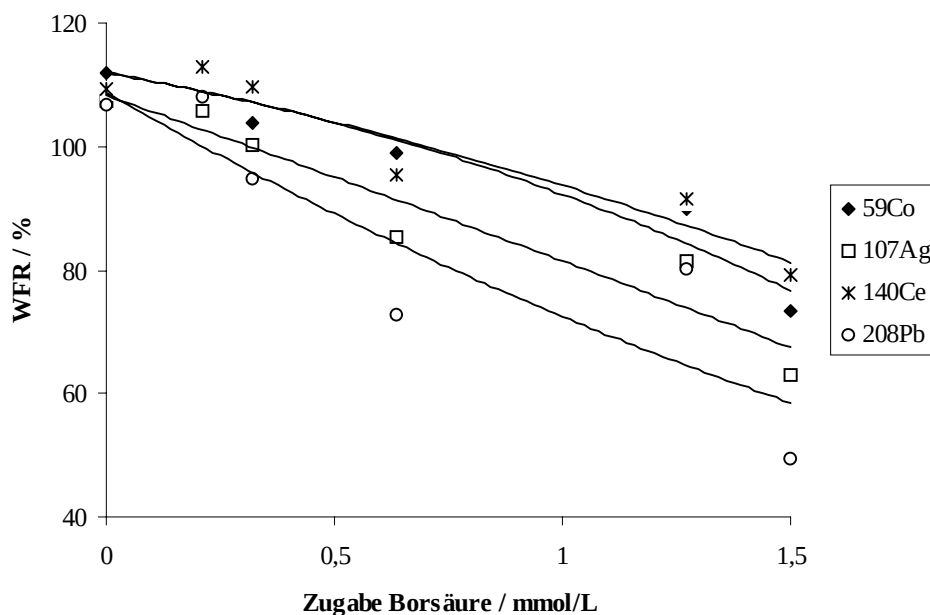


Abb. 8.21: Wiederfindungsraten von kationischen Analyten in Abhängigkeit der Borsäurekonzentration.

Die Bildung von $[\text{BF}_4]^-$ drängt die Ausbildung der anionischen Fluorokomplexe von Ti und Al zurück und führt zu einer geringeren Abreicherung der Matrix. Dadurch werden verstärkt Ti- und Al-Spezies auf dem Kationenaustauscher retardiert. Die Matrixeffekte in Form von spektralen Störungen und Signaldepressionen nehmen zu. In Abbildung 8.22

wird die Zunahme der spektralen Störungen durch Ti- und Al-Spezies in Abhängigkeit der Borsäurekonzentration in der TiAl-Lösung verdeutlicht.

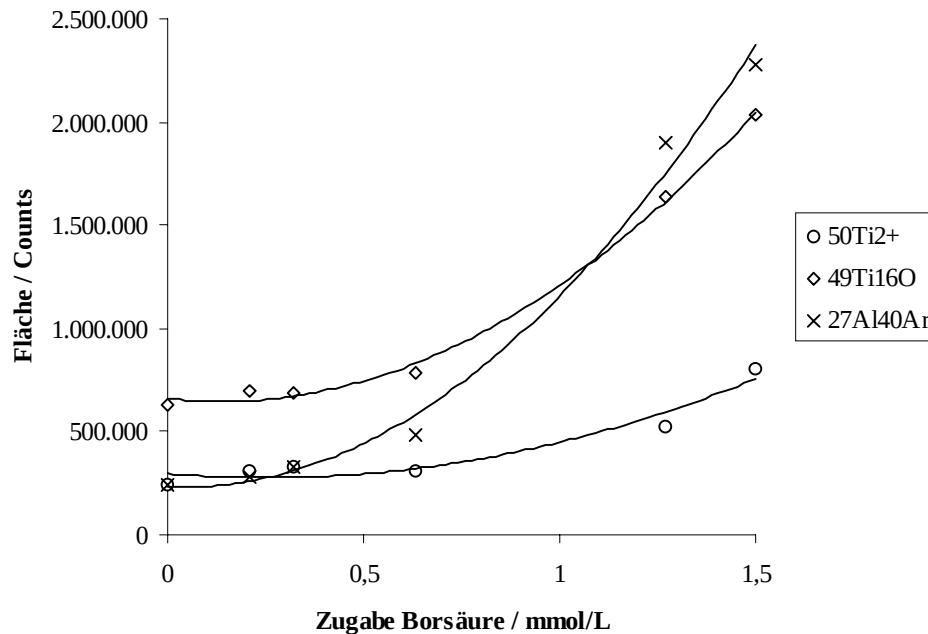


Abb. 8.22: Abhängigkeit der Ti^{2+} -, TiO^+ - und AlAr^+ -Störungen von der H_3BO_3 -Konzentration

Ab einer Borsäurekonzentration von 0,5 mmol/L steigen die Ti^{2+} -, TiO^+ - und AlAr^+ -Interferenzen stark an. An diesem Punkt werden die Komplexe Gleichgewichte der anionischen Fluorokomplexe von Ti und Al auf die Seite der neutralen und kationischen Fluoro-Komplexe verschoben. Die weitere Zugabe von Borsäure führt zu einer starken Verschiebung der Gleichgewichte, da H_3BO_3 mit jeweils vier F^- einen $[\text{BF}_4]^-$ -Komplex bildet. Liegt Borsäure im Überschuss vor, wird die undissoziierte H_3BO_3 verstärkt auf dem Austauscher wiedergefunden. Neben den Analyten wird auch H_3BO_3 eluiert und es kommt durch die Borsäure zu Matrixeffekten in Form von Signaldepressionen. Die erhöhte Wiederfindung von Bor auf dem Austauscher wird in Abbildung 8.23 dargestellt.

Es wurde eine HF-saure Lösung (2 mL konzentrierte HF auf 100 g) mit Borsäure-äquivalenten versetzt und die Borkonzentration auf dem Austauscher off-line bestimmt. Zwischen der dotierten Menge an Borsäure und dem wiedergefundenen Bor auf dem Austauscher besteht ein linearer Zusammenhang. Ungefähr 0,02 % der dotierten Borsäure verbleiben auf dem Austauscher. Entsprechend groß wird die Belastung des Austauschers mit zunehmender Borsäureaddition.

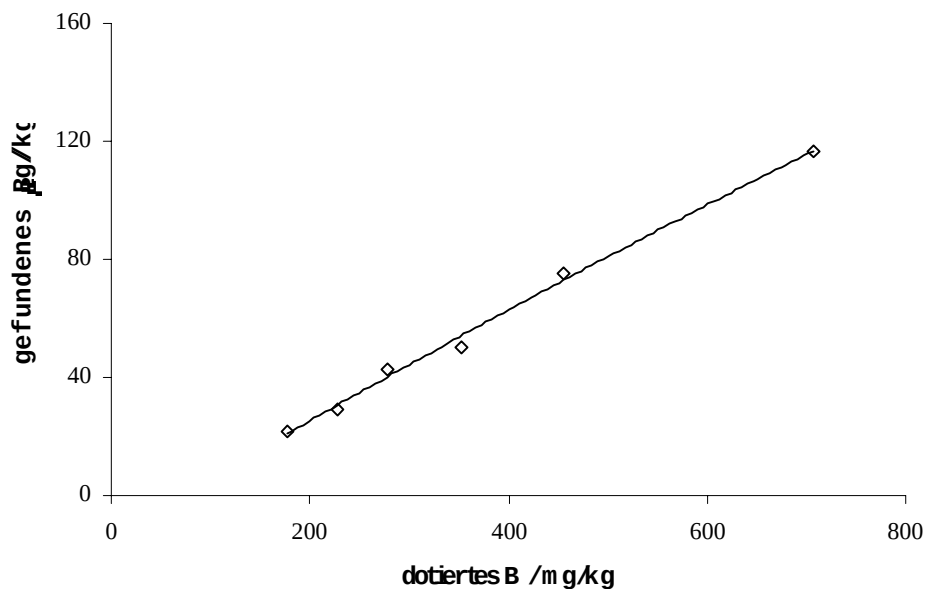


Abb. 8.23: Retardiertes B in Abhängigkeit der Borsäurekonzentration in HF-saurer Lösung

In Tabelle 8.11 werden die Wiederfindungsraten verschiedener Isotope in Abhängigkeit der Borsäurekonzentration in 0,5%iger TiAl-Lösung zusammengefasst. Im Vergleich zu der undotierten TiAl-Lösung in Tabelle 8.8 werden für die Isotope ^{45}Sc und ^{232}Th die Wiederfindungsraten durch die Zugabe von Borsäure soweit verbessert, dass eine analytische Bestimmung mit der FIA-SMT möglich wird. Die kationisch vorliegenden Analyten zeigen eine Verschlechterung der Wiederfindung in Abhängigkeit der Borsäurekonzentration.

Der Einsatz von Borsäure ist nicht zu empfehlen, da die Interferenzen aus der TiAl-Matrix zunehmen (Abb. 8.22). Elemente, die mit oben beschriebener FIA-SMT nicht erfasst werden können und eine Masse größer 90 amu aufweisen, lassen sich aus verdünnten Probelösungen bestimmen, da sie nicht durch Ti- und Al-Spezies gestört werden. Nach [183] ist unter Zugabe von H_2O_2 für die Titanmatrix eine Spurenmatrixtrennung mit Anionenaustauschern zur Anreicherung anionischer Analytkomplexe möglich. Eventuell kann ein Anionenaustauscher dem beschriebenen SMT-Verfahren nachgeschaltet werden, um die anionischen Analytkomplexe mitzubestimmen. Eine andere Möglichkeit ist das parallele Betreiben von Kationen- und Anionenaustausch.

Tabelle 8.11: Wiederfindungsraten in Abhängigkeit der Borsäurekonzentration
in 0,5%iger TiAl-Lösung mit einer F⁻-Konzentration von 40 mmol/L

Isotop	WFR / %						
	Zugabe H ₃ BO ₃ / mmol/L						
	0	1,1	1,5	1,8	2,3	2,9	4,5
⁷ Li	68	55	51	54	49	55	52
⁴⁵ Sc	2	1	2	8	64	95	97
⁵⁵ Mn	109	107	109	104	94	98	93
⁵⁹ Co	113	111	116	111	107	107	104
⁶⁰ Ni	109	109	107	103	93	92	88
⁶⁹ Ga	105	106	109	103	99	101	109
⁷² Ge	5	5	5	5	5	6	5
⁸⁸ Sr	109	102	103	97	91	92	90
⁸⁹ Y	107	105	100	96	89	91	88
⁹³ Nb	1	0	0	0	0	0	0
¹⁰³ Rh	17	17	16	16	15	14	13
¹⁰⁶ Pd	52	55	48	51	29	58	32
¹¹¹ Cd	110	102	97	97	88	80	81
¹¹⁵ In	111	101	98	99	91	84	91
¹¹⁸ Sn	0	23	17	1	9	6	11
¹²¹ Sb	0	0	0	0	0	0	1
¹³³ Cs	99	96	99	95	87	85	83
¹³⁷ Ba	114	107	104	102	100	100	91
¹³⁹ La	111	102	118	96	92	106	97
¹⁴⁰ Ce	94	92	101	83	80	109	84
¹⁴¹ Pr	106	105	104	98	95	91	89
¹⁴⁶ Nd	105	106	110	102	99	98	87
¹⁸¹ Ta	2	2	2	2	2	2	2
¹⁸² W	-5	2	-5	-10	2	7	-7
¹⁸⁵ Re	1	1	1	1	1	1	1
¹⁹³ Ir	1	1	1	1	1	1	1
¹⁹⁵ Pt	0	1	2	1	13	0	3
¹⁹⁷ Au	2	2	2	3	1	2	6
²⁰⁵ Tl	105	101	103	90	86	88	85
²⁰⁸ Pb	80	77	83	69	67	70	76
²³² Th	13	7	14	31	45	74	73

8.5 Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in Al, Ti und TiAl

Die kationischen Bestandteile der Al-, Ti- und TiAl-Proben wurden mit dem entwickelten Spurenmatrixtrennverfahren unter den optimierten Parametern aus Tabelle 8.5 bestimmt. Für die Elemente Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn und Ga wurde die Aufschlusslösung wegen hoher Analytgehalte 1:10 verdünnt und mit 3 mL konz. HF-Lösung auf 20 mL Probe versetzt. Die anderen Analyten wurden direkt aus der Aufschlusslösung ermittelt. Die Messungen erfolgten transient mittels Standardadditions-Verfahren. In Tabelle 8.12 werden die gefundenen Elementgehalte in dem Aluminiumpulver den Gehalten der GDMS-Vergleichsanalyse gegenübergestellt.

Tabelle 8.12: Elementgehalte in Al-Pulver, ermittelt mit SMT-ICP-MS und GDMS

Element	SMT-ICP-MS Gehalt / mg/kg	RSD ¹⁾ %	GDMS Gehalt / mg/kg	Fehler ²⁾ Faktor	Abw. ³⁾ Faktor
Ca	1,5	6	1	2	1,5
Co	0,8	4	0,04	1,2	20
Rb	< 0,001	9	0,3	5	-
Sr	<0,001	7	0,02	2	-
Cd	0,03	5	< 0,08	2	-
Cs	< 0,0003	15	< 0,006	5	-
Ba	<0,1	1	0,009	1,2	-
Pb	9,6	5	5,7	1,2	1,7
Bi	0,02	7	0,03	1,2	0,7
1: 10 Verdünnung					
Mg	49,2	6	47	1,2	1,0
Mn	42,2	5	37	1,2	1,1
Fe	1200	12	880-1500	1,2	-
Ni	31,4	5	26	1,2	1,2
Cu	46,1	2	41	1,2	1,1
Zn	104,0	2	47	1,2	2,2
Ga	98,7	1	110	1,2	0,9

¹⁾ Relative Standardabweichung, n = 3

²⁾ Fehlergrenzen der GDMS, z. B. entspricht Faktor 2 = 100 % möglicher Abweichung

³⁾ Abweichung $\text{Gehalt}_{\text{ICP-MS}} / \text{Gehalt}_{\text{GDMS}}$

Beide Verfahren, SMT-ICP-MS und GDMS, ergeben für die meisten Analyten gute Übereinstimmungen der ermittelten Elementgehalte. Dies wird an den Abweichungsfaktoren in der letzten Spalte von Tabelle 8.12 deutlich. Der Faktor 1 entspricht

gleichen Gehalten, die Faktoren $1 \pm 0,2$ ergeben sich für gute Übereinstimmungen. Co, Rb, Cs, Cd, und Zn zeigen starke Abweichungen in den experimentellen Elementgehalten. Mit der GDMS werden z.B. 20fach niedrigere Co-Gehalte ermittelt. Bei dem Vergleich der Elemente mit hohen Abweichungen zur GDMS-Analyse mit den Analysenwerten der ICP-MS aus der Verdünnungsanalyse in Tabelle 6.6 zeigen sich jedoch gute Übereinstimmungen, so dass die Gehalte mit Ausnahme von Zn aus der SMT-ICP-MS-Analyse als richtig angesehen werden. Weitere Vergleichsanalysen mittels GFAAS, ICP-AES und der Isotopenverdünnungsanalyse in Kapitel 9 bestätigen diese Annahme. Die hohen Abweichungen der GDMS-Analysenwerte können aus der Bestimmung nahe den Nachweisgrenzen resultieren, wie bei Sr, Cd und Cs. Der höhere Gehalt an Zn mit der SMT-ICP-MS-Analyse resultiert aus Interferenzen von $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$. Das bestimmte ^{68}Zn -Isotop sollte für spätere Messungen durch ^{66}Zn ersetzt werden. In Tabelle 8.13 sind die Analysenergebnisse für das Ti-Pulver zusammengefasst.

Tabelle 8.13: Elementgehalte in Ti-Pulver ermittelt mit SMT-ICP-MS und GDMS

	SMT-ICP-MS	RSD ¹⁾	GDMS	Fehler ²⁾	Abw. ³⁾
Element	Gehalt / mg/kg	%	Gehalt / mg/kg	Faktor	Faktor
Ca	16	20	21	2	0,8
Co	0,1	8	0,2	2	0,5
Ga	0,07	6	0,09	2	0,8
Rb	< 0,01	4	0,1	5	-
Cd	<0,01	1	0,2	2	-
Cs	<0,001	2	<0,003	5	-
Ba	0,3	1	0,2	2	1,5
Pb	0,6	7	0,8	2	0,8
Bi	0,008	11	<0,01	2	-
1: 10 Verdünnung					
Mg	86	2	120	2	0,7
Mn	19	1	20	2	1,0
Fe	380	3	360	1,2	1,1
Ni	13	4	13	1,2	1,0
Cu	8	4	12	1,2	0,7
Zn	5,3	5	5,1	2	1,0

¹⁾ Relative Standardabweichung, n = 3

²⁾ Fehlergrenzen der GDMS, z.B. entspricht Faktor 2 = 100 % möglicher Abweichung

³⁾ Abweichung $\text{Gehalt}_{\text{ICP-MS}} / \text{Gehalt}_{\text{GDMS}}$

Die ermittelten Gehalte in dem Ti-Pulver ergeben für die SMT-ICP-MS und GDMS für alle Elemente gute Übereinstimmungen. Die höheren Mg- und Cu-Gehalte aus der GDMS-Analyse resultieren wahrscheinlich aus Ti^{2+} - bzw. TiO^+ -Interferenzen.

In Tabelle 8.14 werden die Elementgehalte für das TiAl-Pulver und dem daraus hergestellten TiAl-Target dargestellt. Mit der GDMS war wegen fehlender Standardmaterialien keine Bestimmung möglich. Das TiAl-Pulver und TiAl-Target wurden aus dem Al- und Ti-Pulver aus Tabelle 8.12 und 8.13 hergestellt, so dass die Elementgehalte in TiAl näherungsweise aus den GDMS-Analysenwerten für die Ausgangsmaterialien berechnet wurden. Zusätzlich wurden die Elementgehalte in TiAl aus den SMT-ICP-MS-Analysen für Ti- und Al-Pulver berechnet.

