

**Entwicklung und Validierung einer
massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse
zur direkten Multielementbestimmung
in pulverförmigen Proben mittels LA-ICP-MS**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Markus Tibi
geboren in Fulda

Mainz 2003

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

3. Berichterstatter:

Jahr der mündlichen Prüfung: 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeiner Teil.....	5
1.1	Einleitung	5
1.2	Aufgabenstellung	10
1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	11
2	Grundlagen	15
2.1	Laserablation (LA).....	15
2.1.1	Allgemeines	15
2.1.2	Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Festkörpern	18
2.1.3	Fraktionierungsprozesse in LA-ICP-MS-Systemen.....	23
2.1.4	Experimentelle Anordnung eines LA-ICP-MS-Systems	25
2.1.5	Kalibrations- und Quantifizierungsmethoden	27
2.2	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS).....	32
2.3	Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA).....	33
2.4	Methoden zur Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid	38
3	Experimenteller Teil	41
3.1	Verwendete Calciumfluoridproben	41
3.2	Naßchemische Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid	42
3.2.1	Mikrowellenaufschluß	42

Inhaltsverzeichnis

3.2.2	Analysen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (ICP-QMS)	46
3.2.2.1	Konfiguration und Optimierung des ICP-QMS	46
3.2.2.2	Interferenzen	48
3.2.2.3	Bestimmung von Strontium mittels Standardaddition	53
3.2.2.4	Bestimmung von Strontium mittels ICP-QMSIVA	55
3.2.3	Analysen mit einem hochauflösenden, doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer (ICP-HRMS)	58
3.2.3.1	Konfiguration und Optimierung des ICP-HRMS	58
3.2.3.2	Interferenzen	60
3.2.3.3	Multielementbestimmung mittels Standardaddition	65
3.2.3.3.1	Analysen	65
3.2.3.3.2	Blindwerte	69
3.2.3.4	Multielementbestimmung mittels ICP-HRMSIVA	70
3.2.3.4.1	Analysen	70
3.2.3.4.2	Blindwerte	73
3.3	Direkte Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels LA- ICP-MS	74
3.3.1	Verwendetes Lasersystem	74
3.3.2	Herstellung von Preßlingen	77
3.3.3	Bestimmung der Partikelgröße des laserinduzierten Probenaerosols	78
3.3.3.1	Allgemeines	78
3.3.3.2	Meßaufbau	79
3.3.3.3	Partikelgrößenbestimmung mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie	81
3.3.4	Analysen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (ICP-QMS)	85
3.3.4.1	Konfiguration und Optimierung der LA-ICP-QMS-Kopplung	85

Inhaltsverzeichnis

3.3.4.2 Bestimmung von Strontium mittels externer Kalibration	86
3.3.4.3 Bestimmung von Strontium mittels Standardaddition	88
3.3.4.4 Bestimmung von Strontium mittels LA-ICP-QMSIVA.....	90
3.3.5 Analysen mit einem hochauflösenden, doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer (ICP-HRMS).....	93
3.3.5.1 Konfiguration und Optimierung der LA-ICP-HRMS-Kopplung	93
3.3.5.2 Interferenzen	94
3.3.5.3 Multielementbestimmung mittels externer Kalibration	96
3.3.5.4 Multielementbestimmung mittels LA-ICP-HRMSIVA	99
3.4 Direkte Bestimmung von Elementspuren in zertifizierten Referenzmaterialien mittels LA-ICP-HRMSIVA.....	103
3.4.1 Auswahl der Referenzmaterialien	103
3.4.2 Verwendete Indikatorlösungen	104
3.4.3 Probenvorbereitung und Meßparameter.....	106
3.4.4 Analysen.....	111
4 Diskussion	114
4.1 Naßchemische Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid	114
4.1.1 Vergleichende Bewertung von ICP-QMS und ICP-HRMS	114
4.1.2 Nachweisgrenzen	120
4.1.3 Anwendbarkeit der entwickelten ICP-HRMS-Verfahren zur routinemäßigen Produktkontrolle	122
4.2 Direkte Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels LA- ICP-MS	126
4.2.1 Partikelgrößen	126

Inhaltsverzeichnis

4.2.2	Vergleichende Bewertung von LA-ICP-QMS und LA-ICP-HRMS	130
4.2.3	Vergleich unterschiedlicher Kalibrationsmethoden für die LA-ICP-HRMS	131
4.2.4	Anwendbarkeit der entwickelten LA-ICP-HRMS-Verfahren zur routinemäßigen Produktkontrolle	139
4.3	Vergleich zwischen naßchemischer und direkter Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid	143
4.4	Verwendung der MSIVA als Kalibrationsmethode für LA-ICP-MS-Messungen	146
4.4.1	Validierung der entwickelten LA-ICP-HRMSIVA anhand der Analyse zertifizierter Referenzmaterialien	146
4.4.2	Bewertung der matrixunabhängigen Verwendung der LA-ICP-HRMSIVA	159
5	Ausblick	162
6	Literaturverzeichnis	164

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

„It is still a matter of wonder how the Martians are able to slay men so swiftly and so silently. Many think that in some way they are able to generate an intense heat in a chamber of practically absolute non-conductivity. This intense heat they project in a parallel beam against any object they choose, by means of a polished parabolic mirror of unknown composition, much as the parabolic mirror of a lighthouse projects a beam of light. But no one has absolutely proved these details. However it is done, it is certain that a beam of heat is the essence of the matter. Heat, and invisible, instead of visible, light. Whatever is combustible flashes into flame at its touch, lead runs like water, it softens iron, cracks and melts glass, and when it falls upon water, incontinently that explodes into steam.“

H. G. Wells, *The War of the Worlds* (1898) [1]

Dieses Zitat stammt aus dem weltbekannten, vor über 100 Jahren erschienenen Science-Fiction-Klassiker „The War of the Worlds“ des britischen Autors Herbert George Wells und ist die wohl erste Beschreibung dessen, was heutzutage in allen Bereichen der Naturwissenschaften in glücklicherweise friedfertiger Absicht eingesetzt wird: des Lasers. Schon damals formulierte Wells - ein studierter Naturwissenschaftler mit Prädikatsexamen - einige der charakteristischen Eigenschaften von Laserstrahlung sowie deren Einfluß auf Materie, doch erst im Jahr 1960 wurde von Maiman der Rubin-Laser als erstes funktionierendes Lasersystem entwickelt [2].

In den folgenden Jahren wurden zum einen die theoretischen Grundlagen der Wechselwirkungen zwischen Laserstrahlung und Materie untersucht [3], zum anderen aber auch erste analytische Anwendungen erschlossen, die in der Literatur unter der Bezeichnung „Laser microprobe analysis“ dokumentiert sind und auf der Messung von Emissionsspektren beruhten [4, 5]. Die erste massenspektrometrische Kopplung wurde 1963 von Honig und Woolston zur Analyse von Metallen, Halb- und Nichtleitern realisiert [6]. Die bis heute erschienenen unzähligen Bücher und Publikationen über neue Entwicklungen und Anwendungen von Lasern belegen

eindrucksvoll deren wissenschaftliche Bedeutung, und so kommentiert John C. Miller, Herausgeber des Buches „Laser Ablation – Principles and Applications“, in bezug auf obiges Zitat: „*The present volume is devoted in full to effects predicted in a book of science fiction*“ [7].

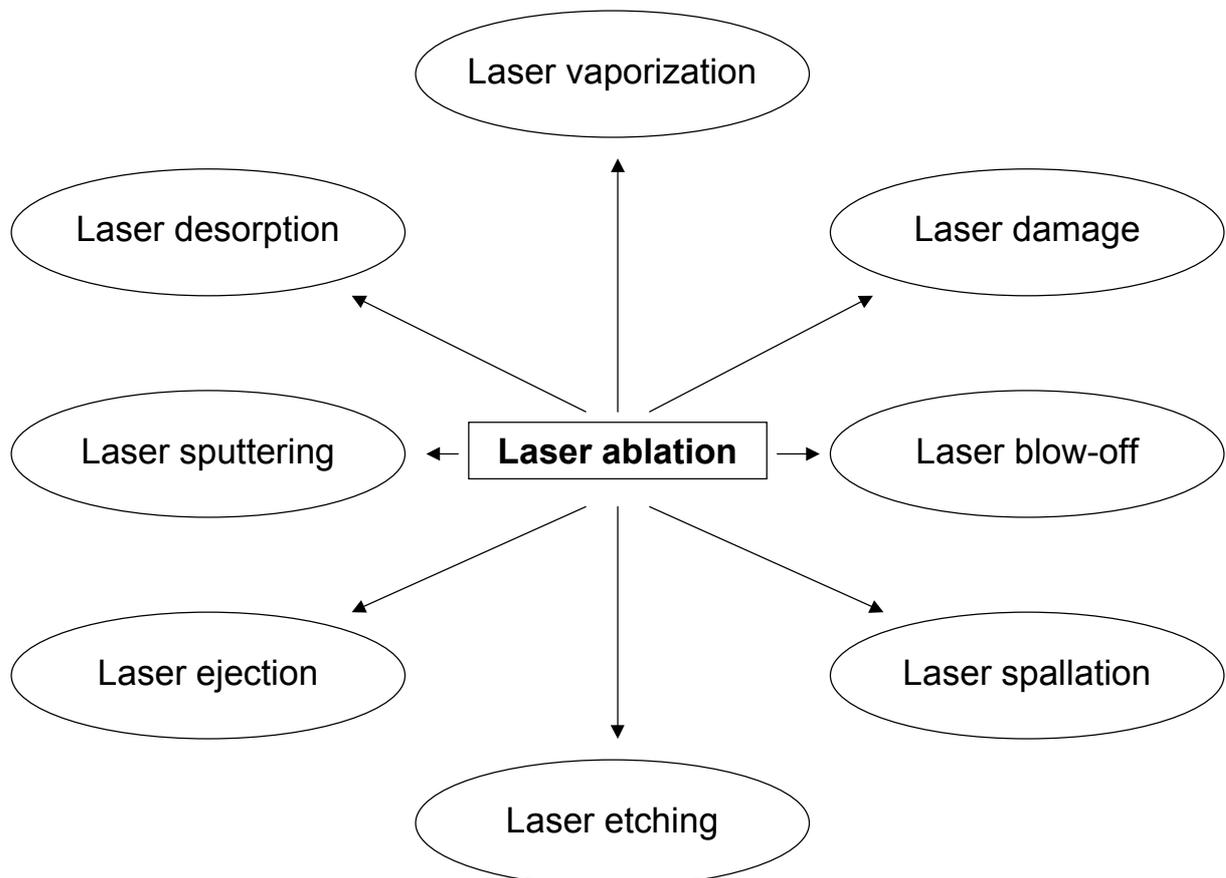


Abbildung 1: In der Literatur verwendete Synonyme für den Begriff „Laser ablation“

Der Begriff „Laserablation“ wurde insbesondere in der früheren Literatur nicht einheitlich verwendet, wie die Auflistung einiger gebräuchlicher Synonyme in Abbildung 1 zeigt. Konsequenter wurden mit diesem Begriff erst seit Mitte der achtziger Jahre diejenigen Prozesse bezeichnet, bei denen mit Hilfe energiereicher Laserstrahlung Material aus einem Festkörper oder einer Flüssigkeit abgetragen wird. Eine prominente Ausnahme ist die von Karas und Hillenkamp 1988 entwickelte MALDI-Technik (matrix assisted laser desorption ionization) [8], die als eine „weiche“

Ionisierungsmethode gilt und sich als solche daher auch begriffsmäßig von der eher destruktiven Laserablation abhebt.

Im Bereich der Analytischen Chemie wird die Laserablation häufig mit einer massenspektrometrischen Detektion gekoppelt, wodurch die Spuren- und Ultraspurenanalyse nahezu aller Festkörper (leitend und nichtleitend) ermöglicht wird. Bei der LIMS (laser ionization mass spectrometry) werden die im Laserplasma entstandenen Ionen im Hochvakuum direkt in ein Massenspektrometer extrahiert und detektiert [9]. Von deutlich größerer Bedeutung ist heute jedoch die Laserablation in Verbindung mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS), die 1985 erstmalig von Gray vorgestellt wurde [10]. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Postionisationsmethode, da die Ionisation des laserablatierten Probenaaerosols erst im ICP erfolgt. Gegenüber der LIMS hat die LA-ICP-MS den Vorteil der meist höheren Empfindlichkeit sowie der einfacheren experimentellen Handhabung, da die Probe unter Atmosphärendruck ablatiert wird. Die theoretischen und experimentellen Grundlagen sowie einige relevante Anwendungsbeispiele der LA-ICP-MS werden in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben.

Zur Quantifizierung der Analysenergebnisse in der LA-ICP-MS wurden zahlreiche Kalibrationsmethoden entwickelt (s. Kapitel 2.1.5). Dennoch stellt die richtige Quantifizierung nach wie vor ein wesentliches Problem der LA-ICP-MS dar, wie auch in neueren Übersichtsartikeln erwähnt wird [11, 12]. Da der Ablationsprozeß in hohem Maße von der analysierten Matrix abhängt, empfiehlt sich für die Kalibration die Verwendung matrixangepaßter Standards, deren Verfügbarkeit jedoch angesichts der Vielzahl untersuchter Probenmatrizes häufig eingeschränkt ist. Es besteht daher der Bedarf nach standardlosen – möglichst universell einsetzbaren – Quantifizierungsmethoden, die eine direkte Multielementbestimmung in Festkörperproben im Spuren- und Ultraspurenbereich erlauben. Hieraus ergibt sich eine wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit (s. Kapitel 1.2).

Neben den zahlreichen Anwendungsgebieten in der Analytischen Chemie werden Laser auch in der Materialbearbeitung verwendet. Eine moderne Schlüsseltechnologie ist hierbei die Mikrolithographie, bei der mit Hilfe der Laserablation definierte Strukturen im μm - und nm -Bereich, z. B. auf Halbleiterchips,

aufgebracht werden. Eine derart hohe laterale Auflösung erfordert den Einsatz leistungsfähiger und präziser optischer Materialien zur Fokussierung der Laserstrahlung. Die Anforderung an diese Materialien ist neben exzellenten optischen Eigenschaften, wie hoher Transmission und Homogenität des Brechungsindex, vor allem aber die Beständigkeit gegenüber der energiereichen Laserstrahlung (die sog. „damage threshold“ oder „laser durability“). In der Vergangenheit wurden hierfür unterschiedliche optische Gläser sowie Fused Silica verwendet, deren Anwendung jedoch bei kürzeren Wellenlängen, die von leistungsfähigen Excimer-Lasern (z. B. ArF 193 nm, F₂ 157 nm) erzeugt werden, limitiert ist. Ein Material, das den entsprechenden Anforderungen selbst bei noch kürzeren Wellenlängen genügt, ist hingegen Calciumfluorid (CaF₂). Optische High-Tech-Komponenten aus CaF₂-Einkristallen stellen daher im Bereich der Mikrolithographie derzeit „state-of-the-art“-Materialien dar [13].

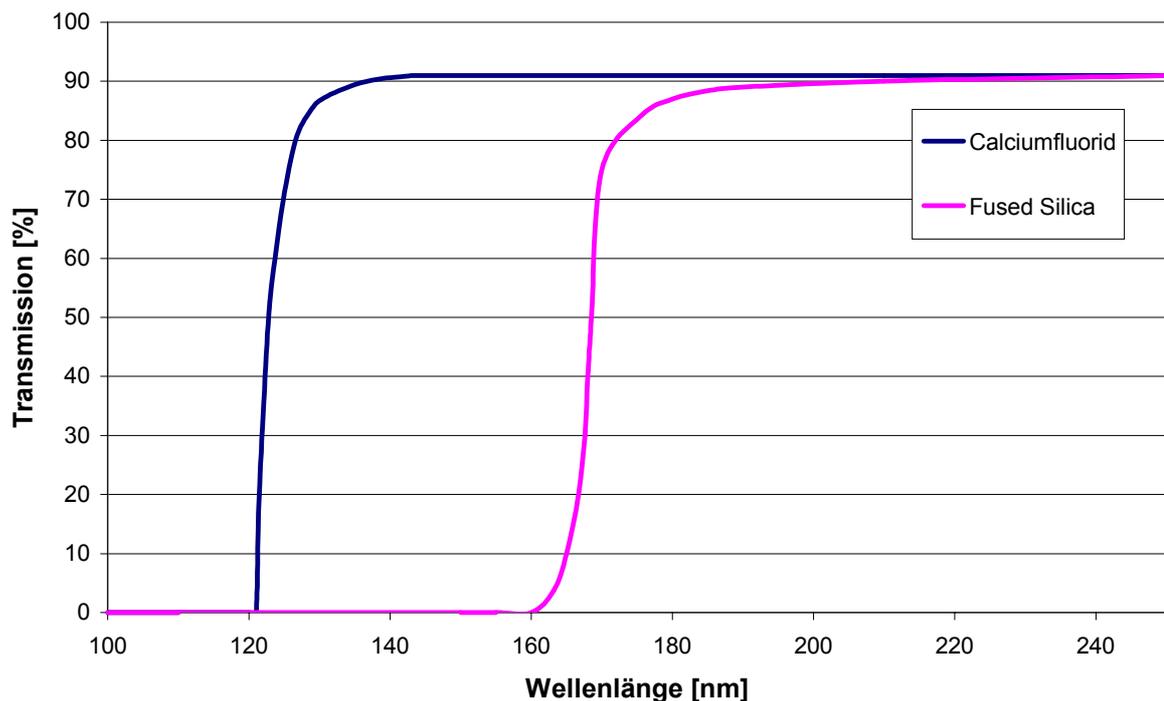


Abbildung 2: Vergleich der optischen Transmission von Fused Silica [14] und Calciumfluorid [15] im UV-Bereich (Schichtdicke 1 cm)

Abbildung 2 verdeutlicht die besseren optischen Eigenschaften von CaF_2 im Vergleich zu Fused Silica bei kürzeren Wellenlängen. Während die Transmission von Fused Silica ab einer Wellenlänge von ca. 190 nm abnimmt und bei 160 nm einen Wert von 0 % erreicht, hat die Transmission von CaF_2 bei dieser Wellenlänge noch ihren Maximalwert von 90 %.

Sowohl die optischen Eigenschaften der CaF_2 -Einkristalle, als auch die Resistenz gegenüber Laserstrahlung werden maßgeblich durch deren Reinheit beeinflusst, die wiederum von der Reinheit des verwendeten Rohmaterials (optisch-reines CaF_2 -Pulver) abhängt [16]. Somit ist eine leistungsstarke, routinefähige Spurenanalytik unerlässlich, die bislang nur eingeschränkt zur Verfügung steht (s. Kapitel 2.4). Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung von Elementspuren in optisch-reinem CaF_2 -Pulver, wobei insbesondere die Möglichkeit einer direkten Bestimmung mittels LA-ICP-MS im Vergleich zur „klassischen“ naßchemischen Bestimmung erarbeitet werden soll.

1.2 Aufgabenstellung

Die LA-ICP-MS (laser ablation – inductively coupled plasma mass spectrometry) zählt zu den derzeit wichtigsten Methoden der direkten Festkörperanalyse. Zur richtigen Quantifizierung der Analysenergebnisse sind jedoch in der Regel zuverlässig charakterisierte Festkörperstandards mit ähnlicher Matrixzusammensetzung erforderlich, deren Verfügbarkeit häufig limitiert ist.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) zur Kalibration von Multielementbestimmungen in pulverförmigen Proben mittels LA-ICP-MS. Hierbei sollen die aus der Analyse von Lösungen hinreichend bekannten Vorteile der MSIVA, die als definitive Methode anerkannt ist, auf die direkte Analyse von Pulverproben übertragen werden. Die Tatsache, daß die Quantifizierung bei der MSIVA über eine elementspezifische interne Standardisierung erfolgt, ist bei der Analyse mittels LA-ICP-MS von besonderem Interesse, da eine Quantifizierung somit ohne Verwendung eines externen Kalibrationsstandards möglich wäre.

Für die LA-ICP-MSIVA soll zunächst eine geeignete Probenvorbereitung entwickelt werden, bei der die pulverförmige Probe homogen mit den entsprechenden isotopenangereicherten Indikatorlösungen vermischt wird. Der Aufwand dieser Probenvorbereitung soll dabei möglichst minimiert werden, um den Vorteil einer direkten Analysenmethode beizubehalten. Die isotopenverdünnte Pulverprobe muß dann im folgenden Schritt zu einem Preßling verarbeitet werden, der eine ausreichende mechanische Stabilität während des Ablationsprozesses aufweist.

Die entwickelte LA-ICP-MSIVA soll anhand der Analyse ausgewählter zertifizierter Referenzmaterialien validiert werden. Hierbei soll insbesondere auch untersucht werden, ob die Anwendung der LA-ICP-MSIVA auf bestimmte Probenmatrizes beschränkt ist. Die Richtigkeit und Präzision der Analysenergebnisse soll im Vergleich mit anderen, aus der Literatur bekannten Kalibrationsmethoden diskutiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Anwendung der entwickelten LA-ICP-MSIVA zur Multielementbestimmung in pulverförmigem, optisch-reinem Calciumfluorid, das industriell zur Herstellung von High-Tech-Optiken verwendet wird. Alternativ soll zur Charakterisierung dieses Materials ein geeignetes Aufschlußverfahren entwickelt werden, das eine routinemäßige Spurenelementbestimmung im $\mu\text{g g}^{-1}$ - und ng g^{-1} -Bereich ermöglicht. Auf Basis der naßchemisch analysierten Elementkonzentrationen soll die Quantifizierung mittels LA-ICP-MS außerdem über eine externe Kalibration durchgeführt werden. In einem Vergleich mit der naßchemischen Bestimmungsmethode sollen abschließend die Vor- und Nachteile der direkten Bestimmung mittels LA-ICP-MS und LA-ICP-MSIVA – insbesondere auch hinsichtlich ihrer routinefähigen Anwendbarkeit in der Industrie - diskutiert werden.

1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde erstmalig eine massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) als Quantifizierungsmethode für die Multielementbestimmung in pulverförmigen Proben mittels LA-ICP-MS entwickelt. Diese LA-ICP-MSIVA wurde zur Bestimmung von Elementspuren in optisch-reinem Calciumfluorid eingesetzt und anhand der Analyse mehrerer zertifizierter Referenzmaterialien unterschiedlicher Matrixzusammensetzung validiert.

Die Multielementbestimmung von Spurenverunreinigungen in Calciumfluorid stellte bislang – u. a. aufgrund der Schwerlöslichkeit dieses Materials – ein ungelöstes analytisches Problem dar. Für die naßchemische Bestimmung wurde daher zunächst ein Mikrowellenaufschlußverfahren entwickelt, mit dem ein Totalaufschluß durch die Zugabe einer konzentrierten Borsäurelösung erzielt werden kann. Anhand der Analyse von Modellösungen, die die Matrixzusammensetzung dieser Aufschlußlösungen simulieren, wurde gezeigt, daß eine Multielementanalyse mit den weitverbreiteten Quadrupol-ICP-MS-Geräten aufgrund zahlreicher spektrometrischer Interferenzen nicht möglich ist. Zur Analyse der Elemente Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba und Pb im $\mu\text{g g}^{-1}$ - und ng g^{-1} -Bereich wurde daher ein doppelfokussierendes, hochauflösendes ICP-MS (ICP-HRMS) verwendet und die Quantifizierung über das

Standardadditionsverfahren sowie über die MSIVA vorgenommen. Mit beiden Methoden wurden übereinstimmende Ergebnisse erhalten, wobei die MSIVA-Bestimmung durchschnittlich mit einer besseren Präzision ($\pm 19.5\%$) möglich war als mit dem Standardadditionsverfahren ($\pm 24\%$). Obwohl einige der analysierten Elementkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze lagen, ist die Empfindlichkeit beider Methoden ausreichend, um Elementkonzentrationen im Bereich der heutzutage angegebenen Spezifikationen für das auf dem europäischen Markt reinste erhältliche Calciumfluorid zu analysieren.

Im Vergleich zu den beiden naßchemischen Bestimmungsmethoden wurden zwei direkte LA-ICP-MS-Verfahren entwickelt. Für eine Analyse mittels LA-ICP-MS wurde zunächst eine neue Methode zur Herstellung kompakter und mechanisch ausreichend stabiler Preßlinge erarbeitet. Die Quantifizierung der LA-ICP-MS-Analysen wurde einerseits über eine matrixangepaßte externe Kalibration auf Basis der zuvor naßchemisch analysierten Elementkonzentrationen vorgenommen, und andererseits über eine elementspezifische interne Standardisierung mittels LA-ICP-MSIVA. Die Herstellung der isotopenverdünnten Pulverprobe erfolgt hierbei über eine einfache, kontaminationsfreie Probenvorbereitung, bei der die Pulverprobe lediglich in einer Multielement-Indikatorlösung suspendiert und anschließend getrocknet wird. Die Ergebnisse beider LA-ICP-MS-Methoden stimmten sowohl untereinander, als auch im Vergleich mit den naßchemischen Bestimmungsverfahren gut überein. Eine Ausnahme bildeten die im Vergleich zu hohen LA-ICP-MSIVA-Werte für die Elemente Chrom und Eisen. Die Ursachen für diese Abweichungen konnten bislang nicht eindeutig geklärt werden. Im Vergleich werden mit einer matrixangepaßten externen Kalibration, die allerdings von der zuverlässigen Charakterisierung der verwendeten Kalibrationsstandards abhängig ist, Präzisionen erzielt, die mit durchschnittlich 21.4% im Bereich der naßchemischen Verfahren liegen. Die durchschnittliche Präzision der LA-ICP-MSIVA beträgt hingegen nur 33.9% und ist im niedrigen Konzentrationsbereich dadurch limitiert, daß die Konzentration des angereicherten Isotops, das als interner Standard verwendet wird, um mehrere Größenordnung unter der Konzentration des für die externe Kalibration als interner Standard verwendeten Matrixisotops ^{46}Ca liegt. Anhand der Analysendaten für das Element Strontium im $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich konnte jedoch gezeigt werden, daß mit der LA-

ICP-MSIVA in diesem Konzentrationsbereich außergewöhnlich präzise Bestimmungen mit relativen Standardabweichungen von unter 1 % möglich sind.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten direkten LA-ICP-MS-Analysenmethoden dürfte es in der Zukunft möglich sein, Routineanalysen von optisch-reinem Calciumfluorid durchzuführen, wobei sich im Vergleich zu den naßchemischen Aufschlußverfahren eindeutige Vorteile ergeben. Neben einer deutlich einfacheren und weniger kontaminationsanfälligen Probenvorbereitung liegen die Nachweisgrenzen (im Bereich von 0.05 ng g^{-1} für Zr bis 20 ng g^{-1} für Mg) um etwa ein bis drei Größenordnungen niedriger.

Die am Beispiel der Multielementbestimmung in Calciumfluorid entwickelte LA-ICP-MSIVA wurde nachfolgend anhand der Analyse von sieben zertifizierten Referenzmaterialien mit organischer und anorganischer Matrix validiert. Hierbei wurde für 28 von insgesamt 32 analysierten Elementkonzentrationen eine hervorragende Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten erhalten. Im Mittel weichen die mittels LA-ICP-MSIVA analysierten Gehalte nur um 1.6 % von den zertifizierten Werten ab. Die erzielte Präzision von durchschnittlich 4.9 % relativer Standardabweichung für drei unabhängig analysierte Proben liegt im Bereich der durchschnittlichen zertifizierten Unsicherheit der Referenzmaterialien von 4.4 %. Somit ist die mit der LA-ICP-MSIVA erreichbare Präzision generell durch die Inhomogenität des Probenmaterials limitiert.

Die MSIVA konnte somit erfolgreich als neue Quantifizierungsmethode in der LA-ICP-MS eingeführt werden und bietet zusammenfassend gegenüber anderen Kalibrationsmethoden entscheidende Vorteile:

- 1.) Die Quantifizierung erfolgt über eine matrixangepaßte interne Standardisierung. Es sind daher keine Festkörperstandards zur Kalibration erforderlich.
- 2.) Da lediglich Isotopenverhältnisse gemessen werden, beeinflussen häufig auftretende Signalschwankungen und variierende Ablationsraten während der Messung das Analyseergebnis nicht.

- 3.) Das gemessene Isotopenverhältnis wird nicht durch Fraktionierungsprozesse beeinflusst, die während der Messung nur zwischen verschiedenen Elementen auftreten.
- 4.) Die MSIVA führt auch in Verbindung mit der LA-ICP-MS zu Ergebnissen hoher Richtigkeit. Die Präzision wird vor allem durch die Homogenität des Probenmaterials bestimmt.
- 5.) Im Vergleich zu vielen anderen Kalibrationsmethoden für Pulverproben erfordert die LA-ICP-MSIVA keine aufwendige Probenvorbereitung.

2 Grundlagen

2.1 Laserablation (LA)

2.1.1 Allgemeines

Die Kopplung der Laserablation mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) hat sich seit einigen Jahren zu einer der bedeutendsten Methoden der massenspektrometrischen Festkörperanalyse entwickelt [17]. Seit Entwicklung der Methode durch Gray im Jahre 1985 [10] steigt die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet jährlich an, wie in Abbildung 3 veranschaulicht wird.

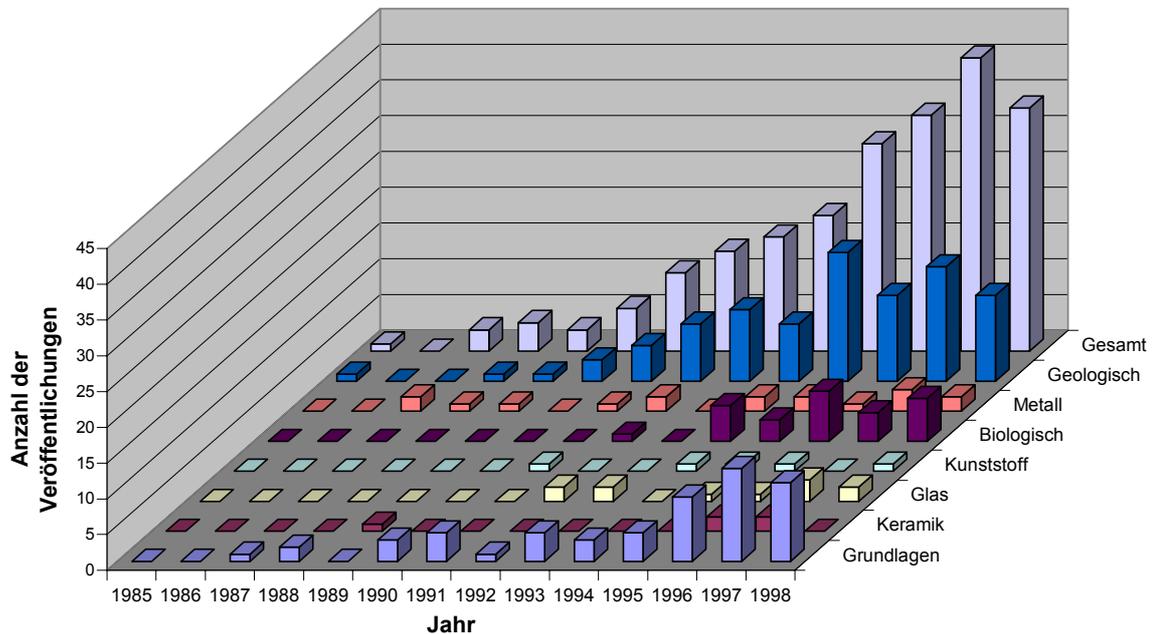


Abbildung 3: Anzahl der LA-ICP-MS-Publikationen von 1985 bis September 1998 (entnommen aus [18])

Die weite Verbreitung der LA-ICP-MS im Vergleich zu anderen massenspektrometrischen Festkörpermethoden (wie z. B. SSMS, GDMS, SIMS, SNMS oder LIMS) ist im wesentlichen auf folgende Eigenschaften zurückzuführen:

- 1.) LA-ICP-MS ermöglicht die Analyse leitender, halbleitender, aber vor allem auch nichtleitender Proben.
- 2.) Der apparative Aufwand der LA-ICP-MS ist vergleichsweise gering, da die Probe unter Atmosphärendruck ablatiert wird.
- 3.) ICP-Massenspektrometer sind in analytischen Laboratorien weit verbreitet, und die entsprechende Kopplung mit der LA ist einfach und schnell realisierbar.

Abbildung 3 verdeutlicht weiterhin die vielfältigen Anwendungsgebiete der LA-ICP-MS, die auch in zahlreichen Übersichtsartikeln dokumentiert sind [11, 12, 18-24]. Prinzipiell läßt sich eine Unterteilung in die zwei Bereiche Mikro- bzw. Oberflächenanalyse mit hoher örtlicher Auflösung sowie Bulkanalyse vornehmen. Bei der Mikroanalyse werden mit den derzeit erhältlichen Lasersystemen laterale Auflösungen von $< 10 \mu\text{m}$ erreicht, so daß z. B. gezielte Analysen von Einschlüssen in geologischen Proben durchgeführt werden können [25, 26]. Im Bereich der Oberflächenanalyse wird die LA-ICP-MS vorwiegend zur Aufnahme von Tiefenprofilen und Schichtanalysen eingesetzt [27, 28]. Das Tiefenaufklärungsvermögen der LA-ICP-MS beträgt etwa 100 nm pro Laserpuls bzw. $2.5 \mu\text{m}$ für eine kontinuierliche Ablation [29] und liegt somit mehrere Größenordnungen über der Tiefenaufklärung ausgewiesener Oberflächenmethoden wie z. B. SIMS oder ESCA.

Bulkanalysen stellen das größte Anwendungsgebiet der LA-ICP-MS dar. Die Vorteile der Analyse mittels LA-ICP-MS im Vergleich zu herkömmlichen naßchemischen Bestimmungsmethoden ergeben sich vor allem aus der deutlich reduzierten Probenvorbereitung. Viele Proben – z. B. die meisten kompakten Festkörper – können ohne jegliche Probenvorbereitung direkt analysiert werden. Hierdurch ergeben sich zum einen wesentlich kürzere Analysenzeiten, zum anderen werden Kontaminationen durch Aufschlußreagenzien, Probenhandling und Gefäße vermieden. In einigen Ausnahmen erfordert jedoch auch die LA-ICP-MS eine Probenvorbereitung. Dies ist z. B. bei der Analyse pulverförmiger Proben der Fall, die

über geeignete Verfahren in einen kompakten, analysierbaren Festkörper überführt werden müssen (s. Kapitel 2.1.4).

Aus den bisher genannten Vorteilen könnte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die LA-ICP-MS in der Industrie eine weit verbreitete Routinemethode zur Multielementanalyse in festen Proben ist. Dies ist jedoch eindeutig nicht der Fall [30-34]. Auch bei internationalen Zertifizierungsrunden wird die LA-ICP-MS heutzutage kaum eingesetzt. Diese Tatsache ist hauptsächlich auf das Problem der richtigen Quantifizierung der Analysenergebnisse zurückzuführen, wie anhand folgender Zitate – entnommen aus kürzlich erschienenen LA-ICP-MS-Übersichtsartikeln – verdeutlicht werden soll:

„Developing reliable, possibly universal calibration standards will be essential for laser ablation to become more widely adopted in analytical chemistry.“ (R. E. Russo) [11]

„Calibration methodology and accuracy remain major problems in LA-ICP-MS. [...] A general need exists for analysis which does not require solid calibration standards.“ (J. D. Winefordner) [12]

Eine wichtige Zielsetzung dieser Arbeit ist daher die Entwicklung und Validierung einer massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse als definitive Quantifizierungsmethode in der LA-ICP-MS. Die bisher entwickelten Kalibrations- und Quantifizierungsmethoden sowie die damit verbundenen Probleme werden in Kapitel 2.1.5 ausführlich beschrieben.