Tabelle 8.14: Elementgehalte im TiAl-Pulver und -Target, ermittelt mit SMT-ICP-MS, im Vergleich zu den berechneten Gehalten aus den Analysenwerten der Ausgangsmaterialien

Element	SMT-ICP-MS				GDMS	
	TiAl-Pulver		TiAl-Späne		gemittelt ²⁾	gemittelt ³⁾
	Gehalt mg/kg	RSD ¹⁾ %	Gehalt mg/kg	RSD ¹⁾ %		
Ca	8	1	13	5	11	14
Co	0,5	2	0,6	1	0,4	0,1
Rb	< 0,001	12	< 0,003	8	< 0,01	0,2
Sr	0,07	4	0,1	3	-	-
Cd	0,01	1	0,01	1	< 0,03	0,2
Cs	< 0,001	5	< 0,001	6	< 0,001	< 0,004
Ba	0,2	5	0,2	9	< 0,3	0,1
Pb	5,1	1	5,5	1	3,8	2,6
Bi	0,01	1	0,01	3	0,01	< 0,02
1:10 Verdünnung						
Mg	58	1	41	6	73	94
Mn	30	2	21	1	27	26
Fe	380	1	475	1	675	547-770
Ni	18	1	16	2	20	18
Cu	21	1	17	3	22	22
Zn	35	1	21	1	41	20
Ga	38	2	34	1	36	40

¹⁾ Relative Standardabweichung, n = 3

²⁾ Berechneter Gehalt aus den SMT-ICP-MS-Bestimmungen für Ti- und Al-Pulver

³⁾ Berechneter Gehalt aus den GDMS-Bestimmungen für Ti- und Al-Pulver

Da sich beide Proben aus den gleichen Ausgangsstoffen zusammensetzen, sollten keine unterschiedlichen Analytgehalte für das TiAl-Pulver und -Target gefunden werden. Höhere Analytgehalte im TiAl-Target weisen auf Kontaminationen bei der Produktion der Legierung hin. Für beide Proben werden keine signifikanten Unterschiede der metallischen Verunreinigungen ermittelt. Der Vergleich von experimentellen und berechneten Analytgehalten zeigt gute Übereinstimmungen. Im TiAl-Pulver und -Target werden höhere Gehalte an Pb gefunden. Eine Kontamination des Mischkessels mit Pb ist nach den Ergebnissen in Kapitel 6 nicht auszuschließen. Für Mg ergeben sich niedrigere experimentelle als berechnete Gehalte. Möglicherweise liegen in den TiAl-Proben geringere spektrale Störungen durch Ti^{2+} vor, da in TiAl 38 % weniger Ti vorliegt als in reinem Ti.

Es ist festzuhalten, dass mit der SMT-ICP-MS die kationischen Analyten der Aufschlusslösung empfindlich bestimmt werden können. Die spektralen Interferenzen aus der Ti- und Al-Matrix werden so weit reduziert, dass Mg, Cu und Zn untersucht werden können. Für das ^{68}Zn -Isotop ergeben sich in der Al-Matrix noch Fehler bis zu 100 %. Der Fehler verringert sich in der TiAl-Matrix durch den geringeren Gehalt an Al. Ferner kann auf das ^{66}Zn -Isotop ausgewichen werden.

9. Validierung des FIA-SMT-Verfahrens

9.1 Grundlagen

In der chemischen Analytik werden ständig Analysenverfahren optimiert und neu entwickelt. Von großer Bedeutung im Rahmen qualitätssichernder und -gesicherter Anwendungen von Analysenverfahren ist die Sicherstellung der Richtigkeit der Analysenergebnisse, die beispielsweise bei Überprüfung der Einhaltung gesetzlicher Vorschriften in der Umweltsicherheit rechtsmittelfest sein müssen [180]. Heute stellt die Qualitätssicherung QS eine entscheidende Größe in der Produktion von Chemikalien, Pharmazeutika, Lebensmitteln und Werkstoffen dar. Die chemische Analytik ist integrierter Bestandteil der QS und liefert die zur Sicherstellung der gewünschten Produkteigenschaften notwendigen Daten [184]. Andererseits müssen die Analysenverfahren, mit denen die Daten ermittelt werden, durch entsprechende Qualitätssicherungsmaßnahmen abgesichert sein [185-186]. Gerade im Bereich der Spuren- und Ultraspurenanalytik haben die Erfahrungen gezeigt, dass die Qualitätsanforderungen an die Analysenergebnisse nur erreicht werden können, wenn die ausführenden Laboratorien in ein umfassendes System laborinterner und -externer analytischer QS eingebunden sind [180].

Die Qualitätssicherungsmaßnahmen spiegeln sich in dem 4-Phasenmodell der analytischen QS wider, das mit Hilfe von statistischen Methoden beschrieben wird [180]. In Phase I wird das neue Analysenverfahren auf seine Qualitätsmerkmale untersucht, beschrieben und gegebenenfalls verbessert. Die Prüfung des Verfahrens erfolgt durch Ermittlung der Linearität, Präzision, Kalibrierkenndaten, des Einflusses einzelner Verfahrensschritte und der Probenmatrix sowie der zeitlichen Stabilität des Analysenverfahrens. Phase II dient der Übertragung des analytischen Verfahrens auf die Routineanalytik mit der Forderung nach Einhaltung ausreichender Analysenqualität. Mit Hilfe von Qualitätsregelkarten werden Präzisionskenndaten, wie Mittelwert, Standardabweichung, Spannweiten, Wiederfindungsraten, Streu- und Vertrauensbereiche ermittelt und dokumentiert. Phase III umfasst die QS in der Routineanalytik und die Aufrechterhaltung der Zuverlässigkeit der Messergebnisse.

Dies beinhaltet alle laborinternen Maßnahmen, wie Planung und Ausstattung des Labors, Versuchsvorschriften für das Analysenverfahren, Dokumentation und Einbindung in ein externes Qualitätssicherungssystem. Zu Phase IV gehören laborexterne analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen in Form von Ringversuchen.

In vorliegender Arbeit wurde ausschließlich gemäß der Terminologie von Funk et al. in Phase I gearbeitet. Die angewandten statistischen Größen werden in diesem Kapitel kurz vorgestellt.

9.1.1 Verfahrenskenndaten der linearen Kalibrierfunktion

Die Kalibrierfunktion und die Verfahrenskenndaten werden durch die Regressionsanalyse erhalten. Neben dem Achsenabschnitt a und der Steigung bzw. der Empfindlichkeit b lassen sich die Reststandardabweichung s_y (9.1), die Verfahrensstandardabweichung s_{x_0} (9.2) und der Verfahrensvariationskoeffizient V_{x_0} (9.3) berechnen.

$$9.1 \quad s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad \text{mit} \quad \hat{y}_i = a + bx_i$$

$$9.2 \quad s_{x_0} = \frac{s_y}{b}$$

$$9.3 \quad V_{x_0} = \frac{s_{x_0}}{\bar{X}} * 100(\%)$$

Die Reststandardabweichung s_y ist Maß für die Streuung der Messwerte um die Regressionsgerade und gibt Rückschlüsse auf die Genauigkeit der Analysenergebnisse. Der Quotient aus Reststandardabweichung und Steigung b ergibt die Verfahrensstandardabweichung s_{x_0} . [180]

9.1.2 Überprüfung der Linearität

In der chemischen Analytik ist man bestrebt, mit linearen Kalibrierfunktionen zu arbeiten. Die Linearitätsüberprüfung kann im einfachen Fall visuell an der graphisch dargestellten Kalibriergeraden erfolgen. Da eine subjektive Beurteilung der Linearität vorliegt, sollte auf diese Methode verzichtet werden. Eine zweite Möglichkeit stellt die Residualanalyse dar, wobei die Residuen (vertikale Abstände der Messwerte von der Regressionsgeraden) in Abhängigkeit der Konzentration aufgetragen werden. Liegt eine Normalverteilung der Residuen vor, erweist sich der für die Regression gewählte Modellansatz als richtig [187]. Vorzuziehen ist die rechnerische Überprüfung der Linearität nach dem Anpassungstest von Mandel [188-189]. Hier werden die lineare Kalibrierfunktion 1. Grades, die Kalibrierfunktion 2. Grades ($y = a + bx + cx^2$) und die dazugehörigen Reststandardabweichungen ermittelt. Aus den Reststandardabweichungen s_{y1} (9.2) und s_{y2} (9.4) wird die Differenz der Varianzen DS^2 (9.5) berechnet.

$$9.4 \quad s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 3}} \quad \text{mit} \quad \hat{y}_i = a + bx_i + cx_i^2$$

$$9.5 \quad DS^2 = (N - 2)s_{y1}^2 - (N - 3)s_{y2}^2 \quad \text{mit dem Freiheitsgrad } f = 1$$

Für den F-Test wird der Prüfwert nach 9.6 bestimmt.

$$9.6 \quad PW = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$$

Wenn sich ein berechneter Prüfwert PW kleiner oder gleich dem Tabellenwert für F ($f_1 = 1$, $f_2 = N-3$, $P = 99\%$) ergibt, wird durch die Kalibrierfunktion 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erhalten und der Nachweis für eine lineare Kalibrierfunktion erbracht. Bei einem $PW > F$ ist das Analysenverfahren auf mögliche Fehlerquellen zu prüfen und gegebenenfalls der Arbeitsbereich zu verkleinern [180].

9.1.3 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze NWG stellt eine wichtige Kenngröße für ein Analysenverfahren dar. Niedrige NWG zeichnen ein empfindliches und leistungsstarkes Verfahren aus. Durch Reduzierung der Blindwertstreuung, Erhöhung der Empfindlichkeit oder Vergrößerung der Zahl von Parallelbestimmungen kann die NWG gesenkt werden. [190]. Für die Ermittlung der NWG mit den hier vorgestellten Rechenverfahren gelten bestimmte mathematische Voraussetzungen. Es muss eine Normalverteilung der Messwerte, eine Homogenität der Varianzen zwischen Leerwert und höchstem Kalibrierwert und ein linearer funktionaler Zusammenhang zwischen Messgröße und Konzentration vorliegen. Ferner müssen die Messwerte der Kalibrierproben und der Leerprobe unabhängig voneinander sein [191].

9.1.4 Bestimmung der NWG über die Kalibrierfunktion

Nach der Kalibriergeradenmethode wird die Unsicherheit des Leerwertes über die Extrapolation der Kalibriergeraden ermittelt. Dabei sind die Kalibrierkonzentrationen so zu wählen, dass sie in unmittelbarer Nachbarschaft der NWG liegen. Die NWG berechnet sich dann nach Gleichung 9.7.

$$9.7 \quad x_{NG} = s_{x,0} * t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

- x_{NG} = Nachweisgrenze
- $s_{x,0}$ = Verfahrensstandardabweichung
- $t_{f,\alpha}$ = Student'scher Faktor
- f = $n - 2$ Freiheitsgrade
- α = Signifikanzniveau
- m = Anzahl der Kalibrierstandards
- n = Anzahl der Messungen je Probe
- Q_x = Summe der Abweichungsquadrate

9.1.5 Bestimmung der NWG über die Leerwertmethode

Bei der Leerwertmethode berechnet sich die NWG über die Standardabweichung s_0 von mindestens sechs Leerwerten y_0 [180].

$$9.8 \quad \text{NWG} = (t_\alpha + t_\beta) * s_0$$

Es können Fehler 1. Art (α -Fehler) und 2. Art (β -Fehler) auftreten. Der α -Fehler gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass die Probe substanzfrei ist, obwohl ein positiver Messwert vorliegt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Probe die Substanz doch enthält, obwohl das Analysenergebnis als Null angesehen wird, wird als β -Fehler bezeichnet. An der Nachweisgrenze ist $\alpha = 5 \%$ und $\beta = 50 \%$ [180].

Mit der Schnellschätzmethode nach DIN 32645 ergibt sich die NWG als ein Vielfaches der Standardabweichungen der Leerwerte s_L und der Steigung der Kalibriergeraden b .

$$9.9 \quad \text{NWG} = \frac{\Phi_{n,\alpha} * s_L}{b}$$

Der Faktor $\Phi_{n,\alpha}$ kann mit $f = n-1$ Freiheitsgraden nach Gleichung 9.10 berechnet, oder für $\alpha = 0,05$ bzw. $0,01$ der Tabelle zur Schnellschätzung nach DIN 32645 entnommen werden.

$$9.10 \quad \Phi_{n,\alpha} = t_{f,\alpha} * \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}$$

In der Praxis hat sich für den Faktor $\Phi_{n,\alpha}$ der Zahlenwert 3 etabliert.

9.1.6 Wiederfindungsfunktion

Der nächste Schritt nach der Entwicklung des analytischen Grundverfahrens ist die Untersuchung der Übertragbarkeit des Verfahrens auf reale Proben. Oft erfordern natürliche Proben zusätzliche Verfahrensschritte wie Probenaufschluss oder -extraktion. Zusätzlich wird häufig die Präzision der Analyse durch Matrixeffekte gemindert. Es können konstant- oder proportional-systematische Abweichungen der Messwerte auftreten. Die Berechnung der Wiederfindungsfunktion ermöglicht den statistischen Nachweis störender Einflüsse [180; 192-193]. Zur Aufstellung der Wiederfindungsfunktion wird zunächst die Kalibrierfunktion des analytischen Grundverfahrens bestimmt.

$$9.11 \quad y = a_c + b_c * x_c$$

Dann werden die Messergebnisse y_f der Kalibrierstandards mit Hilfe der Kalibrierfunktion des analytischen Grundverfahrens in die entsprechenden Analytgehalte x_f umgerechnet.

$$9.12 \quad x_f = \frac{y_f - a_c}{b_c}$$

Trägt man die ermittelten Analytgehalte x_f als Funktion der Kalibrierkonzentration x_c auf, ergibt sich die Wiederfindungsfunktion.

$$9.13 \quad x_f = a_f + b_f * x_c$$

Im Idealfall ergibt sich eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $a_f = 0$ und der Steigung $b_f = 1$. Eine Interpretation der Wiederfindungsfunktion ist nur sinnvoll, wenn das analytische Grundverfahren und die Kalibrierfunktion unter Matrixbedingungen keine signifikanten Unterschiede in ihrer Präzision aufweisen. Die Überprüfung der Präzision erfolgt durch die Ermittlung eines Prüfwertes aus der Verfahrensstandardabweichung des Grundverfahrens s_{xoc} und der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion s_{yf} .

$$9.14 \quad PW = \left(\frac{s_{yf}}{s_{xoc}} \right)^2$$

Der Prüfwert wird mit dem Tabellenwert F ($f_1 = f_2 = N_c - 2$, $P = 99\%$) verglichen. Wenn PW kleiner als der F -Wert ist, liegt kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Standardabweichungen vor und das Verfahren kann auf systematische Abweichungen geprüft werden. Dazu werden die Vertrauensbereiche von a_f bzw. b_f mit Hilfe des tabellierten t -Faktors und den Standardabweichungen des Achsenabschnitts s_{af} bzw. der Steigung s_{af} bestimmt [194].

$$9.15 \quad VB(a_f) = a_f \pm t_{(P,f)} * s_{af}$$

t = Student- t -Faktor; $P = 95\%$, $f = n - 2$

$$9.16 \quad VB(b_f) = b_f \pm t_{(P,f)} * s_{bf}$$

Schließt der Vertrauensbereich $VB(a_f)$ nicht den Wert $a_f = 0$ ein, liegt eine konstant systematische Abweichung vor. Dieser Fehler des Achsenabschnitts ist unabhängig von der Konzentration des Analyten. Mögliche Ursache kann die Miterfassung einer Matrixkomponente sein. Ein proportional-systematischer Fehler ist statistisch nachgewiesen, wenn der Wert $b_f = 1$ nicht im Vertrauensbereich $VB(b_f)$ miteinbezogen ist. In diesem Fall ist die Größe des Fehlers von der Konzentration des Analyten abhängig. Möglicherweise sind bei der Probenaufbereitung Kontaminationen oder Analytverluste aufgetreten.

9.2 Validierung des SMT-ICP-MS-Verfahrens

In den Kapiteln 6 bis 8 wurden für die verschiedenen Verfahren der Verdünnungs- und Fließinjektionsanalyse sowie der Spurenmatrixtrennung für die Matrices Al, Ti und TiAl im Rahmen der Validierung Nachweis-, Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten ermittelt. Die Richtigkeitsüberprüfungen wurden mit Hilfe von Referenzmaterialien und Vergleichsanalysen durchgeführt. In diesem Kapitel erfolgen für das SMT-ICP-MS-Verfahren ergänzende Überprüfungen. Es werden Wiederfindungsfunktionen, Präzisionen

und Robustheiten untersucht. Die Richtigkeit des neuen Verfahrens wird mit verschiedenen Referenzmaterialien, der Isotopenverdünnungsanalyse und Vergleichsmessungen mit der GFAAS sowie der ICP-AES überprüft.

9.2.1 Prüfung der Linearität mit dem Anpassungstest nach Mandel

Die Kalibration eines Verfahrens ermöglicht die Feststellung der Linearität des Arbeitsbereiches und der Leistungsfähigkeit des Verfahrens. Für die Untersuchungen wurde eine 0,5%ige TiAl-Lösung mit Analytkonzentrationen zwischen 1 ng/g und 20 ng/g bzw. 10 ng/g und 200 ng/g für Fe und Ca dotiert. In Abbildung 9.1 wird stellvertretend für alle Analytotope die Kalibrationsgerade von ^{65}Cu dargestellt.

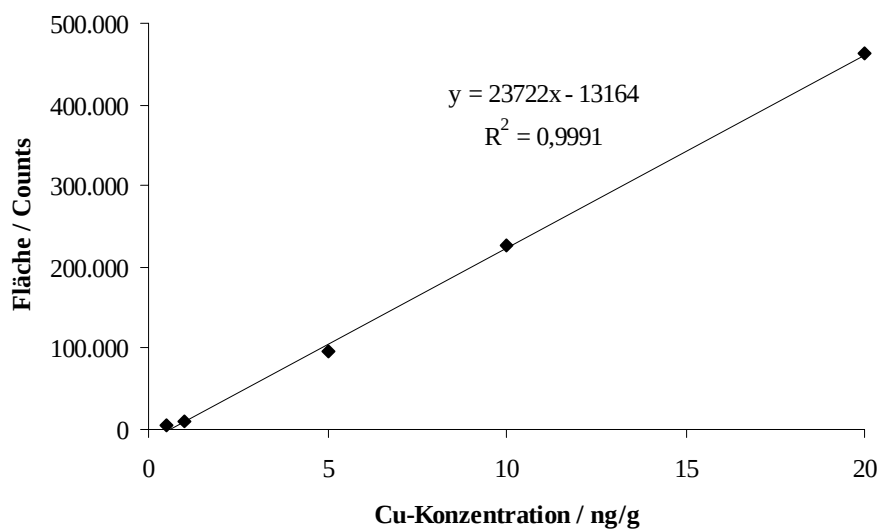


Abb. 9.1: Kalibrationsgerade für ^{65}Cu in 0,5%iger TiAl-Lösung

Die visuelle Linearität der ^{65}Cu -Kalibrationsgeraden für Konzentrationen zwischen 1 ng/g und 20 ng/g in 0,5%iger TiAl-Lösung wird durch den Anpassungstest nach Mandel statistisch abgesichert. Die entsprechenden Verfahrenskenndaten sind in Tabelle 9.1 für verschiedene Analytotope aufgeführt.

Tabelle 9.1: Verfahrenskennndaten der Kalibrierfunktion in 0,5%iger TiAl-Lösung

Kalibrierfunktion							
Isotop	$s_y^{1)}$	$V_{x0}^{2)}$	1. Grades	$a^{4)}$	2. Grades	PW ⁶⁾	
	Counts	%	$b^{3)}$ Counts/(ng/g)	Counts	$c^{5)}$ Counts/(ng/g)²		
²⁵ Mg	11168	10	3547	6974	3753	-9,1	24,6
⁴⁴ Ca	122743	24	1562	76764	30821	-1	45,6
⁵⁵ Mn	74030	9	25807	41725	15748	-62,1	64,3
⁵⁷ Fe	19567	11	542	15431	7040	-0,2	21,2
⁵⁹ Co	18940	2	25131	9191	3514	-15,9	85,2
⁶⁰ Ni	7976	4	6058	2673	1390	-6,7	96,8
⁶³ Cu	73994	15	14854	42657	90317	-5,2	0,01
⁶⁸ Zn	4629	8	1816	-3847	1815	3,7	17,5
⁷¹ Ga	25306	6	12500	7136	25306	-20,8	26,1
⁸⁵ Rb	94990	15	19132	43096	15653	-80,2	108,4
⁸⁸ Sr	67130	11	18268	29541	11549	-56,6	99,4
¹¹¹ Cd	1712	1	1497	297	635	-1,4	19,8
¹¹⁵ In	32560	4	22496	2423	18869	-24,4	6,9
¹³³ Cs	105736	15	20683	49870	17560	-89,2	106,6
¹³⁷ Ba	6500	10	1945	2949	1087	-5,5	105,2
²⁰⁸ Pb	2814	2	4578	-2292	1541	2,1	8,0
²⁰⁹ Bi	15025	7	6727	-9023	3663	12,5	48,5

¹⁾ Reststandardabweichung²⁾ Verfahrens-Variations-Koeffizient³⁾ Steigung⁴⁾ Achsenabschnitt⁵⁾ Koeffizient für eine Kalibrierfunktion 2. Grades⁶⁾ Prüfwert nach dem Anpassungstest von Mandel

Kleinere Prüfwerte PW als der tabellierte F-Wert von 98,5 F ($f_1 = 1$, $f_2 = 3$, $P = 99\%$) geben eine signifikant bessere Anpassung für die Regression 1. Grades im Vergleich zur Regression 2. Grades an. Für die meisten Analytotope in dem untersuchten Arbeitsbereich zwischen 1 ng/g und 20 ng/g liegen lineare Kalibrierfunktionen vor. Ausnahmen bilden ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ¹³³Cs und ¹³⁷Ba. Eine Verkleinerung des Arbeitsbereiches von 1 ng/g bis 10 ng/g führt für ⁸⁵Rb, ¹³³Cs und ¹³⁷Ba ebenfalls zu linearen Kalibrierfunktionen. Eine Erweiterung des Arbeitsbereiches ist für Ba durch das Ausweichen auf das

empfindlichere ^{138}Ba -Isotop möglich. Aufgrund der hohen Affinität zum Austauscher weist ^{88}Sr große Signalbreiten und einen kleinen linearen Arbeitsbereich auf. Ferner liegen geringe spektrale Störungen durch $^{48}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$ vor. Weitere Linearitätsuntersuchungen ergaben für die meisten Analyten aus Tabelle 9.1 eine mögliche Erweiterung des Arbeitsbereichs auf 100 ng/g.

9.2.2 Wiederfindungsfunktionen

Wichtig für die Entwicklung eines analytischen Verfahrens ist die Anwendbarkeit bzw. Übertragbarkeit auf reale Proben. Zusätzliche Verfahrensschritte wie Probenaufschluss oder -extraktion und Matrixeffekte können die Unpräzision erhöhen und zu konstant- oder proportional-systematischen Abweichungen der Analysenergebnisse führen. Die Feststellung eines Probenmatrix-Einflusses kann über die Berechnung der Wiederfindungsfunktionen geschehen, die systematische Abweichungen erkennen lassen. Für die Bestimmung der Wiederfindungsfunktionen der SMT-ICP-MS wurden Proben aus Reinstwasser sowie 0,5%iger TiAl-Lösung mit Analytgehalten von 1 ng/g bis 100 ng/g dotiert und eine Spurenmatrixtrennung mit dem stark sauren Kationenaustauscher AG 50W-X8 durchgeführt. Abbildung 9.2 stellt die Kalibriergeraden von ^{59}Co für wässrige und TiAl-Lösungen gegenüber.

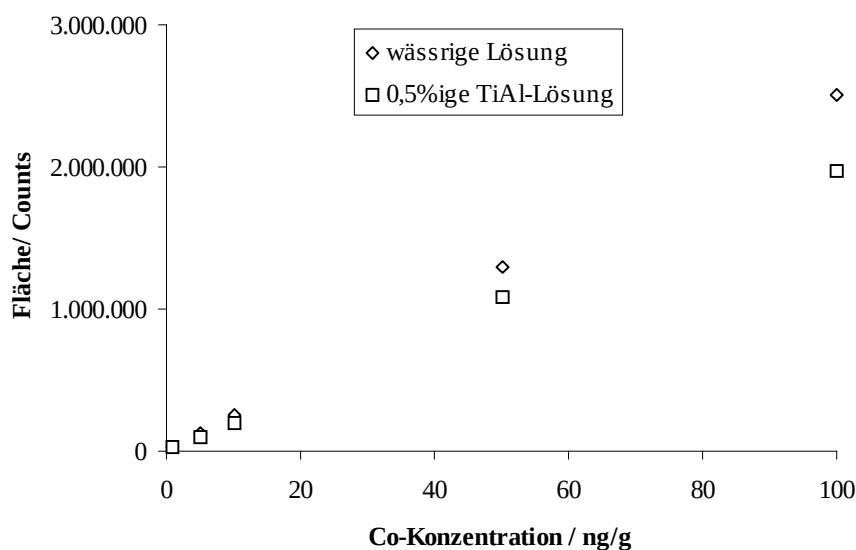


Abb. 9.2: Kalibriergeraden von ^{59}Co in Reinstwasser und 0,5%iger TiAl-Lösung

Die TiAl-Matrix führt trotz der Matrix-Abreicherung von 99,8 % durch die SMT für ^{59}Co zu einer proportionalen systematischen Verschiebung der Kalibrationsgeraden. Bei der Elution von Restspuren der Matrix von dem Austauscher werden die Plasmabedingungen so weit beeinflusst, dass es zu einer Signaldepression kommt. Die Empfindlichkeit von ^{59}Co in der TiAl-Matrix nimmt im Vergleich zum Reinstwasser signifikant ab. In Tabelle 9.2 werden die sich aus den Wiederfindungsfunktionen ergebenden statistischen Größen zur Beurteilung von Matrixeinflüssen für verschiedene Analytotope zusammengefasst.

Tabelle 9.2: Verfahrenskennndaten der Wiederfindungsfunktionen

Isotop	$b_f^{3)}$	$a_f^{4)}$ ng/g	$V_{x0}^{5)}$ %	PW ⁶⁾	Signifikanzschranken ¹⁾²⁾			
					$a_f+t \cdot s_{af}^{7)}$ ng/g	$a_f-t \cdot s_{af}^{7)}$ ng/g	$b_f+t \cdot s_{bf}^{8)}$	$b_f-t \cdot s_{bf}^{8)}$
^{25}Mg	0,8	5,6	17	2	13,8	-2,5	0,9	0,6
^{44}Ca	0,7	-5,9	10	1	-1,3	-10,5	0,8	0,7
^{55}Mn	0,8	-1,1	7	1	2,2	-4,5	0,9	0,7
^{57}Fe	0,1	-11,2	133	3	0,3	-22,7	0,4	-0,1
^{59}Co	0,8	0,2	7	7	3,9	-3,5	0,9	0,7
^{60}Ni	0,8	0,1	6	1	3,0	-2,9	0,8	0,7
^{63}Cu	0,8	-2,7	4	1	-0,5	-4,8	0,8	0,7
^{68}Zn	0,7	1,1	12	1	6,2	-4,0	0,8	0,6
^{71}Ga	0,5	-0,3	5	1	1,5	-2,1	0,6	0,5
^{85}Rb	0,8	-2,3	1	1	-1,9	-2,7	0,8	0,8
^{88}Sr	0,8	-1,3	3	1	0,3	-2,9	0,8	0,8
^{111}Cd	0,8	-0,2	3	1	1,5	-1,9	0,8	0,8
^{115}In	0,7	0,5	6	1	3,5	-2,4	0,8	0,7
^{133}Cs	0,8	-2,1	4	1	-0,3	-3,9	0,8	0,7
^{137}Ba	0,8	-1,0	5	1	1,6	-3,7	0,8	0,7
^{208}Pb	0,9	0,4	3	2	1,8	-1,0	0,9	0,8
^{209}Bi	1,4	-6,6	32	47	-	-	-	-

1) Signifikanzschranken für den Achsenabschnitt a_f 2) Signifikanzschranken für die Steigung b_f

3) Steigung der Wiederfindungsfunktion

4) Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion

5) Verfahrens-Variations-Koeffizient

6) Prüfwert zur Überprüfung der Präzision mittels F-Test

7) s_{af} = Standardabweichung des Achsenabschnitts; t ($f=3$, $P=95\%$ zweiseitig) = 3,1828) s_{bf} = Standardabweichung des Achsenabschnitts; t ($f=3$, $P=95\%$ zweiseitig) = 3,182

Um eine Aussage über das Vorliegen systematischer Abweichungen geben zu können, ist die Analysenpräzision zu kontrollieren. Die Verfahrensstandardabweichung der Kalibration des wässrigen Verfahrens s_{xoc} und die Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion s_{yf} werden auf signifikante Unterschiede untersucht. Für alle Analytiso­tope mit Ausnahme von ^{209}Bi ist der Prüfwert PW kleiner als der tabellierte F-Wert mit $F(f_1 = f_2 = 3, P = 99 \%)$ gleich 29,5. Somit liegt nur für ^{209}Bi ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Standardabweichungen vor. Aufgrund hoher Unpräzision kann für ^{209}Bi keine Aussage in Bezug auf systematischer Abweichungen gemacht werden. Die Unpräzision resultiert aus Bi-Kontaminationen innerhalb des ICP-MS-Systems. Alle anderen Analyten weisen keinen systematischen Fehler des Achsenabschnitts auf, da die berechneten Signifikanzschranken für a_f aus Tabelle 9.2 den Wert Null einschließen. Die Prüfung auf proportional systematische Fehler ergibt für alle Analyten signifikante Abweichungen der Steigungen. Die entsprechenden Signifikanzschranken für b_f schließen den Wert 1 nicht mit ein. Demzufolge ist die Standardadditionsmethode als Kalibrationsverfahren einzusetzen.

9.2.3 Robustheit

Ein für die Routineanalytik immer wichtiger werdendes Kriterium ist die Robustheit. Die Robustheit beschreibt die Störanfälligkeit eines Verfahrens. Ein Verfahren ist robust, wenn es gegenüber Änderungen der analytischen Randbedingungen unempfindlich reagiert. Die Robustheit kann nach [184] über zwei verschiedene Wege ermittelt werden:

- In einem Ringversuch, an dem eine genügend große Zahl (≥ 8) von Laboratorien nach ein und demselben Verfahren arbeiten, werden zufällige Schwankungen in der Arbeitsweise immer auftreten
- Im eigenen Labor durch Ausführung einer sorgfältig geplanten Versuchsserie, bei der die wichtigsten experimentellen Parameter in den vorgesehenen oder möglicherweise auftretenden Toleranzgrenzen variiert und die Auswirkungen auf die Ergebnisse untersucht werden.

Nach [195] vereint die Robustheit die Verfahrensstabilität mit der Wiederhol- und Vergleichbarkeit. Die Verfahrensstabilität ergibt sich aus Messergebnissen zu Beginn und am Ende einer Analysenserie oder aus einem Trendtest einer Reihe aufeinanderfolgender

Analysenergebnisse, die einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammen [196]. Durch den Vergleich mehrerer laborinterner Messergebnisse wird die Wiederholbarkeit ermittelt und durch den Vergleich der Analysenergebnisse externer Laboratorien die Vergleichbarkeit (Ringversuch). Für das SMT-ICP-MS-Verfahren wurde die Untersuchung der Robustheit auf die Bestimmung der Analytgehalte in dem TiAl-Target über eine Reihe aufeinanderfolgender Analysen beschränkt. Es wurden fünf Analysen in 2-Stunden-Abständen durchgeführt. In Abbildung 9.3 werden die Gehalte verschiedener Analyten dargestellt. Alle Gehalte wurden aus den Kalibrierfunktionen zu Beginn des Messtages berechnet.

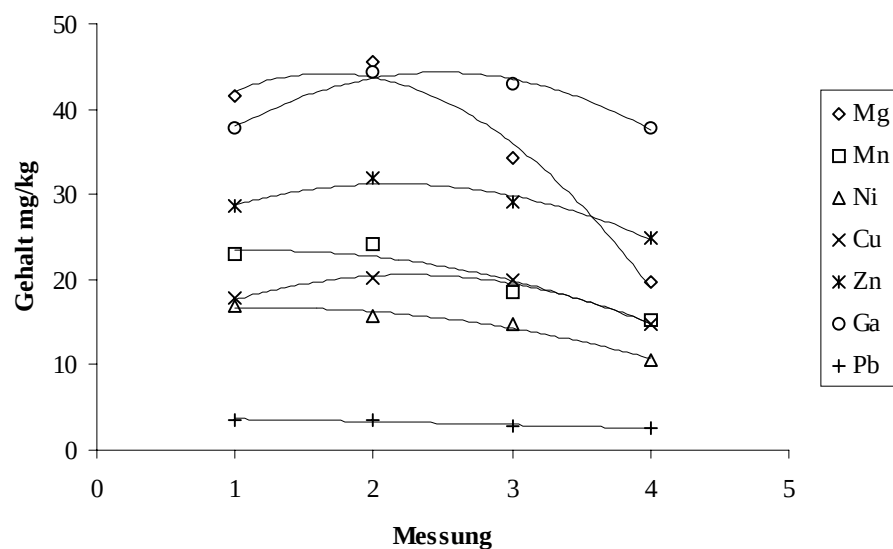


Abb. 9.3: Analytgehalte über einen Tag ermittelt

Die experimentellen Analyt-Gehalte verringern sich im Laufe des Messtages. Besonders hoch sind die Differenzen für Mg. Nach acht Stunden ergibt die Analyse nur noch den halben Mg-Gehalt. Der Grund für die sinkenden Analytgehalte ist eine Gerätedrift des ICP-MS. Die Empfindlichkeiten auf den Analytmassen verringern sich; niedrige Massen zeigen eine hohe Drift. Aufgrund der Gerätedrift empfiehlt sich der Einsatz interner Standards oder besser eine Rekalibration für jede neue Messreihe. In diesem Zusammenhang stellt Abbildung 9.4 die Analytgehalte dar, die sich über einen Tag verteilt ergeben, wenn im 2-Stunden-Rhythmus eine Rekalibration vorgenommen wird.

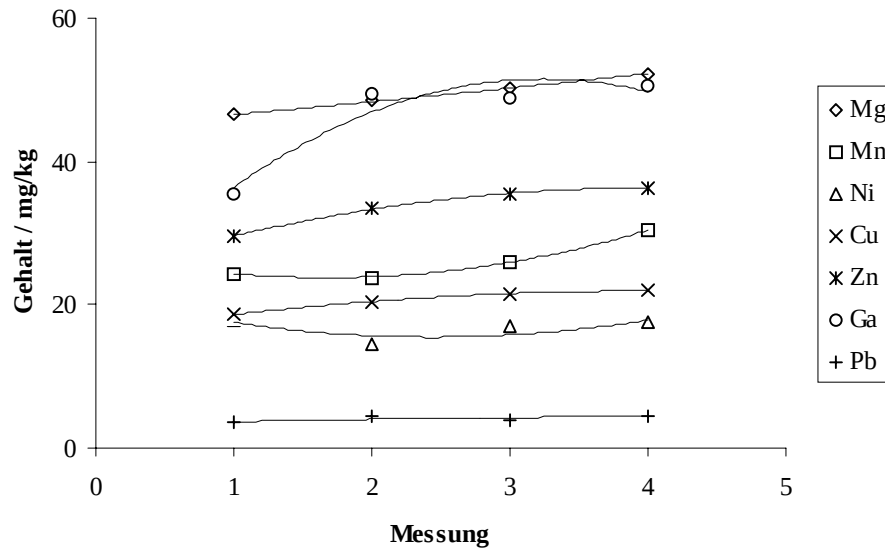


Abb. 9.4: Ermittelte Analytgehalte aus Rekalibrationskurven für jede neue Messreihe

In Abbildung 9.4 wird deutlich, dass eine Rekalibration für jede neue Messreihe die Gerätedrift kompensiert. Die Analytgehalte unterliegen über den Tag verteilt nur noch geringen Schwankungen. Eine Ausnahme bildet das Element Ga, für das zu Beginn des Messtages ein signifikant geringerer Analytgehalt gefunden wird. Da die anderen simultan gemessenen Analyten keine Abweichungen aufweisen, kann eine Ursache für diesen offenbaren „Ausreißer“ nicht genannt werden.