2.1.2 Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Festkörpern

Der komplexe Vorgang der Wechselwirkung energiereicher Laserstrahlung mit Festkörpern ist von zahlreichen Parametern abhängig (s. Abbildung 4).

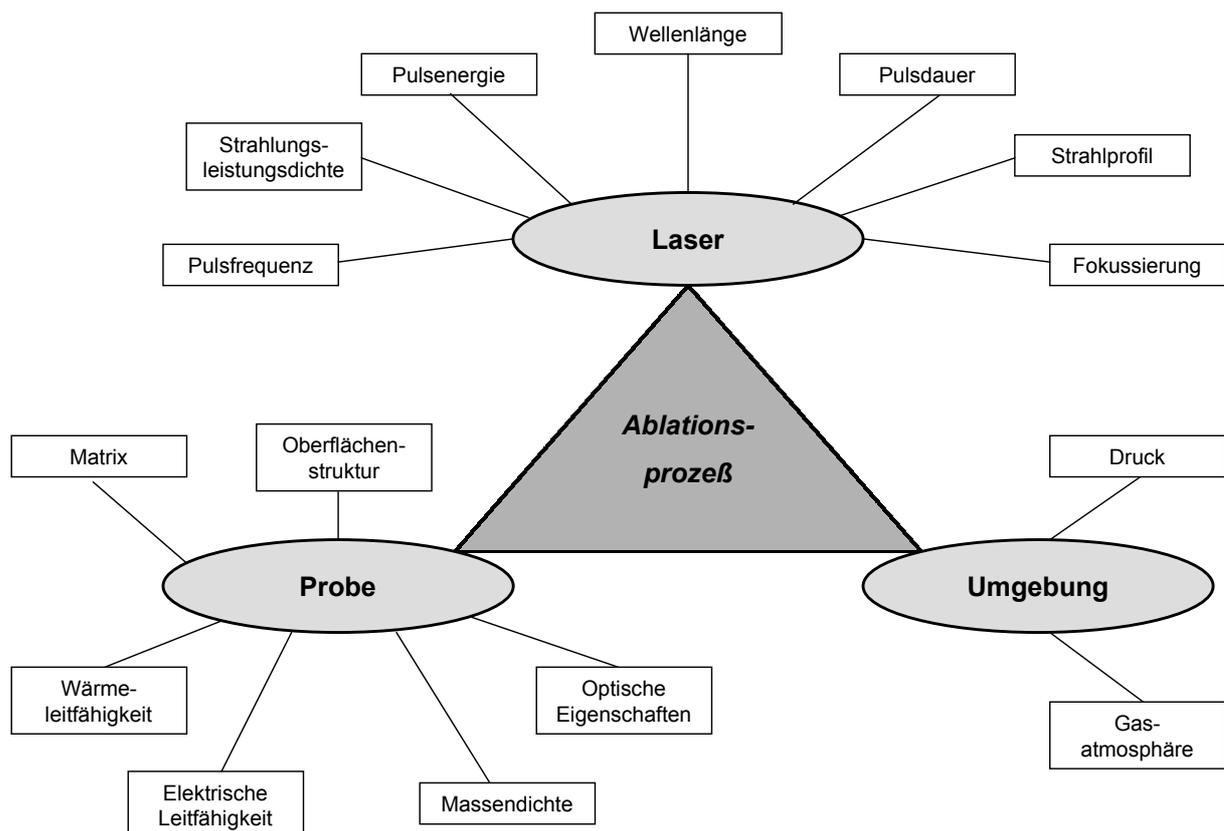


Abbildung 4: Übersicht über die den Ablationsprozess beeinflussenden Parameter

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Parameter existiert bislang noch keine allgemeingültige Theorie, die alle Abhängigkeiten quantitativ erfasst. Unter definierten Bedingungen ist jedoch eine Beschreibung der Wechselwirkungen möglich. Im Folgenden soll daher die Theorie nach Phipps und Dreyfus [35] erläutert werden, die für die Wechselwirkung eines Laserstrahls mit einer Strahlungsleistungsdichte von $> 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ und einer Pulsdauer von einigen Nanosekunden aufgestellt wurde. Dies entspricht den Parametern der überwiegend verwendeten Laserablationssysteme, allerdings gelten die Betrachtungen nur für die Ablation im Vakuum. Unter diesen

Bedingungen läßt sich der zeitliche Ablauf der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Festkörperoberfläche in zwei Phasen einteilen.

In der ersten Phase wird zunächst eine dünne Schicht des Probenmaterials durch die Strahlungsenergie der eintreffenden Photonen aufgeheizt. Die resultierende Oberflächentemperatur kann nach Gl. (1) berechnet werden:

$$T = 2P \sqrt{\frac{t}{\pi \rho K C}} + T_0 \quad (1)$$

T	:	Oberflächentemperatur	[K]
P	:	Strahlungsleistungsdichte	[W m ⁻²]
t	:	Pulsdauer	[s]
ρ	:	Massendichte	[kg m ⁻³]
K	:	spezifische Wärmeleitfähigkeit	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
C	:	spezifische Wärmekapazität	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]
T ₀	:	Ausgangstemperatur	[K]

Demnach werden bei größeren Strahlungsleistungsdichten und längeren Pulsdauern höhere Temperaturen erzeugt. Entsprechend niedrigere Temperaturen entstehen bei Proben mit höherer Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Massendichte. Unter den gegebenen Bedingungen werden in dieser Phase bereits Oberflächentemperaturen von mehreren 1000 K erreicht, so daß eine Verdampfung der Probe eintritt.

Die zweite Phase der Wechselwirkung beginnt mit der Ausbildung eines Plasmas an der Probenoberfläche. Das durch thermische Aufheizung aus der Oberfläche verdampfte Material besteht aus Neutralteilchen und Ionen, die nun ihrerseits in Wechselwirkung mit der eintreffenden Laserstrahlung treten. Entscheidend für den Beginn der Plasmabildung ist die Anwesenheit freier Elektronen, die den Schwellenwert der zur Plasmabildung erforderlichen Strahlungsleistungsdichte um zwei bis drei Größenordnungen senken. Die freien Elektronen werden durch inverse Bremsstrahlung weiter aufgeheizt. Dieser Vorgang verläuft besonders effizient im IR-Bereich, da der Absorptionsquerschnitt eines Elektrons für inverse Bremsstrahlung

proportional zum Quadrat der Wellenlänge ist. Durch Stoßionisation können die so erzeugten Elektronen nun weitere Neutralteilchen ionisieren, so daß die Plasmabildung lawinenartig einsetzt. Bei Verwendung von Wellenlängen im UV-Bereich kann die Ionisation der Neutralteilchen - bedingt durch die höhere Photonenenergie - auch durch direkte Photoionisation nach einer Multiphotonenabsorption erfolgen.

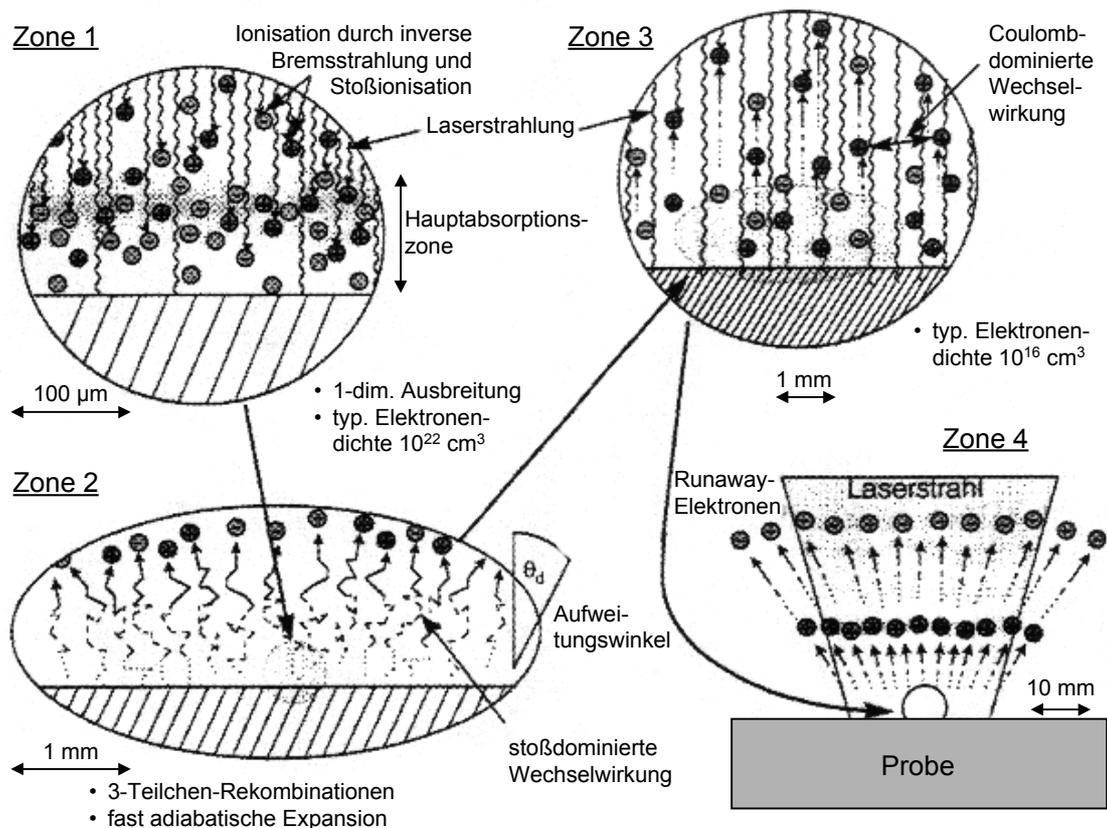


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Entstehung und Ausbreitung eines laserinduzierten Plasmas

Die physikalischen Vorgänge nach der Entstehung des laserinduzierten Plasmas an der Probenoberfläche sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Absorption der eintreffenden Laserstrahlung ist räumlich auf einen Bereich von etwa 100 µm oberhalb der Probenoberfläche begrenzt (Zone 1). Die hohe Elektronendichte von etwa 10^{22} cm^{-3} im Plasma (diese entspricht annähernd der Elektronendichte in Festkörpern) bewirkt eine nahezu vollständige Absorption von IR-Strahlung, während

UV-Strahlung nur teilweise absorbiert wird. Bei der nachfolgenden Expansion nehmen Temperatur und Dichte des Plasmas ab (Zone 2), wobei diese Expansion nicht halbkugelförmig, sondern in Form eines aufgeweiteten Strahls erfolgt (Aufweitungswinkel $\theta_d = 20^\circ - 40^\circ$). In einer Entfernung von 1-3 mm von der Probenoberfläche (sog. „Korona-Region“) hat sich das Plasma soweit verdünnt, daß bei einer Elektronendichte von etwa 10^{16} cm^{-3} kaum noch Stoßionisation stattfindet (Zone 3). Elektronen besonders hoher Energie (sog. „Runaway-Elektronen“) sind in der Lage, sich um einige cm vollständig aus dem Bereich der Plasmabildung zu entfernen.

Die beschriebenen Prozesse finden ebenfalls bei der Ablation unter Argon-Atmosphäre statt. Der wichtigste Unterschied zur Ablation im Vakuum besteht darin, daß die Trägheit der umgebenden Atmosphäre der Expansion des Plasmas entgegenwirkt. Die Plasmabildung bleibt somit näher auf die Probenoberfläche beschränkt. Weiterhin ist der Schwellenwert der zur Plasmabildung erforderlichen Strahlungsleistungsdichte geringer, da dieser antiproportional zum Umgebungsdruck ist. Hierdurch kann ein dielektrischer Durchbruch im Argon erfolgen, der die Probe zusätzlich von der einfallenden Laserstrahlung abschirmen kann. Man bezeichnet diesen in der Regel unerwünschten Effekt als „plasma shielding“.

Der spezielle Fall der Laseranregung eines dielektrischen Festkörpers ist in Abbildung 6 dargestellt. Im Vergleich zur Ablation leitender bzw. halbleitender Materialien ist hier die Erzeugung freier Elektronen, die zur Plasmabildung führen, deutlich erschwert. Die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband beträgt für einen CaF_2 -Kristall beispielsweise 12 eV. Um eine elektronische Anregung in das Leitungsband zu induzieren, muß demnach bei Verwendung eines ArF-Excimer-Lasers ($\lambda = 193 \text{ nm}$, Photonenenergie 6.43 eV) eine Zwei-Photonenabsorption, bei einem frequenzvervielfachten Nd:YAG-Laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$, Photonenenergie 4.66 eV) bereits eine Drei-Photonenabsorption erfolgen (vgl. Abbildung 6 (a)). Die angeregten Elektronen relaxieren nachfolgend an den unteren Rand des Leitungsbandes (Abbildung 6 (b)) und können von dort entweder unter Strahlungsemission rekombinieren (Abbildung 6 (c)) [36] oder unter Exciton-Bildung permanente Kristalldefekte erzeugen (Abbildung 6 (d)). Die Bildung von Defektzentren ist für den weiteren Ablationsprozeß von entscheidender Bedeutung,

da sich zum einen die optischen Eigenschaften der Probe verändern [37, 38], zum anderen aber auch eine zunehmende Anzahl an schwächer gebundenen Atomen entsteht, die leichter aus der Festkörperoberfläche ablatiert werden [39].

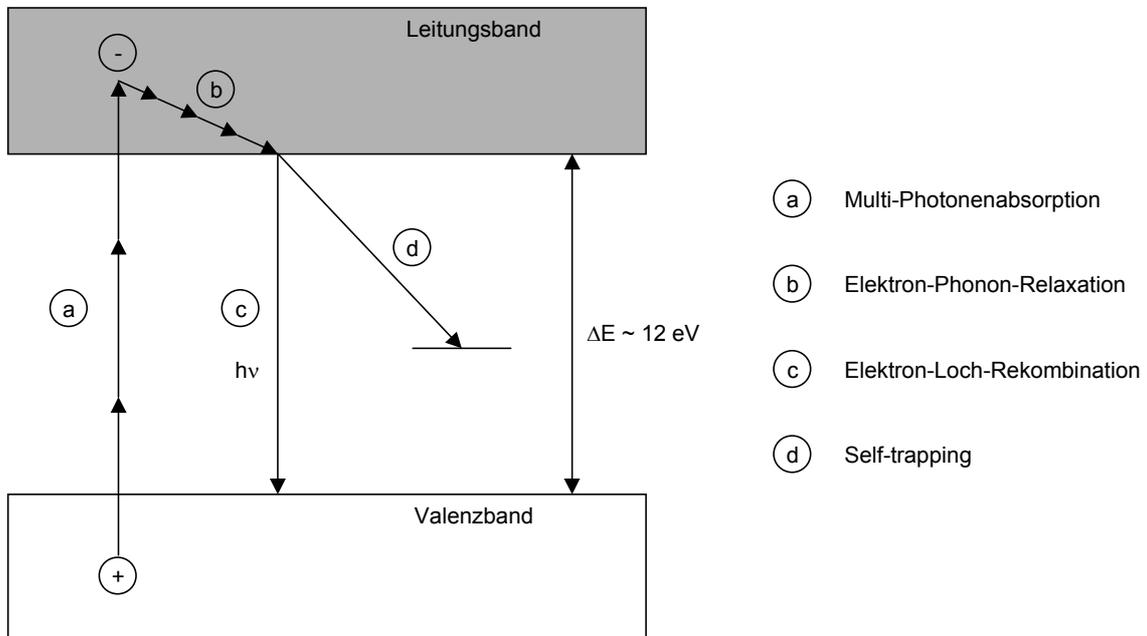


Abbildung 6: Anregung eines dielektrischen Festkörpers durch Laserstrahlung am Beispiel von CaF_2 [40]

2.1.3 Fraktionierungsprozesse in LA-ICP-MS-Systemen

Als Fraktionierung bezeichnet man allgemein die nicht-stöchiometrische Erzeugung eines Proben-aerosols bzw. die nicht-stöchiometrische Detektion dieses Aerosols im ICP-MS. Fraktionierungseffekte sind ein allgegenwärtiges Problem der LA-ICP-MS und hängen von ähnlich vielen Parametern ab wie der Ablationsprozeß selbst (vgl. Abbildung 4). Eine Unterteilung der Fraktionierungseffekte wird häufig nach dem Ort ihrer Entstehung vorgenommen:

1.) Fraktionierung während des Ablationsprozesses

Die Laserablation von Festkörpern führt in jedem Fall zu einer Erwärmung der Probe (vgl. Gl. (1)). Aufgrund der unterschiedlichen Schmelz- und Siedetemperaturen der Analyten und deren jeweiligen chemischen Bindungsformen werden diese auch unterschiedlich stark verdampft, so daß eine Anreicherung leichtflüchtiger Elemente im Proben-aerosol erfolgt. Diese Art der Fraktionierung wird daher auch als thermische Fraktionierung bezeichnet. Matrices, bei denen dieser Effekt besonders ausgeprägt auftritt, sind Legierungen wie z. B. Messing, das aus Zn (Sdp.: 1182 K) und Cu (Sdp.: 2868 K) besteht [41-43]. Kuhn und Günther [43] zeigten anhand der Analyse einer zertifizierten Messingprobe, daß kleinere Partikel (< 20 nm) an Zink, größere Partikel (> 100 nm) hingegen an Kupfer angereichert sind. Die Erklärung hierfür ist, daß Zink bei der Ablation nahezu vollständig verdampft wird und somit aus der Gasphase im Trägergas resublimiert. Kupfer wird dagegen nur teilweise verdampft und erstarrt daher bevorzugt aus der flüssigen Phase in Form kleiner Tröpfchen.

Fraktionierungseffekte spielen eine entscheidende Rolle bei der Quantifizierung und können insbesondere dann zu falschen Resultaten führen, wenn nicht-matrixangepaßte Standards verwendet werden und die Fraktionierung der Analyten zwischen Standard und Probe unterschiedlich ist [44]. Generell konnte gezeigt werden, daß Fraktionierungseffekte durch Verwendung kürzerer Wellenlängen und höherer Strahlungsleistungsdichten zwar gesenkt, in vielen Fällen jedoch nicht vollständig eliminiert werden können [45-47].

2.) Fraktionierung während des Transports zum ICP-MS

Dieser auch als Partikelfraktionierung bezeichnete Effekt entsteht aufgrund der breiten Partikelgrößenverteilung des Probenaserosols, das Partikel mit einem Durchmesser von < 5 nm bis etwa $10 \mu\text{m}$ enthält. Sehr kleine Partikel können beim Transport in das ICP-MS in der Ablationskammer oder an den Schlauchwänden kondensieren [48], während größere Partikel aufgrund der Gravitation weniger effizient transportiert werden [18]. Da die Elementkonzentrationen nicht in allen Partikelgrößenfraktionen gleich sind (s. Punkt 1), entspricht das Probenaserosol am Eingang des ICP-MS nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe.

3.) Fraktionierung im ICP-MS

In früheren Veröffentlichungen wurde dem ICP keine bedeutende Rolle als Quelle von Fraktionierungseffekten zugeordnet. Neuere Untersuchungen konnten jedoch zeigen, daß das ICP in vielen Fällen einen entscheidenden Beitrag zur Fraktionierung leistet. Ursächlich hierfür ist wiederum die Partikelgrößenverteilung des Probenaserosols. Partikel mit einem Durchmesser $> 1.5 \mu\text{m}$ werden im ICP nur teilweise verdampft und ionisiert [49, 50]. Ähnlich wie bei der thermischen Fraktionierung während des Ablationsprozesses werden somit auch im ICP die leichtflüchtigen Elemente aus größeren Partikeln bevorzugt verdampft [43].

Bei LA-ICP-MS-Analysen tritt in der Praxis eine Überlagerung aller genannten Effekte auf, die sich zum Teil gegenseitig aufheben können. Prinzipiell empfiehlt sich für die Kalibration und Quantifizierung jedoch die Verwendung matrixangepaßter Standards, um die Fraktionierungseffekte zwischen Probe und Standard anzugleichen [51, 52].

2.1.4 Experimentelle Anordnung eines LA-ICP-MS-Systems

Der experimentelle Grundaufbau der in der Literatur beschriebenen LA-ICP-MS-Kopplungen ist prinzipiell einheitlich (Abbildung 7). Die Probe befindet sich in einer Ablationskammer, durch die das Trägergas (Ar oder He) strömt. Der mit einer Frequenz von 2-20 Hz gepulste Laserstrahl wird durch ein Fenster in die Ablationskammer fokussiert. Kommerziell erhältliche Lasersysteme erlauben weiterhin die Beobachtung der Probe, z. B. über eine CCD-Kamera. Während der Analyse kann die Probe mit Hilfe eines Schrittmotors relativ zum Laserstrahl bewegt werden, so daß bei Bulkanalysen eine größere Probenfläche analysiert und der Einfluß von Inhomogenitäten gesenkt wird. Das ablatierte Probenaerosol wird mit Hilfe eines Gasstromes über eine Schlauchverbindung direkt in die Torch des ICP-MS geleitet.

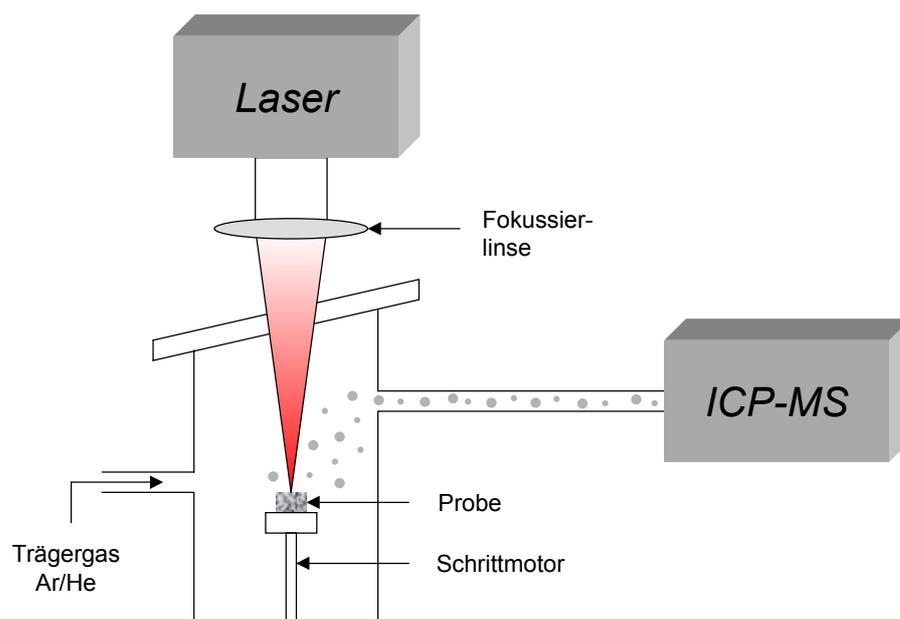


Abbildung 7: Grundaufbau eines LA-ICP-MS-Kopplungssystems

In der Praxis werden für die Ablation vorwiegend Lasersysteme mit Wellenlängen im UV-Bereich verwendet. Die drei häufigsten Laser sind der frequenzvervierfachte bzw. -verfünffachte Nd:YAG-Laser ($\lambda = 266$ nm bzw. 213 nm) sowie der ArF-Excimer-Laser ($\lambda = 193$ nm), die bei Pulslängen von etwa 5-10 ns betrieben werden.

Für den Proben­transport aus der Ablationskammer in das ICP-MS wird häufig Ar als Trägergas verwendet. Günther und Heinrich konnten jedoch zeigen, daß die Empfindlichkeit bei Verwendung von He um den Faktor 2-3 gesteigert werden kann, während gleichzeitig das Untergrundsignal über den gesamten Massenbereich um etwa eine Größenordnung abgesenkt wird. Dieses Verfahren erfordert allerdings Modifizierungen des ICP-MS, um den durch He verursachten Druckanstieg im Interfacebereich auszugleichen [53, 54].

Nahezu alle kompakten Festkörper können ohne jegliche Probenvorbereitung direkt mittels LA-ICP-MS analysiert werden. Bei der Analyse von Pulverproben, die auch in dieser Arbeit untersucht werden, ist jedoch ein zusätzlicher Probenvorbereitungsschritt nötig, der die Probe in eine kompakte Form überführt. Im einfachsten Fall wird das Pulver hierfür in einer herkömmlichen Laborpresse zu Preßlingen verarbeitet. Bei einigen Probenmaterialien wird eine ausreichende mechanische Stabilität jedoch nur unter Verwendung von Bindemitteln erreicht. Hierzu werden z. B. Graphitpulver [55, 56], Cellulose [55], Polymere [57-59] oder Metallpulver [60] verwendet, die in geeigneten Verhältnissen mit der Probensubstanz vermischt werden. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Probe einerseits durch das Bindemittel verdünnt wird, andererseits aber auch Verunreinigungen und Inhomogenitäten erzeugt werden, die sich speziell bei der Analyse im Spurenbereich auf die Richtigkeit und Präzision der Ergebnisse auswirken. Weiterhin entstehen durch die Matrix des Bindemittels zusätzliche Interferenzen im ICP-MS. Eine alternative, aber experimentell aufwendigere Methode ist die Herstellung sog. Schmelztargets, bei der die Probe mit einem Glasbildner (z. B. Lithiumtetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) vermischt und geschmolzen wird [61-65].

2.1.5 Kalibrations- und Quantifizierungsmethoden

Im Gegensatz zur Analyse von Lösungen stellt die Kalibration und richtige Quantifizierung eines der größten Probleme der LA-ICP-MS dar. Obwohl eine Reihe von Kalibrationsmethoden entwickelt wurde, ist bislang keine dieser Methoden universell verwendbar.

In den Kapiteln 2.1.2 und 2.1.3 wurden einige der Parameter diskutiert, die den Ablationsprozess beeinflussen. Dieser ist u. a. auch von den Probeneigenschaften abhängig, so daß die Erzeugung eines Probenaerosols aus verschiedenen Matrices auch bei identischen Laserparametern unterschiedlich ist. In der Praxis führt diese matrixabhängige Ablation zu unterschiedlichen Ablationsraten, unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen und unterschiedlichen Fraktionierungseffekten. Diese Effekte können daher die Richtigkeit der LA-ICP-MS-Analyseergebnisse insbesondere dann beeinflussen, wenn die zur Kalibration verwendeten Standards eine andere Matrixzusammensetzung aufweisen als die analysierten Proben (sog. nicht-matrixangepaßte Kalibration). Vorzugsweise sollten zur Kalibration deshalb matrixangepaßte Standards verwendet werden, deren Verfügbarkeit angesichts der Vielzahl der untersuchten Matrices jedoch häufig limitiert ist.

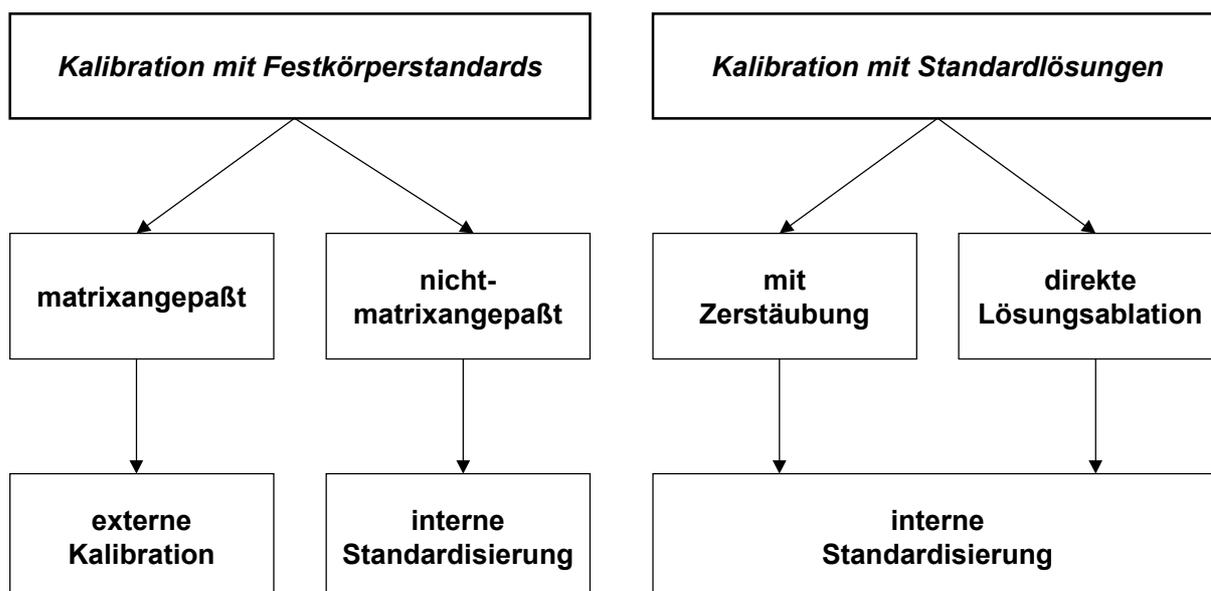


Abbildung 8: Einteilung wichtiger Kalibrationsmethoden in der LA-ICP-MS

Abbildung 8 gibt einen Überblick über die in der LA-ICP-MS häufig angewandten Kalibrationsmethoden, wobei eine Unterteilung danach vorgenommen wurde, ob die Kalibration unter Verwendung von Festkörperstandards oder von Standardlösungen durchgeführt wird.

Im „Idealfall“ stehen für die Kalibration mehrere matrixangepaßte zertifizierte Referenzmaterialien zur Verfügung, die die Analyten in einem der Probe ähnlichen Konzentrationsbereich enthalten. Alternativ können Festkörperstandards verwendet werden, deren Elementkonzentrationen mit Hilfe unabhängiger Methoden (z. B. nach einem naßchemischen Aufschlußverfahren) genau bestimmt wurden. Im Falle von Pulverproben ist es weiterhin möglich, Standards mit abgestuften Konzentrationen durch gezielte Dotierung mit Standardlösungen herzustellen. Mit diesen Materialien können externe Kalibrationskurven aufgenommen werden, über die nachfolgend die Probe quantifiziert wird. Obwohl bei der matrixangepaßten Kalibration davon ausgegangen wird, daß das Ablationsverhalten von Standard und Probe identisch ist, müssen Signalschwankungen und -drifts korrigiert werden, die z. B. durch zeitlich variierende Ablationsraten oder durch eine abnehmende Transmission des Massenspektrometers während der Messungen entstehen. Dies ist durch die simultane Messung eines internen Standards (z. B. eines Matrixelementes) möglich.

Die nicht-matrixangepaßte Kalibration ist eine alternative und häufig angewandte Quantifizierungsmethode, die – wie bereits erwähnt – dann verwendet wird, wenn keine geeigneten matrixangepaßten Kalibrationsstandards verfügbar sind. Die Quantifizierung erfolgt hierbei über ein internes Standardelement, dessen Konzentration sowohl in den Kalibrationsstandards als auch in der Probe bekannt sein muß. Die Analytkonzentrationen können dann nach Gl. (2) berechnet werden:

$$c_{Pr}^A = \frac{I_{Std}^{IS}}{I_{Std}^A} \cdot \frac{c_{Std}^A}{c_{Std}^{IS}} \cdot c_{Pr}^{IS} \cdot \frac{I_{Pr}^A}{I_{Pr}^{IS}} \quad (2)$$

c_{Pr}^A, c_{Pr}^{IS} : Konzentration des Analyten (A) und internen Standards (IS)
in der Probe [g g⁻¹]

$c_{\text{Std}}^A, c_{\text{Std}}^{\text{IS}}$: Konzentration des Analyten (A) und internen Standards (IS)
im Kalibrationsstandard [g g⁻¹]

$I_{\text{Pr}}^A, I_{\text{Pr}}^{\text{IS}}$: Intensität des Analyten (A) und internen Standards (IS)
in der Probe [counts s⁻¹]

$I_{\text{Std}}^A, I_{\text{Std}}^{\text{IS}}$: Intensität des Analyten (A) und internen Standards (IS)
im Kalibrationsstandard [counts s⁻¹]

Mit der Definition

$$\text{RSC}_{\text{Std}}^A = \frac{I_{\text{Std}}^A}{I_{\text{Std}}^{\text{IS}}} \cdot \frac{c_{\text{Std}}^{\text{IS}}}{c_{\text{Std}}^A} \quad (3)$$

$\text{RSC}_{\text{Std}}^A$: Relativer Empfindlichkeitskoeffizient des Analyten (A)
im Kalibrationsstandard

folgt aus Gl. (2):

$$c_{\text{Pr}}^A = \frac{1}{\text{RSC}_{\text{Std}}^A} \cdot c_{\text{Pr}}^{\text{IS}} \cdot \frac{I_{\text{Pr}}^A}{I_{\text{Pr}}^{\text{IS}}} \quad (4)$$

Aus Gl. (4) ist direkt ersichtlich, daß die Quantifizierung über eine nicht-matrixangepaßte interne Standardisierung nur dann zu richtigen Ergebnissen führt, wenn die Bedingung

$$\text{RSC}_{\text{Std}}^A = \text{RSC}_{\text{Pr}}^A \quad (5)$$

RSC_{Pr}^A : Relativer Empfindlichkeitskoeffizient des Analyten (A)
in der Probe

erfüllt ist.

Genau aus dieser Bedingung ergeben sich jedoch deutliche Einschränkungen der nicht-matrixangepaßten internen Standardisierung, da die elementspezifischen RSCs bei der LA-ICP-MS zwischen Probe und nicht-matrixangepaßten Standards variieren können. Ursächlich hierfür sind wiederum Fraktionierungseffekte während der Ablation, vorwiegend aber die Anregung und Ionisierung der Partikel im ICP selbst, wie Rodushkin et al. anhand der Analyse von 67 Elementen in 16 verschiedenen Matrices zeigten [66, 67]. Dabei konnte für insgesamt 34 dieser Elemente eine Unterteilung in drei Gruppen vorgenommen werden, innerhalb derer die Empfindlichkeiten miteinander korrelierten. Für die restlichen 33 Elemente wurde keine einheitliche Korrelation mit einer der drei anderen Gruppen gefunden. Für die richtige Quantifizierung ist die Wahl eines geeigneten internen Standards entscheidend, der jeweils zur gleichen Gruppe gehören muß wie die Analyten, da sonst allenfalls semiquantitative Ergebnisse erhalten werden.

Vergleichbare Daten wurden von Longerich et al. bei der Analyse des in der LA-ICP-MS häufig verwendeten NIST-Glasstandards SRM 612 publiziert [44]. Hier wurden mit Hilfe einer Clusteranalyse 53 Elemente in insgesamt fünf verschiedene Gruppen eingeteilt, wobei die beiden größten Gruppen aus Elementen bestehen, die vorwiegend lithophilen (38 Elemente) bzw. chalkophilen (10 Elemente) Charakter aufweisen. Im Vergleich mit den oben erwähnten Gruppen von Rodushkin et al. zeigen sich jedoch wenig Übereinstimmungen. So fallen z. B. die als lithophil zusammengefaßten Elemente bei Rodushkin et. al bereits in drei verschiedene Gruppen, was die Problematik einer nicht-matrixangepaßten internen Standardisierung unterstreicht.