Die höhere Robustheit für die Rekalibration des SMT-ICP-MS-Verfahrens zeigt sich auch an den niedrigeren relativen Standardabweichungen der Analytgehalte (Tabelle 9.3), die über einen Tag bestimmt wurden.

Tabelle 9.3: RSD für den gesamten Messtag

Element	RSD ¹⁾ / %	
	Rekalibration	eine Kalibration
Mg	5	32
Mn	11	20
Ni	9	19
Cu	7	14
Zn	9	10
Ga	15	8
Pb	9	16

¹⁾ relative Standardabweichung, n = 4

9.2.4 Präzisionen

Die Präzision gibt an, wie stark die Analysenwerte aufgrund zufälliger Fehler streuen [195]. Statistisch wird die Präzision durch die Standardabweichung bzw. den Vertrauensbereich beschrieben [196]. Es wird unterschieden zwischen:

- Wiederholpräzision, ein Maß für die Wiederholbarkeit einer Analyse innerhalb kurzer Zeitabstände durch ein Labor, einen Prüfer und eine Methode [197]
- Vergleichspräzision, ein Maß für die Vergleichbarkeit von Analysenergebnissen mit demselben Verfahren, an identischem Material, aber in verschiedenen Laboren durch unterschiedliche Bearbeiter und Geräteausrüstungen [197]
- Messpräzision, ein Maß für die Schwankungen, die durch das Analysengerät verursacht werden [195]
- Methodenpräzision, ein Maß für die zufällige Streuung der Analysenergebnisse über die gesamte Methode [195]

In diesem Abschnitt werden Mess- und Methodenpräzisionen sowie die Wiederholbarkeiten für das SMT-ICP-MS-Verfahren bestimmt. Die Messpräzision wurde durch eine Dreifach-Bestimmung der Analyten im TiAl-Target an sechs verschiedenen Tagen ermittelt. Die Berechnung der Gesamtstandardabweichung S_t erfolgte aus den Standardabweichungen in der Serie S_w und zwischen den Serien S_b .

$$9.17 \quad S_t = \sqrt{(S_w)^2 + (S_b)^2}$$

S_i = Standardabweichung einer Tagesserie

$$9.18 \quad S_w = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{n}}$$

$\bar{X}_i$ = Mittelwert einer Tagesserie

$$9.19 \quad S_b = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X}_i - \bar{X}_{ges})^2}{n-1}}$$

$\bar{X}_{ges}$ = Gesamt-Mittelwert aller Tagesserien

Die Methodenpräzision S_{Meth} ergibt sich nach Gleichung 9.20 aus einer 6fachen Durchführung des gesamten SMT-ICP-MS-Verfahrens inklusive des Aufschlusses desselben TiAl-Targets.

$$9.20 \quad S_{\text{Meth}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Für die Wiederholbarkeit S_r über einen längeren Zeitraum kann näherungsweise die Kombination von Methodenpräzision S_{Meth} und Präzision zwischen den Serien S_b angesehen werden.

$$9.21 \quad S_r = \sqrt{(S_{\text{Meth}})^2 + (S_b)^2}$$

In der Routine erfolgt die Erfassung der Wiederholbarkeit durch Kontrollkarten. Für das TiAl-Target werden die Mess- und Methodenpräzisionen sowie die Wiederholbarkeiten für verschiedene Analytisothe nach dem SMT-ICP-MS-Verfahren in Tabelle 9.4 zusammengefasst.

Tabelle 9.4: Präzisionen für verschiedene Isotope im TiAl-Target

Isotop	Messpräzision			Methodenpräzision	Wiederholbarkeit
	$S_w^{1)}/\%$	$S_b^{2)}/\%$	$S_t^{3)}/\%$	$S_{\text{Meth}}^{4)}/\%$	$S_r^{5)}/\%$
^{25}Mg	8	16	17	6	17
^{55}Mn	7	12	13	3	12
^{57}Fe	3	79	79	10	80
^{60}Ni	10	15	18	9	17
^{63}Cu	5	10	11	3	11
^{65}Cu	4	7	8	5	9
^{68}Zn	6	7	9	6	9
^{69}Ga	4	9	10	2	9
^{208}Pb	4	7	8	4	8

¹⁾ relative Standardabweichung in der Serie

²⁾ relative Standardabweichung zwischen den Serien

³⁾ relative Gesamtstandardabweichung

⁴⁾ relative Methodenpräzision

⁵⁾ relative Wiederholbarkeit

Aufgrund hoher Wiederholpräzisionen von 5 % für das SMT-ICP-MS-Verfahren resultieren gute relative Standardabweichungen in der Serie S_w ; sie liegen zwischen 3 % für ^{57}Fe und 10 % für ^{60}Ni . Durch Abweichungen der bestimmten Analytgehalte zwischen den Serien ergeben sich signifikant schlechtere relative Standardabweichungen zwischen

den Serien S_b von näherungsweise 10 %. Die hohe S_b von 79 % für Fe resultiert unter Vergleichsbedingungen aus einer geprüften Fe-Konzentration kleiner der NWG. ^{57}Fe weist Interferenzen durch $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ auf und ist entsprechend schwer bestimmbar. Die Methodenpräzision bewegt sich zwischen 2 % für ^{69}Ga und 10 % für ^{57}Fe . Die Wiederholbarkeit wird unter anderem aus der Präzision zwischen den Serien S_b berechnet und zeigt entsprechend ähnliche prozentuale Werte wie S_b . Insgesamt ergibt das SMT-Verfahren für TiAl gute Präzisionen, vor allem wenn berücksichtigt wird, dass die ICP-MS eine Wiederholpräzision bis zu 5 % aufweist.

9.2.5 Homogenität des TiAl-Targets

In Kapitel 6 zeigten die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop Inhomogenitäten in der Mikrostruktur des TiAl-Targets. Für die Bestimmung der Verunreinigungen in TiAl ist es wichtig, die zu wählende Mindesteinwaage für den Aufschluss zu ermitteln, um einen homogenen und repräsentativen Ausschnitt der Probe zu erhalten. Die in Kapitel 9.2.4 ermittelte gute Methodenpräzision gibt bereits einen Hinweis auf das Vorliegen eines homogenen Probenausschnitts für die Einwaage von 0,5 g TiAl. Die Homogenität des Materials wird nach [184] mit Hilfe des Vergleichs mehrerer Mittelwerte überprüft.

$$9.22 \quad PW = \frac{(n-k) \sum_{i=1}^k (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 n_i}{(k-1) \sum_{i=1}^k s_i^2 (n_i - 1)}$$

k = Anzahl der zu vergleichenden Mittelwerte

$\bar{x}_i$ = Mittelwert der i -ten Messreihe mit n_i Einzelwerten

s_i = Standardabweichung der i -ten Messreihe

n = Gesamtzahl aller Einzelmessungen

$\bar{\bar{x}} = 1/n \sum n_i \bar{x}_i$ gewichteter Gesamtmittelwert

Die Mittelwerte werden mittels einfacher Varianzanalyse verglichen. Übersteigt die berechnete Prüfgröße PW den tabellierten Wert der F-Verteilung, unterscheidet sich mindestens einer der Mittelwerte signifikant von den anderen. Zur Überprüfung der Homogenität des TiAl-Targets wurden fünf Proben aufgeschlossen und einer Doppelbestimmung unterzogen. In Tabelle 9.5 werden die Mittelwerte der Analyt-Gehalte in TiAl und die sich nach Gleichung 9.22 ergebenden Prüfwerte PW dargestellt.

Tabelle 9.5: Mittelwerte verschiedener Analyten in fünf TiAl-Proben und sich ergebende Prüfwerte PW

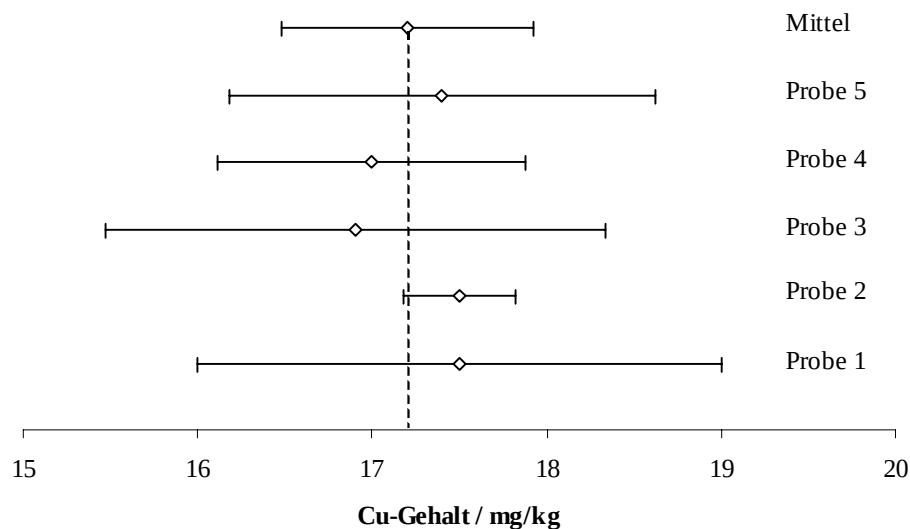
Element	Probe					Mittel ¹⁾	RSD ²⁾	PW ³⁾
	1	2	3	4	5			
	Gehalt / mg/kg							
Mg	49,6	47,1	44,1	44,2	47,3	46,5	5	0,4
Mn	26,6	27,4	25,7	25,8	26,8	26,5	3	1,4
Fe	526	479	401	456	514	475	11	0,8
Ni	19,0	22,9	19,1	20,5	19,5	20,2	8	0,6
Cu	17,5	17,5	16,9	17,0	17,4	17,2	2	0,5
Zn	28,8	27,6	24,6	26,0	25,9	26,6	6	1,2
Ga	33,4	33,6	32,8	33,8	34,4	33,6	2	1,8
Pb	4,9	5,2	4,8	5,1	4,9	5,0	4	2,1

¹⁾ Mittelwert aller gemessenen Gehalte

²⁾ Relative Standardabweichung zwischen den Serien, n = 10

³⁾ Prüfwert

Alle Prüfwerte der Analyten befinden sich unterhalb der Signifikanzschranke des tabellierten F-Wertes von 5,2 ($f_1 = 4$, $f_2 = 5$, $P = 95\%$). Es liegen keine signifikanten Konzentrationsunterschiede vor, so dass für eine Probeneinwaage von 0,5 g TiAl eine homogene Verteilung der metallischen Verunreinigungen gegeben ist. In Abbildung 9.5 werden die Cu-Gehalte in den fünf TiAl-Proben und der Mittelwert mit den Fehlergrenzen von 2σ dargestellt.

**Abb. 9.5:** Cu-Gehalte in den 5 TiAl-Proben mit den Fehlergrenzen 2σ

Alle fünf Cu-Gehalte schließen mit ihren Fehlergrenzen von 2σ den Mittelwert von 17,2 mg/kg Cu in TiAl ein. Das gleiche Ergebnis wird für die anderen Analyten aus Tabelle 9.5 erhalten. Die Untersuchungen verdeutlichen die Homogenität des Proben-Materials und die hohe Methodenpräzision.

9.2.6 Richtigkeitsüberprüfung

Das SMT-ICP-MS-Verfahren wird mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien auf seine Richtigkeit untersucht. Die zertifizierten dotierten Elementgehalte in den Referenzmaterialien werden durch einen Soll/Ist-Vergleich überprüft und einem t-Test unterzogen [197].

$$9.23 \quad t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$$

$\bar{x}$	= ermittelter Mittelwert
μ	= Sollwert (Standard)
$ \bar{x} - \mu $	= Messunsicherheit, Maß für die Messwertabweichung
s	= Standardabweichung
n	= Zahl der Wiederholmessungen

Der resultierende Wert t wird mit dem Wert aus der t-Tabelle verglichen. Ist $t_{\text{gef}} \leq t_{\text{Tabelle}}$, liegt der Sollwert mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit innerhalb des Vertrauensbereiches des Analysenergebnisses. Folgende Referenzmaterialien wurden eingesetzt:

- Pure Al, 51ZA121, MBH Analytical LTD
- Ti-cubes, CRM 090, BCR
- Ti-powder, stock number 36679, Aldrich

Aus den Referenzmaterialien 51ZA121 und CRM 090 wurde entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis von 50:50 At% Ti:Al ein Referenzmaterial für die Matrix TiAl hergestellt. Dazu wurden 0,32 g CRM 090 und 0,18 g 51ZA121 für die Aufschlüsse eingewogen. Die Ist-Werte der Referenzmaterialien wurden jeweils durch eine 6-fach-Bestimmung unter Wiederholbedingungen ermittelt. In Tabelle 9.6 werden die ermittelten Analytgehalte den zertifizierten Gehalten in dem Al-Referenzmaterial 51ZA121 mit den resultierenden Prüfwerten des t-Test gegenübergestellt. Aufgrund hoher Dotierungen der Elementgehalte in 51ZA121 wurde die Aufschlusslösung 1:10 verdünnt.

Tabelle 9.6: Vergleich der Soll- und Ist-Werte für das Al-Referenzmaterial 51ZA121

Element	Ref ¹⁾	exper. ²⁾	RSD ³⁾	Abw. ⁴⁾	PW ⁵⁾
	Gehalt / mg/kg		%	%	
Mg	160	153	7	5	1,7
Ca	21	< 5	-	-	-
Mn	110	114	7	3	1,1
Fe	230	292	6	27	8,7
Co	98	104	7	6	1,9
Ni	110	117	8	7	1,9
Cu	110	104	10	6	1,4
Zn	135	142	8	5	1,4
Ga	94	74	6	21	10,7
Cd	20	25	15	26	3,3
In	100	117	13	17	2,8
Ba	45	52	8	17	4,4
Pb	53	55	10	4	0,9
Bi	48	21	7	57	47,9

¹⁾ Al-Referenzmaterial 51ZA121

²⁾ experimentell ermittelte Gehalte, Ist-Werte

³⁾ relative Standardabweichung, n = 6

⁴⁾ prozentuale Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert

⁵⁾ Prüfwert nach t-Test, t = 2,6 (f = 5, P = 95 %)

Der Vergleich der Prüfwerte mit dem tabellierten t-Wert $t = 2,6$ ($F_1 = 5$, $P = 95\%$) ergibt für Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn und Pb keine signifikanten Unterschiede zwischen den Soll- und Ist-Werten. Signifikante Abweichungen zeigen Fe, Ga, Cd, In, Ba und Bi. Der Ca-Gehalt ist nicht bestimmbar, da sich der zertifizierte Ca-Gehalt in der Nähe der Nachweisgrenze für Ca befindet. Fe weist Abweichungen vom Sollwert von 27 % auf, was unter Berücksichtigung der erschwerten Bestimmung mit dem ICP-MS aufgrund spektraler Störungen vertretbar ist. Die höchsten Abweichungen zeigen die Bi-Gehalte. Die Ursache sind Memoryeffekte des ICP-MS, denn in dem Zeitraum der Richtigkeitskontrolle wurden von anderen Nutzern des Geräts Bi-Matrices untersucht. Die Abweichungen der Cd-, In-, Ga- und Ba-Gehalte um 20 % von den Sollwerten erklären sich aus der Bestimmung in der Nähe ihrer Nachweisgrenzen. Eine direkte Bestimmung dieser Elemente aus der Aufschlusslösung sollte zu geringeren Abweichungen führen.

Die Richtigkeitsüberprüfung für die Ti-Matrix erfolgte mit den Referenzmaterialien CRM 090 und Ti-powder 36679. Die Aufschlusslösung des Referenzmaterials CRM 090

wurde 1:100 verdünnt und des Ti-powders unter Berücksichtigung der niedrigen Elementdotierungen unverdünnt eingesetzt. Die Tabellen 9.7 und 9.8 fassen die Messgrößen entsprechend Tabelle 9.6 zusammen.

Tabelle 9.7: Vergleich der Soll- und Ist-Werte für das Ti-Referenzmaterial CRM 090

Element	Ref ¹⁾	exper. ²⁾	RSD ³⁾	Abw. ⁴⁾	PW ⁵⁾
	Gehalt / mg/kg		%	%	
M n	314	303	7	3	1,3
Fe	563	1620	43	388	3,8
Co	501	511	8	202	0,6
N i	667	657	7	1	0,5
Cu	513	506	8	1	0,5

¹⁾ Ti-Referenzmaterial CRM 090

²⁾ experimentell ermittelte Gehalte, Ist-Werte

³⁾ relative Standardabweichung, n = 6

⁴⁾ prozentuale Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert

⁵⁾ Prüfwert nach t-Test, t = 2,6 (f = 5, P = 95%)

Tabelle 9.8: Vergleich der Soll- und Ist-Werte für das Ti-Referenzmaterial Ti-powder 36679

Element	Ref ¹⁾	exper. ²⁾	RSD ³⁾	Abw. ⁴⁾	PW ⁵⁾	NWG ⁶⁾
	Gehalt / mg/kg		%	%		mg/kg
Mg	0,1	< 0,2	-	-	-	0,2
Ca	0,4	< 5	-	-	-	5,0
Mn	0,3	0,3	6	3	1,4	0,1
Fe	10	< 100	-	-	-	100
Co	0,1	0,1	5	5	2,0	0,01
Ni	0,8	1,2	5	50	16,3	0,08
Cu	1,5	1,1	4	27	23,5	0,2
Zn	0,1	0,1	4	0	0,0	0,05
Pb	0,02	0,04	5	100	24,5	0,03
Bi	0,01	< 0,05	-	-	-	0,05

¹⁾ Ti-Referenzmaterial, Ti-powder, stock number 36679

²⁾ experimentell ermittelte Gehalte, Ist-Werte

³⁾ relative Standardabweichung, n = 6

⁴⁾ prozentuale Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert

⁵⁾ Prüfwert nach t-Test, t = 2,6 (f = 5, P = 95 %)

⁶⁾ Nachweisgrenze in TiAl

Tabelle 9.7 zeigt, dass mit dem SMT-ICP-MS-Verfahren Cu mit hoher Genauigkeit bestimmt wird. Es ist zu berücksichtigen, dass Cu in einer relativ hohen Konzentration von 513 mg/kg in Ti vorliegt und deshalb die Aufschlusslösung 1:100 verdünnt werden musste. Signifikante Abweichungen vom Sollwert gibt es nur für Fe aus oben genannten Gründen.