Systematische Abweichungen von zertifizierten Werten wurden von Craig et al. berichtet [68], die ebenfalls die NIST-Glasstandards SRM 610, 612, 614 und 616 zur nicht-matrixangepaßten Quantifizierung des geologischen Referenzmaterials NIST-1b (Argillaceous limestone) verwendeten. Obwohl bei der Erstellung der Kalibrationsgeraden (mit ^{43}Ca als internem Standard) exzellente Regressionskoeffizienten erhalten wurden, lagen alle analysierten Elementkonzentrationen deutlich unter den zertifizierten Werten, während die Kalibration mit matrixangepaßten Referenzmaterialien zu einer guten Übereinstimmung führte.

Eine Alternative zur Kalibration mit Festkörperstandards ist die Lösungskalibration, deren Vorteil in der Verfügbarkeit und einfachen Herstellung von Standardlösungen beliebiger Konzentration liegt. Grundsätzlich lassen sich aus dem experimentellen Aufbau zwei verschiedene Prinzipien der Lösungskalibration unterscheiden (vgl. Abbildung 8). Im ersten Fall wird die Standardlösung zerstäubt, wobei hierfür in der Regel ein Ultraschallzerstäuber mit nachfolgender Desolvatisierungseinheit verwendet wird, um einerseits ein weitgehend trockenes – und somit dem laserinduzierten ähnliches – Aerosol zu erhalten, und andererseits keine zusätzlichen Interferenzen zu erzeugen. Das Aerosol der Standardlösung wird entweder direkt durch die Ablationskammer geleitet und mit dem Probenaerosol vermischt (sog. Mono-Gas-System) [64, 69, 70] oder erst nach der Ablationskammer über ein Y-Stück zugeführt (sog. Dual-Gas-System) [71]. Das Dual-Gas-System bietet dabei den Vorteil, daß beide Gasflüsse getrennt voneinander optimiert werden können, allerdings entspricht die Summe der beiden Gasflüsse nicht immer dem vom ICP-MS benötigten optimalen Gasfluß, so daß Intensitätsverluste von bis zu 35 % entstehen [71]. Bei der zweiten Methode der Lösungskalibration wird die Standardlösung in einem mit Kunststoffolie abgedeckten Teflongefäß in die Ablationskammer eingebracht. Die Folie wird mit einigen Laserpulsen durchschossen und die Lösung anschließend direkt ablatiert [72, 73].

Zur Quantifizierung wird auch bei der Lösungskalibration ein internes Standardelement bekannter Konzentration benötigt, über das die unterschiedlichen Empfindlichkeiten von ICP-MS (zerstäubte bzw. ablatierte Lösungen) und LA-ICP-MS (laserinduziertes Aerosol) korrigiert werden.

Die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA, s. Kapitel 2.3) hat in der LA-ICP-MS – im Gegensatz zu anderen massenspektrometrischen Festkörpermethode n wie der SSMS [17, 74] oder GDMS [75] - bislang keine weite Verbreitung gefunden. Dennoch wurde ihre prinzipielle Anwendbarkeit bereits in zwei Veröffentlichungen demonstriert, die jedoch eine vergleichsweise aufwendige Probenvorbereitung beinhalteten. Scholze et al. [76] bestimmten Ni, Cu, Cd, Ba und Pb in Birkenblättern, die zunächst getrocknet, verascht und nach Zugabe der angereicherten Spike-Lösung erneut getrocknet und zu Preßlingen verarbeitet wurden. Die Ergebnisse der LA-ICP-MSIVA zeigten mit Ausnahme des Elementes

Cd eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus einem Aufschlußverfahren. Weiterhin lagen die RSDs für fast alle Elemente unter 10 %. Die Bestimmung von Zr und Hf in Gesteinsproben mittels LA-ICP-MSIVA wurde von Reid et al. durchgeführt [77]. Die gemahlene Probe wurde nach Zugabe der Spike-Lösung in ein Schmelztarget überführt. Die mit den Literaturangaben übereinstimmenden Konzentrationen konnten für beide Elemente mit einer für die LA-ICP-MS außergewöhnlich hohen Präzision (< 1 % RSD für Zr, 3.5 % RSD für Hf) bestimmt werden.

2.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) zählt zu den derzeit wichtigsten Multielementmethoden und hat aufgrund ihrer Nachweisstärke und Robustheit sowie der Möglichkeit einer on-line-Kopplung mit verschiedenen Trenn- und Probenzuführungssystemen weltweite Verbreitung in analytischen Laboratorien erlangt.

Das Grundprinzip der ICP-MS besteht darin, das Probenmaterial in einem induktiv gekoppelten Argonplasma als Ionenquelle zu verdampfen und aus den atomaren und molekularen Bestandteilen Ionen zu erzeugen. Diese Ionen werden in ein Massenseparationssystem hineinbeschleunigt und nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis getrennt. Die Ionenströme werden mit einem Detektor registriert und über ein Rechnersystem ausgewertet.

Die in dieser Arbeit verwendeten ICP-MS-Gerätetypen werden in den Kapiteln 3.2.2.1 und 3.2.3.1 detailliert beschrieben. Für weiterführende Grundlagen und Anwendungen der ICP-MS sei auf Lehrbücher [78-80] und Fachzeitschriften sowie auf die jährlich im *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* erscheinenden *Atomic Spectrometry Updates* verwiesen.

2.3 Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA)

Die MSIVA wird aufgrund ihrer anerkannt hohen Richtigkeit und Präzision auch als definitive Methode bezeichnet [81]. Analysierbar sind alle Elemente, die mindestens zwei stabile oder quasistabile Isotope besitzen, deren Isotopenverhältnis massenspektrometrisch genau bestimmt werden kann [82, 83]. Das Prinzip der MSIVA ist in Abbildung 9 schematisch am Beispiel von Strontium dargestellt.

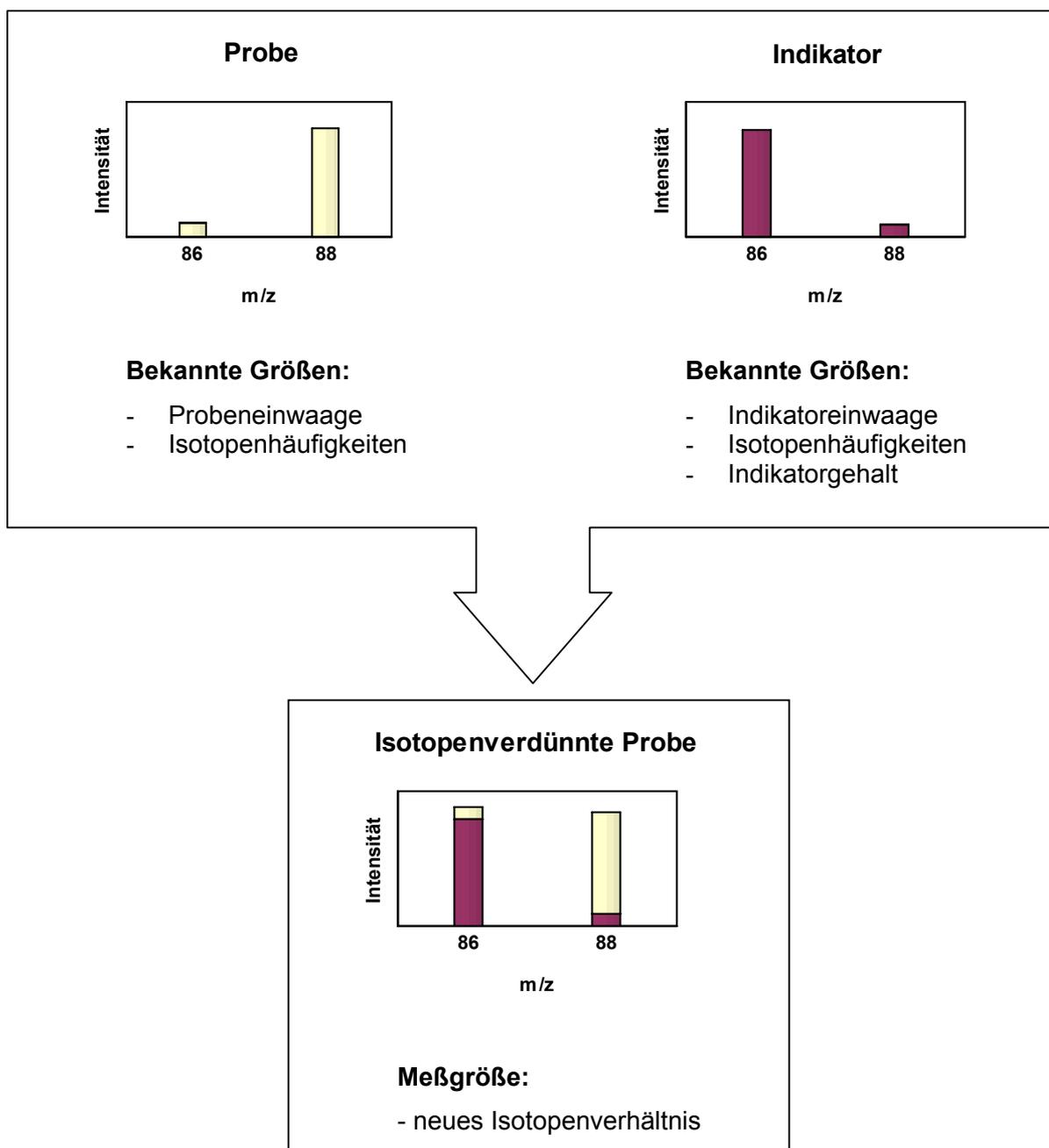


Abbildung 9: Prinzip der MSIVA am Beispiel Strontium

Zu der Probe mit unbekanntem Gehalt und in der Regel natürlicher Isotopenzusammensetzung wird eine bekannte Menge eines sog. Indikators (engl.: Spike) gegeben (Verdünnungsschritt), der das zu analysierende Element in einem nicht natürlichen Isotopenverhältnis enthält. Nach vollständiger Durchmischung von Probe und Indikator stellt sich ein neues Isotopenverhältnis ein, das massenspektrometrisch genau bestimmt wird. Der Gehalt der Probe lässt sich dann aus den Isotopenhäufigkeiten der Probe, den Isotopenhäufigkeiten und der Konzentration des Indikators sowie dem gemessenen Isotopenverhältnis R der isotonenverdünnten Probe berechnen.

Für das Isotopenverhältnis R der isotonenverdünnten Probe gilt folgende Beziehung:

$$R = \frac{{}^{86}\text{Sr}}{{}^{88}\text{Sr}} = \frac{{}^{86}h_{\text{Pr}} \cdot N_{\text{Pr}} + {}^{86}h_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{Ind}}}{{}^{88}h_{\text{Pr}} \cdot N_{\text{Pr}} + {}^{88}h_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{Ind}}} \quad (6)$$

${}^{86}h_{\text{Pr}}, {}^{88}h_{\text{Pr}}$: Häufigkeiten der Isotope ${}^{86}\text{Sr}$ und ${}^{88}\text{Sr}$ in der Probe [%]

${}^{86}h_{\text{Ind}}, {}^{88}h_{\text{Ind}}$: Häufigkeiten der Isotope ${}^{86}\text{Sr}$ und ${}^{88}\text{Sr}$ im Indikator [%]

N_{Pr} : Zahl der Strontiumatome in der Probe

N_{Ind} : Zahl der Strontiumatome im Indikator

Unter Verwendung von

$$N_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}} \cdot G_{\text{Ind}} \quad (7)$$

E_{Ind} : Indikatoreinwaage [g]

G_{Ind} : Indikatorgehalt [Atome g^{-1}]

ergibt sich durch Auflösen von Gl. (6) nach N_{Pr} :

$$N_{\text{Pr}} = E_{\text{Ind}} \cdot G_{\text{Ind}} \frac{{}^{86}h_{\text{Ind}} - R \cdot {}^{88}h_{\text{Ind}}}{R \cdot {}^{88}h_{\text{Pr}} - {}^{86}h_{\text{Pr}}} \quad (8)$$

Für die Absolutmenge an Strontium in der Probe m_{Sr} folgt:

$$m_{\text{Sr}} = N_{\text{Pr}} \cdot \frac{M_{\text{Sr,Pr}}}{N_{\text{A}}} = E_{\text{Ind}} \cdot G_{\text{Ind}} \cdot \frac{M_{\text{Sr,Pr}}}{N_{\text{A}}} \cdot \frac{{}^{86}\text{h}_{\text{Ind}} - R \cdot {}^{88}\text{h}_{\text{Ind}}}{R \cdot {}^{88}\text{h}_{\text{Pr}} - {}^{86}\text{h}_{\text{Pr}}} \quad (9)$$

m_{Sr}	:	Absolutmenge Strontium in der Probe	[g]
$M_{\text{Sr, Pr}}$:	Molmasse von Strontium in der Probe	[g mol ⁻¹]
N_{A}	:	Avogadro-Konstante	[Atome mol ⁻¹]

Mit

$$G_{\text{Ind}} = \frac{c_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{A}}}{M_{\text{Sr,Ind}}} \quad (10)$$

c_{Ind}	:	Strontiumkonzentration des Indikators	[g g ⁻¹]
$M_{\text{Sr, Ind}}$:	Molmasse von Strontium im Indikator	[g mol ⁻¹]

ergibt sich für die Elementkonzentration c_{Sr} in der Probe:

$$c_{\text{Sr}} = c_{\text{Ind}} \cdot \frac{E_{\text{Ind}}}{E_{\text{Pr}}} \cdot \frac{M_{\text{Sr,Pr}}}{M_{\text{Sr,Ind}}} \cdot \frac{{}^{86}\text{h}_{\text{Ind}} - R \cdot {}^{88}\text{h}_{\text{Ind}}}{R \cdot {}^{88}\text{h}_{\text{Pr}} - {}^{86}\text{h}_{\text{Pr}}} \quad (11)$$

c_{Sr}	:	Strontiumkonzentration der Probe	[g g ⁻¹]
E_{Pr}	:	Probeneinwaage	[g]

Der Gehalt des Indikators G_{Ind} wird über eine sog. inverse MSIVA bestimmt. Hierzu wird der Indikator mit einer exakten Menge eines Elementstandards bekannter Konzentration und natürlicher Isotopenzusammensetzung versetzt. Die inverse MSIVA entspricht somit einer Isotopenverdünnungsanalyse des Indikators. Aus Gl. (6) erhält man durch Auflösen nach N_{Ind} und Division durch die Indikatoreinwaage E_{Ind} :

$$G_{\text{Ind}} = \frac{N_{\text{Ind}}}{E_{\text{Ind}}} = \frac{N_{\text{Std}}}{E_{\text{Ind}}} \cdot \frac{R \cdot {}^{88}\text{h}_{\text{Std}} - {}^{86}\text{h}_{\text{Std}}}{{}^{86}\text{h}_{\text{Ind}} - R \cdot {}^{88}\text{h}_{\text{Ind}}} \quad (12)$$

Die bei der MSIVA auftretenden Fehlerquellen sind grundsätzlich bekannt. Von entscheidender Bedeutung ist vor allem, daß eine vollständige Durchmischung der Proben- und Indikatorisotope stattfindet. Im Falle einer „idealen“ Durchmischung erfolgt dabei eine Isotopenequilibration, d. h. ein vollständiger Austausch zwischen den Isotopen der Probe und des Indikators. Dies wird in der Regel bei Totalaufschlüssen auch dann erreicht, wenn die Isotope der Probe und des Indikators ursprünglich in unterschiedlichen chemischen Formen vorliegen (z. B. in einer festen Probe als Oxid oder Carbonat, in der Indikatorlösung dagegen als Nitrat oder Chlorid). Falls keine vollständige Isotopenequilibration, sondern lediglich eine Durchmischung von Probe und Indikator erfolgt, ist die Richtigkeit einer MSIVA nur dann gewährleistet, wenn die Detektion im ICP-MS unabhängig von der jeweiligen chemischen Form ist. Die erfolgreiche Verwendung der spezies-unspezifischen MSIVA in zahlreichen Arbeiten demonstriert jedoch, daß diese Voraussetzung erfüllt ist [84-89]. Auch bei der in dieser Arbeit entwickelten LA-ICP-MSIVA erfolgt keine vollständige Isotopenequilibration, da die Indikatorlösung bei der Probenvorbereitung (s. Kapitel 3.3.4.4 und 3.3.5.4) lediglich mit der Pulverprobe suspendiert und durch Eintrocknen möglichst homogen in dieser verteilt wird. Daher muß für den Erhalt richtiger Ergebnisse sowohl der Ablationsprozeß selbst, als auch die Detektion im ICP-MS unabhängig von den chemischen Formen der Analyten in der Probe und der Indikatorisotope sein (für eine ausführlichere Diskussion s. Kapitel 4.4).

Bei der Messung selbst stellt - neben spektrometrischen Interferenzen - hauptsächlich die Massendiskriminierung des ICP-MS eine systematische Fehlerquelle dar. Diese kann jedoch unberücksichtigt bleiben, wenn sämtliche zur Quantifizierung benötigten Isotopenhäufigkeiten und -verhältnisse unter konstanten Meßparametern bestimmt und unkorrigiert verwendet werden, da sich in diesem Fall die Massendiskriminierungsfaktoren gegenseitig aufheben [90].

Die MSIVA bietet einige entscheidende Vorteile gegenüber anderen Quantifizierungsmethoden. Da lediglich Isotopenverhältnisse, d. h. relative Größen gemessen werden, wirken sich Substanzverluste nach erfolgter Durchmischung von Probe und Indikator nicht mehr auf das Analysenergebnis aus, so daß z. B. auch Speziestransformationen die Richtigkeit der Analyse nicht beeinträchtigen [91]. Es

kann deshalb auf eine vollständige bzw. reproduzierbare Isolierung des zu bestimmenden Elementes verzichtet werden, was insbesondere bei solchen Methoden von Bedeutung ist, die Verfahren zur Trennung oder Anreicherung der Analyten beinhalten. Da die Quantifizierung über eine elementspezifische interne Standardisierung erfolgt, beeinflussen auch Matrixeffekte das Ergebnis nicht, solange keine Interferenzen mit den gemessenen Isotopen vorliegen. Die diskutierten Vorteile der MSIVA sollen im Rahmen dieser Arbeit auf die direkte Festkörperanalyse pulverförmiger Proben mittels LA-ICP-MS übertragen werden.

In den meisten Fällen ist die Nachweisgrenze einer MSIVA durch die Blindwertschwankung des Verfahrens limitiert. Die Nachweisgrenze berechnet sich dann – wie auch diejenige anderer Quantifizierungsmethoden – nach dem 3s-Kriterium aus der dreifachen Standardabweichung einer Anzahl unabhängiger Blindwertbestimmungen:

$$\text{NWG} = 3s_B \quad (13)$$

s_B : Standardabweichung des Blindwertes [g]

Bei naßchemischen Verfahren wird der Blindwert maßgeblich durch die Reinheit der verwendeten Chemikalien und Gefäße sowie durch Kontaminationen während des Probenhandlings beeinflusst. Zur Bestimmung des Blindwertes wird eine Analyse durchgeführt, bei der sämtliche Schritte des Verfahrens analog der Probenanalyse vollzogen werden – jedoch ohne Probeneinwaage. Bei der Analyse umweltseltener Elemente ist der Blindwert häufig vernachlässigbar klein und beeinflusst das Analysenergebnis nicht wesentlich. In diesem Fall ist die Nachweisgrenze durch die erreichbare Präzision bei der Isotopenverhältnismessung der isotonenverdünnten Probe bestimmt.

In dieser Arbeit wird erstmalig eine Methode zur Bestimmung der Nachweisgrenze einer LA-ICP-MSIVA vorgestellt. Eine einfache Berechnung nach Gl. (13) ist nicht möglich, da hierfür eine Festkörperprobe gleicher Matrix ohne jegliche Verunreinigungen zur Verfügung stehen müßte. Solche Proben existieren jedoch für keine der analysierten Matrices. Daher wird zur Berechnung der Nachweisgrenze

Gl. (14) verwendet, die auf den Nachweisgrenzen einer linearen Kalibration der beiden gemessenen Isotope sowie dem Anreicherungsgrad des Indikators beruht [92]:

$$\text{NWG} = \frac{\sqrt{\text{NWG}_A^2 + R_{\text{ind}}^2 \cdot \text{NWG}_B^2}}{\left| {}^A h_{\text{Pr}} - R_{\text{ind}} \cdot {}^B h_{\text{Pr}} \right|} \quad (14)$$

- $\text{NWG}_{A, B}$: Nachweisgrenzen der linearen Kalibration
 für die Isotope A und B [$\mu\text{g g}^{-1}$]
 R_{ind} : Isotopenverhältnis der Isotope A und B im Indikator
 ${}^A h_{\text{Pr}}, {}^B h_{\text{Pr}}$: relative Häufigkeit der Isotope A und B in der Probe

Die konkrete Anwendung der Gl. (14) wird in Kapitel 4.2.3 diskutiert.

2.4 Methoden zur Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid

Calciumfluorid hat aufgrund seiner herausragenden optischen Eigenschaften seit Mitte der neunziger Jahre zunehmende industrielle Bedeutung erlangt. Aus den stetig wachsenden Ansprüchen an die Reinheit des Calciumfluorids ergeben sich zwangsläufig auch steigende Anforderungen an die Analytik. Die Konzentrationen aller relevanten Spurenelemente im derzeit reinsten auf dem europäischen Markt erhältlichen CaF_2 -Pulver der Fa. Merck KGaA (Darmstadt) liegen fast ausschließlich im ng g^{-1} -Bereich – mit Ausnahme der Erdalkalimetalle Mg und Sr, die im höheren Konzentrationsbereich von $\mu\text{g g}^{-1}$ enthalten sind. Bei naßchemischen Analysenmethoden wird die Bestimmung dieser Spuren durch die Schwerlöslichkeit von CaF_2 (Löslichkeitsprodukt $1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$) erschwert, das in den gebräuchlichen Aufschlußreagenzien wie HNO_3 , H_2O_2 , HCl und Königswasser auch unter den Bedingungen eines Mikrowellenaufschlusses praktisch unlöslich ist.

Trotz der industriellen Bedeutung finden sich in der Literatur bislang nur wenige Publikationen über die Spurenelementbestimmung in CaF_2 . Nedeltcheva et al. [93] beschreiben die simultane Bestimmung von Pb, Cd und Cu in nicht näher definierten CaF_2 -Proben mittels Voltammetrie. Die bestimmten Elementkonzentrationen lagen zwischen 250 und 360 ng g^{-1} und damit um ein bis zwei Größenordnungen über den Konzentrationen der in dieser Arbeit zu analysierenden Proben. Darüberhinaus ist die Voltammetrie relativ störanfällig und als eine Oligoelementmethode grundsätzlich für die heutzutage erforderliche Multielementbestimmung ungeeignet.

Gleiches gilt für die von Schrön et al. publizierte Bestimmung von Cu, Pb, Cd, Zn und Fe in CaF_2 -Proben aus natürlichen Lagerstätten und CaF_2 -Einkristallen mit der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) als Monoelementmethode [94]. Dennoch zeigen die angegebenen Nachweisgrenzen von 0.9 ng g^{-1} für Cd bis 40 ng g^{-1} für Cu (bezogen auf 1 mg Probeneinwaage) deutlich die Vorteile einer direkten Analysenmethode auf.

Eine naßchemische Multielementbestimmung mittels ICP-HRMS nach vorheriger Matrixseparation und Analytanreicherung wurde von Keil et al. vorgeschlagen, wobei dieses Verfahren anhand der Analyse 10 %iger, wäßriger CaCl_2 -Lösungen demonstriert und die prinzipielle Anwendbarkeit auf CaF_2 lediglich erwähnt wurde [95]. Die Analyten werden hierbei durch eine Festphasenextraktion (SPE, solid phase extraction) an einem Chelataustauscher angereichert. Gleichzeitig erfolgt aufgrund der deutlich niedrigeren Selektivität für Calcium (und für die übrigen Erdalkalimetalle) eine Matrixabreicherung um einen Faktor von etwa 300. Die Nachweisgrenzen der 12 untersuchten Analyten (Al, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Y, Zn) in CaCl_2 liegen zwischen 1 und 40 ng g^{-1} und wären auch für optisch-reines CaF_2 ausreichend. Nachteile dieses Verfahrens ergeben sich jedoch aus der erwähnten niedrigen Selektivität für Erdalkalimetalle, so daß die Nachweisgrenzen der relevanten Verunreinigungen Sr, Mg und Ba in CaF_2 deutlich höher liegen dürften. Weiterhin sind für die richtige Quantifizierung quantitative bzw. zumindest reproduzierbare Wiederfindungsraten für alle Elemente erforderlich.

Koch et al. [40] nutzten erstmalig die LA-ICP-MS als direkte Festkörpermethode zur Bestimmung von Sr, Ba und Pb in optisch-reinem CaF₂-Pulver. Die Quantifizierung erfolgte über eine nicht-matrixangepaßte interne Standardisierung mit dem zertifizierten Glasstandard NIST SRM 612 (für eine detaillierte Beschreibung der in der LA-ICP-MS verwendeten Kalibrationsmethoden s. Kapitel 2.1.5). Für alle Elemente wurden Nachweisgrenzen im unteren ng g⁻¹-Bereich angegeben.

Zusammenfassend kann daher gefolgert werden, daß bislang keine ausreichende Analytik für die Multielementbestimmung in optisch-reinen CaF₂-Pulvern existiert, die auch industriell zur routinefähigen Produktkontrolle eingesetzt werden kann.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Calciumfluoridproben

Die in dieser Arbeit verwendeten CaF_2 -Proben stammen aus der Produktion der Fa. Merck KGaA (Darmstadt). Es handelt sich um synthetische, aus CaCl_2 hergestellte Pulverproben mit der Reinheitsbezeichnung „Optipur“, die ausschließlich zur Herstellung optischer Komponenten (CaF_2 -Einkristalle) verwendet werden. Die Reinheit von $> 99.95\%$ (bezogen auf Metallverunreinigungen) ist nach Angaben von Merck die derzeit auf dem europäischen Markt höchste erhältliche Reinheitsstufe. Die durchschnittliche Korngröße der Proben beträgt $40\text{-}50\ \mu\text{m}$. Insgesamt werden drei CaF_2 -Pulverproben aus unterschiedlichen Chargen des Produktionsjahres 2001 untersucht. Tabelle 1 enthält die entsprechenden Spezifikationen dieser drei Proben.

Tabelle 1: Garantierte Elementkonzentrationen der drei analysierten CaF_2 -Proben, sortiert nach abnehmender Elementkonzentration. In dieser Arbeit analysierte Elemente sind fett gedruckt.

Element	Garantierte Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]
Sr	< 50
Ba	< 5
Rb	< 5
Cs	< 5
Mg	< 2
Li	< 1
Al	< 1
Na	< 0.5
K	< 0.5
Fe	< 0.5
Tl	< 0.3
Zn	< 0.3
Cr	< 0.1
Pb	< 0.1
Cu	< 0.05
Mn	< 0.05
Ni	< 0.05
Cd	< 0.03
Zr	< 0.01

3.2 Naßchemische Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid

3.2.1 Mikrowellenaufschluß

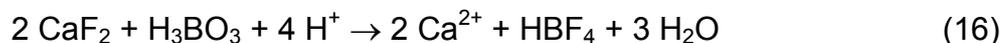
Mikrowellenaufschlüsse zählen zu den häufig angewandten Aufschlußverfahren in der Analytischen Chemie, da sie für eine Vielzahl unterschiedlicher Proben durchgeführt werden können. Für die Spurenanalyse ist weiterhin von Bedeutung, daß der Aufschluß in einem geschlossenen Gefäß erfolgt und somit die Gefahr von Kontaminationen aus der Umgebung minimiert wird. Das in dieser Arbeit verwendete Mikrowellensystem MLS 1200 mega (MLS-Mikrowellensysteme GmbH, Leutkirch i. Allgäu) ist mit einem Rotorsystem des Typs HPR 1000/6 ausgestattet, in das sechs Aufschlußgefäße eingesetzt werden können. Die Aufschlußgefäße (Typ SVS 100/110) bestehen aus Teflon und erlauben während des Aufschlusses Temperaturen bis zu 550 K sowie Drücke bis 11 MPa. Vor jeder Aufschlußserie werden die Gefäße durch zweistündiges Auskochen in HNO_3 ($w = 10\%$) und zweimaliges Auskochen in MQ-Wasser gereinigt, in PE-Folie verpackt und bei 330 K im Trockenschrank getrocknet.

Calciumfluorid ist bekanntermaßen eine extrem schwer aufzuschließende Verbindung, die auch durch einen Mikrowellenaufschluß mit gebräuchlichen Aufschlußreagenzien (HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, HCl , Königswasser) nicht vollständig in Lösung gebracht werden kann. Prinzipiell wäre ein Aufschluß in konzentrierter H_2SO_4 möglich. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, daß bei der Ausfällung des schwerlöslichen CaSO_4 auch die Mitfällung (z. B. PbSO_4) oder der Einschluß einiger Analyten erfolgt. Außerdem können schwefelsaure Lösungen nur in starker Verdünnung in das ICP-MS eingesaugt werden, was die Nachweisgrenze entsprechend verschlechtern würde.

Es wurde daher ein neues Aufschlußverfahren entwickelt, bei dem durch die Verwendung von Borsäure die aus der Gleichgewichtsreaktion



entstandenen Fluorid-Ionen als Bortrifluorid gebunden werden. Somit verschiebt sich das Gleichgewicht obiger Reaktion nach rechts, wobei das leichtflüchtige Bortrifluorid aus der Aufschlußlösung verdampft bzw. als Tetrafluoroborsäure gelöst wird. Die Bruttoreaktion kann daher wie folgt formuliert werden:



Borsäure wird in Form einer konzentrierten Lösung (40 g L^{-1}) zugegeben, die durch Auflösen einer entsprechenden Menge Festsubstanz (Borsäure „suprapur“, Merck KGaA) in MQ-Wasser hergestellt wurde. Da der Blindwert und somit die Nachweisgrenze naßchemischer Analyseverfahren u. a. maßgeblich durch die Reinheit der verwendeten Chemikalien beeinflusst wird, erfolgt zunächst eine Aufreinigung der Borsäurelösung, um den entsprechenden Blindwerteintrag zu minimieren.

Die Reinigung der wäßrigen Borsäurelösung wird nach dem Prinzip der Festphasenextraktion an einem Chelataustauscher (Chelex 100, Bio-Rad, Hercules, USA) durchgeführt, der Iminodiacetat-Reste als funktionelle Gruppen enthält und somit eine besondere Affinität zu zwei- und dreifach geladenen Kationen aufweist. Das Austauscherharz wird ca. 10 cm hoch in eine selbstgebaute Säule gefüllt (PFA, 4 mm Innendurchmesser). Die Zugabe sämtlicher Lösungen erfolgt über eine peristaltische Pumpe (Flußrate ca. 1.5 mL min^{-1}). Zunächst werden Verunreinigungen des Austauscherharzes mit 50 mL HNO_3 ($c = 2 \text{ mol L}^{-1}$) eluiert. Nach Spülen mit 50 mL MQ-Wasser werden 500 mL der konzentrierten Borsäurelösung auf die Säule gegeben und eluiert. Nach erneuter Reinigung der Säule und Spülen mit MQ-Wasser wird die Borsäurelösung nochmals aufgegeben. Tabelle 2 enthält die mittels ICP-HRMS bestimmten Elementkonzentrationen vor und nach dieser Reinigung.

Tabelle 2: Elementkonzentrationen in konzentrierter Borsäurelösung (40 g L^{-1}) vor und nach Aufreinigung mittels Festphasenextraktion

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]		Reduzierung der Verunreinigung [%]
	vor Aufreinigung	nach Aufreinigung	
Mg	26	7	- 73
Cr	15	12	- 20
Fe	179	177	- 1
Cu	18	7	- 61
Zn	170	12	- 93
Sr	1	0	- 100
Zr	18	8	- 56
Cd	17	0	- 100
Ba	14	8	- 43
Pb	94	8	- 92

Aus Tabelle 2 folgt, daß die Elementkonzentrationen der metallischen Verunreinigungen mittels Festphasenextraktion um durchschnittlich 64 % gesenkt werden konnten. Weiterhin ist zu bemerken, daß Tabelle 2 nur diejenigen Elemente enthält, die in den nachfolgenden Kapiteln auch in den drei CaF_2 -Proben analysiert werden. Insgesamt wurden in der Borsäurelösung jedoch 34 Elemente bestimmt, wobei lediglich für die Elemente Li, Na, V und Ga keine Reduzierung der Elementkonzentrationen erzielt werden konnte.

Das Probenvorbereitungsschema für den Mikrowellenaufschluß von CaF_2 ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Maximaleinwaage von 0.3 g CaF_2 (3.8 mmol) sollte nicht überschritten werden, da die zugegebene Borsäure (1.9 mmol) ansonsten im Unterschuß vorliegt und der Aufschluß unvollständig wird.

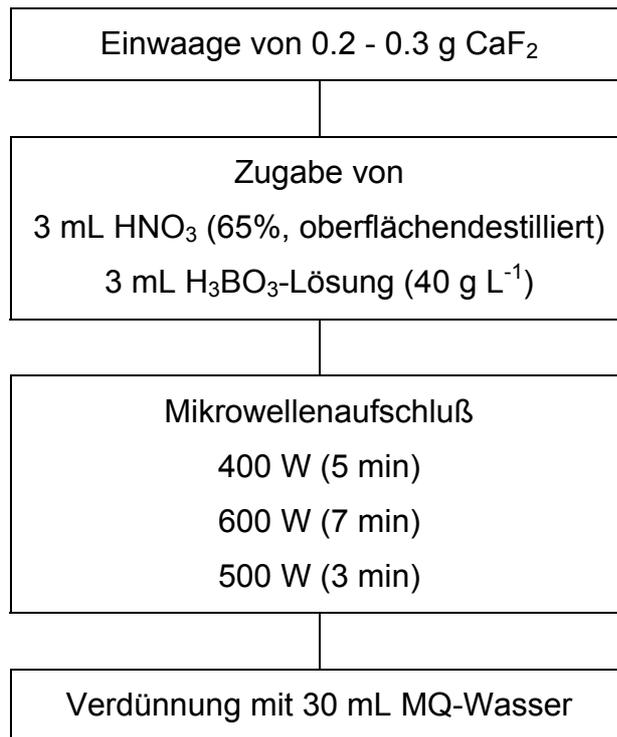


Abbildung 10: Probenvorbereitungsschema für den Mikrowellenaufschluß von CaF₂

Nach der Verdünnung mit MQ-Wasser (Verdünnungsfaktor für CaF₂: 120-180) beträgt die maximale Calciumkonzentration der Aufschlußlösungen rechnerisch ca. 4.3 g L⁻¹. Da bei keinem der durchgeführten Aufschlüsse eine CaF₂-Fällung beim Verdünnen beobachtet wurde, folgt aus dem Löslichkeitsprodukt von $1.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$, daß die Konzentration freier Fluoridionen maximal 0.75 mg L⁻¹ beträgt. Die verdünnten Aufschlußlösungen werden direkt in das ICP-MS eingesaugt.

3.2.2 Analysen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (ICP-QMS)

3.2.2.1 Konfiguration und Optimierung des ICP-QMS

Der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten ICP-QMS vom Typ HP 4500 (Hewlett-Packard, Waldbronn) ist in Abbildung 11 dargestellt.

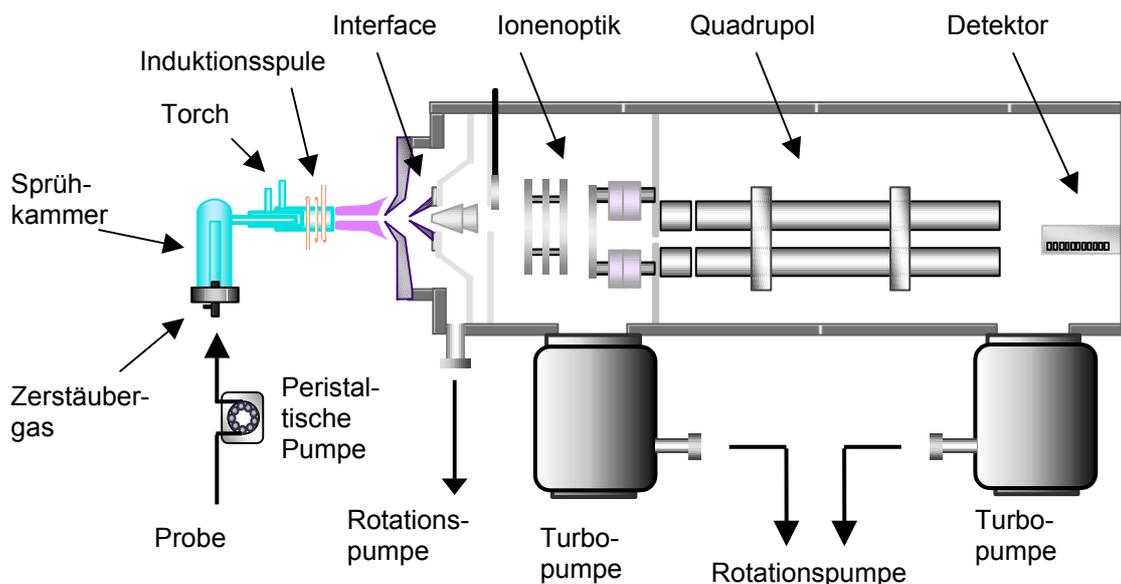


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des ICP-QMS HP 4500

Die Probenzufuhr erfolgt über eine peristaltische Pumpe, mit der die Aufschlußlösung einem mit Argon betriebenen pneumatischen Zerstäuber (Typ Babington) zugeführt wird, der aus der Lösung ein feines Aerosol erzeugt. In einer Quarz-Sprühkammer (Typ Scott) werden die größeren Tröpfchen ($> 10 \mu\text{m}$) abgetrennt. Dieser Vorgang ist mit einem Verlust von bis zu 99 % des Analyten verbunden. Das verbleibende Aerosol gelangt über die sog. Torch direkt in das Argonplasma. Das Ende der Torch liegt im Inneren einer Induktionsspule, die das Plasma durch Einkopplung einer hochfrequenten Wechselspannung (27 MHz) mit einer Leistung von 600-1600 W erzeugt. Das Plasma wird durch einen Argonstrom von etwa 17 L min^{-1} , der ebenfalls durch die Torch zugeführt wird, aufrechterhalten. Durch die hohen Temperaturen im Argonplasma (6000-10000 K) werden die meisten Elemente mit

Ionisierungsausbeuten von über 90 % ionisiert. Die Ionisation erfolgt hierbei durch Stoßprozesse mit Argonionen, Elektronen und metastabilen, angeregten Argonatomen. Die Ionen passieren nun den Interface-Bereich, der aus zwei kegelförmigen Nickelblenden (Konen) mit einer Öffnung von 1 mm (Sample-Konus) bzw. 0.4 mm (Skimmer-Konus) besteht. Hier erfolgt ein stufenweises Absenken des Druckes auf 10^{-4} - 10^{-5} Pa. Im Hochvakuum-Bereich wird der Ionenstrahl durch eine Ionenoptik fokussiert und gelangt schließlich in den Quadrupol-Massenfilter. Dieser besteht aus vier parallel angeordneten, hyperbolischen Metallstäben, an denen eine Gleichspannung anliegt, die von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert wird. Die jeweils gegenüberliegenden Stäbe besitzen gleiches Potential. Das dadurch entstehende elektrische Feld wird durch gleichzeitiges Verändern der Gleich- und Wechselspannung so eingestellt, daß nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) den Quadrupol passieren können. Diese Ionen werden zum Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher) beschleunigt und registriert.

Die Analyse von Lösungen mit hohem Matrixanteil erfordert eine besondere Optimierung der ICP-MS-Geräteparameter, um zum einen die Analyten im Plasma effizient zu ionisieren und zum anderen die störenden Matrixeinflüsse bei der Probenzufuhr sowie im Plasma zu minimieren. Für die Probenzufuhr wurde daher ein Babington-Zerstäuber verwendet, der von allen Zerstäubertypen die höchste Matrixtoleranz aufweist. Die Probenflußrate wurde im Vergleich zu "Normalbedingungen" um etwa 50 % auf $0.2-0.3 \text{ mL min}^{-1}$ gesenkt. Um Matrixablagerungen an den Konen zu verringern, wurde bei einer vergleichsweise hohen Plasmaleistung von 1350 W gearbeitet und der Abstand zwischen Torch und Konen um 30 % vergrößert, so daß eine entsprechend längere Wegstrecke des Aerosols durch das Plasma entsteht. Die Konfiguration und Meßparameter des ICP-QMS sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Konfiguration und Meßparameter des ICP-QMS für die Analyse von CaF_2 -Aufschlußlösungen

ICP-QMS HP 4500 (Hewlett-Packard)	
Zerstäuber	Babington (PEEK)
Sprühkammer	Scott-Typ (Quarzglas)
Sprühkammertemperatur	275 K
Probenflußrate	0.2 - 0.3 mL min ⁻¹
Plasmaleistung	1350 W
Sample Depth	8 mm
Argon-Flußraten:	
Kühlgas	15.0 L/min
Hilfsgas	1.1 L/min
Zerstäubergas	1.05 L/min
Konusmaterial	Nickel
Oxidbildungsrate	max. 1 % (CeO^+/Ce^+)
Bildungsrate doppelt geladener Ionen	max. 3 % ($\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$)
Meßkanäle pro Masse	3
Integrationszeit pro Meßkanal	0.3 s
Wiederholungen	10
Detektionsmodus	pulse counting

3.2.2.2 Interferenzen

Interferenzen stellen ein wesentliches Problem der ICP-MS dar. Besonders bei der Analyse von Proben mit hohem Matrixanteil kann die Bildung von Molekülionen und doppelt geladenen Ionen das Ergebnis deutlich verfälschen. Solche Interferenzen sind auch bei der Analyse der Calciumfluorid-Aufschlußlösungen zu erwarten, die im Vergleich zu den Analytgehalten hohe Konzentrationen an Calcium, Bor und Fluor enthalten (vgl. Kapitel 3.2.1). Da ein ICP-QMS aufgrund seiner niedrigen Massenauflösung generell nicht in der Lage ist, Interferenzsignale von

Analytsignalen zu unterscheiden, wurde zunächst in einem Vorversuch überprüft, welche Analyten interferenzfrei in den Aufschlußlösungen zu bestimmen sind. Hierzu wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Modellösungen hergestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Modellösungen zur Überprüfung möglicher Interferenzen bei der Analyse von CaF_2 -Aufschlußlösungen

Modellösung	Zusammensetzung
1	HNO_3 (w = 3 %)
2	Ca-Standard ($1000 \mu\text{g g}^{-1}$) in HNO_3 (w = 3 %)
3	33 mL Ca-Standard ($1000 \mu\text{g g}^{-1}$) in HNO_3 (w = 3 %) + 3 mL H_3BO_3 -Lösung (40 g L^{-1})
4	33 mL Ca-Standard ($1000 \mu\text{g g}^{-1}$) in HNO_3 (w = 3 %) + 3 mL H_3BO_3 -Lösung (40 g L^{-1}) + HF (w = 0.3 %)

Die Modellösungen 2 bis 4 simulieren die Konzentrationen der Matrixelemente Ca, B und F in den Aufschlußlösungen, wobei die Ca-Konzentration gegenüber den Aufschlußlösungen etwa um den Faktor vier niedriger ist ($1000 \mu\text{g g}^{-1}$ ist die Konzentration des konzentriertesten verfügbaren Ca-Standards). Durch Messung der ICP-QMS-Intensitäten der Modellösungen auf den Massenzahlen der Analyten sind somit Interferenzen ersichtlich, die durch das jeweilige Matrixelement hervorgerufen werden. Die ICP-QMS-Intensitäten der vier Modellösungen auf den Massenzahlen ausgewählter Isotope sind in Abbildung 12 dargestellt (zur besseren Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse dieser Messungen auf zwei Diagramme verteilt).

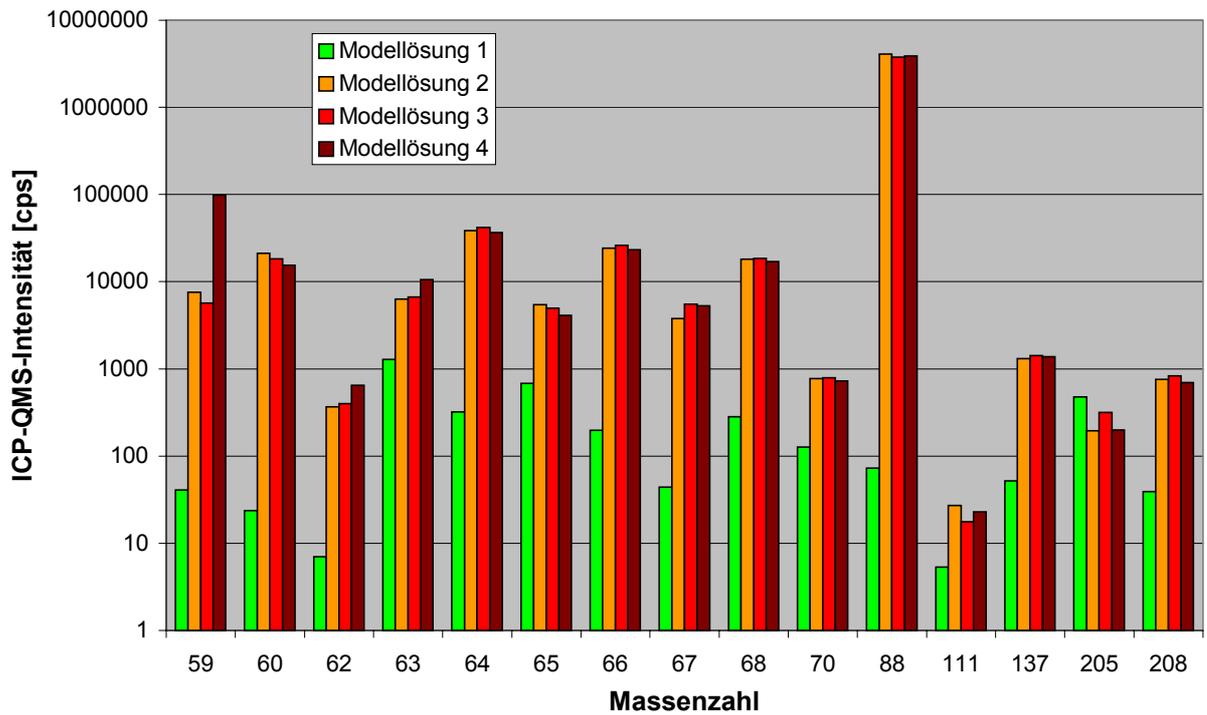
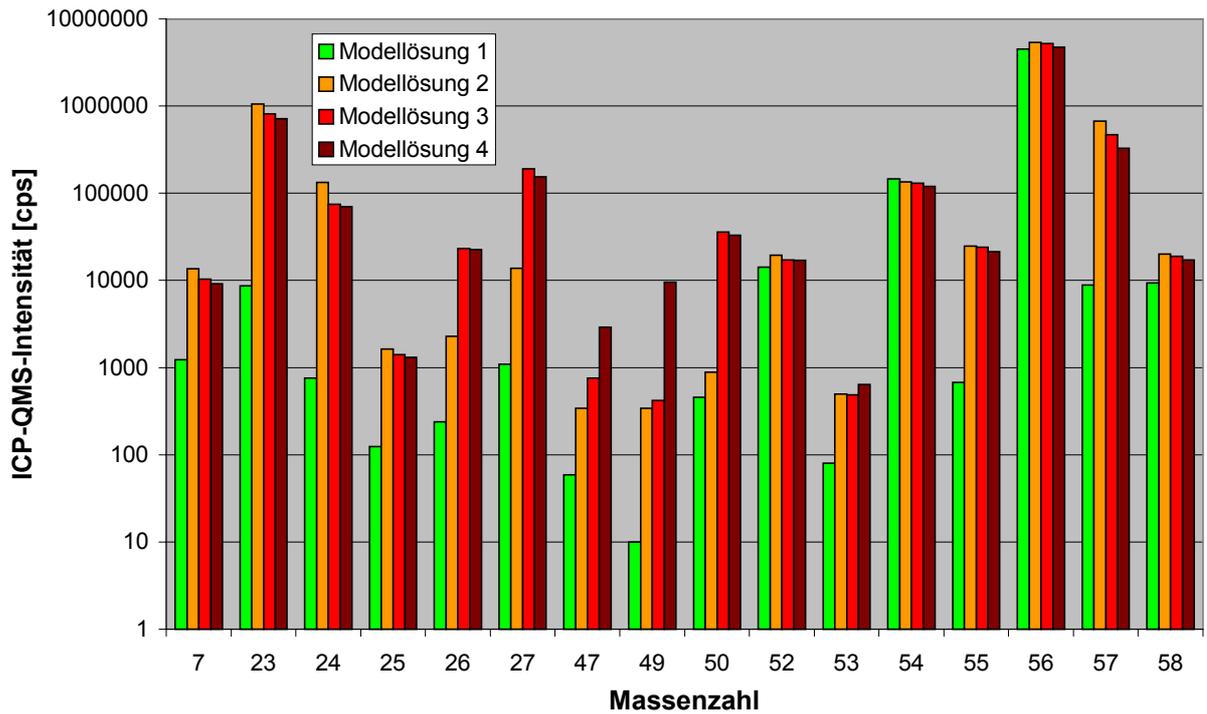


Abbildung 12: ICP-QMS-Intensitäten der Modellösungen 1-4 (vgl. Tabelle 4) auf ausgewählten Massenzahlen

Aus Abbildung 12 ist direkt ersichtlich, daß sich die gemessenen Intensitäten der Modellösungen 2 bis 4 deutlich von denen der Modellösung 1 (Blanklösung) unterscheiden. Eine Ausnahme bilden die Massenzahlen 52, 54 und 56, die den auch in einer HNO₃-Blanklösung auftretenden, bekannten Interferenzen $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ und $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ unterliegen. Weiterhin ist erkennbar, daß die meisten Interferenzen bereits in Modellösung 2 (Ca-Standard) vorhanden sind und durch Zugabe von B und F nicht wesentlich erhöht werden. Um zu unterscheiden, ob es sich hierbei tatsächlich um Interferenzen oder um Elementverunreinigungen des Ca-Standards handelt, werden in einem weiteren Versuch die Intensitätsverhältnisse auf den Massenzahlen 24, 25 und 26 sowie 86 und 88 in Modellösung 2 bestimmt und mit den bekannten Isotopenverhältnissen von Mg und Sr verglichen, da bei diesen beiden Elementen aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zum Ca höhere Verunreinigungen am wahrscheinlichsten sind. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse dieser Messungen.

Tabelle 5: gemessene Intensitätsverhältnisse in Modellösung 2 (1000 µg g⁻¹ Ca-Standard) auf den Massenzahlen der Analyten Mg und Sr

Intensitätsverhältnis	gemessen	Literatur (IUPAC)
24/25	81.65	7.90 ($^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$)
24/26	58.53	7.17 ($^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$)
25/26	0.741	0.908 ($^{25}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$)
86/88	0.112	0.119 ($^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$)

Die gemessenen Intensitätsverhältnisse der Massenzahlen 24, 25 und 26 weichen deutlich von den Literaturwerten für die Isotopenverhältnisse von Mg ab, insbesondere die zu hohen Verhältnisse 24/25 und 24/26, so daß hier eine Interferenz durch $^{48}\text{Ca}^{2+}$ bestätigt wird. Das Intensitätsverhältnis 86/88 hingegen entspricht annähernd dem Literaturwert des Isotopenverhältnisses $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$. Berechnet man die resultierende Massendiskriminierung, so liegt diese mit 3.1 % in einer für diesen Massenbereich typischen Größenordnung. Da dieses

Isotopenverhältnis auch für die weiteren Modellösungen konstant bleibt, ist eine Bestimmung von Sr auf den Isotopen ^{86}Sr und ^{88}Sr möglich.

Von Interferenzen, die durch Bor (Modellösung 3) erzeugt werden, sind vorwiegend die Isotope ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{47}Ti und ^{50}Ti betroffen; zusätzliche Interferenzen durch F (Modellösung 4) entstehen auf den Isotopen ^{47}Ti , ^{49}Ti und ^{59}Co (vgl. Abbildung 12). Anhand der Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle 6 Interferenzen formuliert, die bei der Analyse von CaF_2 -Aufschlußlösungen auftreten können. Diese Interferenzen werden in Kapitel 3.2.3.2 durch Verwendung eines hochauflösenden ICP-MS bestätigt.

Tabelle 6: Massenspektrometrische Interferenzen bei der Analyse von CaF_2 -Aufschlußlösungen mittels ICP-QMS

Massenzahl	interferiertes Isotop	Interferenz
23	^{23}Na	$^{46}\text{Ca}^{2+}$
24	^{24}Mg	$^{48}\text{Ca}^{2+}$, $^{10}\text{B}^{14}\text{N}^+$
25	^{25}Mg	$^{11}\text{B}^{14}\text{N}^+$
26	^{26}Mg	$^{10}\text{B}^{16}\text{O}^+$
27	^{27}Al	$^{11}\text{B}^{16}\text{O}^+$
47	^{47}Ti	$^{46}\text{CaH}^+$, $^{36}\text{Ar}^{11}\text{B}^+$, $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}^+$
49	^{49}Ti	$^{48}\text{CaH}^+$, $^{30}\text{Si}^{19}\text{F}^+$
50	^{50}Ti	$^{40}\text{Ar}^{10}\text{B}^+$, $^{40}\text{Ca}^{10}\text{B}^+$
52	^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
53	^{53}Cr	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$
55	^{55}Mn	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ca}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$
58	^{58}Ni	$^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$
59	^{59}Co	$^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$, $^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
60	^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
62	^{62}Ni	$^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{44}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$, $^{43}\text{Ca}^{19}\text{F}^+$
63	^{63}Cu	$^{44}\text{Ca}^{19}\text{F}^+$
64	^{64}Zn	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$

65	^{65}Cu	$^{46}\text{Ca}^{19}\text{F}^+$
66	^{66}Zn	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{10}\text{B}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{10}\text{B}^+$, $^{48}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$
67	^{67}Zn	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{11}\text{B}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{11}\text{B}^+$, $^{48}\text{Ca}^{19}\text{F}^+$
68	^{68}Zn	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^+$
70	^{70}Zn	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$

Zusammenfassend kann daher gefolgert werden, daß mittels ICP-QMS lediglich die Bestimmung des Elementes Sr interferenzfrei möglich ist. Prinzipiell ließen sich auch einige Elemente aus dem weniger interferierten höheren Massenbereich bestimmen (z. B. Cd, Ba und Pb). Diese liegen jedoch für alle analysierten Proben nach Verdünnen der Aufschlußlösungen unterhalb der Nachweisgrenze.

3.2.2.3 Bestimmung von Strontium mittels Standardaddition

Die Bestimmung des Elementes Strontium wird nach dem Standardadditionsverfahren durchgeführt, um den Einfluß der Matrixeffekte zu minimieren. Hierzu werden jeweils 5 mL der verdünnten CaF_2 -Aufschlußlösungen mit 0.25, 0.5 und 1 mL einer Sr-Standardlösung ($c = 1 \text{ mg L}^{-1}$) versetzt, mit 3 %-iger HNO_3 auf 6 mL aufgefüllt und am ICP-QMS gemessen. Abbildung 13 zeigt eine Kalibrationsgerade am Beispiel der Probe 1. Die Ergebnisse von jeweils drei Parallelbestimmungen der CaF_2 -Proben 1-3 sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

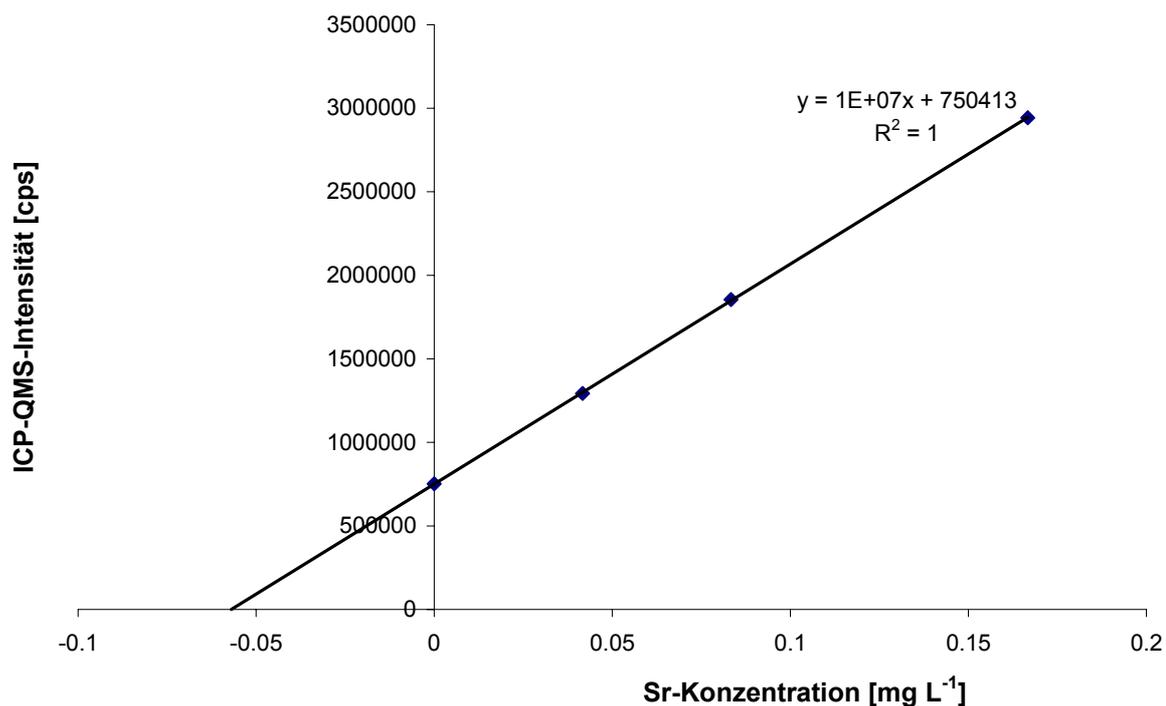


Abbildung 13: Sr-Bestimmung mittels ICP-QMS nach dem Standardadditionsverfahren (Probe 1)

Tabelle 7: Nach dem Standardadditionsverfahren analysierte Sr-Konzentrationen der CaF₂-Proben 1-3 (n = 3)

Probe	c (Sr) [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
1	10.4 \pm 0.1	0.96
2	16.1 \pm 0.1	0.62
3	12.8 \pm 0.1	0.78

Im Vergleich zu den Werten, die nach dem Standardadditionsverfahren erhalten werden, liegen die Werte bei einer externen Kalibration (mit Standardlösungen in 3 %-iger HNO₃) um ca. 20 % - 40 % niedriger, da der hohe Matrixgehalt der Aufschlußlösungen eine entsprechende Signalunterdrückung im ICP-MS bewirkt. Somit ist eine externe Kalibration für diese Analyse nicht geeignet.

3.2.2.4 Bestimmung von Strontium mittels ICP-QMSIVA

Ebenso wie das Standardadditionsverfahren ist die Quantifizierung mittels MSIVA geeignet, um eventuelle Matrixeffekte zu eliminieren. Die Probenvorbereitung erfolgt wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben über einen Mikrowellenaufschluß, jedoch werden vor dem Aufschluß in jeden Tiegel zusätzlich ca. 0.5 g einer ^{86}Sr -Indikatorlösung exakt eingewogen. Zur Konzentrationsbestimmung dieses Indikators über inverse MSIVA werden exakte Mengen der Indikatorlösung und eines Sr-Elementstandards der Konzentration $6.071 \mu\text{g g}^{-1}$ eingewogen. Die nachfolgenden Messungen der Isotopenhäufigkeiten von Standard- und Indikatorlösung (Tabellen 8 und 9), die Konzentrationsbestimmung über inverse MSIVA (Tabelle 10) sowie die Bestimmung von Sr in den drei CaF_2 -Proben (Tabellen 11-13) werden nach Optimierung des ICP-QMS unter denselben Meßbedingungen durchgeführt. Hierbei kann davon ausgegangen werden, daß die Massendiskriminierung über die Meßdauer konstant bleibt. Für die Konzentrationsbestimmung muß diese daher nicht korrigiert werden, da sich die Massendiskriminierungsfaktoren gegenseitig aufheben, wenn in den MSIVA-Gleichungen die gemessenen, unkorrigierten Isotopenhäufigkeiten bzw. –verhältnisse eingesetzt werden [88].

Tabelle 8: Mit ICP-QMS gemessene Isotopenhäufigkeiten der Sr-Standardlösung

Analyse	^{84}h [%]	^{86}h [%]	^{87}h [%]	^{88}h [%]
1	0.519	9.657	6.912	82.912
2	0.520	9.642	6.914	82.924
3	0.517	9.652	6.918	82.913
4	0.515	9.644	6.914	82.927
5	0.517	9.635	6.921	82.927
Mittelwert	0.518	9.646	6.916	82.920
RSD [%]	0.40	0.09	0.05	0.01

Tabelle 9: Mit ICP-QMS gemessene Isotopenhäufigkeiten der ^{86}Sr -Indikatorlösung

Analyse	^{84}h [%]	^{86}h [%]	^{87}h [%]	^{88}h [%]
1	0.019	95.592	1.274	3.115
2	0.020	95.616	1.270	3.094
3	0.019	95.598	1.274	3.109
4	0.018	95.613	1.269	3.100
5	0.019	95.608	1.279	3.094
Mittelwert	0.019	95.605	1.273	3.103
RSD [%]	3.56	0.01	0.31	0.30

Tabelle 10: Gehaltsbestimmung der ^{86}Sr -Indikatorlösung mittels inverser ICP-QMSIVA

Analyse	E_{Std} [g]	E_{Ind} [g]	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	G_{Ind} [10^{16} Atome g^{-1}]
1	1.0008	0.9600	1.0363	3.592
2	1.0044	1.0013	1.0743	3.604
3	0.9968	1.0100	1.0879	3.597
Mittelwert				3.598 ± 0.006
RSD [%]				0.16

Tabelle 11: Strontiumbestimmung der CaF₂-Probe 1 mittels ICP-QMSIVA

Analyse	E _{Pr} [g]	E _{Ind} [g]	⁸⁶ Sr/ ⁸⁸ Sr	c (Sr) [μg g ⁻¹]
1	0.2038	0.4078	1.2260	10.45
2	0.2206	0.4069	1.1480	10.39
3	0.2119	0.4067	1.1863	10.41
Mittelwert				10.41 ± 0.03
RSD [%]				0.29

Tabelle 12: Strontiumbestimmung der CaF₂-Probe 2 mittels ICP-QMSIVA

Analyse	E _{Pr} [g]	E _{Ind} [g]	⁸⁶ Sr/ ⁸⁸ Sr	c (Sr) [μg g ⁻¹]
1	0.2379	0.6330	1.0778	16.12
2	0.2535	0.6574	1.0580	16.05
3	0.2368	0.6547	1.1177	16.06
Mittelwert				16.07 ± 0.04
RSD [%]				0.22

Tabelle 13: Strontiumbestimmung der CaF₂-Probe 3 mittels ICP-QMSIVA

Analyse	E _{Pr} [g]	E _{Ind} [g]	⁸⁶ Sr/ ⁸⁸ Sr	c (Sr) [μg g ⁻¹]
1	0.2184	0.5020	1.1581	12.81
2	0.2149	0.5046	1.1800	12.81
3	0.2153	0.5057	1.1787	12.83
Mittelwert				12.82 ± 0.01
RSD [%]				0.09

3.2.3 Analysen mit einem hochauflösenden, doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer (ICP-HRMS)

3.2.3.1 Konfiguration und Optimierung des ICP-HRMS

Anhand der Analyse von Modellösungen wurde demonstriert (s. Kapitel 3.2.2.2), daß die Bestimmung von Elementspuren in CaF_2 nach Mikrowellenaufschluß aufgrund massenspektrometrischer Interferenzen stark eingeschränkt ist, wenn für diese Analysen ein ICP-QMS verwendet wird. Da in dieser Arbeit jedoch Methoden zur Multielementbestimmung in CaF_2 entwickelt werden sollen, werden weitere Messungen an einem hochauflösenden Magnetsektorfeld-ICP-MS (ICP-HRMS) durchgeführt. Abbildung 14 zeigt den schematischen Aufbau des hierzu verwendeten ICP-HRMS vom Typ Element 2 (Finnigan MAT, Bremen).

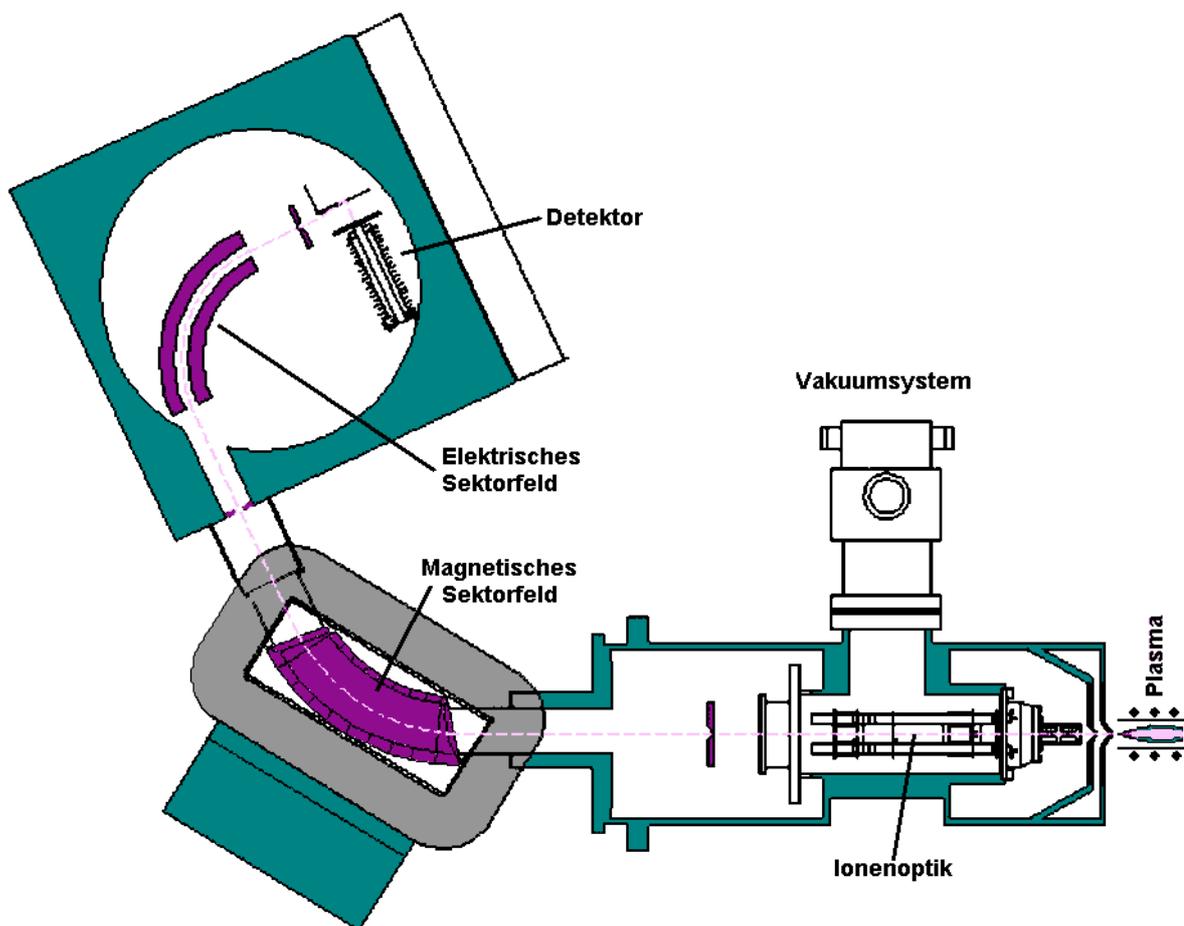


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des ICP-HRMS Element 2 [96]

Das Probenzufuhrsystem unterscheidet sich grundsätzlich nicht von dem des in Kapitel 3.2.2.1 beschriebenen ICP-QMS. Weiterhin gelten auch die dort beschriebenen Anpassungen der Parameter für die Analyse von Lösungen mit hohem Matrixgehalt.

Der wesentliche Unterschied zur ICP-QMS liegt in der Art der Massenseparation und der damit erzielbaren Massenauflösung. Das ICP-HRMS verfügt über ein sog. doppelfokussierendes Massenseparationssystem, das aus einem Magnetsektorfeld und einem nachfolgenden elektrischen Sektorfeld besteht (sog. inverse Nier-Johnson-Geometrie). Durch diese Anordnung erfolgt im Magnetsektorfeld zunächst eine Richtungsfokussierung der Ionen nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis. Hierbei werden jedoch Ionen mit gleichem Masse-Ladungsverhältnis, aber unterschiedlicher kinetischer Energie, an verschiedenen Punkten fokussiert. Diese Unschärfe in der Richtungsfokussierung wird durch das nachfolgende elektrische Sektorfeld korrigiert, das diese Ionen mit gleichem Masse-Ladungsverhältnis bezüglich ihrer kinetischen Energie auf einen Punkt fokussiert.

Das ICP-HRMS kann mit drei verschiedenen, fest einstellbaren Massenauflösungen betrieben werden: niedrige Auflösung ($m/\Delta m \sim 300$), mittlere Auflösung ($m/\Delta m \sim 4000$) und hohe Auflösung ($m/\Delta m \sim 10000$). Gegenüber einem ICP-QMS ist die Empfindlichkeit in niedriger Auflösung um einen Faktor von ca. 10 höher, in mittlerer Auflösung ungefähr identisch und in hoher Auflösung um einen Faktor von ca. 5 niedriger. Zur Auflösung der in Tabelle 6 formulierten Interferenzen genügt eine mittlere Auflösung.

Die Konfiguration und wichtige Geräteparameter des ICP-HRMS sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Messungen in mittlerer Auflösung erfordern eine sorgfältige Massenkalkulation des ICP-HRMS, die täglich nach der Aufwärmzeit des Gerätes durch Messung einer Tune-Lösung, die etwa 15 Elemente aus dem gesamten Massenbereich enthält, durchgeführt werden muß. Hierbei werden hauptsächlich die Linsenpotentiale der Ionenoptiken so angepaßt, daß eine symmetrische Peakform erhalten und die Massenskalierung exakt auf die Peakmaxima eingestellt wird.