Zusätzlich wurde das Referenzmaterial Ti-powder 36679 untersucht, um eine Richtigkeitsüberprüfung in einer Ti-Matrix mit geringen Element-Dotierungen und weiterer Analyten durchzuführen. Die Gehalte für Pb, Bi, Fe, Ca und Mg sind jedoch so niedrig, dass sie nicht mehr mit dem SMT-ICP-MS-Verfahren unter den gewählten Bedingungen erfasst werden. Die Bestimmungsgrenzen für diese Elemente sind durch längere Anreicherungszeiten zu verbessern, so dass die Elemente gegebenenfalls in dem Ti-powder 36679 bestimmt werden können. Die Ni- und Cu-Gehalte weisen Abweichungen von 50 % und 27 % vom Sollwert auf. Diese Abweichungen sind für beide Elemente - vor allem unter Berücksichtigung der TiO^+ -Interferenzen für die Cu-Isotope - in dem unteren ppm-Arbeitsbereich vertretbar. Die experimentellen Gehalte von Mn, Co und Zn weisen keine signifikanten Abweichungen zu den Sollwerten auf.

Da kein zertifiziertes TiAl-Referenzmaterial erhältlich ist, wurde es wie oben beschrieben aus den zertifizierten Ausgangsmaterialien Ti (CRM 090) und Al (51ZA121) hergestellt. Bei der Analyse ist zu berücksichtigen, dass sich die Unsicherheitsbereiche der dotierten Elemente in den Ausgangsmaterialien addieren. In Tabelle 9.9 werden die Ist- und die Sollgehalte in dem TiAl-Referenzmaterial sowie sich nach dem t-Test ergebende Prüfwerte aufgeführt. Der t-Test ergibt für Mn, Cu, Zn und Ga signifikante Abweichungen vom Soll-Wert. Die Signifikanzschranke von 95 % wird jedoch nur leicht überschritten und die Elemente weisen eine maximale Abweichung von 7 % von dem zertifizierten Gehalt auf. Wird der Unsicherheitsbereich der zertifizierten Gehalte von etwa 5 % berücksichtigt, liegen keine signifikanten Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Werten mehr vor. Im Gegensatz zum Al-Referenzmaterial 51ZA121 sind Cd, Ga, In und Ba mit hoher Genauigkeit in dem TiAl-Referenzmaterial erfassbar. In Kapitel 8 ergab die Ermittlung der Abreicherungs-faktoren eine schlechtere Abreicherung der Al-Matrix im Vergleich zur Ti-Matrix. In TiAl liegen bereits 74 % weniger Al vor als in reinem Al. Nach der SMT sind daher bei gleichen Abreicherungs-raten für Al die Restaluminiumgehalte im Eluat für die TiAl-Matrix geringer als für die Al-Matrix. Entsprechend verringern sich die

Matrixeffekte in Form von Signaldepressionen. Deshalb sind die Nachweisgrenzen von Cd, Ga, In und Ba in TiAl geringer als in Al und die Elemente empfindlicher zu bestimmen.

Tabelle 9.9: Vergleich der Soll- und Ist-Werte für das TiAl-Referenzmaterial

Element	Ref¹⁾	exper.²⁾	RSD³⁾	Abw.⁴⁾	PW⁵⁾
	Gehalt / mg/kg		%	%	
Mg	60	65	6	7	2,5
Mn	237	254	5	7	3,5
Co	349	360	4	3	1,9
Ni	456	470	5	3	1,4
Cu	361	339	5	6	3,1
Zn	51	54	5	6	2,9
Ga	36	33	5	7	3,8
Cd	8	8	4	3	1,9
In	38	39	4	2	1,1
Ba	17	17	2	1	0,6
Pb	20	21	5	6	2,3

¹⁾ TiAl-Referenzmaterial

²⁾ experimentell ermittelte Gehalte, Ist-Werte

³⁾ relative Standardabweichung, n = 6

⁴⁾ prozentuale Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert

⁵⁾ Prüfwert nach t-Test, t = 2,6 (f = 1, P = 95 %)

9.2.7 Isotopenverdünnungsanalyse

Die Isotopenverdünnungsanalyse ist ein sehr präzises Verfahren mit hoher Richtigkeit. Nach der Dotierung der Isotopenstandards zu der Probe bleiben die Isotopenverhältnisse der Analyten konstant. Weitere Probenvorbereitungsschritte und mögliche Analytverluste wirken sich nicht auf die Isotopenverhältnisse aus. Das bedeutet für die FIA-SMT eine gewisse Unabhängigkeit von den Wiederfindungsraten der Analyten. Im Grunde sind auch Elemente mit Wiederfindungsraten kleiner als 80 % bestimmbar, vorausgesetzt, die Signalintensitäten der Analyten unterscheiden sich signifikant von dem Untergrund. Weitere Voraussetzung der Isotopenverdünnungsanalyse sind fehlende spektrale Störungen

auf den Analytmassen. Die mit der SMT-ICP-MS ermittelten Analytgehalte in dem TiAl-Target (Tabelle 8.13) werden in diesem Abschnitt mit der Isotopenverdünnungsanalyse überprüft. Es wurde eine Auswahl an Analyten bestimmt, da nur eine begrenzte Anzahl an Isotopenstandards zur Verfügung stand. In Tabelle 9.10 sind die eingesetzten Isotopenstandards aufgelistet. Aufgeführt sind die Elemente mit ihren natürlichen und synthetischen Isotopenverhältnissen.

Tabelle 9.10: Untersuchte Analyten mit ihren natürlichen Isotopenverhältnissen und den Isotopenverhältnissen der Isotopenstandards

Element	Isotop	Natur	Spike	$R_N^{1)}$	$R_S^{1)}$
Pb	208	52,4	5,5	2,4	0,1
	207	22,1	92,4		
Mg	25	10,0	94,6	0,1	23,7
	24	79,0	4,0		
Cu	65	30,8	99,7	0,4	321,6
	63	69,2	0,3		
Ni	61	1,1	88,8	0,04	14,5
	60	26,2	6,1		
Zn	67	4,1	88,7	0,1	18,1
	66	27,9	4,9		
Ba	138	71,7	2,2	10,9	0,02
	135	6,6	93,9		
Cd	113	12,2	95,8	0,5	74,8
	112	24,1	1,3		
Sr	88	82,6	2,2	8,4	0,02
	86	9,9	96,8		

¹⁾ Isotopenverhältnis vom schweren zum leichten Isotop,

N = natürliches Verhältnis, S = Isotopenverhältnis im Spike

Die Isotopenstandards wurden den Aufschlusslösungen so dotiert, dass die Analytotope eines Elements ungefähr ein Isotopenverhältnis von „1“ aufwiesen. Mit der SMT-ICP-MS wurden die Elementgehalte aus den dotierten Aufschlusslösungen bestimmt. Abbildung 9.6 zeigt die resultierenden Signale einer undotierten und dotierten Probelösung für die Isotope ^{207}Pb und ^{208}Pb . Die Probe mit dem Spike weist für beide Pb-Isotope Signale gleicher Intensität auf, da ^{207}Pb mit dem Spike soweit angereichert wurde, dass ^{207}Pb und ^{208}Pb in

etwa gleich konzentriert vorliegen. Die Forderung nach gleicher Konzentration der beiden Isotope wird erfüllt.

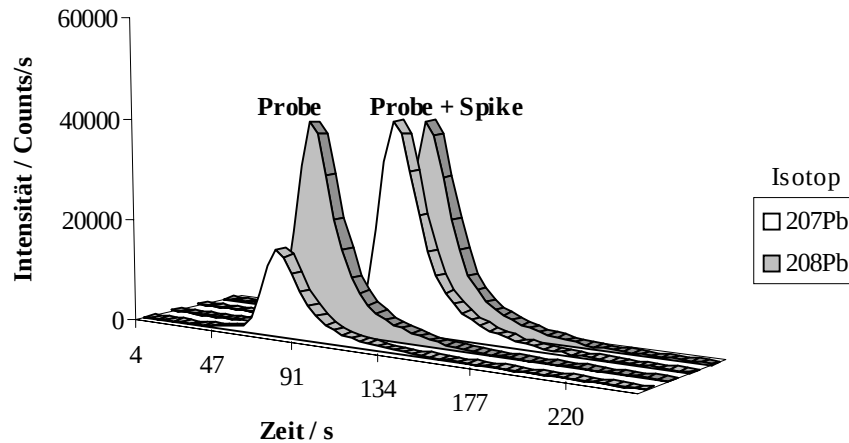


Abb. 9.6: Transiente Signale einer undotierten und dotierten 0,5%igen TiAl-Lösung

In Tabelle 9.11 werden die Ergebnisse der Isotopenverdünnung zusammengefasst. Die Analyt-Gehalte der Isotopenverdünnung werden den Elementgehalten des Standardadditionsverfahrens mit der SMT-ICP-MS aus Tabelle 8.13 gegenübergestellt.

Tabelle 9.11: Elementgehalte in TiAl, ermittelt mit der Isotopenverdünnung und dem Standardadditions-Verfahren

Element	Isotopenverdünnung		Standardaddition		Abw. ¹⁾	R ²⁾
	Gehalt /mg/kg	RSD ³⁾ / %	Gehalt /mg/kg	RSD ³⁾ / %	%	
Pb	4,8	1	5,1	0,4	6	0,9
Mg	44,3	2,7	42,9	5,8	3	0,6
Cu	17,8	0,6	18,4	2,8	3	1,2
Ni	16,2	1,9	16,3	1,7	1	1,6
Zn	27,9	2,1	26,8	0,1	4	2,2
Ba	0,27	0,6	0,24	0,3	11	1,4
Cd	0,01	4,9	0,01	0,5	0	4,1
Sr	0,1	1,5	0,1	2,8	0	0,5

¹⁾ Prozentuale Abweichung zwischen den Gehalten der Standardaddition und der Isotopenverdünnung

²⁾ Isotopenverhältnis schweres zu leichtem Isotop in der dotierten Probelösung

³⁾ Relative Standardabweichung von Parallelbestimmungen, n = 3

In der rechten Spalte von Tabelle 9.11 werden die Isotopenverhältnisse R des schweren zum leichten Analytisotop angegeben. Für Cd und Zn wurde das geforderte Isotopenverhältnis von ungefähr 1 in der dotierten Probelösung nicht erreicht. Bei einer Multielementbestimmung und/oder von unbekannten Proben ist diese Forderung schwer realisierbar. Die prozentualen Abweichungen der Analytgehalte zwischen der Isotopenverdünnung und dem Standardadditions-Verfahren ergeben sehr gute Übereinstimmungen und bestätigen die ermittelten Analytgehalte in TiAl aus Tabelle 8.13.

9.2.8 Vergleichsanalyse mit der ICP-AES

In diesem Abschnitt werden die ermittelten Analytgehalte in dem TiAl-Target durch eine unabhängige Methode überprüft. Die Untersuchungen wurden an einem simultanen ICP-AES und an einem sequentiellen ICP-AES mit horizontalem Plasma (EOP) durchgeführt. An dem EOP wurden die spektralen Störungen aus der TiAl-Matrix untersucht. Außerdem wurden Analyten bestimmt, die mit der simultanen ICP-AES nicht ermittelt werden konnten (z. B. Bi und Ga) oder schlechte Nachweisgrenzen aufwiesen (wie Pb). Die Analytgehalte wurden mit dem Verdünnungs-Verfahren und dem Spurenmatrix-Trennverfahren SMT off-line bestimmt. Eine Zusammenfassung der Analyt-Elemente mit ihren Emissionslinien ist in Tabelle 9.12 aufgeführt.

Tabelle 9.12: Für die spektroskopischen Messungen ausgewählte Emissionslinien

Element	Wellenlänge nm	Element	Wellenlänge nm	Element	Wellenlänge nm
Ag	Ag I 328,068	Cu	Cu I 324,754	Pb	Pb II 220,353
As	As I 193,696	Fe	Fe II 259,94	Pb	Pb II 268,220
B	B I 249,773	Ga	Ga I 294,364	Sb	Sb I 206,833
Ba	Ba II 455,403	K	K I 766,490	Se	Se I 196,09
Be	Be II 313,042	Mg	Mg II 279,806	Tl	Tl II 190,864
Bi	Bi I 306,772	Mg	Mg I 285,213	V	V II 311,071
Ca	Ca II 317,933	Mn	Mn II 257,610	Y	Y II 371,03
Cd	Cd II 226,502	Mo	Mo II 202,030	Zn	Zn I 213,856
Co	Co II 228,616	Na	Na I 589,592		
Cr	Cr II 267,716	Ni	Ni II 231,604		

In Tabelle 9.13 werden die Ergebnisse der ICP-AES und ICP-MS gegenübergestellt. Die ICP-MS-Gehalte ergeben sich aus den SMT-, FIA- und Verdünnungs-Verfahren der Kapitel 6 bis 8.

Tabelle 9.13: Elementgehalte in TiAl aus ICP-AES- und ICP-MS-Bestimmungen

Analyt	Verdünnung ¹⁾ mg/kg ⁶⁾	Spectro ⁴⁾		EOP ⁵⁾		ICP-MS	
		NWG ⁷⁾ mg/kg	SMT ³⁾ mg/kg ⁶⁾	NWG ⁷⁾ mg/kg	SMT ³⁾ mg/kg ⁶⁾	NWG ⁷⁾ mg/kg	mg/kg ⁶⁾
Ag	< 7	8	-	-	-	-	< 0,1 ¹⁾
As	< 1490	1490	-	-	-	-	< 0,1 ¹⁾
B	< 42	42	-	-	-	-	< 2,9 ²⁾
Ba	< 0,5	0,5	0,3	0,1	-	-	0,2 ³⁾
Be	< 0,3	0,3	-	-	-	-	< 0,01 ²⁾
Bi	-	-	-	-	< 734	734	0,01 ³⁾
Ca	11,3	10	11,9	2	-	-	13 ³⁾
Cd	< 7	7	< 10	10	-	-	0,01 ³⁾
Co	< 56	57	< 3	3	-	-	0,6 ³⁾
Cr	10,2	7	-	-	-	-	9 ²⁾
Cu	15,8	4	18,8	1	-	-	17 ³⁾
Fe	741	4	165	1	-	-	475 ³⁾
Ga	-	-	-	-	< 31	31	34 ³⁾
K	< 100	100	-	-	-	-	-
Mg	46,6	0,3	49,5	0,02	49,2	0,7	41 ³⁾
Mn	22,4	0,9	24,6	0,1	-	-	21 ³⁾
Mo	< 69	69	-	-	-	-	4 ²⁾
Na	< 38	38	-	-	-	-	-
Ni	20	18	16,1	4	-	-	16 ³⁾
Pb	< 187	187	< 93	93	< 9	2	5,5 ³⁾
Sb	< 35	35	-	-	-	-	2 ²⁾
Se	< 288	288	-	-	-	-	< 2 ²⁾
Tl	< 1800	1800	-	-	-	-	0,1 ¹⁾
V	< 156	157	-	-	-	-	24 ²⁾
Y	1,8	1	-	-	-	-	0,4 ¹⁾
Zn	25	13	22	8	-	-	21 ³⁾

¹⁾ Bestimmt mit dem Verdünnungs-Verfahren

²⁾ Bestimmt mit FIA-Verfahren

³⁾ Bestimmt mit SMT-Verfahren

⁴⁾ Simultane ICP-AES

⁵⁾ Sequentielle ICP-AES, bestimmt nach Spurenmatrix-Trennung

⁶⁾ Analytgehalt in TiAl

⁷⁾ Nachweisgrenze in TiAl

Tabelle 9.13 zeigt die experimentellen Analytgehalte aus der simultanen ICP-AES mit und ohne SMT und aus der sequentiellen ICP-AES mit SMT. Für die einzelnen ICP-AES-Verfahren werden die Nachweisgrenzen aufgeführt. Die ICP-AES weist für eine Reihe von Elementen unzureichende Nachweisempfindlichkeiten auf, so dass Ag, As, B, Be, Cd, Co, Mo, Pb, Sb, Se, Tl und V in dem TiAl-Target nicht bestimmt werden konnten. Die Empfindlichkeit der ICP-AES wird durch Signaldepressionen aus der Matrix und durch Untergrundanhebungen beeinträchtigt. Der Untergrund wird durch Streustrahlung, Ti- und Al-Linienverbreiterungen sowie OH-Banden erhöht. Die Matrixeinflüsse verringern sich nach der Spurenmatrixtrennung deutlich. Entsprechend ergeben sich für Ba, Ca, Co, Cu, Mg, Mn und Pb niedrigere Nachweisgrenzen für das SMT-ICP-AES-Verfahren.

Mit der ICP-AES in TiAl nachweisbare Elemente ergeben mit und ohne SMT im Vergleich zu den ICP-MS-Analysen gute Übereinstimmungen. Die Abweichungen zwischen ICP-AES- und ICP-MS-Analysenwerten bewegen sich für Ba, Ca, Cu, Mn, Ni und Zn um 10 %. Für Mg ergibt sich eine Abweichung von 20 %. Unter Berücksichtigung der Ti^{2+} -Interferenzen der Mg-Bestimmung mit der ICP-MS ist diese Abweichung vertretbar.

9.2.9 Vergleichsanalyse mit der GFAAS

Eine weitere Vergleichsanalyse für die ICP-MS-Analysenwerte in dem TiAl-Target erfolgte mit der GFAAS. Da keine simultane Bestimmung mit der GFAAS möglich ist, wurde eine Auswahl an Elementen untersucht. Elemente, die mit der SMT bestimmt werden können, wurden ausgewählt. Nach dem Aufschluss des TiAl-Targets wurde ein Teil der Aufschlusslösungen 1:10 verdünnt und direkt mit der GFAAS untersucht. Mit dem anderen Teil der Aufschlusslösungen wurde eine Spurenmatrixtrennung durchgeführt. Alle Analytgehalte wurden mit dem Standardadditionsverfahren ermittelt. Die Ofenprogramme der GFAAS und die Absorptionslinien der Analyten sind dem Anhang zu entnehmen.

In Tabelle 9.14 werden die Elementgehalte in dem TiAl-Target für Proben mit und ohne Spurenmatrixtrennung der GFAAS-Analyse dargestellt. Die Analysenwerte der SMT-ICP-MS werden den GFAAS-Werten gegenübergestellt.

Tabelle 9.14: Analysenwerte für GFAAS und SMT-ICP-MS

Element	GFAAS mit SMT			GFAAS ohne SMT			SMT-ICP-MS
	Gehalt ¹⁾	RSD ²⁾	NWG ³⁾	Gehalt ¹⁾	RSD ²⁾	NWG ³⁾	Gehalt ¹⁾
	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg
Mg	39	14	0,6	-	-	-	41
Cu	19	1	0,6	17	2	1	17
Zn	24	3	0,6	26	2	4	21
Fe	720	1	1	740	3	8	475
Ba	< 1,6	-	0,8	-	-	-	0,2
Ca	19	2	0,6	15	1	7	13
Mn	17	3	0,2	18	1	0,2	21
Ni	20	8	10	18	8	15	16
Co	0,6	3	0,03	< 5	-	5	0,6
Pb	5	2	0,1	6	2	4	6

1) Analytgehalt im TiAl-Target

2) Relative Standardabweichung, n = 5

3) Nachweisgrenze in TiAl

Der Vergleich der GFAAS- und ICP-MS-Analysenwerte zeigt für die meisten Elemente gute Übereinstimmungen. Mit der GFAAS können die Analyten direkt aus der 1:10 verdünnten Aufschlusslösung bestimmt werden. Eine Spurenmatrixtrennung ist nicht zwingend notwendig. Signifikante Abweichungen der Elementgehalte zwischen GFAAS und ICP-MS ergeben sich für Fe und Ca. Da beide Elemente mit der ICP-MS spektrale Störungen durch Molekülonen aus Plasmagasbestandteilen und Reinstwasser aufweisen, sind die ermittelten Gehalte aus der GFAAS vorzuziehen. Eine Genauigkeits-Überprüfung der GFAAS-Analyse für Fe und Ca ist noch mit geeigneten Referenzmaterialien durchzuführen.

9.2.10 Qualitätsregelkarten

Das Prinzip der Qualitätsregelkarte [180] in der chemischen Analytik ist eine optische Darstellung der Analysenwerte mit folgenden Größen:

- Qualitätszielgröße (Sollwert der Analysenergebnisse für Kontrollproben)
- Qualitätsschranken (Abbildung 9.7)

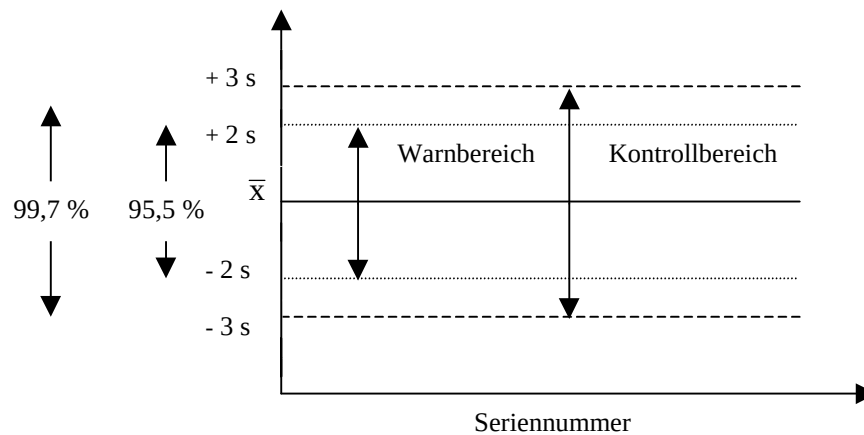


Abb. 9.7: Prinzipskizze einer Kontrollkarte

Die Qualitätsschranken unterscheiden sich in:

- Warngrenzen (Schranken deren einmalige Überschreitung noch toleriert wird)
- Kontrollgrenzen (deren Überschreitung sofortige Aktionen erfordern)

Die Lage der Grenzen richtet sich nach der Präzision des Verfahrens und den gewünschten Qualitätszielen. Eine Vorgehensweise zur Festlegung der Warn- und Kontrollgrenzen ist die Definition über die Standardabweichung (Shewhart-Regelkarte). Die Zentrallinie bildet der Mittelwert $\bar{x}_M$. Warn- bzw. Kontrollgrenzen ergeben sich mit der Standardabweichung zu $\bar{x}_M \pm 2s$ bzw. $\bar{x}_M \pm 3s$. Der Bereich zwischen den Warngrenzen beinhaltet 95,5 % aller Messwerte. Die Wahrscheinlichkeit einen falschen Alarm auszulösen liegt bei 4,5 %, so dass eine einmalige Überschreitung der Warngrenze toleriert wird. Bei Überschreitung der Kontrollgrenze liegt mit einer Sicherheit von 99,7 % eine „Außer-Kontroll-Situation“ vor.

Nach [180] kann mit einer Qualitätsregelkarte eine der folgenden Qualitätsdaten überwacht werden:

- Einzelwert, Mittelwert
- Wiederfindungsrate
- Standardabweichung
- Spannweite

Oft dient ein zertifiziertes Referenzmaterial als Kontrollprobe. Die Qualitätsregelkarte liefert Hinweise auf systematische und tendenziell systematische Fehler. Eine sogenannte

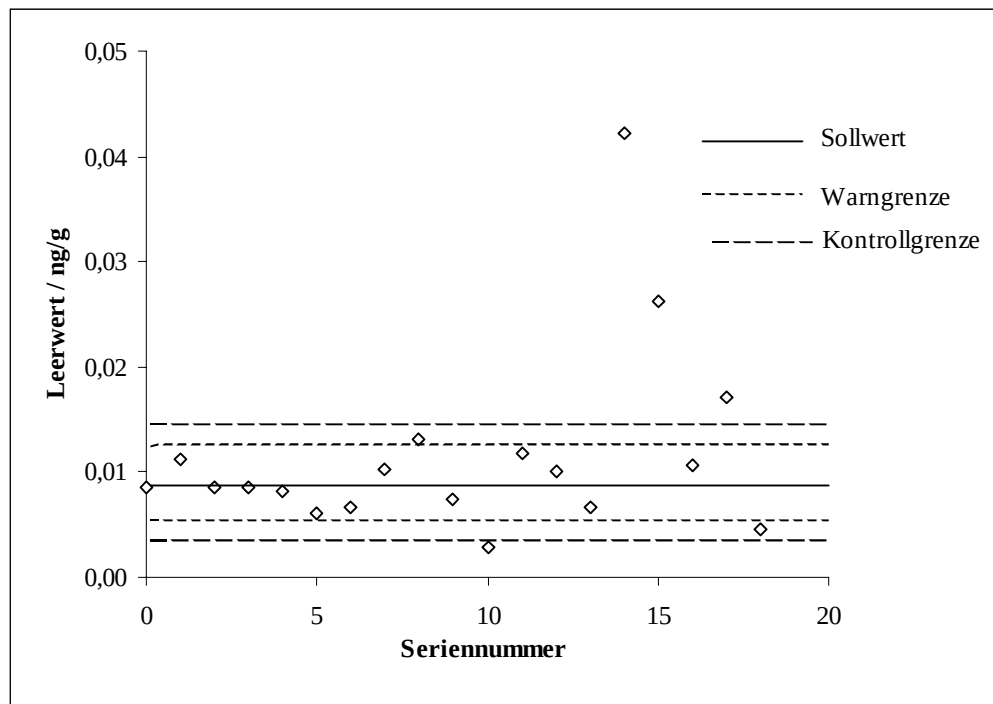
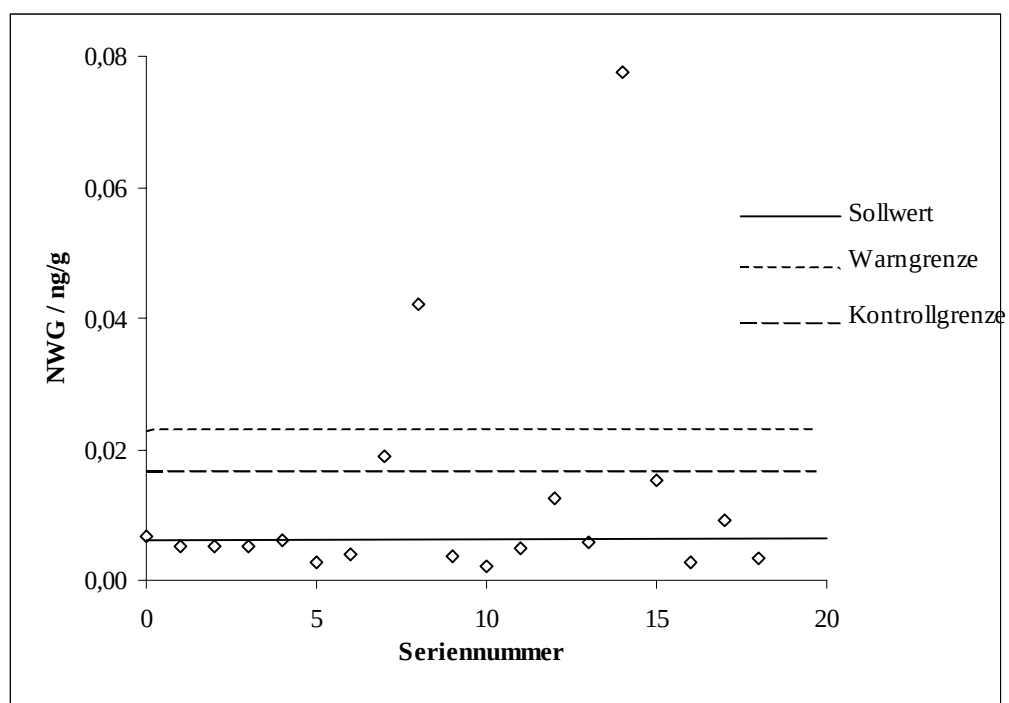
„Außer-Kontroll-Situationen“ liegt vor, wenn eines folgender Kriterien erfüllt wird [180]:

- Ein Wert außerhalb der Kontrollgrenze
- Sieben aufeinanderfolgende Werte auf einer Seite der Zentrallinie
- Sieben aufeinanderfolgende Werte mit ansteigender oder abfallender Tendenz
- Zwei von drei aufeinanderfolgenden Werten außerhalb der Warngrenzen
- Zehn von elf aufeinanderfolgenden Werten auf einer Seite der Zentrallinie

Tritt eine „Außer-Kontroll-Situation“ auf, sind die Untersuchungen abubrechen und die Ursache für die Abweichungen zu ermitteln. Häufige Fehlerquellen im Bereich der oben entwickelten Spurenmatrix-Trennung sind:

- Unvollständiger Aufschluss
- Kontaminationen durch Reagenzien oder Gefäßmaterialien
- Analytverluste bei dem Anreicherungsschritt
- Memoryeffekte durch unzureichendes Spülen der Probenzufuhr und der Transferline oder fremde Matrices
- Schwankungen der Pumpenflussraten
- Undichtigkeit im FIA-SMT-System
- Verschmutzung des Interfaces des ICP-MS
- Gerätedrift des ICP-MS

Da in dieser Arbeit das SMT-ICP-MS-Verfahren nicht routinemäßig eingesetzt wurde, erfolgt keine Überprüfung des Verfahrens mittels Qualitätsregelkarten. Es wurden Regelkarten für Leerwerte, Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen für die ICP-MS geführt. In einer Vorperiode von 20 Tagen wurden die entsprechenden Größen bestimmt und Kontrollkarten erstellt. In die Kontrollkarten wurden die Messgrößen der folgenden 18 Messtage eingetragen. Die Leerwerte wurden mit Reinstwasser, die Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen mit einem wässrigen 10 ng/g Multielementstandard ermittelt. Die Messgrößen wurden nach der Warmlaufphase des ICP-MS und dem Einstellen der Linsenspannungen aufgenommen. Am Beispiel von ^{59}Co werden die Qualitätsregelkarten in den Abbildungen 9.8 bis 9.10 dargestellt. Die Regelkarten für die Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen dienen lediglich der Veranschaulichung der Führung von Qualitätskontrollkarten.

**Abb. 9.8:** Leerwert-Kontrollkarte für ^{59}Co **Abb. 9.9:** Nachweisgrenzen-Kontrollkarte für ^{59}Co

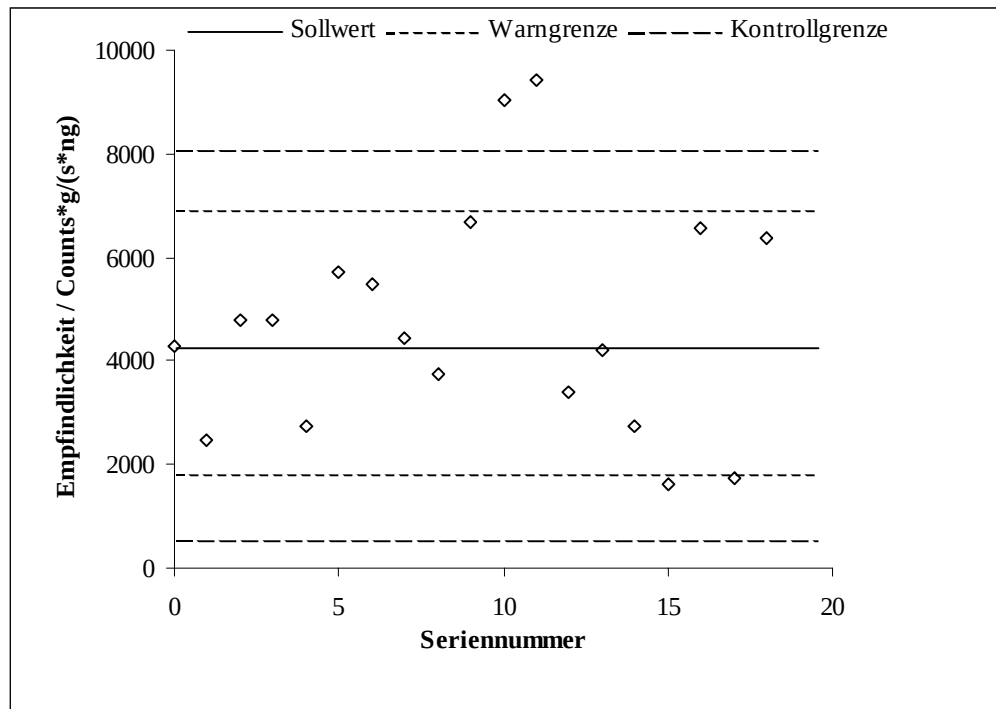


Abb. 9.10: Empfindlichkeits-Kontrollkarte für ^{59}Co

Die Leerwert-Kontrollkarte für ^{59}Co zeigt vier „Außer-Kontroll-Situationen“. Der erste Leerwert außerhalb der Kontrollgrenze liegt für die Seriennummer 10 vor. Die untere Kontrollgrenze wird unterschritten. Dieser zu niedrige Leerwert sollte keinen Anlass geben, das ICP-MS-Verfahren zu überprüfen, da die angrenzenden Leerwerte sich innerhalb der Warngrenzen befinden und niedrige Leerwerte erwünscht sind.

Die Seriennummern 14, 15 und 17 weisen Leerwerte oberhalb der oberen Kontrollgrenze auf. Auffällig ist, dass die zu hohen Leerwerte an aufeinanderfolgenden Tagen vorliegen und eine abnehmende Tendenz aufweisen. In diesem Zeitraum wurden Proben mit Ca als Matrixbestandteil untersucht. Es besteht die Möglichkeit, dass Interferenzen durch $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ aufgetreten sind. Memoryeffekte durch Co sind auszuschließen, da keine Co-haltigen Matrices geprüft wurden und Co in den untersuchten Proben Konzentrationen im unteren ppb-Bereich aufwies.

Das Leerwertproblem sollte sich auch auf die Nachweisgrenzen auswirken. In der Nachweisgrenzen-Kontrollkarte gibt es entsprechend eine „Außer-Kontroll-Situation“ für die Seriennummer 14. Die Nachweisgrenzen der Seriennummern 15 und 17 befinden sich innerhalb der Warngrenzen, da die Standardabweichungen der Leerwerte relativ gering sind.

Die Empfindlichkeits-Kontrollkarte für ^{59}Co ergibt für die Seriennummern 10 und 11 zwei „Außer-Kontroll-Situationen“. Eine zu hohe Empfindlichkeit ist auch kein Grund zur Besorgnis. Das ICP-MS wurde an diesen Tagen einem speziellen Tuning unterzogen und auf eine hohe Empfindlichkeit für niedrige Massen eingestellt.

Anhand dieser drei Beispiele für die Führung von Kontrollkarten wurde gezeigt, dass die visuelle Überprüfung der Messgrößen ein einfaches Hilfsmittel darstellt, „Außer-Kontroll-Situationen“ zu erkennen. In der Praxis ist somit ein schnelles Eingreifen in das analytische Verfahren oder in den Herstellungs-Prozess möglich.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die neue intermetallische Legierung γ -TiAl und die hochreinen Ausgangsmaterialien Al und Ti wurden auf metallische Verunreinigungen mit der ICP-MS untersucht. Drei verschiedene Verfahren - Verdünnungs-, FIA- und SMT-ICP-MS-Verfahren - wurden entwickelt und validiert.

Für den Routinebetrieb wird ein einfaches Multielement-Verfahren (Verdünnungsverfahren) vorgestellt. Es werden 0,5 g der TiAl-, Al-, oder Ti-Proben in ein PFA-Gefäß eingewogen, mit 20 mL Reinstwasser überschichtet und vorsichtig mit 2 mL konzentrierter HF-Lösung versetzt. Zur vollständigen Oxidation des Titans werden nach dem Auflösen des Probenmaterials 2 mL konzentrierte HNO_3 -Lösung zu der Aufschlusslösung gegeben. Die Lösung wird mit Reinstwasser auf 100 g aufgefüllt. Für die Bestimmung am ICP-MS erfolgt eine 1:10 Verdünnung der Probenlösungen. Die metallischen Verunreinigungen werden mit der Standardadditionsmethode ermittelt. Insgesamt können 43 Elemente in TiAl, Al und Ti mit Nachweisgrenzen zwischen 1 ng/g für Rb und 880 $\mu\text{g/g}$ für Fe simultan bestimmt werden.