Tabelle 14: Konfiguration und Meßparameter des ICP-HRMS für die Analyse von CaF_2 -Aufschlußlösungen

ICP-HRMS Element 2 (Finnigan MAT)	
Zerstäuber	Babington (PEEK)
Sprühkammer	Scott-Typ (Quarzglas)
Sprühkammertemperatur	293 K
Probenflußrate	0.2 - 0.3 mL min ⁻¹
Plasmaleistung	1350 W
Argon-Flußraten:	
Kühlgas	14.0 L/min
Hilfsgas	0.95 L/min
Zerstäubergas	1.05 L/min
Konusmaterial	Platin
Auflösung	300 (niedrig) für Cd, Ba, Pb 4000 (mittel) für Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr
Mass window	60 %
Points per peak	40
Dwell time	10 ms
Scan type	E-scan
Wiederholungen	30
Detektionsmodus	pulse counting

3.2.3.2 Interferenzen

Versuche mit Modelllösungen (Kapitel 3.2.2.2) haben gezeigt, daß die Multielementanalyse von Elementspuren in CaF_2 -Aufschlußlösungen mittels ICP-QMS aufgrund zahlreicher massenspektrometrischer Interferenzen nicht möglich ist. Ziel der Untersuchungen in diesem Kapitel ist es daher, diese Interferenzen (vgl. Tabelle 6) unter Verwendung eines ICP-HRMS zu verifizieren und zu überprüfen, ob eine Abtrennung in mittlerer Massenauflösung möglich ist. Hierzu wird das

Massenspektrum einer CaF_2 -Aufschlußlösung gemessen, wobei die Größe des Massenfensters so angepaßt wird, daß neben den Elementsignalen auch die erwarteten Interferenzen detektiert werden. In den folgenden Abbildungen sind beispielhaft die Spektren aus den Massenbereichen ausgewählter Analytelemente dargestellt. Hierbei bestätigen sich einerseits die zu erwartenden Interferenzen durch doppelt geladene Ca^{2+} -Ionen im Massenbereich von ^{23}Na und ^{24}Mg , andererseits aber auch „ungewöhnliche“ Interferenzen wie z. B. diejenige durch $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{11}\text{B}^+$ im Massenbereich des Isotops ^{67}Zn .

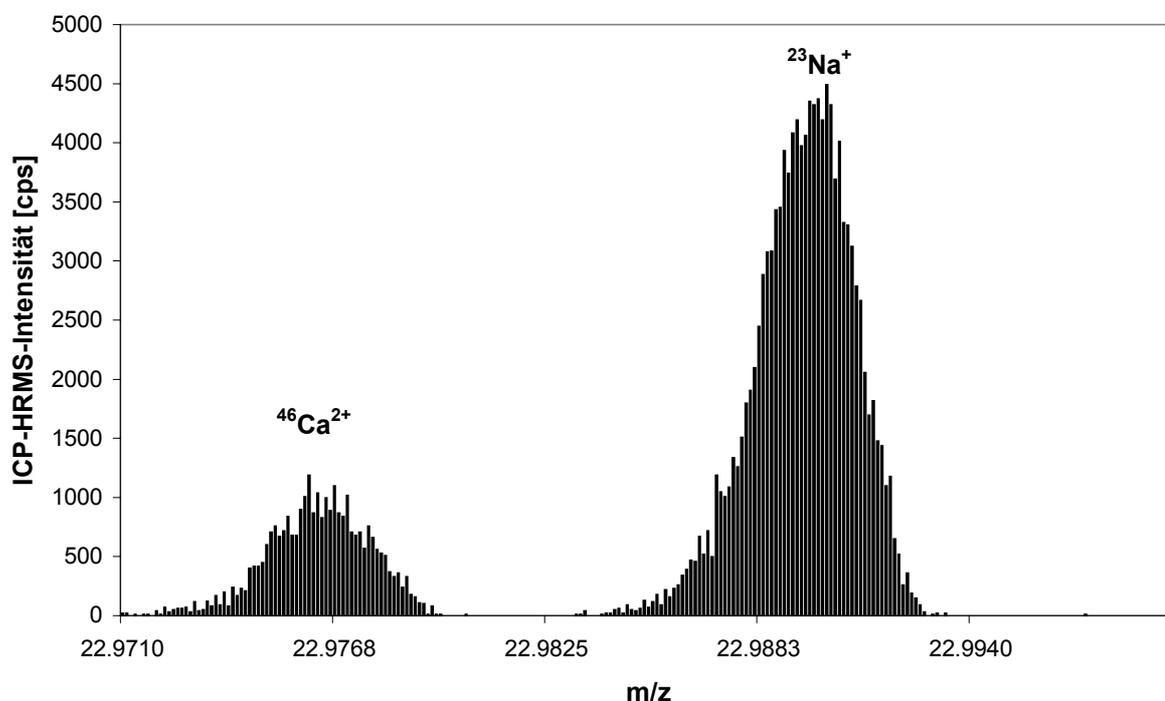


Abbildung 15: ICP-HRMS-Spektrum einer CaF_2 -Aufschlußlösung im Massenbereich des Analytisolots ^{23}Na (Massenauflösung: 4000)

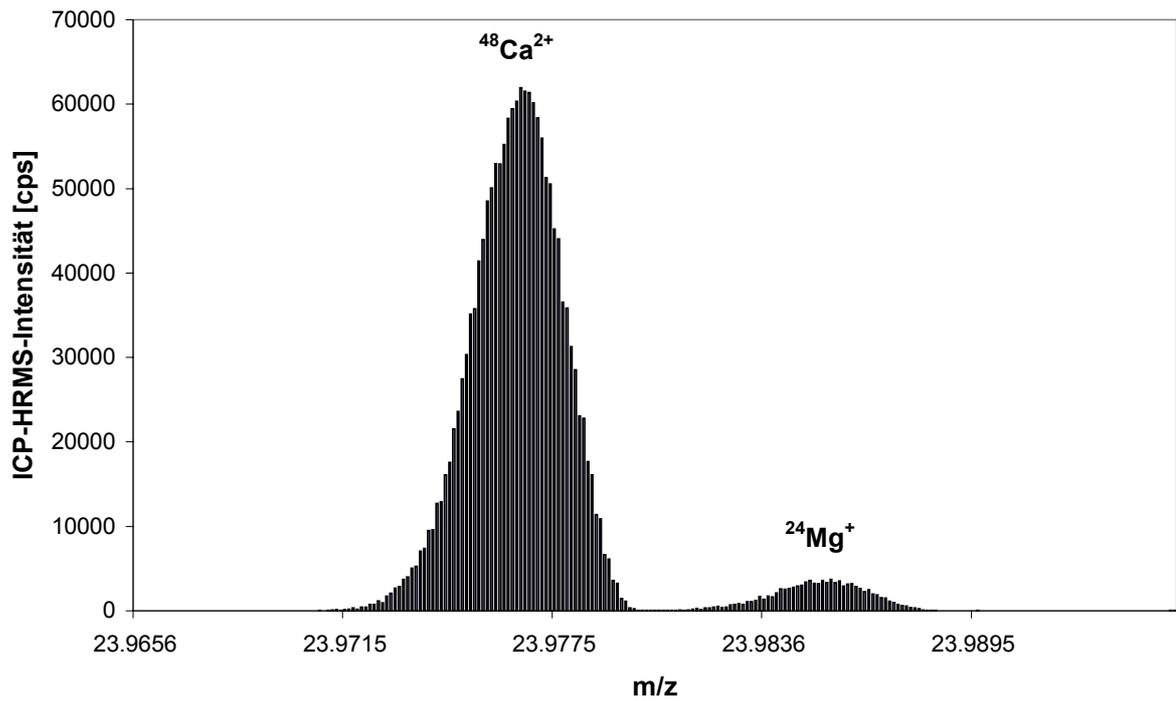


Abbildung 16: ICP-HRMS-Spektrum einer CaF_2 -Aufschlußlösung im Massenbereich des Analyt isotops ^{24}Mg (Massenauflösung: 4000)

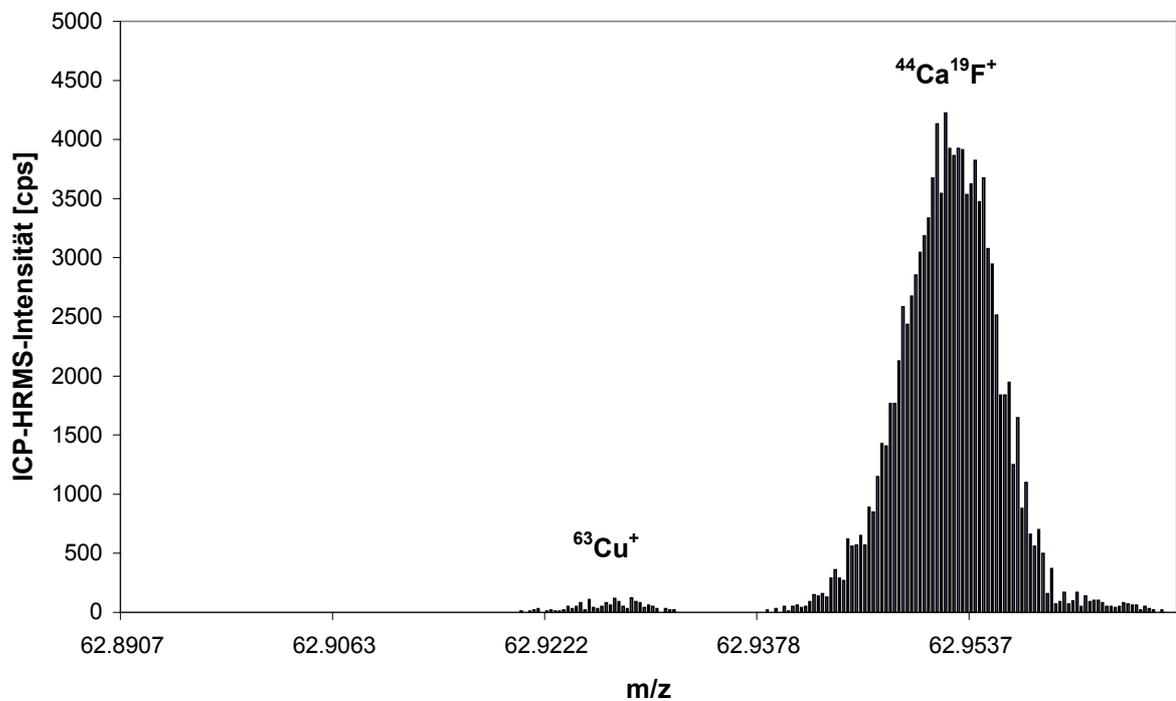


Abbildung 17: ICP-HRMS-Spektrum einer CaF_2 -Aufschlußlösung im Massenbereich des Analyt isotops ^{63}Cu (Massenauflösung: 4000)

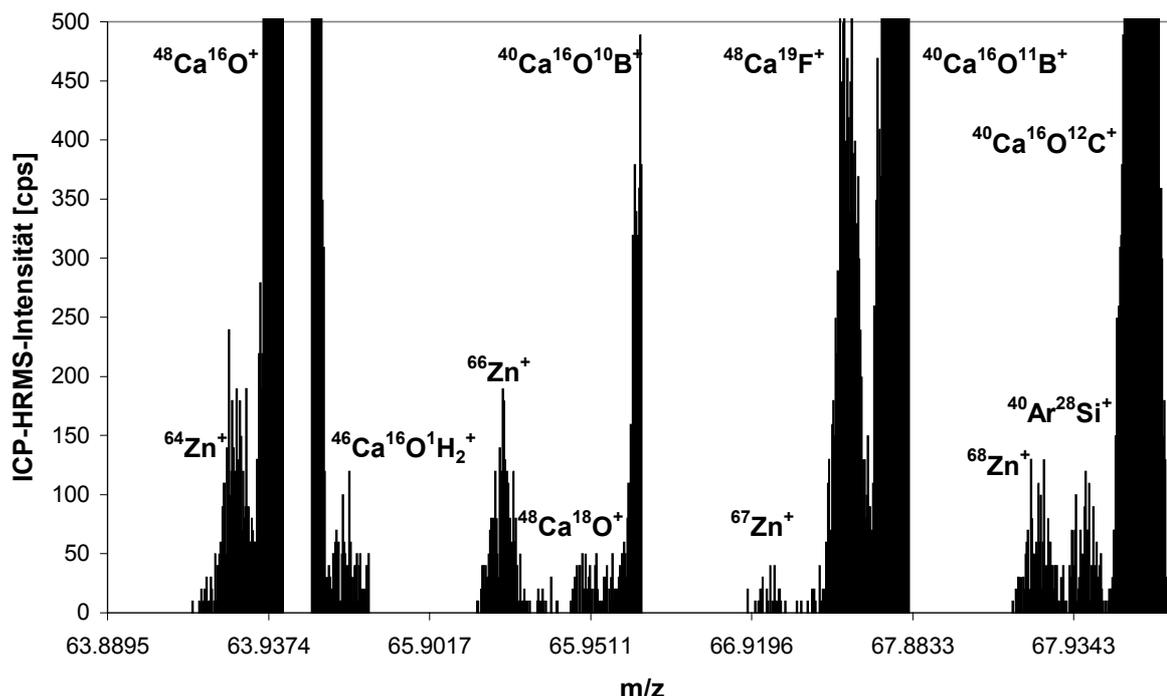


Abbildung 18: ICP-HRMS-Spektrum (unterer Ausschnitt) einer CaF_2 -Aufschlußlösung im Massenbereich des Analyten Zn (Massenauflösung: 4000)

Weiterhin belegt die folgende Abbildung 19, daß die beiden Isotope ^{86}Sr und ^{88}Sr keinen Interferenzen unterliegen und somit die Bestimmung mittels ICP-QMS möglich ist. Gleiches gilt für die Isotope ^{111}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{135}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{206}Pb und ^{208}Pb . Die Elemente Cd, Ba und Pb werden daher in niedriger Massenauflösung analysiert, da hier die Empfindlichkeit im Vergleich zur mittleren Auflösung etwa um den Faktor 10 höher ist. Das Element Sr wird in mittlerer Auflösung gemessen, um eine dauerhafte Belastung des Detektors durch die hohen Intensitäten in niedriger Auflösung (ca. 10^7 cps) zu vermeiden.

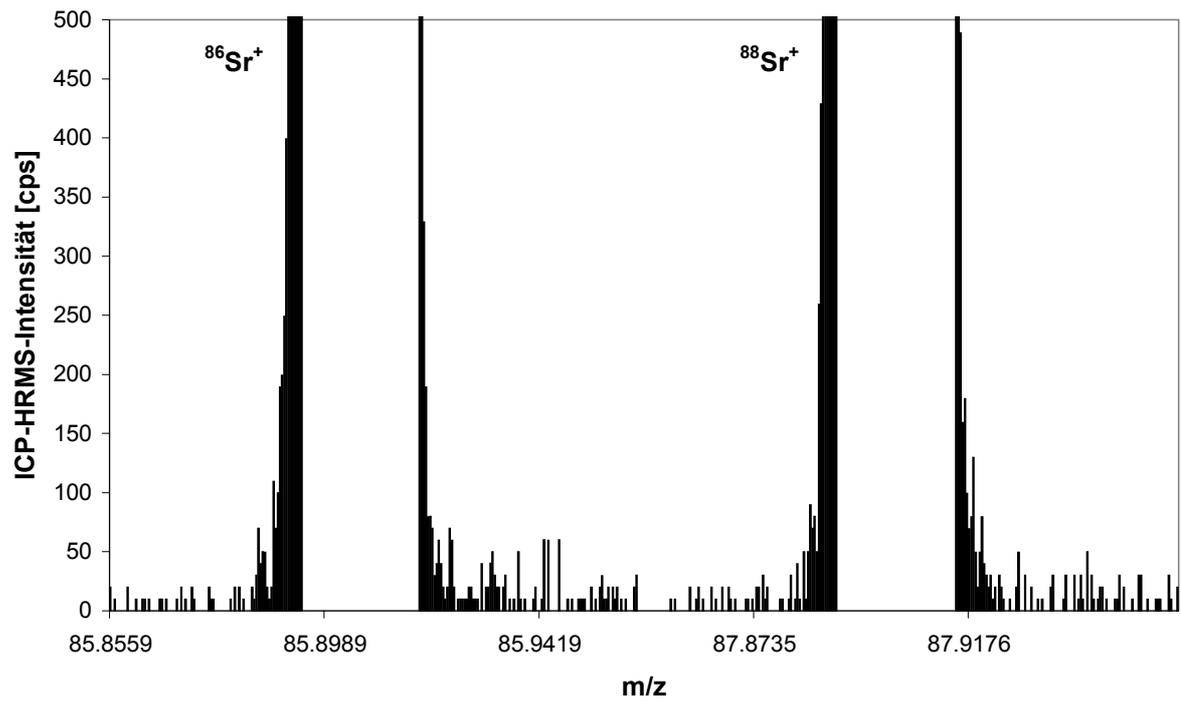


Abbildung 19: ICP-HRMS-Spektrum (unterer Ausschnitt) einer CaF_2 -Aufschlußlösung im Massenbereich des Analyten Sr (mittlere Massenauflösung: 4000)

3.2.3.3 Multielementbestimmung mittels Standardaddition

3.2.3.3.1 Analysen

Für die Multielementbestimmung in CaF_2 nach dem Standardadditionsverfahren wird zunächst eine Standardlösung hergestellt, die die in Tabelle 15 aufgeführten Elementkonzentrationen enthält.

Tabelle 15: Konzentrationen des Multielementstandards für die Bestimmung von Elementspuren in CaF_2 nach dem Standardadditionsverfahren

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g L}^{-1}$]
Mg	100
Cr	3
Fe	3
Cu	3
Zn	3
Sr	1000
Zr	3
Cd	3
Ba	3
Pb	3

Zur Analyse wird ein Aliquot von jeweils 5 mL der Aufschlußlösung mit 0.15 mL, 0.4 mL und 1 mL des Multielementstandards versetzt, mit 3 %-iger HNO_3 auf 6 mL aufgefüllt und am ICP-HRMS gemessen. Hierbei werden die Elemente Cd, Ba und Pb in niedriger, die übrigen Elemente in mittlerer Auflösung gemessen (vgl. Tabelle 14). Die Ergebnisse für die drei CaF_2 -Proben sind den Tabellen 16-18 zu entnehmen.

Tabelle 16: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 1 mittels ICP-HRMS nach dem Standardadditionsverfahren

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	0.87 ± 0.22	25
Cr	0.065 ± 0.019	29
Fe	0.48 ± 0.19	40
Cu	< 0.039	-
Zn	< 0.084	-
Sr	10.4 ± 0.1	1
Zr	0.017 ± 0.004	24
Cd	< 0.009	-
Ba	< 0.135	-
Pb	< 0.011	-

Tabelle 17: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 2 mittels ICP-HRMS nach dem Standardadditionsverfahren

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	0.74 ± 0.08	11
Cr	0.03 ± 0.01	33
Fe	0.34 ± 0.13	38
Cu	< 0.039	-
Zn	< 0.084	-
Sr	16.0 ± 0.1	1
Zr	0.005 ± 0.002	40
Cd	< 0.009	-
Ba	< 0.135	-
Pb	< 0.011	-

Tabelle 18: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 3 mittels ICP-HRMS nach dem Standardadditionsverfahren

Element	Elementkonzentration [μg g ⁻¹]	RSD [%]
Mg	1.5 ± 0.1	7
Cr	0.052 ± 0.014	27
Fe	0.27 ± 0.09	33
Cu	< 0.039	-
Zn	0.09 ± 0.04	44
Sr	12.8 ± 0.1	1
Zr	< 0.002	-
Cd	0.009 ± 0.001	11
Ba	< 0.135	-
Pb	0.015 ± 0.008	53

Die Abbildungen 20 und 21 zeigen beispielhaft Kalibrationsgeraden für die Bestimmung der Elemente Mg und Pb in der CaF₂-Probe 3.

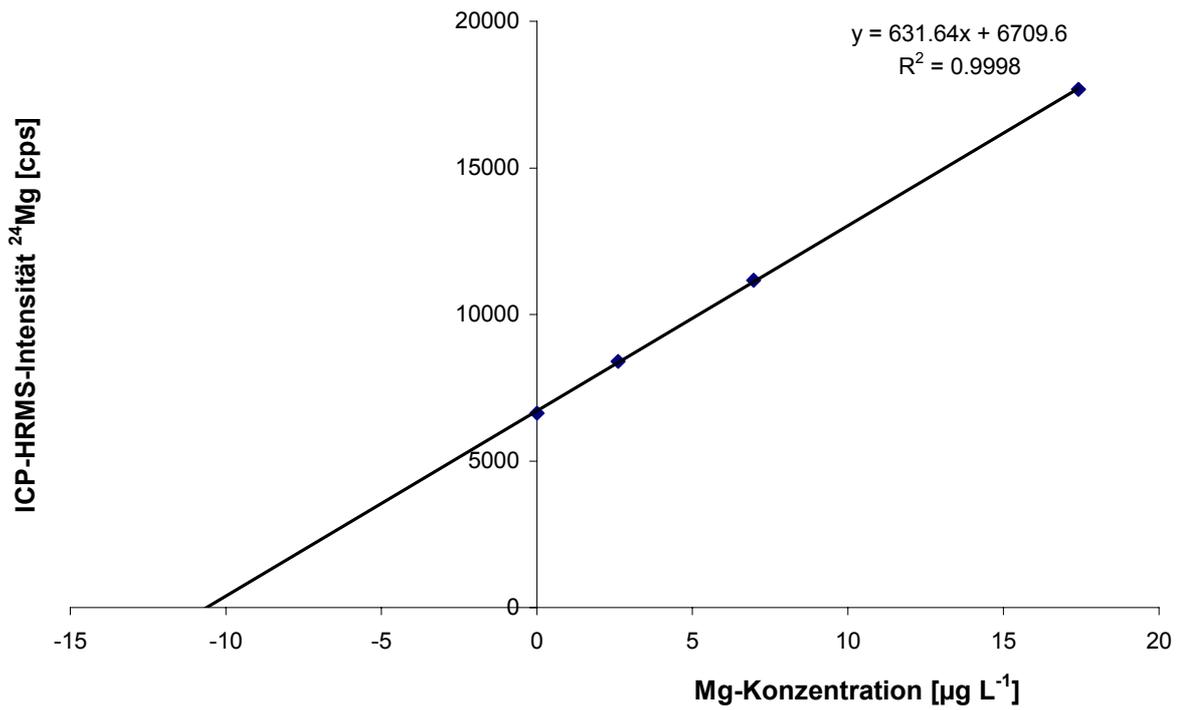


Abbildung 20: Mg-Bestimmung mittels ICP-HRMS nach dem Standardadditionsverfahren (Probe 3)

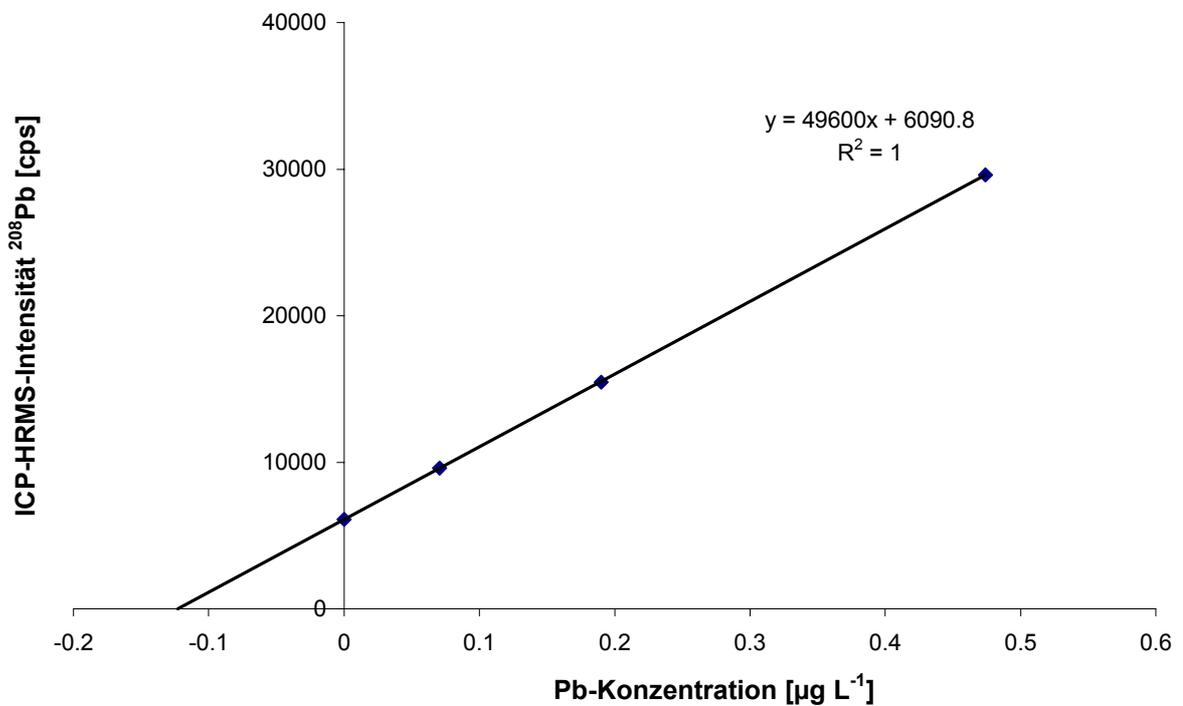


Abbildung 21: Pb-Bestimmung mittels ICP-HRMS nach dem Standardadditionsverfahren (Probe 3)

3.2.3.3.2 Blindwerte

Zur Bestimmung des Verfahrensblindwertes sowie der entsprechenden Nachweisgrenzen für das Standardadditionsverfahren wird ein Mikrowellenaufschluß durchgeführt, der alle Reagenzien, jedoch keine Probe enthält. Tabelle 19 zeigt die nach dem Standardadditionsverfahren erhaltenen Blindwerte (in ng) und Nachweisgrenzen (in $\mu\text{g g}^{-1}$). Die Nachweisgrenzen werden nach dem 3s-Kriterium (dreifache Standardabweichung des Blindwertes) für eine Probeneinwaage von 0.2 g CaF_2 berechnet.

Tabelle 19: Blindwerte (n = 6) und Nachweisgrenzen (3s, bezogen auf 0.2 g Probeneinwaage) für die Bestimmung von Elementspuren in CaF_2 mittels ICP-HRMS nach dem Standardadditionsverfahren

Element	Blindwert [ng]	Nachweisgrenze [$\mu\text{g g}^{-1}$]
Mg	21.07 ± 35.83	0.532
Cr	1.03 ± 0.97	0.014
Fe	9.19 ± 12.44	0.185
Cu	1.93 ± 2.61	0.039
Zn	4.31 ± 5.65	0.084
Sr	1.05 ± 1.77	0.026
Zr	0.43 ± 0.14	0.002
Cd	1.15 ± 0.59	0.009
Ba	4.73 ± 9.08	0.135
Pb	0.70 ± 0.73	0.011

3.2.3.4 Multielementbestimmung mittels ICP-HRMSIVA

3.2.3.4.1 Analysen

Die MSIVA ist international als eine definitive Quantifizierungsmethode anerkannt, da sie zu Ergebnissen mit vergleichsweise hoher Richtigkeit führt, und soll daher auch als naßchemische Referenzmethode zur Multielementbestimmung in CaF_2 eingesetzt werden. Hierzu wird zunächst eine Multielement-Indikatorlösung hergestellt, die die in Tabelle 20 aufgeführten gemessenen Isotopenhäufigkeiten aufweist. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen erfolgt über eine inverse ICP-HRMSIVA.

Tabelle 20: Gemessene Isotopenhäufigkeiten und Elementkonzentrationen der Multielement-Indikatorlösung

angereichertes Isotop	gemessenes Isotopen- verhältnis	Isotopenhäufigkeit [%]		Konzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]
		angereichertes Isotop	Referenz- Isotop	
^{25}Mg	$^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$	93.91	4.56	1.055
^{53}Cr	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$	95.96	3.37	0.044
^{57}Fe	$^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	92.45	7.45	0.051
^{65}Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	98.82	1.18	0.021
^{67}Zn	$^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$	90.89	3.26	0.098
^{86}Sr	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	95.73	2.99	10.858
^{91}Zr	$^{90}\text{Zr}/^{91}\text{Zr}$	89.33	5.06	0.011
^{113}Cd	$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	89.85	0.27	0.002
^{135}Ba	$^{135}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$	93.79	2.63	0.207
^{206}Pb	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	90.38	2.83	0.023

Die Elementkonzentrationen der Multielement-Indikatorlösung liegen im Bereich der mittels Standardaddition (vgl. Kapitel 3.2.3.3) analysierten Elementkonzentrationen der drei CaF_2 -Proben, um den Fehlerübertragungsfaktor der MSIVA zu minimieren. Für die Analysen werden 0.25 g dieser Multielement-Indikatorlösung und 0.2-0.3 g Probe in einen Mikrowellentiegel eingewogen und nach dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Mikrowellenprogramm aufgeschlossen. Die Tabellen 21-23 enthalten die mittels ICP-HRMSIVA bestimmten Elementkonzentrationen der drei CaF_2 -Proben.

Tabelle 21: Bestimmung von Elementspuren in der CaF_2 -Probe 1 mittels ICP-HRMSIVA

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	0.84 ± 0.12	14
Cr	0.057 ± 0.002	4
Fe	0.31 ± 0.20	66
Cu	< 0.009	-
Zn	0.088 ± 0.016	18
Sr	10.4 ± 0.1	1
Zr	0.021 ± 0.001	5
Cd	< 0.001	-
Ba	0.050 ± 0.003	6
Pb	0.0063 ± 0.0003	5

Tabelle 22: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 2 mittels ICP-HRMSIVA

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	0.79 ± 0.02	3
Cr	0.022 ± 0.004	18
Fe	0.33 ± 0.09	27
Cu	0.018 ± 0.009	50
Zn	0.099 ± 0.025	25
Sr	16.1 ± 0.1	1
Zr	0.007 ± 0.002	29
Cd	< 0.001	-
Ba	0.057 ± 0.003	5
Pb	0.009 ± 0.002	22

Tabelle 23: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 3 mittels ICP-HRMSIVA

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	1.53 ± 0.08	5
Cr	0.057 ± 0.004	7
Fe	0.24 ± 0.03	13
Cu	< 0.009	-
Zn	0.12 ± 0.05	42
Sr	12.8 ± 0.1	1
Zr	< 0.0002	-
Cd	< 0.001	-
Ba	0.08 ± 0.01	13
Pb	0.014 ± 0.001	7

Die mittels ICP-HRMSIVA analysierten Elementkonzentrationen werden in Kapitel 3.3.5.3 als Referenzwerte für die direkte Bestimmung über eine matrixangepaßte externe Einpunktkalibration mittels LA-ICP-HRMS verwendet.

3.2.3.4.2 Blindwerte

Die Bestimmung der Blindwerte und Nachweisgrenzen für die ICP-HRMSIVA erfolgt nach Durchführung eines Mikrowellenaufschlusses ($n = 6$), bei dem alle Reagentien sowie die Multielement-Indikatorlösung, aber keine Probe eingewogen werden. Tabelle 24 enthält die entsprechenden Blindwerte (in ng) und die daraus berechneten Nachweisgrenzen (in $\mu\text{g g}^{-1}$) für 0.2 g Probeneinwaage.

Tabelle 24: Blindwerte ($n = 6$) und Nachweisgrenzen ($3s$, bezogen auf 0.2 g Probeneinwaage) für die Bestimmung von Elementspuren in CaF_2 mittels ICP-HRMSIVA

Element	Blindwert [ng]	Nachweisgrenze [$\mu\text{g g}^{-1}$]
Mg	19.1 \pm 5.3	0.08
Cr	1.01 \pm 0.47	0.007
Fe	10.2 \pm 10.3	0.15
Cu	1.6 \pm 0.6	0.009
Zn	3.9 \pm 3.7	0.056
Sr	1.1 \pm 1.5	0.022
Zr	0.41 \pm 0.01	0.0002
Cd	1.20 \pm 0.07	0.001
Ba	4.9 \pm 1.1	0.016
Pb	0.70 \pm 0.07	0.001

3.3 Direkte Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels LA-ICP-MS

3.3.1 Verwendetes Lasersystem

Der Grundaufbau des in dieser Arbeit verwendeten Laserablationssystems (LINA-Spark-Atomizer, LSA Sarl, Cully, Schweiz) unterscheidet sich grundsätzlich von anderen kommerziell erhältlichen Systemen und ist schematisch in Abbildung 22 dargestellt.

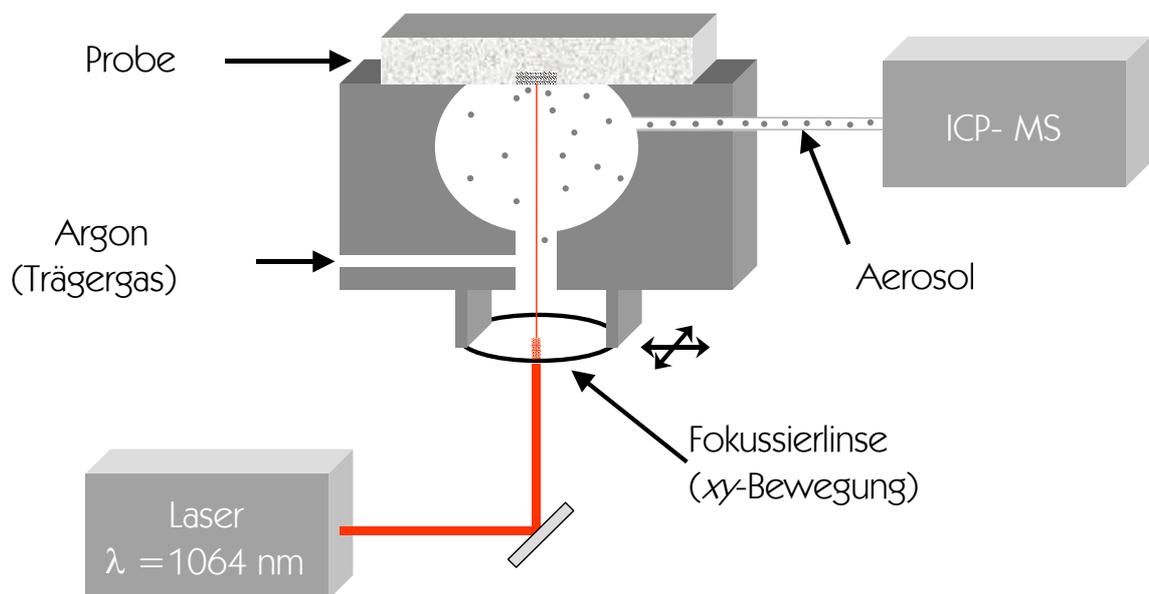


Abbildung 22: Schematischer Aufbau des LINA-Spark-Atomizer-Systems

Die Lasereinheit besteht aus einem gütegeschalteten Nd:YAG-Laser (Surelite Continuum, Santa Clara, USA), der mit der Grundwellenlänge von 1064 nm betrieben wird. Die Pulsdauer beträgt 7 ns. Das Lasermedium wird über eine Xenon-Hochdrucklampe angeregt. Durch Veränderung der Lampenspannung kann die Pulsenergie in einem Bereich von 150-350 mJ/Puls variiert werden. Der gepulste Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem umgeleitet und trifft senkrecht von unten durch eine Fokussierlinse (Brennweite 150 mm) in die Ablationskammer. Diese Linse ist auf einem Schrittmotor befestigt, der über eine Lichtleitfaser an der Innenwand der

Ablationskammer angesteuert wird und sich nach jedem Laserpuls in der xy-Ebene parallel zur Probenoberfläche bewegt (s. Abbildung 23).