Neben den typischen spektralen Interferenzen aus Plasmagasbestandteilen und Reinstwasser resultieren aus der TiAl-Matrix Interferenzen durch TiO^+ , Ti^{2+} und AlO^+ . Bei dem Spurenmatrix-Trennverfahren können zusätzlich TiOH^+ -, TiAr^+ - und AlAr^+ -Interferenzen mit geringen Bildungsraten auftreten. Weitere Störungen ergeben sich vor allem für das Verdünnungs-Verfahren durch Signalüberlappungen der Matrixisotope auf angrenzende Isotopenmassen, wie z. B. von $^{50}\text{Ti}^+$ nach $^{51}\text{V}^+$. Von den spektralen Störungen aus der TiAl-Matrix sind die Elemente Cu, Na, Mg, Sc, Zn und V betroffen und entsprechend schwer bestimmbar.

Für das Verdünnungs-Verfahren ergeben sich starke Signaldriften aus Matrix-Ablagerungen auf dem Interface des ICP-MS. Im Extremfall lagen Signaldriften von 70 % nach 85 Minuten Messzeit vor. Die Signaldriften können durch interne Standards korrigiert werden. Die Untersuchungen zeigen, dass jeweils für einen Massenbereich von 20 amu ein interner Standard notwendig ist.

Eine Richtigkeitsüberprüfung des Verdünnungsverfahrens wurde mit dem zertifizierten Referenzmaterial CRM 090 durchgeführt. Die Analytgehalte in den TiAl-, Al- und

Ti-Proben der Plansee AG wurden mit zwei ICP-MS-Geräten unterschiedlicher Generation (PQII und Elan 6000) bestimmt und durch eine externe Vergleichsanalyse mittels GDMS bestätigt.

Die Kopplung eines Fließinjektionsanalytensystems FIAS mit der ICP-MS ermöglicht die Reduzierung der Matrixeffekte und die Bestimmung der spektral gestörten Elemente Cu, Mg, Sc, Zn und V. Das FIA-ICP-MS-Verfahren wurde optimiert und die Wiederfindungsraten mit einem TiAl-Referenzmaterial ermittelt. Mit der FIA-ICP-MS wurden die Elementgehalte in TiAl bestimmt und mit den Analysewerten des Verdünnungsverfahrens verglichen. Beide Verfahren zeigen gute Übereinstimmungen.

Wichtig im Rahmen der Quantifizierung der spektral gestörten Elemente ist der Einsatz eines hochreinen Titanaluminids zur Leerwertkontrolle. Ein hochreines TiAl kann aus reinen Ti- und Al- Ausgangsmaterialien hergestellt und mit einem stark sauren Kationenaustauscher aufgearbeitet werden. Die kationischen Bestandteile werden auf dem Austauscher retardiert, während die anionische TiAl-Matrix den Austauscher passiert und als Leerwertprobe eingesetzt wird.

Im Hauptteil dieser Arbeit wurde eine Spurenmatrixtrennung mit dem stark sauren Kationenaustauscher AG 50W-X8 entwickelt (SMT-ICP-MS-Verfahren).

Ti und Al werden durch die Zugabe von insgesamt 5 mL konzentrierter HF zu der Aufschlusslösung in die anionischen Fluorokomplexe überführt. Auf dem Kationenaustauscher werden die kationischen Bestandteile der Probe angereichert und mit 3,5 molarer HNO_3 in das ICP-MS eluiert. Die Abreicherung der TiAl-Matrix beträgt 99,8 % für Ti und 98,8 % für Al, so dass die Analyten, die besonders durch TiO^+ und Ti^{2+} gestört werden, mit guten Nachweisgrenzen bestimmt werden können. Cu und Mg weisen beispielsweise Nachweisgrenzen von 220 ng/g und 200 ng/g in TiAl auf.

Eine Verbesserung der Nachweisgrenzen um den Faktor 2 bzw. 10 für Mg bzw. Cu ist durch den off-line-Betrieb der Spurenmatrix-Trennung möglich.

Eine Verschmutzung des Interfaces und eine damit verbundene Signaldrift ist aufgrund der hohen Matrixabreicherung der SMT nicht mehr gegeben. Analog dem FIA-Verfahren müssen die Leerwerte für Isotope mit möglichen spektralen Störungen, wie z. B. TiO^+ und Ti^{2+} , mit einer hochreinen TiAl-Lösung bestimmt werden. Dadurch können selbst geringe Interferenzen ermittelt und von den Analytintensitäten subtrahiert werden.

Die Aufschlusslösungen werden in der Regel direkt der Spurenmatrix-Trennung unterzogen. Bei dem Vorliegen hoher Analytgehalte ist gelegentlich eine Verdünnung von 1:10 nötig. Die Untersuchungen zeigen, dass die 1:10 verdünnte Lösung mit 2 mL konzentrierter HF-Lösung versetzt werden muss, um das Gleichgewicht der Fluorokomplexe wieder auf die Seite der anionischen Fluorokomplexe zu verschieben. Für verdünnte Lösungen liegen im Vergleich zu Reinstwasser nur noch geringe Interferenzen vor.

Das SMT-ICP-MS-Verfahren wurde validiert und zeichnet sich durch eine hohe Genauigkeit und Robustheit aus. Das SMT-Verfahren wurde mit mehreren Referenzmaterialien überprüft. Die ermittelten Analytgehalte in dem TiAl-Target wurden mit Vergleichsanalysen (Isotopenverdünnung, GDMS, GFAAS, ICP-AES) so weit bestätigt, dass das untersuchte TiAl-Target als betriebsinternes Standardmaterial (Referenzmaterial) eingesetzt werden kann.

Der Reinheitsgrad des TiAl-Targets kann nicht angegeben werden, da keine Nichtmetalle bestimmt wurden. Gerade aufgrund der hohen Affinität des Titans zum Sauerstoff und Stickstoff ist für diese beiden Elemente eine Gehaltsbestimmung interessant. Zur Überprüfung der Mg-, Cu- und Zn-Gehalte bietet sich die ICP-Sektorfeld-Massenspektrometrie ICP-SFMS ergänzend an und stellt eine Vergleichsanalyse eines massenspektrometrischen Verfahrens unter Ausblendung der Interferenzen aus der TiAl-Matrix dar.

Im Routinebetrieb entscheiden die geforderte Genauigkeit und die zu ermittelnden Analyten, welches der drei vorgestellten Verfahren zu wählen ist. Wird eine hohe Genauigkeit gefordert, ist das SMT-ICP-MS-Verfahren vorzuziehen. Allerdings sind mit dem SMT-ICP-MS-Verfahren lediglich 17 Analyten mit Wiederfindungsraten zwischen 80 % und 120 % bestimmbar. Die Ankopplung einer Spurenmatrix-Trennung mit einem Anionenaustauscher kann unter bestimmten Rahmenbedingungen die anionischen Analyten anreichern und die Analytliste erweitern. Obwohl das SMT-ICP-MS-Verfahren automatisiert ist, liegen ein höherer Messaufwand und längere Messzeiten als mit dem Verdünnungs-Verfahren vor. Besonders geeignet ist das SMT-ICP-MS-Verfahren, wenn mit der ICP-MS die spektral gestörten Elemente Mg, Cu und Zn empfindlich bestimmt werden müssen. Alternativ können diese drei Elemente empfindlich und präzise mit der GFAAS ermittelt werden.

Wenn höhere Abweichungen der Analysenergebnisse akzeptabel sind, kann das Verdünnungs-Verfahren eingesetzt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Matrixbelastung des Gerätes Al und Ti nicht mehr empfindlich in anderen Matrices bestimmt werden können. Probleme hinsichtlich ihren Nachweisgrenzen werden auch Elemente zeigen, die durch Ti- oder Al-Spezies überlagert werden, wie z. B. Cu, Zn und Mg. Für Matrixspezies liegen ebenso Memoryeffekte vor wie für die Matrixelemente. Nach jedem Messtag mit dem Verdünnungs-Verfahren muss das Interface des ICP-MS gereinigt werden, um gleichbleibende Nachweisgrenzen zu gewähren.

Den idealen Kompromiss für eine schnelle und genaue Analytik stellt das FIA-ICP-MS-Verfahren dar. Dieses ist zwar aufgrund der Spülschritte zeitaufwendiger als das Verdünnungs-Verfahren, aber schneller als das SMT-ICP-MS-Verfahren. Die automatisierte FIA-ICP-MS kann mit geringem Personalaufwand betrieben werden, so dass sich der erhöhte Zeitaufwand gegenüber dem Verdünnungs-Verfahren relativiert. Großer Vorteil der FIA-ICP-MS sind geringe Matrixbelastungen des ICP-MS-Gerätes, niedrige Signaldriften und schwache spektrale Störungen durch die TiAl-Matrix.

11. Literaturverzeichnis

- [1] Kim, Y.-W., Dimiduk, D.M., J. Metals, 1991, **43**, 40
- [2] Kim, Y.-W., J. Metals, 1994, **46**, 30
- [3] Harrison, G. F., Winstone, M. R., Mechanical Behavior of Materials at High Temperature, Nato ASI Series, ed C. Moura Branco, R.O. Ritchie and V. Sklenicka. Kluwer Academic, Dordrecht, 1996, 309
- [4] Larsen, J. M., Worth, B.D., Balsone, S.J., Jones, J.W., Gamma Titanium Aluminides, ed. Y.-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1995, 821
- [5] Liu, C. T., Maziasz, P. J., Clemens, D. R., Schneibel, J. H., Sikka, V. K., Nieh, T. G., Wright, J., Walker, L. R., Gamma Titanium Aluminides, ed. Y.-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1995, 679
- [6] Chan, K. S., Metall. Trans., 1993, **24A**, 569
- [7] Woo, J. C., Jakubowski, N., Stüwer, D., J. Anal. Atom. Spectrom., 1993, **8**, 881-889
- [8] Hutter, H., Grasserbauer, M., Microchim Acta, 1992, **107**, 137-148
- [9] Krivan, V., Nachr. Chem Tech lab, 1991, **39**, 536-543
- [10] Bumps, E.S., Kessler, H.D., Hansen, M., J. of Metals, 1952, **4**, 609-614
- [11] Ence, E., Margolin, H., J. of Metals, 1957, **9**, 486-485
- [12] Ence, E., Margolin, H., Trans. AIME, 1961, **221**, 151-157
- [13] Zwicker, U., Titan und Titanlegierungen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974
- [14] Murray, J. L., Phase Diagrams of binary Titanium Alloys, ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1987
- [15] Murray, J. L., Met. Trans. A, 1988, **19**, 243
- [16] McCullough, C., Valencia, J.J., Mateos, H., Levi, C.G., Mehrabian, R., Scripta Metall., 1988, **22**, 1131
- [17] McCullough, C., Valencia, J.J., Levi, C.G., Mehrabian, R., Acta metall., 1989, **37**, 1321
- [18] Huang, S.C., Siemers, P.A., Met. Trans A, 1989, **20**, 1899-1906
- [19] Schuster, J. C., Ipser, H., Z. Metallkunde, 1990, **81**, 389-396
- [20] Jones, S. A., Shull, R. D., McAlister, M. J., Kaufmann, M. J., Scripta Metall., 1988, **22**, 1235-1240

- [21] Shull, R.D., Cline, J.P., High Temperature Science, 1990, **26**, 95-117
- [22] Hellwig, A., Inden, G., Palm, M., Scripta Metall. Mater., 1992, **27**, 143-148
- [23] Huang, S.C., Chesnutt, J.C., „Gamma TiAl and its alloys“, Intermetallic Compounds, Vol. 2: Practice, edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, John Wiley & Sons Ltd., 1994
- [24] Kim, Y.-W., JOM, 1989, **41**, 24-30
- [25] Kim, Y.-W., Dimiduk, D.M., JOM, 1991, **43**, 40-47
- [26] Kim, Y.-W., JOM, 1994, **46**, 30-39
- [27] Yamaguchi, M., Inui, H., „TiAl Compounds for Structural Applications“, Structural Intermetallics, R. Dariola et al., The Minerals, Metals & Materials Society, 1993
- [28] Huang, S.-C., Hall, E.L., Met. Trans. A, 1991, **22**, 427-439
- [29] Huang, S.-C., Hall, E.L., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1989, **133**, 373-383
- [30] Tsujimoto, T., Hashimoto, R., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1989, **133**, 391-396
- [31] Kawabata, T., Tamura, T., Izumi, O., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1989, **133**, 329-334
- [32] Kawabata, T., Tamura, T., Izumi, O., Met. Trans. A, 1993, **24**, 141-150
- [33] Huang, S.-C., Hall, E.L., Met. Trans. A, 1991, **22**, 2619-2627
- [34] Huang, S.-C., Hall, E.L., Acta Metall. Mater., 1991, **39**, 1053-1060
- [35] Donlon, W.T., Dowling, W.E., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1993, **288**, 629-634
- [36] Morinaga, M., Saito, J., Yukawa, N., Adachi, H., Acta Metall. Mater., 1990, **38**, 25-29
- [37] Dieckhues, G.W., Dissertation, RWTH Aachen, 1994,
- [38] Kremser, Th., Dissertation, TU Clausthal, 1992
- [39] Nazmy, M., Staubli, M., Scripta Metall. Mater., 1994, **31**, 829-833
- [40] Blackburn, M.J., Smith, M.P., U.S. Patent 4294615, 1981
- [41] Dowling, W. E., Donlon, W.T., Allison, J.E., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1995, **364**, 757-767
- [42] London, B., Larson, D.E., Wheeler, D. A., Aimone, P. R., Structural Intermetallics, R. Dariola et al., The Minerals, Metals, & Materials Society, 151-157
- [43] Breig, P.G., Scott, S.W., Materials and Manuf. Processes, 1989, **4**, 73-83
- [44] Reed, S., Gamma Titanium Aluminides, Eds.: Y.W. Kim, R. Wagner, M. Yamaguchi, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 475-482
- [45] Sen, S., Stafanescu, D., JOM, 1991, **43**, 30-34

- [46] Bania, P.J., Titanium '92, Science and Technologie, Eds: F.H. Froes, I.L. Caplan, The Minerals & Materials Society, 1993, **3**, 2227-2238
- [47] Schädlich-Stubenrauch, J., Sahm, P.R., Gießereiforschung, 1991, **43**, 141-161
- [48] Kim, Y.-W., Acta metall. Mater., 1992, **40**, 1121-1134
- [49] Müller, K., Neubert, X., Beaven, P., Rommerskirchen, M. Advanced Materials - New Processes and Reliability, 1993, **2**, 1564-1569
- [50] Semiatin, S.L., Seetharaman, V., Met. Trans. A, 1995, **26**, 371-381
- [51] Clemens, H., Z. Metallkunde, 1995, **86**, 814-822
- [52] Clemens, H., Rumberg, I., Schretter, P., Intermetallics, 1994, **2**, 179-184
- [53] Frommeyer, G., Rommerskirchen, M., Titanium 95 - Science and Technology, 1995, **1**, 239-247
- [54] Wang, G.X., Dahms, M., Structural Intermetallics, 1993, 215-222
- [55] Dahms, M., Leitner, G., Poßnecker, W., Schultrich, S., Schmelzer, F., Z. Metallkunde, 1993, **84**, 351-357
- [56] Morgenthal, I., Neubert, X., Kieback, B., Proc. Powder Metallurgy World Congress PM 94, Paris, 1994, **2**, 1259-1262
- [57] Kieback, B., Morgenthal, I., Nerger, D., Dahms, M., Proc. Powder Metallurgy World Congress PM 94, Paris, 1994, **2**, 1267-1271
- [58] Houk, R.S., V.A. Fassel, G.D. Flesh, H. Svec, A.L. Gray und C.E. Taylor, Anal. Chem., 1980, **52**, 2283
- [59] Böcker, J., Spektroskopie, Vogel Buchverlag, Würzburg, 1. Auflage, 1997
- [60] Vanhaecke, F., Moens, L., Fresenius J. Anal. Chem., 1999, **364**, 440-451
- [61] Sharp, B.L., Batey J., Begley, I.S., Gregson, D., Skilling, J., Sulaiman, A.B., Verbogt, G., J. Anal. At. Spectrom., 1999, **14**, 99-108
- [62] Horn, M., Fresenius J. Anal. Chem., 1999, **364**, 385-390
- [63] Tanner, S.D., Baranov, V.I., Vollkopf, U., J. Anal. At. Spectrom., 2000, **15**, 1261-1269
- [64] Seubert, A., Nowak, M., Fresenius J. Anal. Chem., 1998, **360**, 777-780
- [65] Ulrich, N., Fresenius J. Anal. Chem., 1998, **360**, 797-800
- [66] Seubert, A., Fresenius J. Anal. Chem., 1999, **364**, 404-409
- [67] Wollenweber, D, Dissertation, Universität Hannover, 2000
- [68] Montaser, A., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, New York, 1998

- [69] Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S., Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, Glasgow, 1992
- [70] Niu, H., Houk, R.S., Spectrochim. Acta, 1996, **51B**, 779-815
- [71] Houk, R.S., Anal. Chem., 1986, **58**, 97A-105A
- [72] Bacon, J.R., Crain, J.S., McMahon, A.W., Williams, J.G., J. Anal. At. Spectrom., 1997, **12**, 407R-448R
- [73] Broekaert, J.A.C., ICP-Massenspektrometrie, Analytiker Taschenbuch, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1990, **9**, 127-163
- [74] Houk, R.S., Acc. Chem. Res., 1994, **27**, 333-339
- [75] Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L., Taylor, C.E., Anal. Chem., 1980, **52**, 2283-2289
- [76] Douglas, D.J., Houk, R.S., Prog. Anal. At. Spectrosc., 1985, **8**, 1-18
- [77] Houk, R.S., Thompson, J.J., Am. Mineral., 1982, **67**, 238-243
- [78] Gray, A.L., Date, A.R., Analyst, 1983, **108**, 1033-1050
- [79] Gray, A.L., Date, A.R., Dyn. Mass-Spectrom., 1981, **6**, 252-266
- [80] Gray, A.L., Spectrochim. Acta, 1985, **40B**, 1525-1537
- [81] VG PlasmaQuad System Manual, VG Elemental, 1989
- [82] Gray, A.L., Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, Glasgow, 1989
- [83] Olivares, J.A., Houk, R.S., Anal. Chem., 1986, **58**, 20
- [84] Becker, J.S., Seifert, G., Saprykin, A., Dietze, H.-J., J. Anal. At. Spectrom., 1996, **11**, 643-648
- [85] Tan, S.H., Horlick, G., Appl. Spectroscopy, 1986, **40**, 445-460
- [86] Becker, J.S., Dietze, H.-J., Fresenius J. Anal. Chem., 1997, **359**, 338-345
- [87] Goossens, J., Moens, L., Dams, R., Talanta, 1994, **41**, 187-193
- [88] Jarvis, K.E., Mason, P., Platzner, T., Williams, J.G., J. Anal. At. Spectrom., 1998, **13**, 689-696
- [89] Lam, J.W.H., Horlick, G., Spectrochim. Acta, 1990, **45B**, 1327-1338
- [90] Gray, A.L., Williams, J.G., J. Anal. At. Spectrom., 1987, **2**, 599-606
- [91] Crain, J.S., Houk, R.S., Smith, F.G., Spectrochim. Acta, 1988, **43B**, 1355-1364
- [92] Vanhaecke, F., Vandecasteele, C., Vanhoe, H., Dams, R., Mikrochim. Acta, 1992, **108**, 41-51
- [93] Schmit, J.-P., Chauvette, A., J. Anal. At. Spectrom., 1989, **4**, 755-759
- [94] Evans, E.H., Caruso, J.A., Spectrochim. Acta, 1992, **47B**, 1001-1012

- [95] Ford, M.J., Ebdon, L., Hutton, R.C., Hill, S.J., *Anal. Chim. Acta*, 1994, **285**, 23-31
- [96] Tan, S., Horlick, G., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 745-763
- [97] Evans, E.H., Giglio, J.J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 1-18
- [98] Thompson, J.J., Houk, R.S., *Appl. Spectrosc*, 1987, **41**, 801-806
- [99] Beauchemin, D., McLaren, J.W., Berman, S.S., *Spectrochim Acta*, 1987, **42B**, 467-490
- [100] Haraldsson, C.H., Pollak, M., Öhman, P., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 1183-1186
- [101] Debrah, E., Denoyer, E.R., Tyson, J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 127-132
- [102] Wilke, T., Wildner, H., Wünsch, G., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1083-1086
- [103] Dean, J.R., Ebdon, L., Crews, H.M., Massey, R.C., *J. Anal. Spectrom.*, 1988, **3**, 349-354
- [104] Wang, J., Shen, W.-L., Sheppard, B.S., Evans, E.H., Caruso, J.A., Fricke, F.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 445-449
- [105] Stroh, A., Völlkopf, U., Denoyer, E.R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 1201-1205
- [106] Chen, X., Houk, R.S., *Spectrochim. Acta*, 1996, **51B**, 41-54
- [107] Stewart, I.I., Olesik, J.W., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 843-854
- [108] Stewart, I.I., Olesik, J.W., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1313-1320
- [109] Heumann, K.G., *Inorganic Mass Spectrometry*, Adams, F., Gijbels, R., van Grieken, R., (Eds.), Wiley, New York, 1988, 301-376
- [110] Heumann, K.G., *Analytiker Taschenbuch, Band 9*, 191-224, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1990
- [111] Heumann, K.G., *MS-Reviews*, 1992, **11**, 41-46
- [112] Heumann, K.G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1992, **118/119**, 575-595
- [113] Fasset, J.D., Paulsen, P.J., *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 643A-649A
- [114] Heumann, K.G., *Trends in Anal. Chem.*, 1982, **1**, 357
- [115] Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., *Pure & Appl. Chem.*, 1998, **70**, 217-235
- [116] Heumann, K.G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1986, **324**, 601-611
- [117] Vanhaecke, F., Boonen, S., Moens, L., Dams, R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 125-130
- [118] Klinkenberg, H., Van Borm, W., Souren, F., *Spectrochim. Acta*, 1996, **51B**, 139-153
- [119] Alonso, J.I.G., *Anal. Chim. Acta*, 1995, **312**, 57-78

- [120] Beary, E.S., Paulsen, P.J., Fassett, J.D., J. Anal. At. Spectrom., 1994, **9**, 1363-1369
- [121] Pritzkow, W., Riebe, G., Tamberg, T., Fresenius J. Anal. Chem., 1994, **350**, 298-302
- [122] Beer, B., Heumann, K.G., Fresenius J. Anal. Chem., 1993, **347**, 351-355
- [123] Beer, B., Heumann, K.G., Fresenius J. Anal. Chem., 1992, **343**, 741-745
- [124] Koch, O.G., LaFleur, P.D., Morrison, G.H., Jackwerth, E., Townsend, A., Tölg, G., Pure and Appl. Chem., 1982, **54**, 1565
- [125] Schwedt, G., Analytische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1. Auflage, 1995
- [126] Skoog, D.A., Leary, J.J., Instrumentelle Analytik, Springer, Berlin, Heidelberg, 4. Auflage, 1996
- [127] Robbins, W.B., Caruso, J.A., Anal. Chem., 1979, **51**, 889 A
- [128] Kühn-Stoffers, P., Dissertation, Universität Hannover, 1997
- [129] Autorenkollektiv, Doerffel, K., Geyer, R., Analytikum, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 8. Auflage, 1990
- [130] Lieser, K.H., Analytiker Taschenbuch, Springer-Verlag, Berlin, Band 5, 1986
- [131] Faisca, A.M., et al., Anal. Chim. Acta, 1988, **215**, 317
- [132] Juras, S.J., et al., Chem. Geol., 1987, **64**, 143
- [133] Brown, R.J., Biggs, W.R., Anal. Chem., 1984, **56**, 646
- [134] Victor, A.H., Geostand. Newsl., 1983, **56**, 117
- [135] Strelow, F.W.E., Anal. Chem., 1985, **57**, 2268
- [136] Stummeyer, J., Dissertation, Universität Hannover, 1991
- [137] Christians, R., Dissertation, Universität Hannover, 1993
- [138] Opitz, M., Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [139] Scheifler, F., Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [140] Horvath, Z., Lasztity, A., Barnes, R.M., Spectrochim. Acta Rev., 1991, **14**, 45
- [141] Wildhagen, D., Krivan, V., Gercken, B., Pavel, J., J. Anal. Atom. Spectrom., 1996, **11**, 371
- [142] Vandecasteele, C., Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, Wiley & Sons, Chichester, 1993
- [143] Blödorn, W., Krismer, R., Ortner, H.M., Stummeyer, J., Wilhartitz, P., Wünsch, G., Microchim. Acta, 1989, 423
- [144] Blödorn, W., Dissertation, Universität Hannover, 1989
- [145] Beckmann, K., Wünsch, G., Fresenius J. Anal. Chem., 1992, **342**, 469

- [146] Beckmann, K., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1990
- [147] Genning, C., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1989
- [148] AG50W and AG MP-50 Cation Exchange Resins, Instruction Manual, Rio-Rad Laboratories, 2000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547
- [149] Kuhlmann, U., c` t, 1997, **12**, 90-95
- [150] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 1, 1995
- [151] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 5, 1996
- [152] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 2, 1996
- [153] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 12, 1998
- [154] Tauscher, W., Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg, 1988
- [155] Hess, W.F., Technik für Reine Räume: Verfahren, Systeme und Apparate, Vulkan Verlag, Essen 1993
- [156] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 4, 1996
- [157] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 8, 1995
- [158] Lamberty, A., Moody, J.R., van Duffel, E., de Bievre, P., Broothaerts, J, Taylor, P, Lathen, C., Fresenius J. Anal. Chem., 1997, **357**, 359-363
- [159] Vidali, S., Microchem. J., 1992, **45**, 336-342
- [160] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 6, 1996
- [161] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 3, 1993
- [162] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 11, 1999
- [163] Sakao, S., Bunseki Kagaku, 1994, **43**, 1101-1105
- [164] Reust, J.B., Schriftenreihe Schweizerische Gesellschaft für Reinraumtechnik (SRRT), Schriftenreihe Reinraumtechnik VII, Hrsg.: Hans Schwarz, Felix Wurst AG, 1987
- [165] Kim, Y-W, Dimiduk, D.M., J. Metals, 1991, **43**, 40
- [166] Tanner, S.D., J. Anal. At. Spectrom., 1995, **10**, 905-921
- [167] Pilon, F., Koller, D., Raith, A., Plasma Source Mass Spectrometry, Cambridge (UK), 1997, 44-50
- [168] Tanner, S.D., Paul, M., Beres, S.A., Denoyer, E.R., At. Spectrosc., 1995, **16**, 16-18
- [169] Wollenweber, D., Straßburg, S., Wünsch, G., Fresenius J. Anal. Chem., 1999, **364**, 433-437
- [170] nach Herstellerangaben, VG Elemental
- [171] Hardware Guide, Elan 6000, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Perkin-Elmer Sciex Instruments, 1997

- [172] Ruzicka, J., Hansen, E.F., Flow injection analysis, J. Wiley & Sons, New York, 1981
- [173] Ruzicka, J., Hansen, E.F., Anal. Chem. Acta, 1975, **78**, 145
- [174] Möller, J., Flow injection analysis, Analytiker Taschenbuch 7, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988
- [175] Jesus, D.J., Korn, M.d.G., Ferreira, S.L.C., Carvalho, M.S., Spectrochimica Acta, Part B, 2000, **55**, 389-394
- [176] Beer, B., K.G. Heumann, Anal. Chem., 1993, **65**, 3199
- [177] Beer, B., K.G. Heumann, Fresenius J. Anal. Chem., 1994, **350**, 284
- [178] Jarchow, F., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1992
- [179] Wildner, H., Wünsch, G., J. Prakt. Chem., 1995, **337**, 542
- [180] Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G., Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH, 1992, Weinheim
- [181] Christians, R., Dissertation, Universität Hannover, 1993
- [182] Binnewies, M., Chemische Gleichgewichte, VCH, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996
- [183] Scheifler, F., Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [184] Günzler, H., Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, Springer Verlag, 1994
- [185] Czabon, V., Fresenius J. Anal. Chem., 1992, **342**, 760
- [186] Hartmann, E., Fresenius J. Anal. Chem., 1992, **342**, 764
- [187] Hartung, J., Statistik, R, Oldenburg Verlag, 1982, München
- [188] DIN 38402 Teil 51, Allgemeine Angaben, Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, Mai 1986
- [189] Mandel, J., The Statistical Analysis of Experimental Data, Interscience Publ., J.Wiley & Sons, New York, 1964
- [190] Doerffel, K., Statistik in der analytischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5. Auflage, 1990
- [191] DIN 32645, Chemische Analytik, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung, Mai 1994

-
- [192] Amer, Public Health Ass., Amer. Water Ass., Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th edition; zitiert nach [180]
- [193] Westgard, J.O., Hunt, M.R., Clin. Chem., 1973, **19**, 49-57; zitiert nach [180]
- [194] Caulcutt, R., Boddy, R., Statistics for analytical chemists, Chapman & Hall, London, New York, 1983
- [195] Kromidas, S., Klinkner, R., Mertens, R., Methodvalidierung im analytischen Labor, Nachr. Chem. Tech. Lab., 1995, **43**, 669
- [196] DIN NAW IW1, Strategien für die Wasseranalytik, Validierung und Qualitätssicherung in der Routine, Entwurf 1996
- [197] Komidas, S., Validierung in der Analytik, Wiley-VCH, 1999

Anhang 1: Geräteliste**ICP-MS**

Hersteller	VG Elemental Fisons Instruments, Winsford UK
Gerätebezeichnung	PlasmaQuad 2 Turbo+ Quadrupol ICP-MS
Generator	Henry Radio Generator, Leistung max. 2000 W, Frequenz 27,12 MHz
Generatorleistung	1350 W, 10 W reflektiert
Zerstäuber	V-Spalt
Zerstäuberkammer	Scott Double-Pass, gekühlt auf 1 °C
Sampler	Nickelsampler
Skimmer	Nickelmikroskimmer
Expansionskammer	S-Option-Upgrade

ICP-MS

Hersteller	Perkin-Elmer Sciex Instruments, Norwalk
Gerätebezeichnung	ELAN 6000
Generatorleistung	200-240 V, 50/60 Hz, 4400 volt amperes
Zerstäuber	Cross-flow, Rytan TM
Zerstäuberkammer	Scott
Sampler	Nickelsampler
Skimmer	Nickelskimmer

GFAAS

Hersteller	Carl Zeiss Jena
Gerätebezeichnung	AAS 5 EA
Photometer	Sequentielles Einstrahlphotometer
Optik	Czerny-Turner-Monochromator
Atomisator	Querbeheizter Graphitrohratomisator ohne Plattform

Simultanes ICP-AES

Hersteller	Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve
Gerätebezeichnung	SpectroFlame P
HF-Generator	Leistung max. 2500 W, 27,15 MHz
Zerstäuber	Cross-flow
Zerstäuberchammer	Scott
Spektralapparat	Paschen-Runge-Aufstellung, Lichtleiter Zwischenoptik, 32 Messkanäle in 4 Optiken (3 Luft- und eine Vakuumoptik)

Sequentielles ICP-AES

Hersteller	Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve
Gerätebezeichnung	SpectroFlame-EOP, Prototyp
HF-Generator	1200 W, 27,15 MHz
Zerstäuber	Cross-flow
Zerstäuberchammer	Scott
Spektralapparat	Monochromator auf Rowland-Kreis, Monochromatorkessel mit Stickstoff-Füllung

FIAS

Hersteller	Perkin-Elmer, Überlingen
Gerätebezeichnung	FIAS 400
Ausstattung	9-Wege-Ventil Probenautomat AS-90

Anhang 2: GFAAS - Temperatur-Zeit-Programme und Absorptionslinien -

Schritt	Schritt-Typ	Parameter	Element										
			Cu	Mg	Pb	Zn	Ga	Ni	Co	Mn	Ca	Ba	Fe
1	Trocknen	Temperatur / °C	105	100	105	100	100	105	105	105	100	100	105
		Heizrate / °C/s	7	7	7	6	7	7	7	7	7	7	7
		Haltezeit / s	25	25	25	30	25	25	25	25	25	25	25
2	Pyrolyse	Temperatur / °C	650	1000	450	400	1200	950	950	800	1200	1150	750
		Heizrate / °C/s	400	300	100	100	300	400	400	300	300	250	300
		Haltezeit / s	2	2	2	5	2	2	2	2	2	2	2
3	Nullabgleich	Temperatur / °C	650	1000	450	400	1200	950	950	800	1200	1150	750
		Heizrate / °C/s	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Haltezeit / s	6	6	4	4	6	6	6	4	6	7	6
4	Atomisieren	Temperatur / °C	1800	1450	1350	1100	2300	2100	2000	1650	2500	2400	1850
		Heizrate / °C/s	1500	1500	2000	2000	1800	1500	1500	2000	1800	1500	1500
		Haltezeit / s	4	2	2	2	2	5	3	2	5	12	3
5	Ausheizen	Temperatur / °C	2200	2000	2000	1600	2400	2300	2200	2100	2550	2500	2200
		Heizrate / °C/s	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		Haltezeit / s	4	3	4	6	5	4	4	4	5	5	4
	Wellenlänge / nm		324,8	285,2	217,0	213,9	287,4	232	240,7	279,5	422,7	553,6	248,3
	UG-Korrektur		ja	ja	nein	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	ja
	max. Stromleistung / mA		5	7,5	20	15	15	25	15	25	6	12	20

Anhang 3: Chemikalien, Proben- und Referenzmaterialien

Reinstwasser	Milli-Q „Gradient“, Millipore GmbH
Salpetersäure	Ultrapur 60 %, gereinigt durch Oberflächendestillation
Flusssäure	Ultrapur 40 %
Titanpulver	TS-15X, Lot. Nr. 8Y04, Plansee AG
Aluminiumpulver	< 150 mm, M/99/166, Fass Nr. 1, Plansee AG
TiAl-Pulver	TiAl 50/50 At% Ti:Al, 36/265
TiAl-Target	TiAl 36/265, 50/50 At% Ti:Al, Plansee AG
CRM 090	Titan mit zertifizierten Elementdotierungen, BCR
Titan-Pulver	Ti-Pulver, 99,99 %, dehydriert, stock number 36679, Gatt-Koller
Aluminium-Pallets	Al-pallets, 3-8 mesh, 99,999+ %, lot number 02507BI, Aldrich
51ZA121	Pure Al, Aluminium mit zertifizierten Elementdotierungen, MBH
AG 50W-X8	Stark saurer Kationenaustauscher (R-SO ₃ ⁻), Vernetzungsgrad 8 %, Korngröße 200-400 mesh, BioRad

Lebenslauf

Name	Tom Majewski
Anschrift	Waldstrasse 30, 30163 Hannover
Geburtsdatum, -ort	25. Mai 1967 in Wilhelmshaven
Familienstand	Ledig

Hochschulbildung

10/1993 - 06/1998	Studium der Chemie an der Universität Hannover
07/1998 - 12/1998	Diplom-Arbeit am Institut der Anorganischen Analytischen Chemie der Universität Hannover Thema: Spurenbestimmung von Halogeniden durch die ICP-AES im Vakuum-UV-Gebiet
02/1999 - 05/2002	Promotion Thema: Spurenbestimmung metallischer Verunreinigungen in γ -TiAl und den hochreinen Ausgangsmaterialien Aluminium und Titan mittels ICP-Massenspektrometrie

Berufsausbildung / Praktische Tätigkeiten

08/1987 - 06/1990	Ausbildung zum Chemielaboranten bei ICI Wilhelmshaven
07/1990 - 12/1990	Chemielaborant in der Qualitätskontrolle von PVC bei ICI Wilhelmshaven
01/1991 - 12/1991	Wehrdienst
02/1992 - 09/1992	Chemielaborant in der chemischen Entwicklung von Extremultus und Transilone bei Siegling Hannover
09/1999 - 10/1999	Praktikum im werkstoffanalytischen Prüflabor des Technologiezentrums der Plansee AG (Reutte / Tirol)
02/1999 - 05/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut der Anorganischen Analytischen Chemie der Universität Hannover

Schulbildung

02/1980 - 05/1987	Käthe-Kollwitz-Gymnasium in Wilhelmshaven Abitur
-------------------	---

Hannover, April 2002