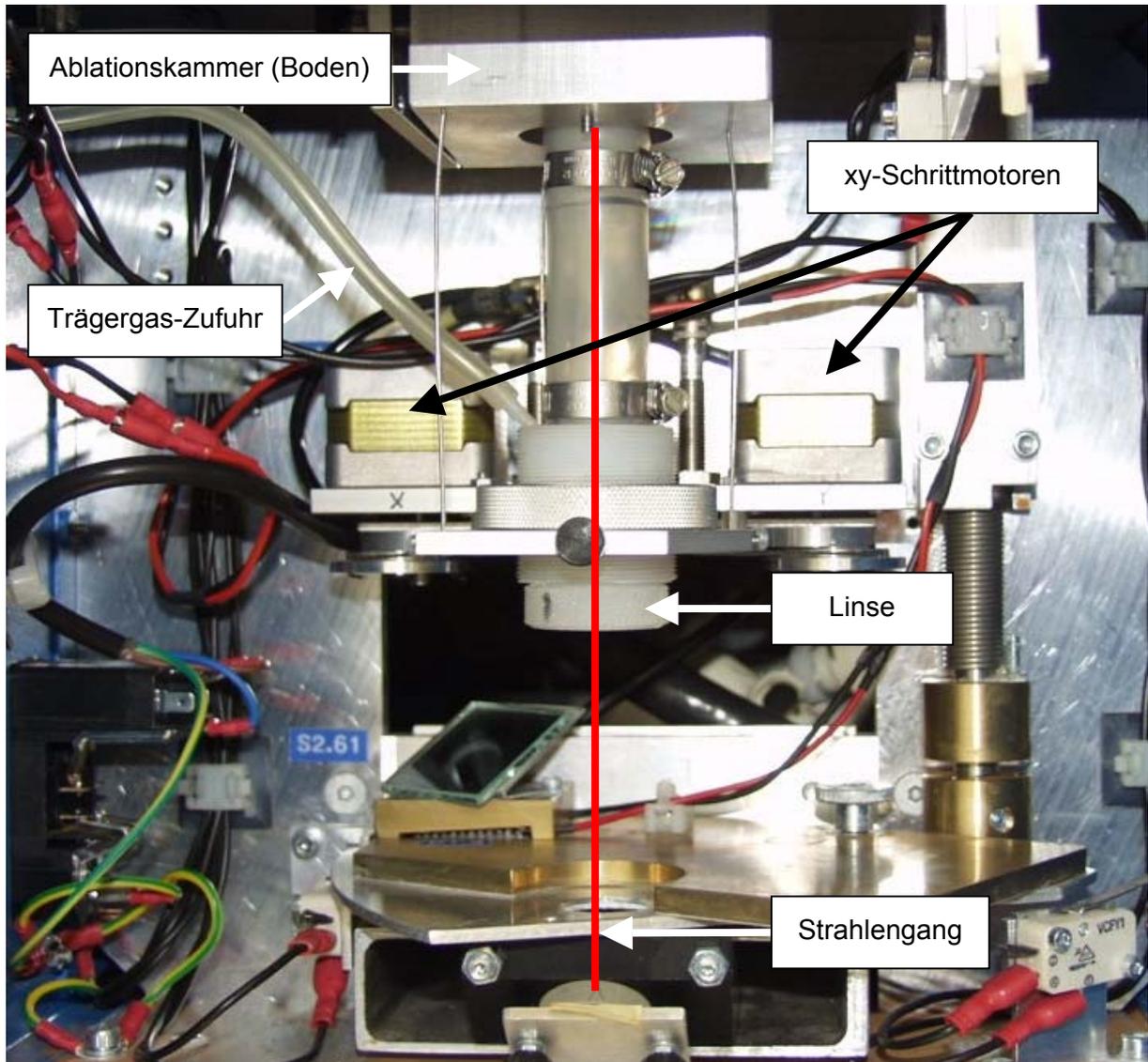


Abbildung 23: Innenraum des LINA-Spark-Atomizer-Systems

Mit dieser Anordnung wird der Laserstrahl kreisförmig über die Probenoberfläche gerastert, wobei insgesamt eine Fläche mit einem Durchmesser von 4 mm ablatiert wird, die sich aus Einzelspots von etwa 0.7 mm Durchmesser zusammensetzt. Durch die Beprobung dieser vergleichsweise großen Fläche ermöglicht das LINA-Spark-Atomizer-System speziell die Durchführung von Bulkanalysen, bei denen der Einfluß möglicher Probeninhomogenitäten gezielt minimiert wird.

Die starke Defokussierung des Laserstrahls ist ein weiteres charakteristisches Merkmal des LINA-Spark-Atomizers. Im Vergleich zu herkömmlichen Laserablationssystemen wird der Laserstrahl etwa 10-15 mm hinter die Probenoberfläche (d. h. in die Probe hinein) fokussiert. Dadurch wird die Plasmabildung während der Ablation auf einen Bereich nahe der Probenoberfläche beschränkt, so daß eine intensive Wechselwirkung des laserinduzierten Plasmas mit der Probe und dem ablatierten Material stattfindet. Diese Wechselwirkung führt dazu, daß die Partikelgrößen des Aerosols bei kompakten Festkörpern im Bereich weniger Nanometer liegen [97] und somit um mindestens eine Größenordnung unter den typischen Partikelgrößen, die von anderen Laserablationssystemen erzeugt werden [98]. Da in dieser Arbeit jedoch ausschließlich gepreßte Pulverproben und keine kompakten Festkörper analysiert werden, wird in Kapitel 3.3.3 eine Meßanordnung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung beschrieben.

Das laserinduzierte Aerosol wird durch einen Ar-Trägergasstrom (Flußrate ca. 1 L min^{-1}) aus der Ablationskammer durch eine Zyklon-Sprühkammer aus Quarzglas geleitet, in der größere Partikel abgetrennt werden, die während der Ablation vom Kraterrand der gepreßten Pulverprobe abbrechen können. Anschließend gelangt das Aerosol in eine dünnwandige, dehnbare Kunststoffkammer aus Polyurethan (Druckausgleichskammer), die zur Absorption der beim Laserpuls entstehenden akustischen Druckwellen dient. An der Oberseite dieser Kammer befindet sich ein Durchflußzähler, mit dem der Gasfluß kontrolliert und mögliche Gaslecks des Systems erkannt werden können. Die Verbindung zum ICP-MS erfolgt über einen PFA-Schlauch (4 mm Innendurchmesser), der mit einem Kugelschliff-Übergangsstück direkt an das Torch-Injektorrohr des ICP-MS adaptiert wird. Die Vorteile des LINA-Spark-Atomizer-Systems für die direkte Bulkanalyse von Festkörpern wurde mittlerweile in einigen Veröffentlichungen demonstriert [99-105].

3.3.2 Herstellung von Preßlingen

Bislang existiert noch keine experimentelle Anordnung, mit der Pulverproben ohne vorherige Probenvorbereitung mittels Laserablation analysiert werden können. In den meisten Fällen wird die Pulverprobe zu Preßlingen verarbeitet, wobei oftmals zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und zur Verbesserung des Ablationsverhaltens Bindemittel zugegeben werden müssen (s. Kapitel 2.1.4), die jedoch zu Kontaminationen, zusätzlichen Interferenzen und – aufgrund der Verdünnung der Probe – zu schlechteren Nachweisgrenzen führen.

Bei Verwendung des LINA-Spark-Atomizers ist die Probe vergleichsweise starken mechanischen Belastungen ausgesetzt, da sie einerseits mit Hilfe einer Einspannvorrichtung gasdicht auf der Oberseite der Ablationskammer festgeschraubt wird, und andererseits der Ablationsprozeß selbst eine Druckwelle bei der Plasmabildung erzeugt. Weiterhin muß die Probe aufgrund der Abmessungen des Probenröhrchens einen Durchmesser von mindestens 16 mm haben.

Zur Herstellung der Preßlinge wird eine hydraulische Laborpresse sowie ein Preßwerkzeug aus gehärtetem Edelstahl (Modell X-Serie, Kolbendurchmesser 20 mm, msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlin) verwendet. Um Kontaminationen der Proben durch direkten Kontakt mit dem Preßwerkzeug zu vermeiden, wird die Bodenplatte vor dem Einfüllen der Probe mit einem zugeschnittenen Stück Mylar-Folie (SPEX CertiPrep, Metuchen, USA) abgedeckt. Anschließend wird ca. 1 g der Probe über einen Kunststofftrichter eingefüllt und durch Schütteln des Preßwerkzeugs möglichst eben verteilt. Über der Probe wird dann Polyvinylalkohol (Merck KGaA, Darmstadt) bis zur oberen Kante des Preßwerkzeugs eingefüllt, wobei eine Durchmischung mit der Probensubstanz zu vermeiden ist. Das Preßwerkzeug wird montiert und ca. 1 min bei einem Druck von 750 MPa in der Laborpresse belassen. Vor der LA-ICP-MS-Analyse wird die Mylar-Folie mit einer Kunststoffpinzette entfernt. Abbildung 24 zeigt einen mit diesem Verfahren hergestellten Preßling am Beispiel einer Sedimentprobe. Durch die Verwendung von Polyvinylalkohol als „Substrat“ konnte der Probenbedarf von 10 g auf 1 g gesenkt werden, ohne daß die mechanische Stabilität des Preßlings

verringert wird. Die Dicke der Probenschicht beträgt etwa 2 mm und kann bei Bedarf etwa 15-20 min ablatiert werden, bis das Polyvinylalkohol-Substrat erreicht wird.

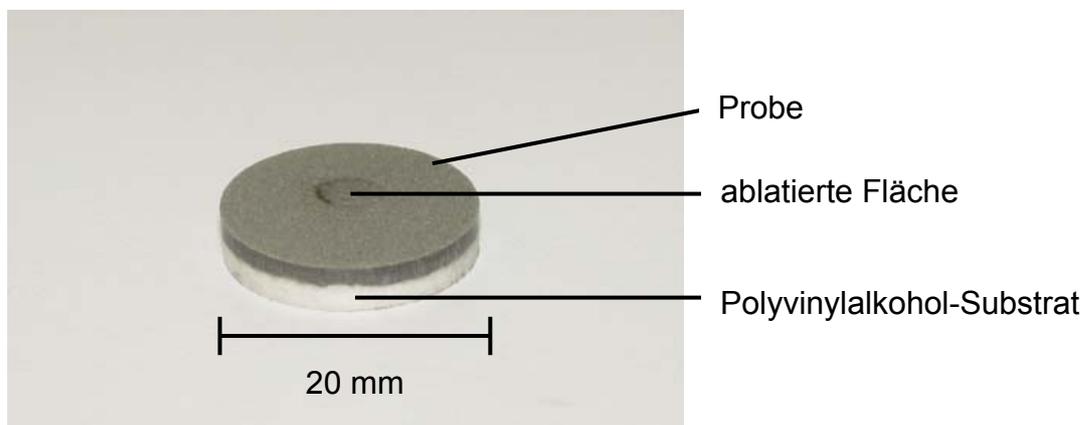


Abbildung 24: Zwei-Schicht-Preßling für die LA-ICP-MS-Analyse (Durchmesser 20 mm)

3.3.3 Bestimmung der Partikelgröße des laserinduzierten Probenaerosols

3.3.3.1 Allgemeines

Neuere Veröffentlichungen belegen eindeutig, daß Fraktionierungseffekte in der LA-ICP-MS zu einem großen Teil durch das ICP hervorgerufen werden, wenn die Verdampfung und Ionisation größerer Partikel nur unvollständig erfolgt (s. Kapitel 2.1.3) [43, 49, 50]. Die Erzeugung großer Partikel kann weiterhin zu einer schnellen Verstopfung der ICP-MS-Konen und somit zu Signalverlusten und Kontaminationen des Gerätes führen. Bei Verwendung des LINA-Spark-Atomizers konnte bei der Analyse kompakter Festkörper (Keramiken) gezeigt werden, daß das laserinduzierte Aerosol aus Partikeln mit einem Durchmesser von unter 50 nm besteht [97]. Für die Partikelgrößenverteilung bei der Ablation gepreßter Pulverproben existieren jedoch noch keine Daten. Ziel ist es daher, das mit dem LINA-Spark-Atomizer erzeugte Aerosol einer gepreßten CaF_2 -Probe hinsichtlich seiner Partikelgrößen zu

charakterisieren und daraus mögliche Rückschlüsse auf den Ablationsmechanismus zu ziehen.

3.3.3.2 Meßaufbau

Die Bestimmung der Partikelgrößen erfolgt in einer off-line-Anordnung, in der zunächst das laserinduzierte Aerosol eines CaF_2 -Preßlings durch einen fünfstufigen Kaskadenimpaktor geleitet wird, in dem eine Auftrennung in verschiedene Partikelgrößenfraktionen erfolgt. Anschließend werden diese Partikelfraktionen über hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Größe charakterisiert.

Abbildung 25 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Aerosolimpaktors (Eigenbau und Leihgabe des Instituts für Materialwissenschaften der TU Darmstadt, Arbeitskreis Prof. H. M. Ortner).

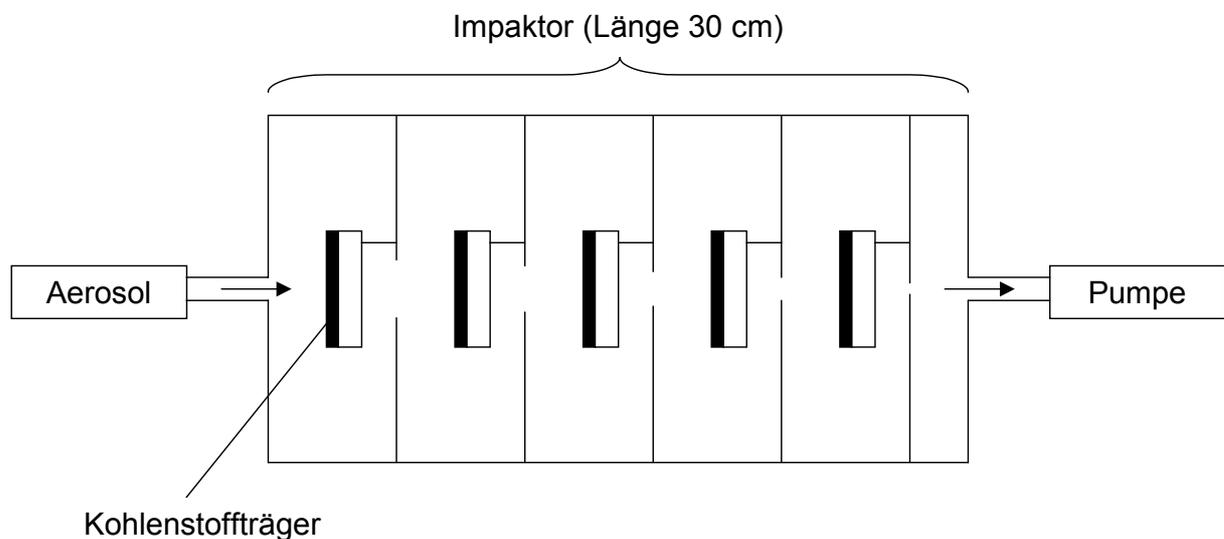


Abbildung 25: Schematischer Aufbau des fünfstufigen Kaskadenimpaktors, nach [106]

Das Aerosol des LINA-Spark-Atomizers wird dem Impaktor über dieselben Schlauchverbindungen zugeführt, die auch für die LA-ICP-MS-Analysen verwendet werden, um das Aerosol exakt dort zu sammeln, wo es sonst in die Torch des ICP-MS eintritt. Auch die weiteren Ablationsbedingungen entsprechen denjenigen einer LA-ICP-MS-Analyse. Zur Aufrechterhaltung der Trägergas-Flußrate von etwa 1 L min^{-1} wird eine Vakuumpumpe an den Ausgang des Impaktors angeschlossen und die Flußrate über einen Durchflußzähler überwacht. Die einzelnen Abscheidestufen des Impaktors werden mit einem zugeschnittenen Kohlenstoffträger bestückt (Abbildung 26). Die Partikelsammlung erfolgt über einen Zeitraum von ca. 10 min.



Abbildung 26: Abscheidestufe des Impaktors mit Kohlenstoffträger

Die Auftrennung nach unterschiedlichen Partikelgrößen innerhalb des Impaktors erfolgt durch abrupte Richtungsänderung des Gasstromes. Das Aerosol trifft zunächst senkrecht auf die erste Abscheidestufe des Impaktors. Aufgrund ihrer Trägheit bleiben größere Partikel auf dem Kohlenstoffträger haften, während kleinere Partikel mit dem Gasstrom durch eine Düsenöffnung in die nachfolgende Abscheidestufe eingetragen werden. Der Durchmesser dieser Düsenöffnungen verkleinert sich mit jeder Abscheiderstufe, so daß auch der jeweilige Durchmesser der abgeschiedenen Partikel abnimmt (sog. „cut-off-Durchmesser“). Tabelle 25 enthält die theoretisch berechneten aerodynamischen Partikeldurchmesser, die auf den fünf Impaktorstufen abgeschieden werden.

Tabelle 25: Theoretische Abscheidecharakteristika des fünfstufigen Kaskadenimpaktors, aus [106]

Abscheidestufe	aerodynamischer Partikeldurchmesser [μm]
1	> 25
2	25 – 6.8
3	6.8 – 1.8
4	1.8 – 0.4
5	0.4 – 0.1

3.3.3.3 Partikelgrößenbestimmung mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie

Die Messung der Partikelgrößen erfolgt an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HRSEM) vom Typ Philips FEG-XL30 am Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt. Die folgenden Abbildungen zeigen eine Auswahl der erstellten Aufnahmen, die in Kapitel 4.2.1 interpretiert werden. Die jeweilige Skalierung der Aufnahmen befindet sich am unteren Bildrand. Vorab ist anzumerken, daß auf den ersten beiden Abscheidestufen des Impaktors, auf denen theoretisch die Partikel mit einem Durchmesser > 6.8 μm abgeschieden werden, keine Partikel gefunden wurden.

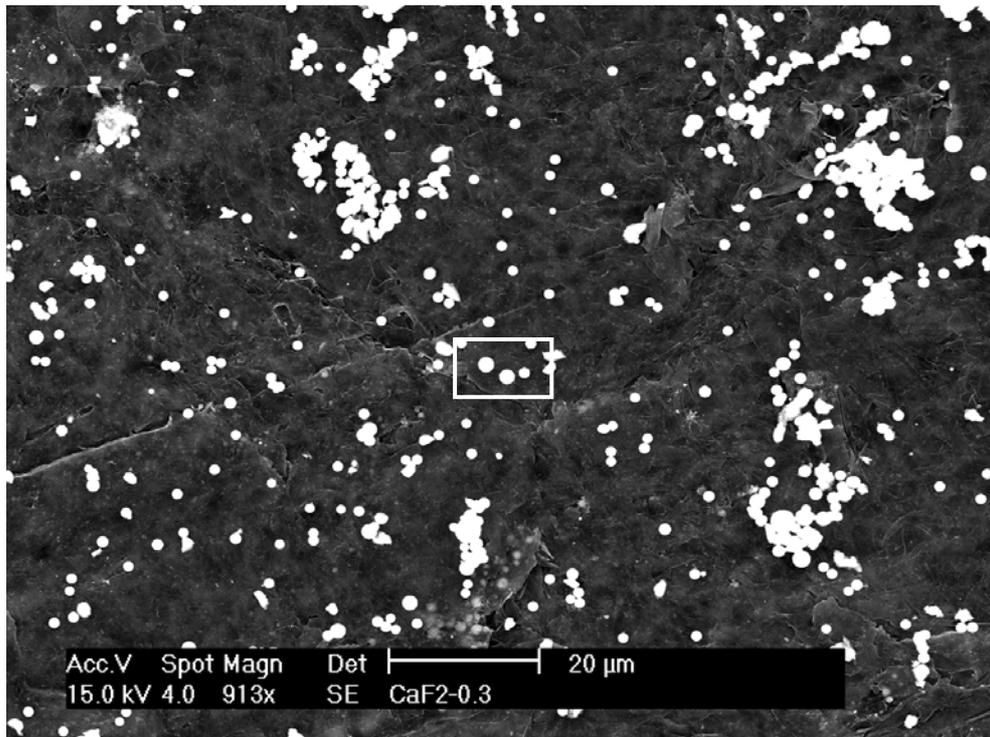


Abbildung 27: HRSEM-Aufnahme (dritte Impaktorstufe). Vergrößerter Ausschnitt (Rechteck) s. Abbildung 57, Kapitel 4.2.1

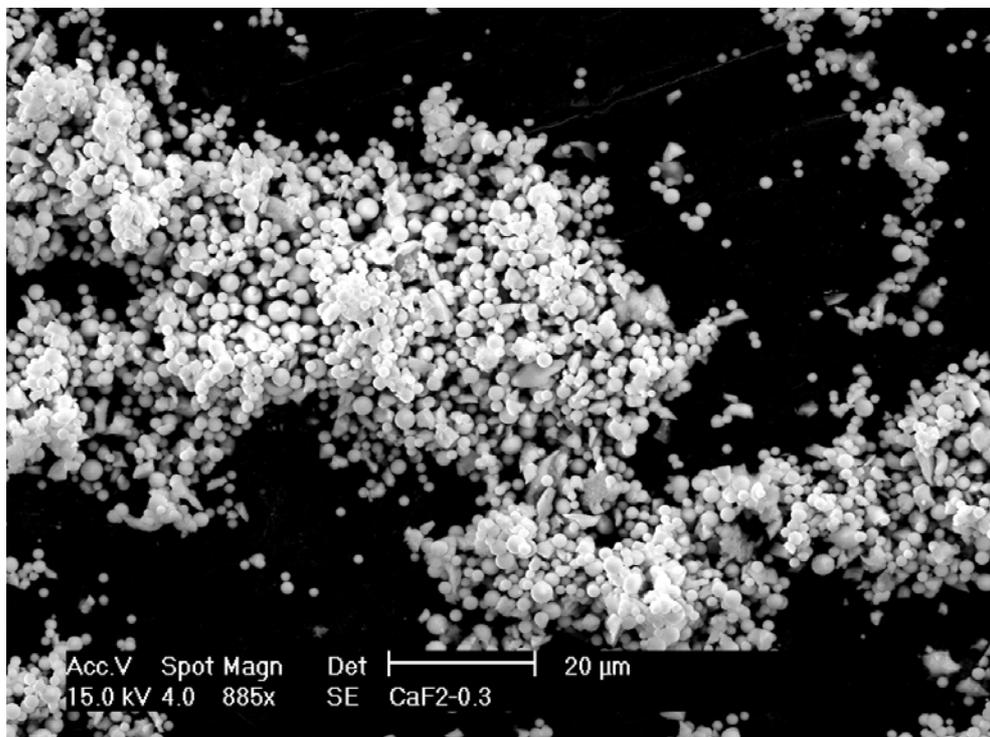


Abbildung 28: HRSEM-Aufnahme (dritte Impaktorstufe)

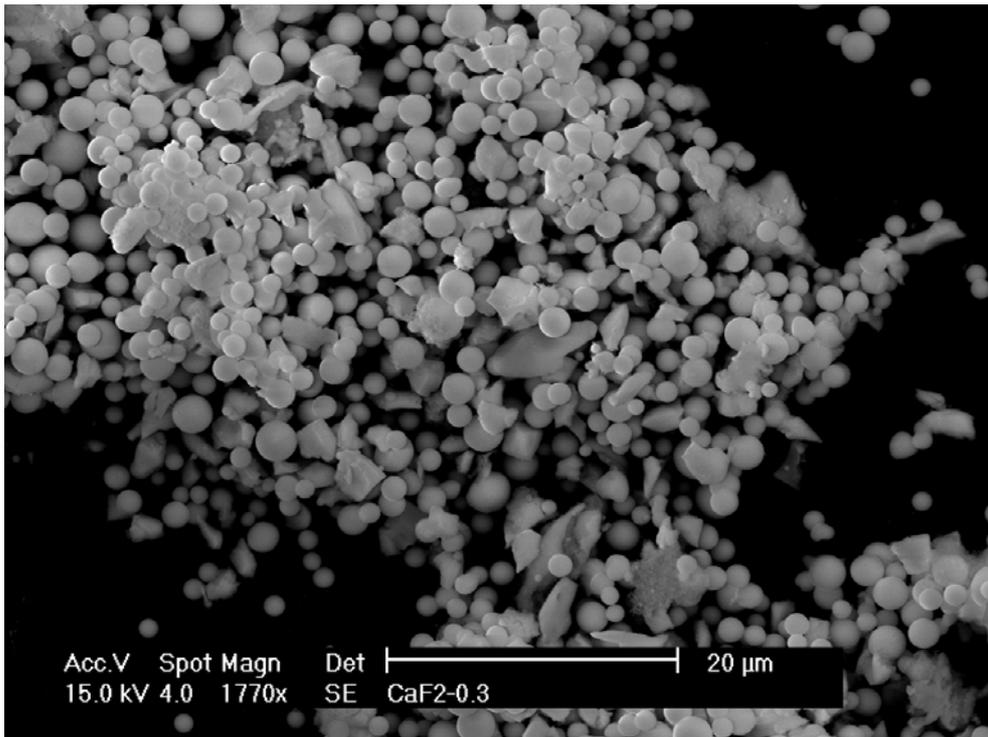


Abbildung 29: HRSEM-Aufnahme (dritte Impaktorstufe)

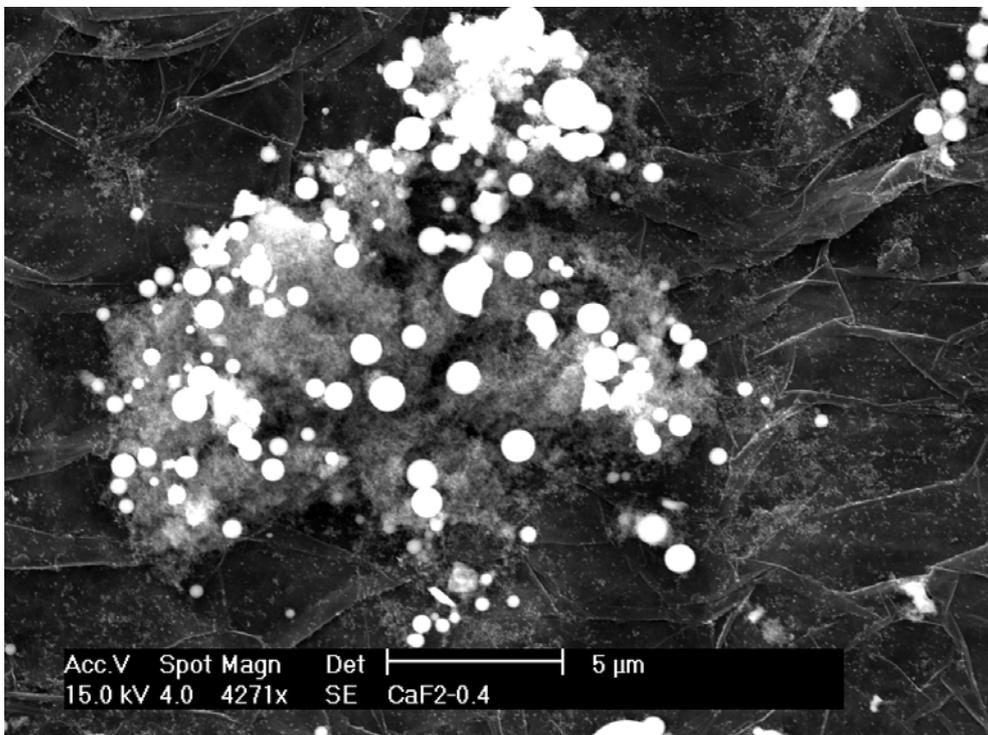


Abbildung 30: HRSEM-Aufnahme (vierte Impaktorstufe)

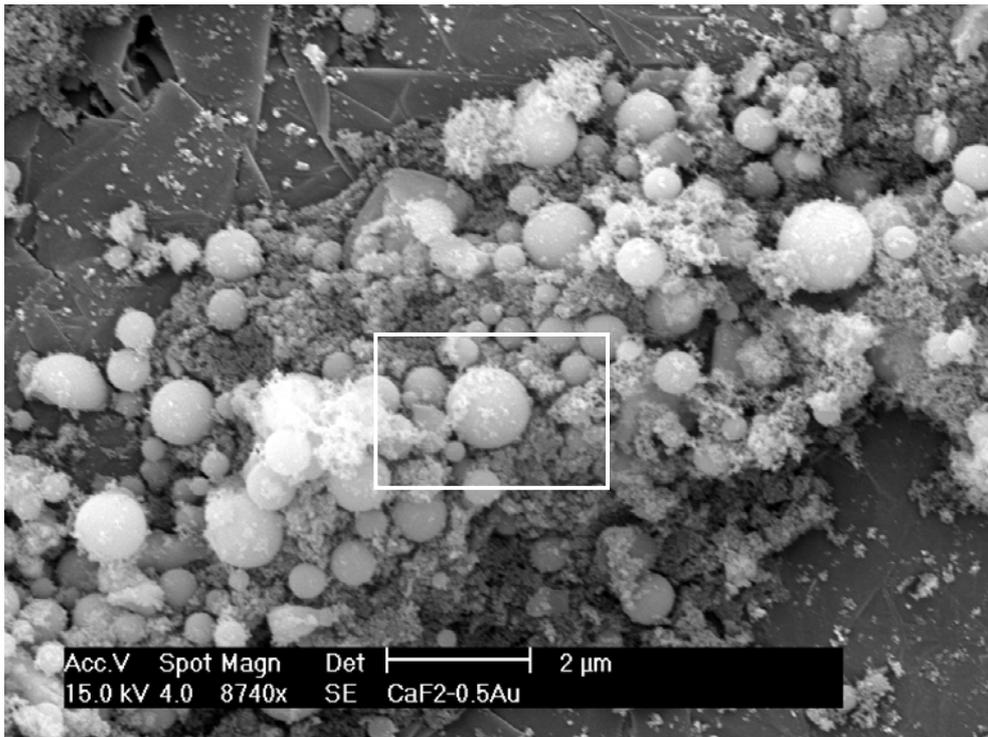


Abbildung 31: HRSEM-Aufnahme (fünfte Impaktorstufe) Vergrößerter Ausschnitt (Rechteck) s. Abbildung 58, Kapitel 4.2.1

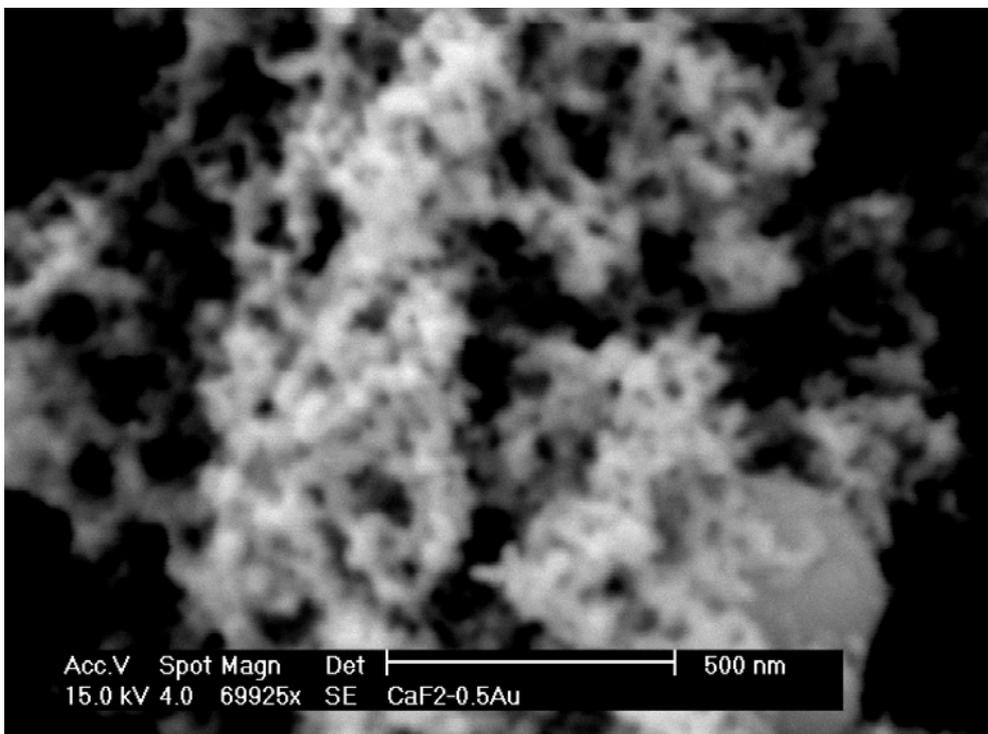


Abbildung 32: HRSEM-Aufnahme (fünfte Impaktorstufe)

3.3.4 Analysen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (ICP-QMS)

3.3.4.1 Konfiguration und Optimierung der LA-ICP-QMS-Kopplung

Für die direkte Analyse des Calciumfluorids wird das LINA-Spark-Atomizer-System an das in Kapitel 3.2.2.1 beschriebene ICP-QMS HP 4500 gekoppelt. Typische Meßparameter für die LA-ICP-QMS-Analysen sind Tabelle 26 zu entnehmen.

Tabelle 26: Konfiguration und Meßparameter der LA-ICP-QMS-Kopplung für die direkte Analyse von CaF_2

ICP-QMS HP 4500 (Hewlett-Packard)	
Plasmaleistung	1100 W
Sample Depth	7 mm
Argon-Flußraten:	
Kühlgas	15.0 L min ⁻¹
Hilfsgas	1.1 L min ⁻¹
Zerstäubergas	1.10 L min ⁻¹
Konusmaterial	Nickel
Meßkanäle pro Masse	3
Integrationszeit pro Kanal	0.1 s
Wiederholungen	10
Detektionsmodus	pulse counting
LINA-Spark-Atomizer (LSA Sarl)	
Wellenlänge	1064 nm
Pulsenergie	210 mJ
Pulsdauer	7 ns
Pulsfrequenz	2 Hz
ablatierte Fläche	4 mm Ø
Fokussierung	- 15 mm

Bedingt durch den relativ hohen Matrixeintrag in das ICP-MS werden die Konen nach jedem Meßtag gereinigt. Ablagerungen werden zunächst mit einem Glasfaserstift abpoliert und die Konen anschließend im Ultraschallbad jeweils 5 min mit HNO₃ (w = 3%) und MQ-Wasser gereinigt. Eine Verschmutzung der Ionenoptik konnte auch nach einem Zeitraum von einem Jahr nicht festgestellt werden. Die Ablationskammer sowie sämtliche Schlauchverbindungen werden wöchentlich ausgebaut und sorgfältig durch Spülen mit MQ-Wasser von anhaftenden Partikeln befreit.

3.3.4.2 Bestimmung von Strontium mittels externer Kalibration

Die Quantifizierung von LA-ICP-MS-Analysen über eine matrixangepaßte externe Kalibration stellt eine vergleichsweise zuverlässige Kalibrationsmethode dar, wenn die Elementkonzentrationen der verwendeten Festkörperstandards mit hoher Richtigkeit analysiert wurden. Für die Sr-Bestimmung in den drei CaF₂-Proben werden daher die Konzentrationen verwendet, die in Kapitel 3.2.2.4 unter Verwendung der ICP-QMSIVA bestimmt wurden. Von jeder der drei Proben wird ein Preßling hergestellt und unter den in Tabelle 26 angegebenen Bedingungen dreimal nacheinander analysiert. Vor jeder Messung wird bei ausgeschaltetem Laser ein Gasblank gemessen, dessen counts von denen der Probe subtrahiert werden. Die entsprechenden ICP-QMS-Intensitäten des Isotops ⁸⁸Sr enthält Tabelle 27.

Tabelle 27: ICP-QMS-Intensitäten des Isotops ⁸⁸Sr in den drei CaF₂-Proben

Messung Nr.	ICP-QMS-Intensität ⁸⁸ Sr [cps]		
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
1	682138	1024267	782813
2	667489	1015388	800833
3	666581	1035086	813368
Mittelwert	672069	1024914	799005
SD	8732	9865	15359
RSD [%]	1.30	0.96	1.92

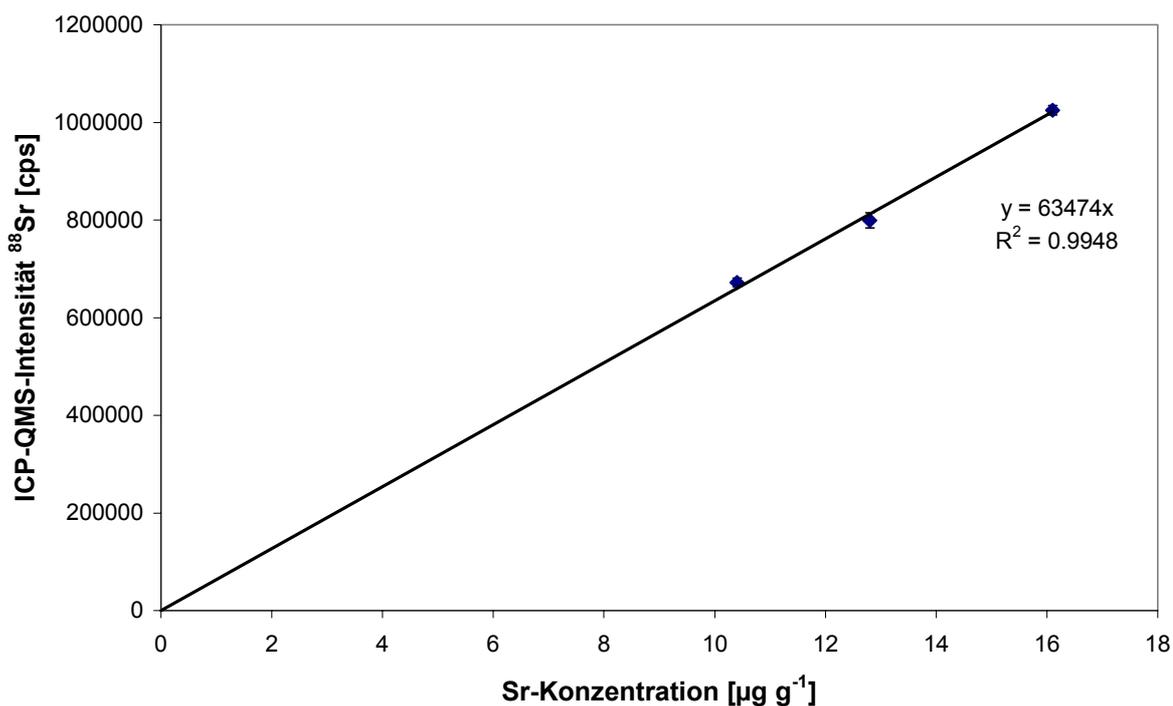


Abbildung 33: Externe Kalibrationsgerade zur Bestimmung von Sr mittels LA-ICP-QMS

Die aus den Meßdaten resultierende Kalibrationsgerade unter Verwendung aller drei Proben ist in Abbildung 33 dargestellt. Zur Quantifizierung jeder Probe werden die entsprechenden Intensitäten in die Kalibrationsgerade, die mit den beiden anderen Proben erstellt wurde, eingesetzt. Hieraus ergeben sich die in Tabelle 28 aufgeführten Sr-Konzentrationen.

Tabelle 28: Mittels LA-ICP-QMS und matrixangepaßter externer Kalibration analysierte Sr-Konzentrationen der CaF_2 -Proben 1-3

Probe	$c(\text{Sr})$ [$\mu\text{g g}^{-1}$]
1	10.6 \pm 0.2
2	16.2 \pm 0.2
3	12.6 \pm 0.2

3.3.4.3 Bestimmung von Strontium mittels Standardaddition

Für die Quantifizierung über externe Kalibration müssen in der LA-ICP-MS Festkörperstandards mit bekannten Konzentrationen zur Verfügung stehen. Insbesondere für eine matrixangepaßte Kalibration ist diese Verfügbarkeit oftmals limitiert, so daß das Standardadditionsverfahren eine alternative Möglichkeit bietet, bei der eine Quantifizierung ohne externen Festkörperstandard vorgenommen werden kann. Bei der Analyse pulverförmiger Proben ist die Standardaddition vergleichsweise einfach durchzuführen, da die Probe lediglich mit einer Standardlösung bekannter Konzentration dotiert wird.

Die Sr-Bestimmung in den CaF_2 -Proben 1-3 erfolgt durch Zugaben von 1 g und 2 g einer Sr-Standardlösung ($c = 5 \mu\text{g g}^{-1}$) zu jeweils 1 g der Probe in einem gereinigten PFA-Gefäß. Nach Zugabe der Standardlösung wird die entstandene Suspension kurz umgeschwenkt und abgedeckt bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Die Probe wird mit einem Teflon-Pistill homogenisiert und wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben verpreßt. Für jede der drei Proben wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt, was die Herstellung und Analyse von insgesamt 27 Preßlingen erfordert. Diese hohe Anzahl macht den wesentlichen Nachteil des Standardadditionsverfahrens deutlich.

Bei der LA-ICP-QMS-Analyse wird jeder Preßling unter den in Tabelle 26 beschriebenen Meßbedingungen dreimal nacheinander analysiert. Die Intensitäten der drei Einzelmessungen werden gemittelt und gegen die addierte Sr-Konzentration aufgetragen. Abbildung 34 zeigt eine Kalibrationsgerade am Beispiel der CaF_2 -Probe 3. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der drei Einzelmessungen.

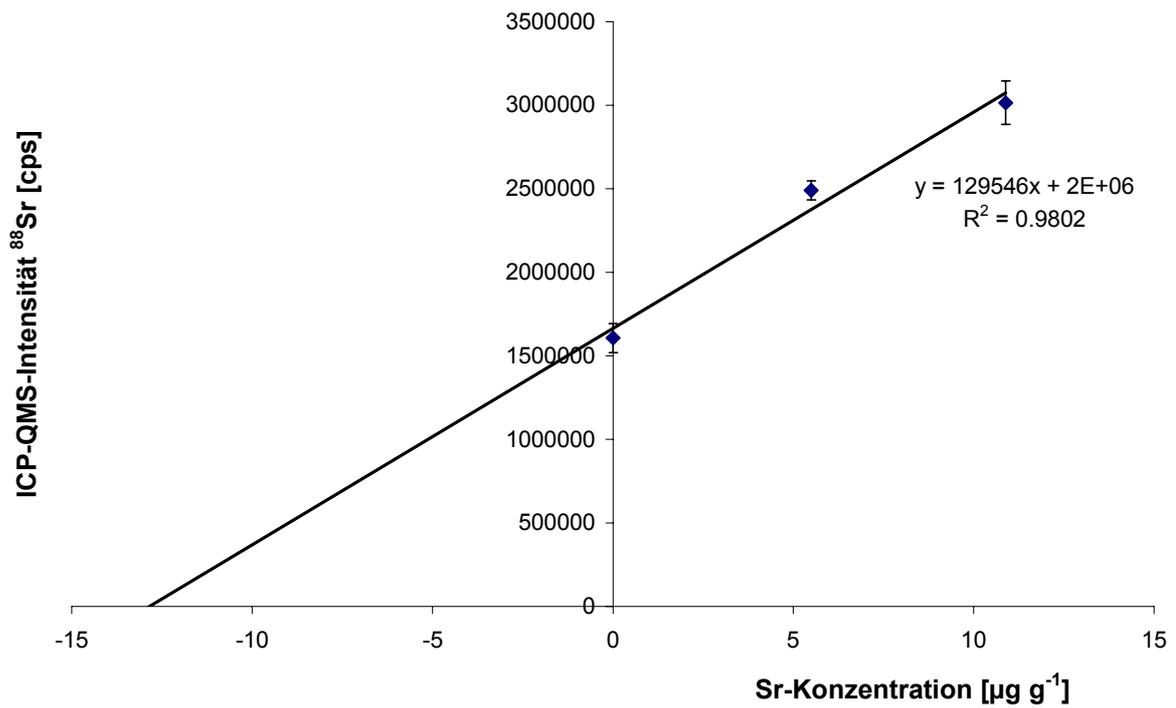


Abbildung 34: Bestimmung von Sr mittels LA-ICP-QMS nach dem Standardadditionsverfahren (CaF₂-Probe 3)

Die mit dem Standardadditionsverfahren analysierten Sr-Konzentrationen der drei CaF₂-Proben sind in Tabelle 29 zusammengefaßt.

Tabelle 29: Mittels LA-ICP-QMS und Standardaddition analysierte Sr-Konzentrationen der CaF₂-Proben 1-3 (n=3)

Probe	c (Sr) [µg g ⁻¹]
1	10.3 ± 0.3
2	16.2 ± 0.2
3	12.8 ± 0.4

3.3.4.4 Bestimmung von Strontium mittels LA-ICP-QMSIVA

Eine wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit ist die Übertragung der aus der Analyse von Lösungen hinreichend bekannten Vorteile der MSIVA auf die Analyse pulverförmiger Proben mittels LA-ICP-MS. Hierbei sollen die benötigten Vorbereitungsschritte zur Herstellung der isotonenverdünnten Probe möglichst einfach und kontaminationsfrei erfolgen, um die Verwendung einer direkten Analysenmethode wie der LA-ICP-MS zu legitimieren. Da die Dotierung von Pulverproben mit Standardlösungen ein bekanntes Verfahren darstellt, das in der LA-ICP-MS in Verbindung mit einer Quantifizierung über das Standardadditionsverfahren erfolgreich angewandt wird (s. Kapitel 3.3.4.3), sollte diese Art der Probenvorbereitung auch für die LA-ICP-MSIVA geeignet sein.

Für die Sr-Bestimmung mittels LA-ICP-QMSIVA werden 1 g der Probe mit 1 g einer ^{86}Sr -Indikatorlösung ($G_{\text{Ind}} = 7.179 \cdot 10^{16}$ Atome g^{-1} , entspricht ca. $10 \mu\text{g g}^{-1}$) gespikt. Die Suspension wird bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und die so entstandene isotonenverdünnte Probe mit einem Teflon-Pistill homogenisiert und verpreßt. Bei der nachfolgenden Messung am ICP-MS wird zur Quantifizierung lediglich das Isotopenverhältnis $R = ^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ der isotonenverdünnten Probe bestimmt. Hierzu wird vor jeder Analyse zunächst das Untergrundsignal beider Sr-Isotope bei ausgeschaltetem Laser gemessen (Gasblank) und von den LA-ICP-QMS-Intensitäten subtrahiert. Die Messung der Isotopenverhältnisse erfolgt nach den in Tabelle 26 enthaltenen Meßparametern, wobei für jeden Preßling nacheinander fünf Meßzyklen (mit je zehn Wiederholungen) aufgenommen werden. Für jeden Meßzyklus wird der R-Wert berechnet. Die Quantifizierung erfolgt anschließend über den Mittelwert der R-Werte aus den fünf Meßzyklen. Für jede der drei CaF_2 -Proben werden drei isotonenverdünnte Preßlinge hergestellt und analysiert. Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die ICP-QMS-Intensitäten der beiden Sr-Isotope sowie die daraus berechneten R-Werte $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ für fünf Meßzyklen.

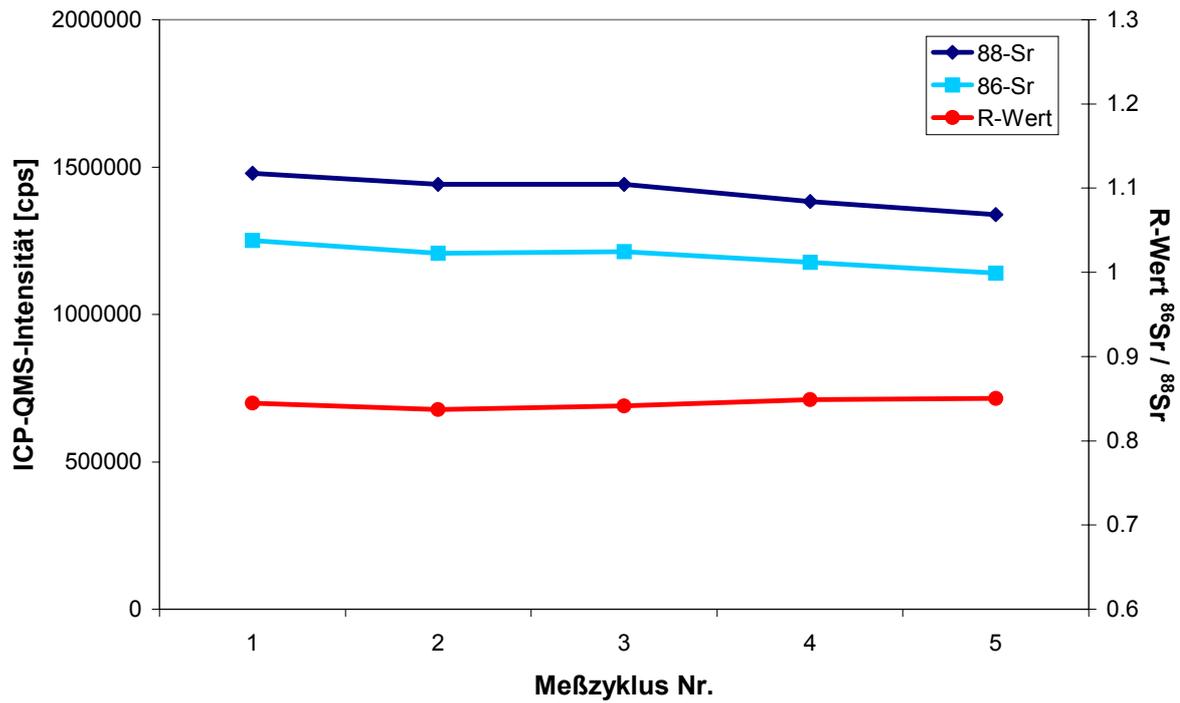


Abbildung 35: LA-ICP-QMSIVA-Messung der CaF₂-Probe 2

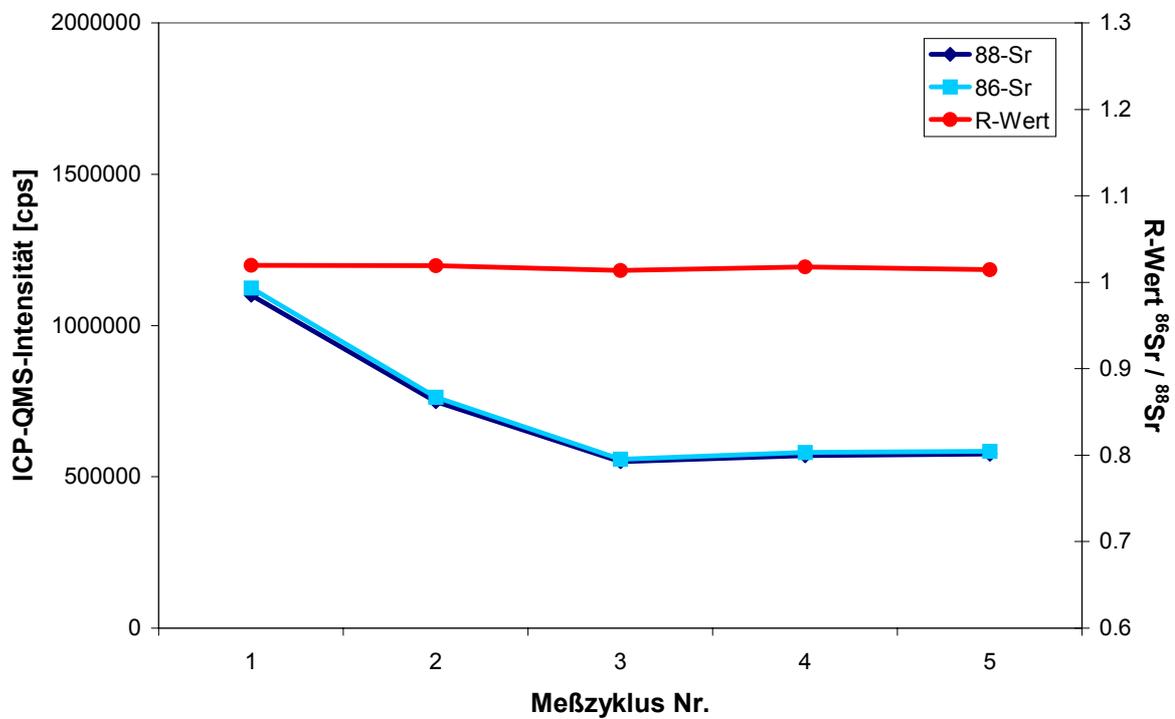


Abbildung 36: LA-ICP-QMSIVA-Messung der CaF₂-Probe 3

Während in Abbildung 35 die Intensitäten im Verlauf der Messung nur leicht abnehmen, ist diese Abnahme in Abbildung 36 deutlich stärker. In beiden Fällen bleibt der R-Wert jedoch zeitlich konstant. Bei der Analyse der drei CaF_2 -Proben wurde der R-Wert mit einer durchschnittlichen relativen Standardabweichung von 0.81 % bestimmt. Hieraus kann gefolgert werden, daß die interne Standardisierung über das zugegebene ^{86}Sr eine präzise Quantifizierung erlaubt, die nicht von Signalschwankungen während der Messung beeinflusst wird. Die mittels LA-ICP-QMSIVA bestimmten Sr-Konzentrationen der drei CaF_2 -Proben sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

Tabelle 30: Mittels LA-ICP-QMSIVA analysierte Sr-Konzentrationen der CaF_2 -Proben 1-3 (n=3)

Probe	c (Sr) [$\mu\text{g g}^{-1}$]
1	10.4 ± 0.1
2	16.1 ± 0.1
3	12.8 ± 0.1

Anhand dieser Messungen am ICP-QMS konnte demonstriert werden, daß die MSIVA in Verbindung mit einer relativ einfachen Probenvorbereitung prinzipiell für die Quantifizierung in der LA-ICP-MS eingesetzt werden kann. In Kapitel 3.3.5.4 wird diese am Beispiel des Elementes Strontium demonstrierte LA-ICP-MSIVA daher auf die Multielementbestimmung in CaF_2 ausgeweitet und in Kapitel 3.4 anhand der Analyse zertifizierter Referenzmaterialien validiert.

3.3.5 Analysen mit einem hochauflösenden, doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer (ICP-HRMS)

3.3.5.1 Konfiguration und Optimierung der LA-ICP-HRMS-Kopplung

Die grundlegenden Meßparameter der LA-ICP-HRMS-Kopplung sind der folgenden Tabelle 31 zu entnehmen.

Tabelle 31: Konfiguration und Meßparameter der LA-ICP-HRMS-Kopplung für die direkte Analyse von CaF_2

ICP-HRMS Element 2 (Finnigan MAT)	
Plasmaleistung	1200 W
Argon-Flußraten:	
Kühlgas	14.0 L min ⁻¹
Hilfsgas	0.95 L min ⁻¹
Zerstäubergas	1.05 L min ⁻¹
Konusmaterial	Platin
Auflösung	4000 (mittel)
Mass window	60 %
Points per peak	40
Dwell time	10 ms
Scan type	E-scan
Wiederholungen	30
Detektionsmodus	pulse counting
LINA-Spark-Atomizer (LSA Sarl)	
Wellenlänge	1064 nm
Pulsenergie	210 mJ
Pulsdauer	7 ns
Pulsfrequenz	2 Hz
ablatierte Fläche	4 mm Ø
Fokussierung	- 15 mm

Grundsätzlich ist die Geräteoptimierung beim Arbeiten mit einem ICP-HRMS aufwendiger als bei einem ICP-QMS, insbesondere dann, wenn die Messungen in mittlerer (4000) bzw. hoher (10000) Massenauflösung durchgeführt werden, da in diesen Fällen eine exakte Massenkalkulation des Gerätes erforderlich ist. Bei der Analyse von Lösungen wird diese Massenkalkulation in Verbindung mit der täglichen Optimierung der Intensitäten durch Einsaugen einer Tune-Lösung vorgenommen, die eine Reihe von Elementen aus dem gesamten Massenbereich enthält. Diese Möglichkeit besteht prinzipiell auch bei der Ankopplung eines Laserablationssystems, allerdings muß in diesem Fall die Tune-Lösung über einen Ultraschallzerstäuber zugeführt werden, da keine Sprühkammereinheit am Gerät montiert ist. In dieser Arbeit wurde eine Alternative gewählt, bei der die Massenkalkulation über einen Festkörperstandard erfolgt. Hierzu wird eine CaF_2 -Probe mit der Tune-Lösung dotiert und nach Eintrocknen zu einem „Tune-Preßling“ verarbeitet. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Geräteoptimierung unter exakt denselben Bedingungen durchgeführt werden kann wie die nachfolgenden Messungen. Während der Ablation des Tune-Preßlings werden zuerst die Signalintensitäten optimiert und anschließend eine Massenkalkulation durchgeführt. Weiterhin werden am jeweiligen Meßtag die Massendiskriminierungsfaktoren bestimmt, die zur Korrektur der bei der LA-ICP-HRMSIVA gemessenen R-Werte benötigt werden. Nach jedem Meßtag werden die Ionen ausgebaut und im Ultraschallbad gereinigt.

3.3.5.2 Interferenzen

Auch bei der Analyse eines trockenen Aerosols können spektrometrische Interferenzen das Meßergebnis deutlich verfälschen. Mit Ausnahme der Interferenzen, die durch das Element Bor erzeugt werden, entstehen daher alle in Tabelle 6 (Kapitel 3.2.2.2) aufgeführten Interferenzen durch Ca, F, Ar und O auch bei LA-ICP-MS-Messungen [107]. Beispielhaft ist in den Abbildungen 37 und 38 der Einfluß von Interferenzen durch $^{48}\text{Ca}^{2+}$ auf das Isotop $^{24}\text{Mg}^+$ sowie durch $^{44}\text{Ca}^{19}\text{F}^+$ auf $^{63}\text{Cu}^+$ und durch $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ auf $^{64}\text{Zn}^+$ dargestellt. Abbildung 38 zeigt im Vergleich zu Abbildung 18 (Kapitel 3.2.3.2) jedoch auch, daß die Oxidbildung $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ deutlich geringer ist als bei der Analyse von Lösungen, da der Eintrag von Sauerstoff aus dem Lösemittel entfällt. Prinzipiell wäre die Messung der Elemente Cd, Ba und Pb –

wie in Kapitel 3.2.3.2 beschrieben – auch in niedriger Massenauflösung interferenzfrei möglich. Bei allen LA-ICP-HRMS-Analysen werden jedoch transiente Signale erfaßt, deren schnelle Messung durch ein zeitlich verzögertes Umschalten des Gerätes zwischen den beiden Auflösungen nicht möglich wäre. Das Umschalten zwischen den Massenauflösungen benötigt etwa 2 s. Bei jeder der 30 Wiederholungsmessungen müßte das Gerät zweimal zwischen den Massenauflösungen umschalten, was zu einer Verlängerung der Meßzeit von etwa 120 s führen würde. Dies entspricht nahezu einer Verdopplung der Meßzeit. Weiterhin werden die transienten Signale der in mittlerer Massenauflösung gemessenen Elemente unterbrochen, während die Messung der Elemente in niedriger Auflösung erfolgt (und umgekehrt).

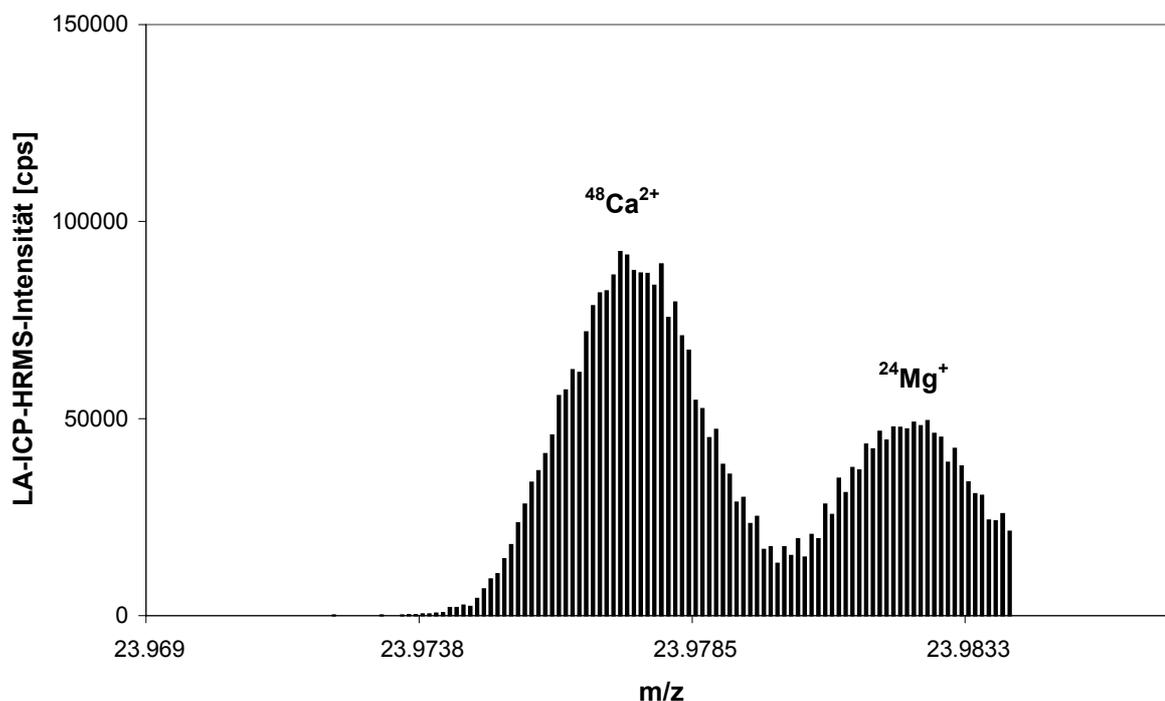


Abbildung 37: LA-ICP-HRMS-Spektrum einer CaF_2 -Probe im Massenbereich des Analyt isotops ^{24}Mg (mittlere Massenauflösung: 4000)

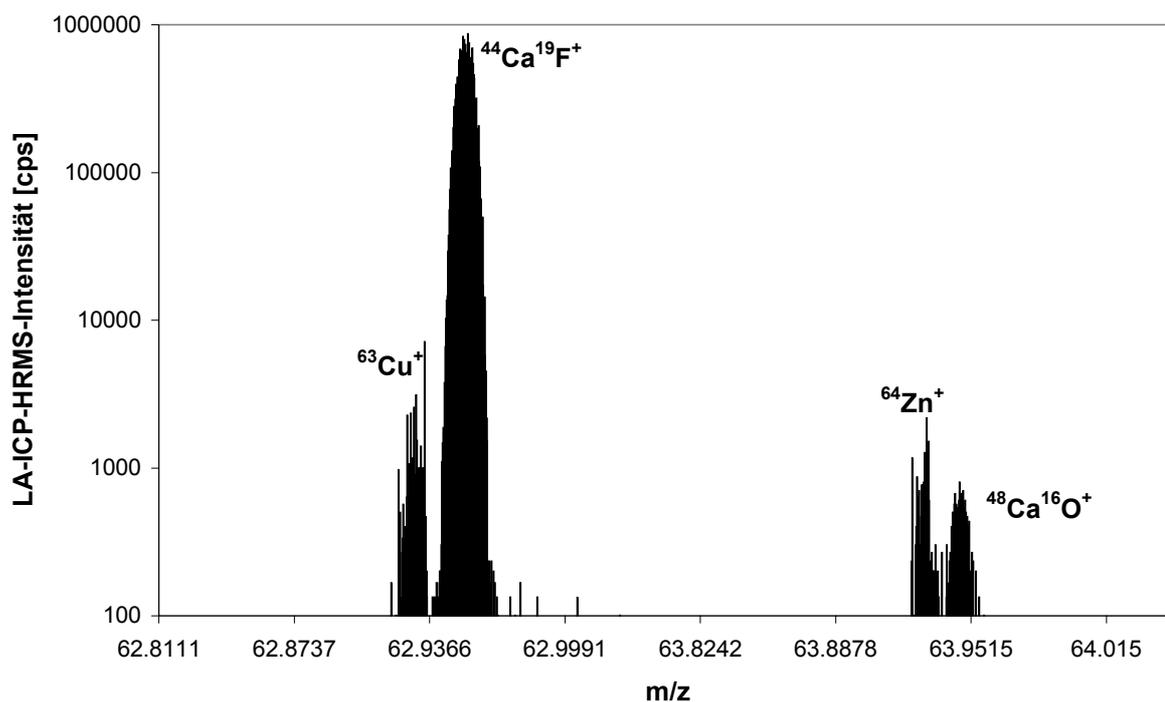


Abbildung 38: LA-ICP-HRMS-Spektrum einer CaF_2 -Probe im Massenbereich der Analytotope ^{63}Cu und ^{64}Zn (mittlere Massenauflösung: 4000)

3.3.5.3 Multielementbestimmung mittels externer Kalibration

Die Quantifizierung über eine Einpunktkalibration mit einem matrixangepaßten oder nicht-matrixangepaßten Festkörperstandard ist eine häufig angewandte Quantifizierungsmethode in der LA-ICP-MS, da sie schnell durchzuführen und einfach auszuwerten ist. Hierfür werden anhand des Kalibrationsstandards die Empfindlichkeiten für alle zu analysierenden Elemente bestimmt und für die Quantifizierung der Proben verwendet. Bei einer nicht-matrixangepaßten Kalibration müssen weiterhin mögliche Unterschiede in den Empfindlichkeiten zwischen Standard und Probe durch Messung eines oder mehrerer interner Standardelemente bekannter Konzentration korrigiert werden.

Die Analyse der drei CaF_2 -Proben erfolgt über eine matrixangepaßte Kalibration unter Verwendung der in Kapitel 3.2.3.4 mittels ICP-HRMSIVA als Referenzmethode bestimmten Elementkonzentrationen. Von jeder der drei Proben wird ein Preßling hergestellt und nach einer Vorablationszeit von ca. 2 min die Signale der 10

Elemente Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba und Pb aufgenommen. Zusätzlich wird zur Korrektur von Signaldrifts das Isotop ^{46}Ca als interner Standard gemessen. Abbildung 39 zeigt ein typisches transientes Signal für einige ausgewählte Elemente, wobei die Abbildung auch das Untergrundsignal bei ausgeschaltetem Laser sowie den Signalverlauf während der Vorablationszeit enthält.

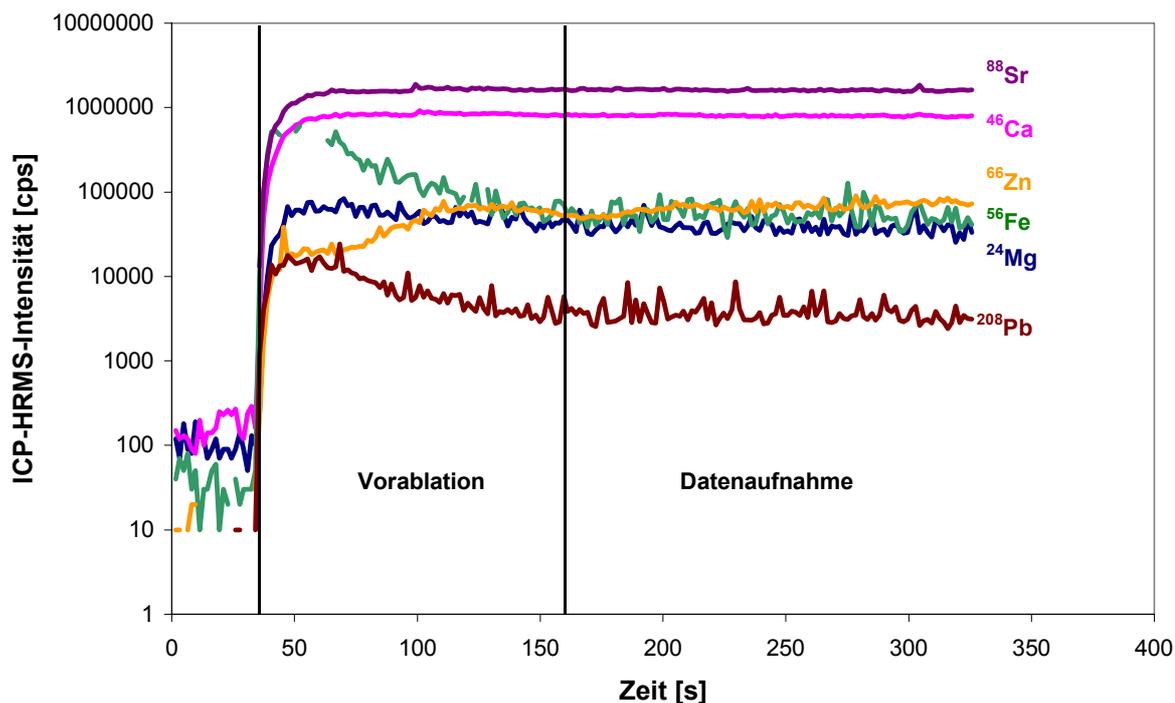


Abbildung 39: Transientes LA-ICP-HRMS-Signal einer CaF_2 -Probe

Zur Quantifizierung werden zunächst für alle drei Proben aus den gemessenen Intensitäten die jeweiligen Elementempfindlichkeiten in $\text{cps} (\mu\text{g g}^{-1})^{-1}$ berechnet. Die Intensitäten der zu quantifizierenden Probe werden dann mit diesen Elementempfindlichkeiten der beiden anderen Proben multipliziert. Somit erhält man für jede Probe Elementkonzentrationen, die aus den zwei Einpunktkalibrationen mit den jeweiligen anderen Proben berechnet wurden. Die entsprechenden Elementkonzentrationen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst. Da die Konzentrationen der Elemente Cu, Zr und Cd teilweise unterhalb der Nachweisgrenzen für die ICP-HRMSIVA lagen, konnten diese Elemente in manchen Proben nur über einen Kalibrationsstandard quantifiziert werden.

Tabelle 32: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 1 mittels LA-ICP-HRMS

Element	Kalibration mit		Mittelwert ± SD [µg g ⁻¹]	RSD [%]
	Probe 2 [µg g ⁻¹]	Probe 3 [µg g ⁻¹]		
Mg	0.714	0.766	0.740 ± 0.037	5
Cr	0.036	0.047	0.042 ± 0.008	19
Fe	0.437	0.150	0.294 ± 0.203	69
Cu	0.015	- ^a	0.015	-
Zn	0.138	0.150	0.144 ± 0.008	6
Sr	10.88	10.92	10.90 ± 0.02	0.2
Zr	0.037	- ^a	0.037	-
Cd	- ^a	- ^a	-	-
Ba	0.076	0.088	0.082 ± 0.009	11
Pb	0.009	0.012	0.011 ± 0.002	18

^a unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-HRMS/IV

Tabelle 33: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 2 mittels LA-ICP-HRMS

Element	Kalibration mit		Mittelwert ± SD [µg g ⁻¹]	RSD [%]
	Probe 1 [µg g ⁻¹]	Probe 3 [µg g ⁻¹]		
Mg	0.930	0.848	0.889 ± 0.058	7
Cr	0.035	0.029	0.032 ± 0.004	14
Fe	0.234	0.113	0.173 ± 0.085	50
Cu	- ^a	- ^a	-	-
Zn	0.063	0.108	0.085 ± 0.032	37
Sr	15.38	16.15	15.77 ± 0.54	3
Zr	0.004	- ^a	0.004	-
Cd	- ^a	- ^a	-	-
Ba	0.037	0.066	0.052 ± 0.020	39
Pb	0.006	0.012	0.009 ± 0.003	33

^a unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-HRMS/IV

Tabelle 34: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 3 mittels LA-ICP-HRMS

Element	Kalibration mit		Mittelwert ± SD [µg g ⁻¹]	RSD [%]
	Probe 1 [µg g ⁻¹]	Probe 2 [µg g ⁻¹]		
Mg	1.68	1.42	1.55 ± 0.18	12
Cr	0.069	0.043	0.056 ± 0.018	33
Fe	0.497	0.701	0.599 ± 0.144	24
Cu	^a	0.007	0.007	-
Zn	0.070	0.110	0.090 ± 0.028	32
Sr	12.19	12.76	12.48 ± 0.40	3
Zr	0.010	0.018	0.014 ± 0.005	39
Cd	^a	^a	-	-
Ba	0.045	0.069	0.057 ± 0.017	29
Pb	0.007	0.011	0.009 ± 0.003	25

^a unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-HRMS/IV

3.3.5.4 Multielementbestimmung mittels LA-ICP-HRMS/IV

Die in Kapitel 3.3.4.4 am Beispiel des Strontiums beschriebene LA-ICP-MS/IV soll nun unter Verwendung eines ICP-HRMS zu einer routinefähigen Multielementanalyse von pulverförmigem, optisch-reinem CaF₂ ausgearbeitet werden. Die Probenvorbereitung zur Herstellung der isotonenverdünnten Probe wird wie in Kapitel 3.3.4.4 beschrieben durchgeführt, wobei die Multielement-Indikatorlösung mit den in Tabelle 20 aufgeführten Isotopenhäufigkeiten und Elementkonzentrationen der 10 Elemente Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba und Pb verwendet wird. Die Abbildungen 40 und 41 zeigen am Beispiel der Elemente Sr und des niedrig konzentrierten Pb einen typischen Signalverlauf, der bei der Ablation einer isotonenverdünnten, gepreßten CaF₂-Probe erhalten wird.

Für die Auswertung werden die erhaltenen Rohdaten in ein Tabellenkalkulationsprogramm exportiert und für alle einzelnen Meßpunkte der R-Wert berechnet. Die für jedes Element nach Ende der Vorablationszeit (ca. 2 min) berechneten R-Werte werden gemittelt und zur Konzentrationsbestimmung in die MSIVA-Gleichung eingesetzt. Die Elementkonzentrationen und Standardabweichungen sind in den Tabellen 35-37 zusammengefaßt, wobei für jede Probe drei unabhängige Preßlinge hergestellt und analysiert werden.

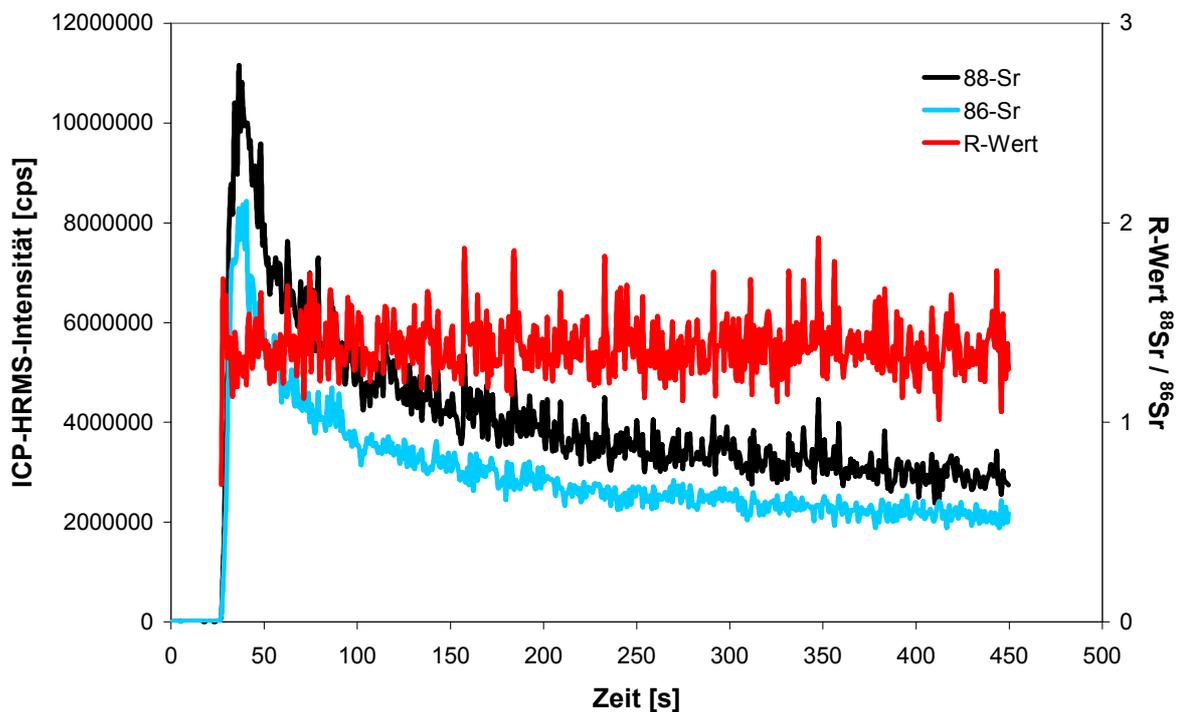


Abbildung 40: Transientes LA-ICP-HRMS-Signal einer CaF_2 -Probe, gespikt mit ^{86}Sr

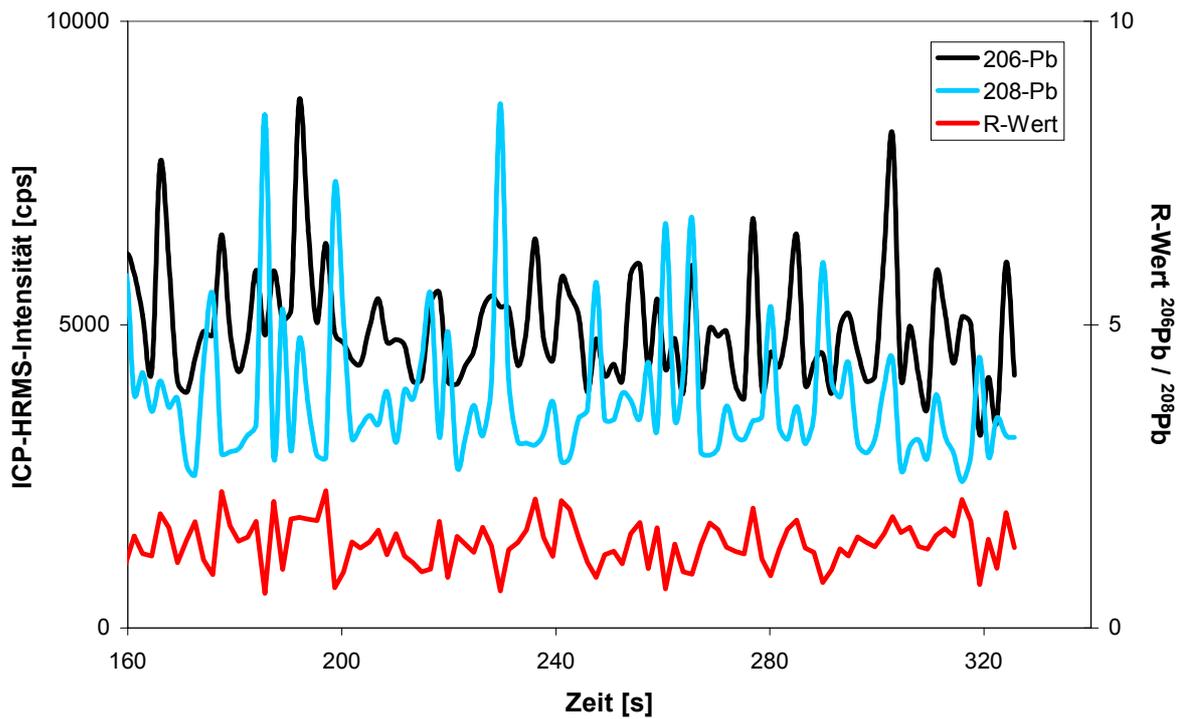


Abbildung 41: Transientes LA-ICP-HRMS-Signal (nach der Vorablationszeit) einer CaF_2 -Probe, gespickt mit ^{206}Pb

Tabelle 35: Bestimmung von Elementspuren in der CaF_2 -Probe 1 mittels LA-ICP-HRMSIVA (n=3)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	0.80 ± 0.18	22
Cr	0.084 ± 0.015	18
Fe	0.59 ± 0.06	10
Cu	0.008 ± 0.006	75
Zn	0.071 ± 0.024	34
Sr	10.4 ± 0.1	1
Zr	0.019 ± 0.005	26
Cd	< 0.003	-
Ba	0.072 ± 0.027	38
Pb	0.011 ± 0.003	27

Tabelle 36: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 2 mittels LA-ICP-HRMSIVA (n=3)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	0.67 ± 0.35	52
Cr	0.060 ± 0.025	42
Fe	0.565 ± 0.035	6
Cu	0.012 ± 0.006	50
Zn	0.080 ± 0.027	34
Sr	16.1 ± 0.1	1
Zr	0.005 ± 0.002	40
Cd	< 0.003	-
Ba	0.065 ± 0.024	37
Pb	0.016 ± 0.006	38

Tabelle 37: Bestimmung von Elementspuren in der CaF₂-Probe 3 mittels LA-ICP-HRMSIVA

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	RSD [%]
Mg	1.55 ± 0.23	15
Cr	0.14 ± 0.03	21
Fe	1.1 ± 0.1	9
Cu	0.010 ± 0.008	80
Zn	0.090 ± 0.050	56
Sr	12.9 ± 0.1	1
Zr	0.002 ± 0.001	50
Cd	0.011 ± 0.005	46
Ba	0.13 ± 0.08	62
Pb	0.025 ± 0.013	52

3.4 Direkte Bestimmung von Elementspuren in zertifizierten Referenzmaterialien mittels LA-ICP-HRMSIVA

3.4.1 Auswahl der Referenzmaterialien

Aspekte der Qualitätssicherung sind in den letzten Jahren ein zunehmend bedeutender Bestandteil der Analytischen Chemie geworden. Von analytischen Ergebnissen wird vor allem in der Industrie erwartet, daß sie zuverlässig sind und eine richtige, eindeutige Aussage beinhalten. Falsche Ergebnisse können zu wirtschaftlichen Verlusten und Fehlplanungen, aber auch zu gesundheitlichen Gefährdungen führen. Aus Sicht des Autors sei an dieser Stelle jedoch kritisch angemerkt, daß es fraglich erscheint, ob die zum Teil äußerst personal- und arbeitsintensiven Maßnahmen zur Einhaltung der Qualitätssicherung in wirklich allen Fällen gerechtfertigt sind.

Neue Analysenmethoden – wie die in dieser Arbeit entwickelte LA-ICP-MSIVA – müssen zunächst validiert werden, bevor sie im Routinebetrieb eingesetzt werden können. Eine Möglichkeit zur Validierung neuer Verfahren ist die Analyse zertifizierter Referenzmaterialien, die nach den Regeln der Qualitätssicherung von mehreren Laboratorien unter Verwendung unterschiedlicher Analyseverfahren charakterisiert wurden. Für die Validierung spurenanalytischer Methoden existiert eine Vielzahl zertifizierter Referenzmaterialien mit unterschiedlicher Matrixzusammensetzung.

Zielsetzung der Untersuchungen dieses Kapitels ist die Validierung der für die Multielementbestimmung in CaF_2 entwickelten LA-ICP-MSIVA anhand der Analyse ausgewählter zertifizierter Referenzmaterialien. Hierbei soll zum einen gezeigt werden, daß diese Methode richtige und präzise Ergebnisse liefert, zum anderen soll aber auch die matrixunabhängige Anwendbarkeit der LA-ICP-MSIVA auf die Analyse anorganischer und organischer Pulverproben überprüft werden. Da die Probenvorbereitung zur Herstellung der isotonenverdünnten Probe auf einer quantitativen und homogenen Verteilung der Indikatorlösung beruht, muß vor allem bei der Analyse organischer Proben mit hydrophober Oberfläche eine geeignete

Möglichkeit zur Herstellung einer homogenen Suspension gefunden werden. Für die Methodvalidierung der LA-ICP-HRMSIVA werden daher sieben verschiedene Referenzmaterialien ausgewählt, die in Tabelle 38 aufgelistet sind.

Tabelle 38: Zur Methodvalidierung der LA-ICP-MSIVA ausgewählte zertifizierte Referenzmaterialien

Bezeichnung	Substanz (Matrix)	analysierte Elemente
CRM 320	Flußsediment	Cr, Cu, Zn, Cd, Pb
NIST SRM 1646	Flußmündungssediment	Cr, Cu, Zn, Cd, Pb
BCR 60	Wasserpflanze	Cu, Zn, Cd, Pb
BCR 150	Magermilchpulver	Fe, Cu, Cd, Pb
BCR 151	Magermilchpulver	Fe, Cu, Cd, Pb
NIST SRM 1567a	Weizenmehl	Fe, Cu, Zn, Cd
NIST SRM 1577b	Rinderleber	Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb

3.4.2 Verwendete Indikatorlösungen

Voraussetzung für präzise Ergebnisse bei Verwendung der MSIVA als Quantifizierungsmethode ist, daß die Indikatorzugabe optimiert werden muß, um den Fehlerübertragungsfaktor zu minimieren [83]. Bei den in Kapitel 3.3.5.4 beschriebenen Analysen wurden die CaF_2 -Proben mit einer Multielement-Indikatorlösung gespikt, da die Elementkonzentrationen der Proben nur in einem relativ geringen Bereich schwankten. Die Zugabe einer Multielement-Indikatorlösung hat vor allem im Hinblick auf die Zeitersparnis bei Routineanalysen den Vorteil, daß nur ein Wägeschritt erforderlich ist. Bei der Analyse der zertifizierten Referenzmaterialien wurden die Indikatorlösungen als Einzelement-Lösung zugegeben, da sich die Konzentrationen der analysierten Elemente teilweise um mehrere Größenordnungen unterscheiden und die Herstellung einer eigenen Multielement-Indikatorlösung für jedes Referenzmaterial aufgrund der einmaligen Analyse weder zeitlich, noch finanziell vorteilhaft ist. Tabelle 39 enthält die

Isotopenzusammensetzungen und Elementkonzentrationen der verwendeten Einzelement-Indikatorstammlösungen, die mittels ICP-HRMS und inverser MSIVA bestimmt wurden. Die Isotopenhäufigkeiten wurden durch parallele Messung eines Elementstandards natürlicher Isotopenzusammensetzung bezüglich der Massendiskriminierung korrigiert.

Tabelle 39: Isotopenzusammensetzung und Elementkonzentrationen der Einzelement-Indikatorstammlösungen

angereichertes Isotop	gemessenes Isotopen- verhältnis R	Isotopenhäufigkeit [%]		Konzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]
		angereichertes Isotop	Referenz- Isotop	
^{53}Cr	$^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$	92.58	2.43	91.18
^{57}Fe	$^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	94.53	2.68	1012.9
^{65}Cu	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	99.62	0.38	574.46
^{68}Zn	$^{67}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	94.93	0.41	607.77
^{86}Sr	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	95.53	3.16	0.541
^{113}Cd	$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	95.42	0.15	2.499
^{206}Pb	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	90.53	2.80	485.58

Bei der Zugabe mehrerer Einzelement-Indikatorlösungen dürfen diese keinesfalls mit anderen zu analysierenden Elementen kontaminiert sein, da ansonsten das Analyseergebnis verfälscht wird. Dies wurde durch Messung am ICP-MS überprüft, wobei keine relevanten Kontaminationen der Indikatorlösungen detektiert wurden.

3.4.3 Probenvorbereitung und Meßparameter

Für jedes zertifizierte Referenzmaterial werden drei Parallelbestimmungen durchgeführt. Vor der Zugabe der Indikatorlösungen zu jeweils ca. 1 g der Probe werden diese mit oberflächendestillierter HNO_3 ($w = 3\%$) auf den entsprechenden Konzentrationsbereich des Analyten verdünnt. Die Zugabe der Indikatorlösungen erfolgt wie in Kapitel 3.3.4.4 beschrieben in einem gereinigten PFA-Gefäß. Zur Vermeidung von Wägefehlern durch ein Verdunsten des Lösemittels sollte die Einwaage an Indikatorlösung mehr als 0.25 g betragen.

Nach Zugabe der Indikatorlösungen zu den organischen Proben (BCR 60, 150, 151, NIST SRM 1567a und 1577b) erfolgt keine vollständige Benetzung und Suspendierung des Pulvers, das zum Teil verklumpt bzw. auf der Oberfläche der Lösung „aufschwimmt“. Daher werden zur Verringerung der Oberflächenspannung einige Milliliter Methanol (suprapur, Merck) zugegeben, wodurch nach mehrmaligem Umschwenken eine feine Suspension der Probe in der Flüssigkeit erzeugt wird. Die Gefäße werden mit Plastikfolie abgedeckt und bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Die eingetrocknete isopenverdünnte Probe wird mit einem Teflon-Pistill homogenisiert und wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben verpreßt.

Die LA-ICP-MS-Messungen werden unter denselben Meßbedingungen durchgeführt, die in den Kapiteln 3.3.5.1 und 3.3.5.4 für die Multielementbestimmung in CaF_2 beschrieben wurden. Typische transiente LA-ICP-MS-Signale sind in den nachfolgenden Abbildungen für alle in den Referenzmaterialien analysierten Elemente dargestellt (Cr anhand der Probe SRM 320 (river sediment), alle übrigen Elemente anhand der Probe NIST SRM 1577b (bovine liver)).

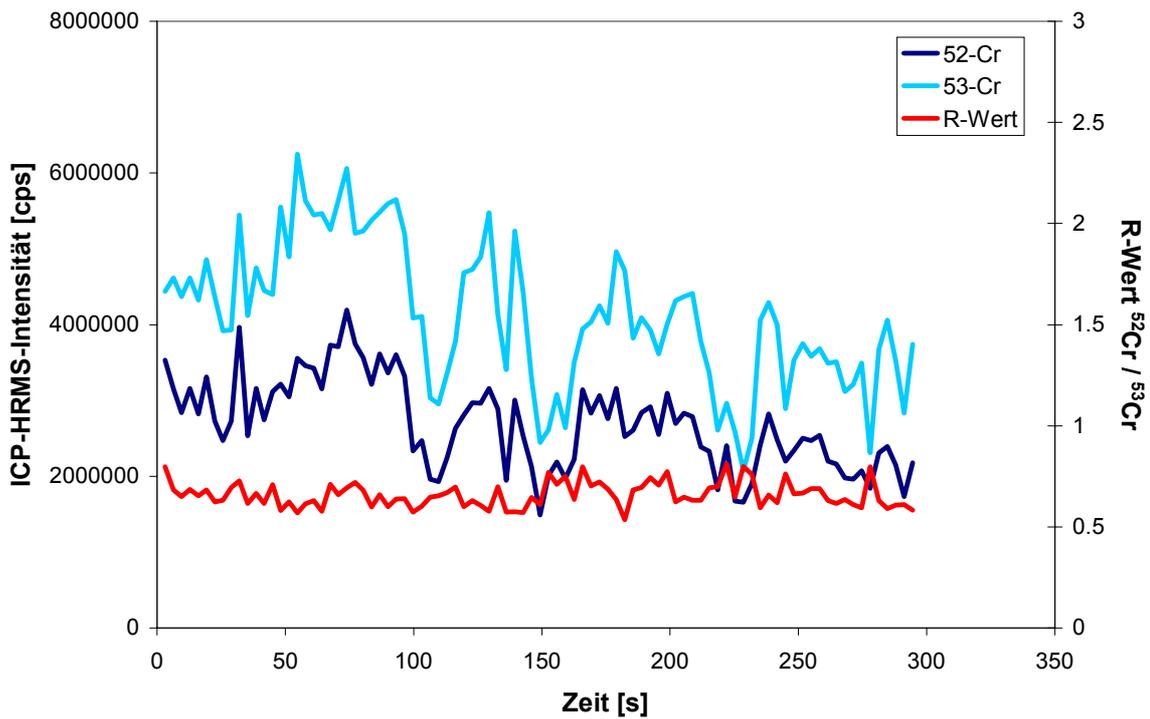


Abbildung 42: Transientes LA-ICP-HRMSIVA-Signal für Chrom im Referenzmaterial CRM 320 (river sediment)

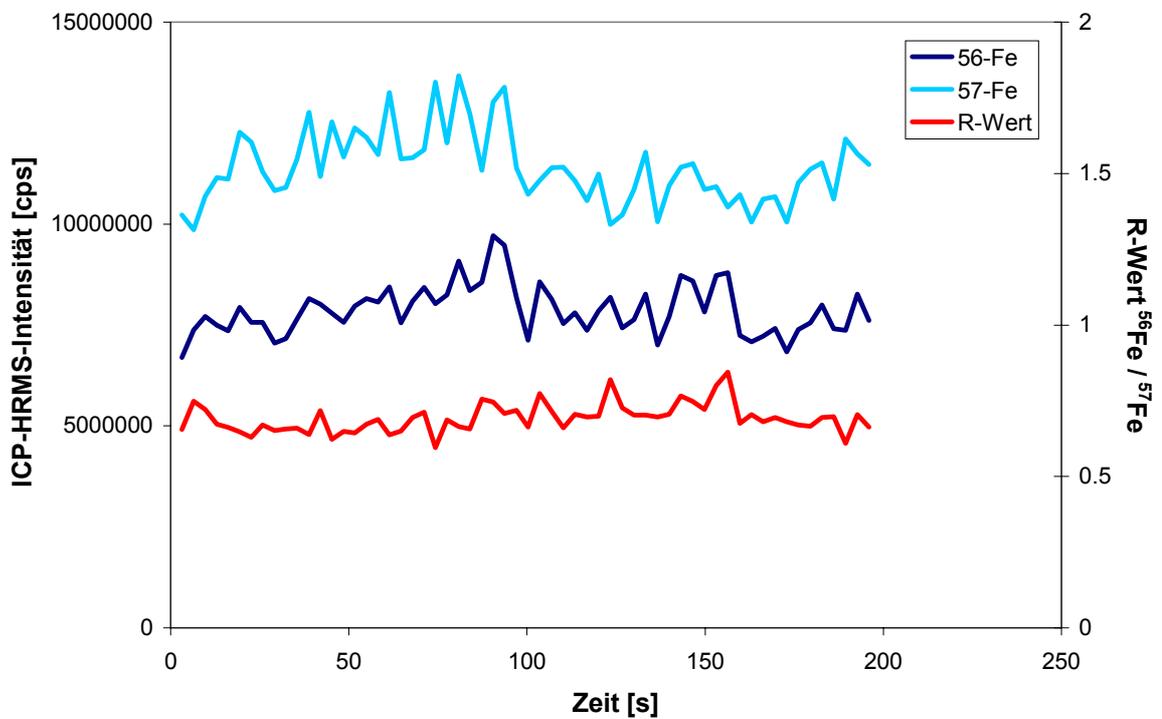


Abbildung 43: Transientes LA-ICP-HRMSIVA-Signal für Eisen im Referenzmaterial NIST SRM 1577b (bovine liver)

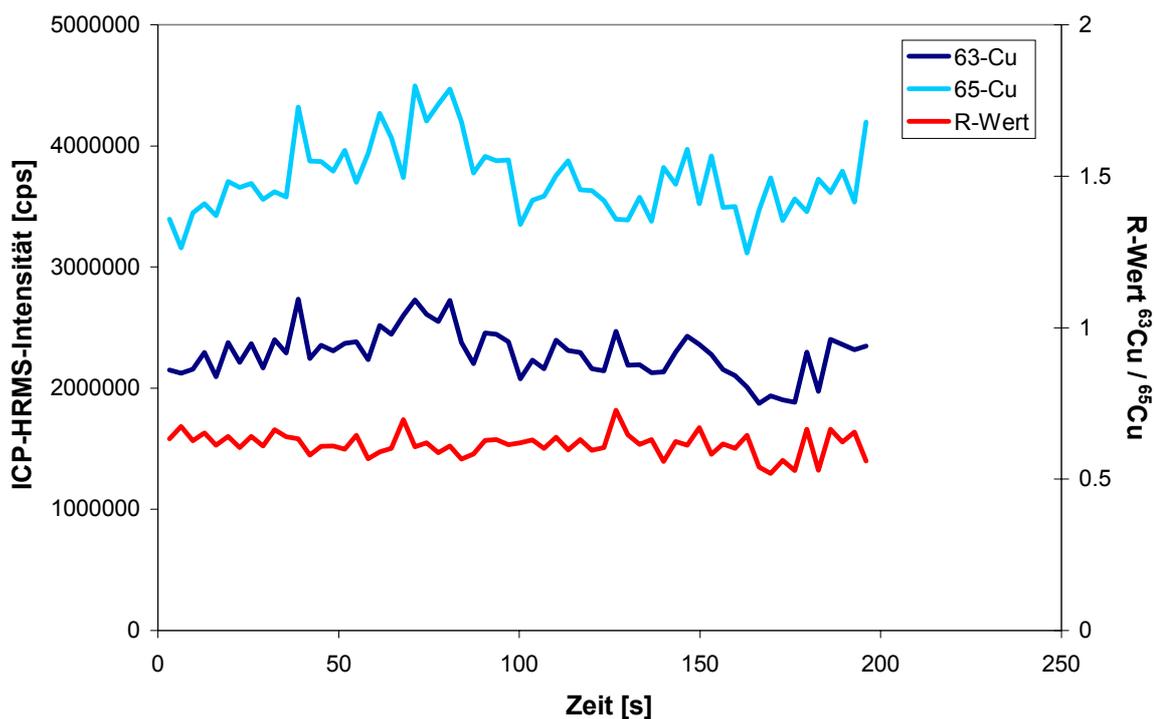


Abbildung 44: Transientes LA-ICP-HRMSIVA-Signal für Kupfer im Referenzmaterial NIST SRM 1577b (bovine liver)

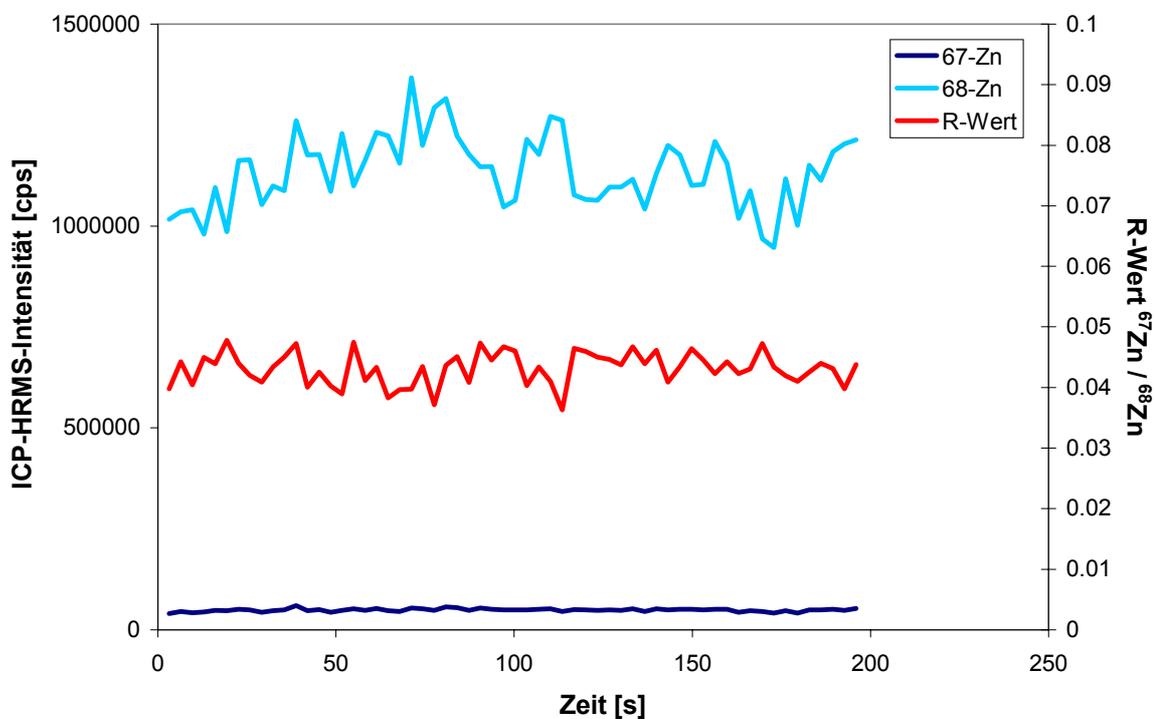


Abbildung 45: Transientes LA-ICP-HRMSIVA-Signal für Zink im Referenzmaterial NIST SRM 1577b (bovine liver)

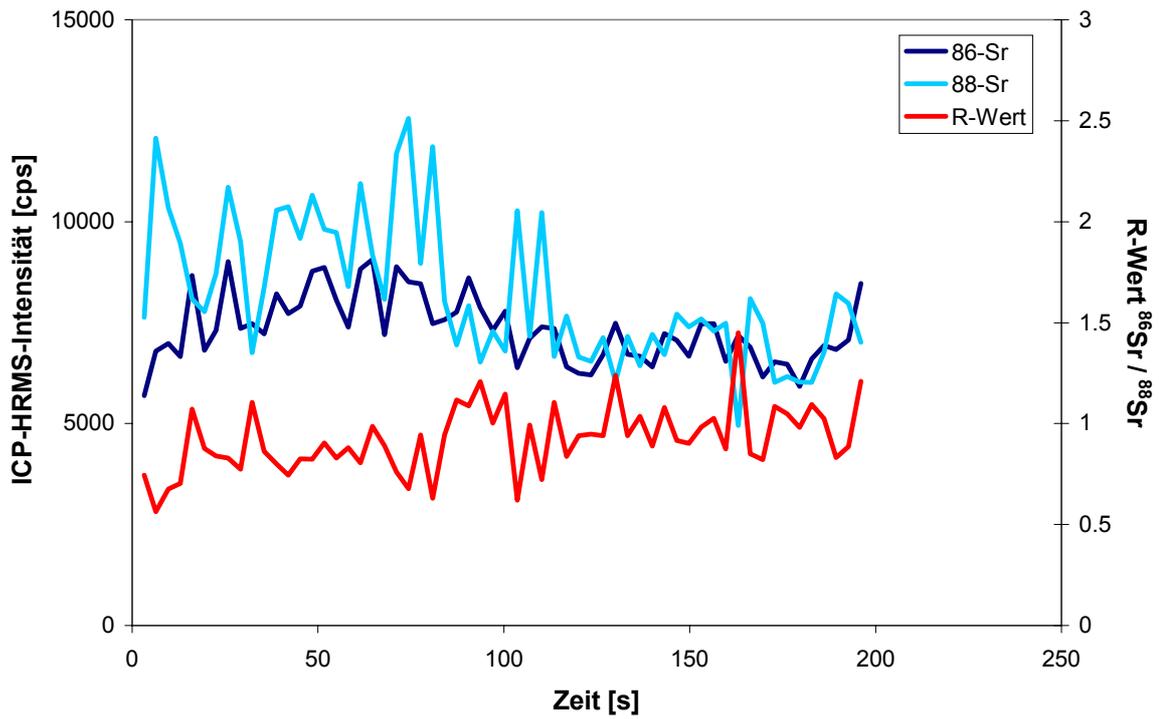


Abbildung 46: Transientes LA-ICP-HRMSIVA-Signal für Strontium im Referenzmaterial NIST SRM 1577b (bovine liver)

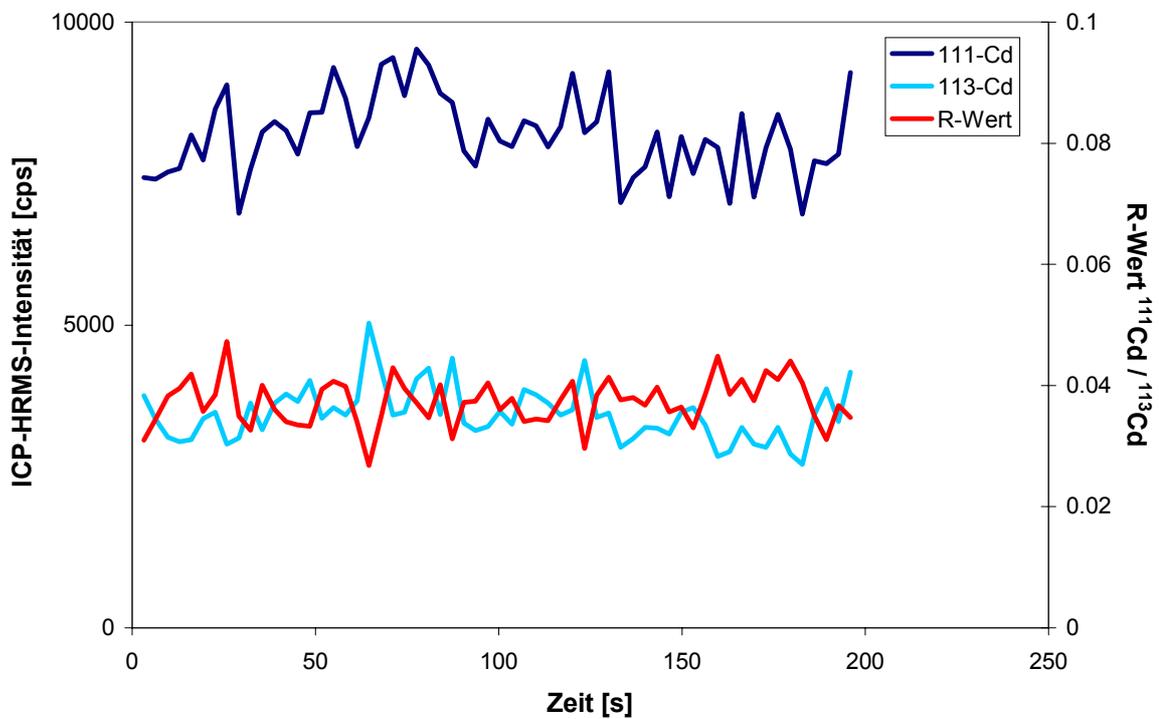


Abbildung 47: Transientes LA-ICP-HRMSIVA-Signal für Cadmium im Referenzmaterial NIST SRM 1577b (bovine liver)

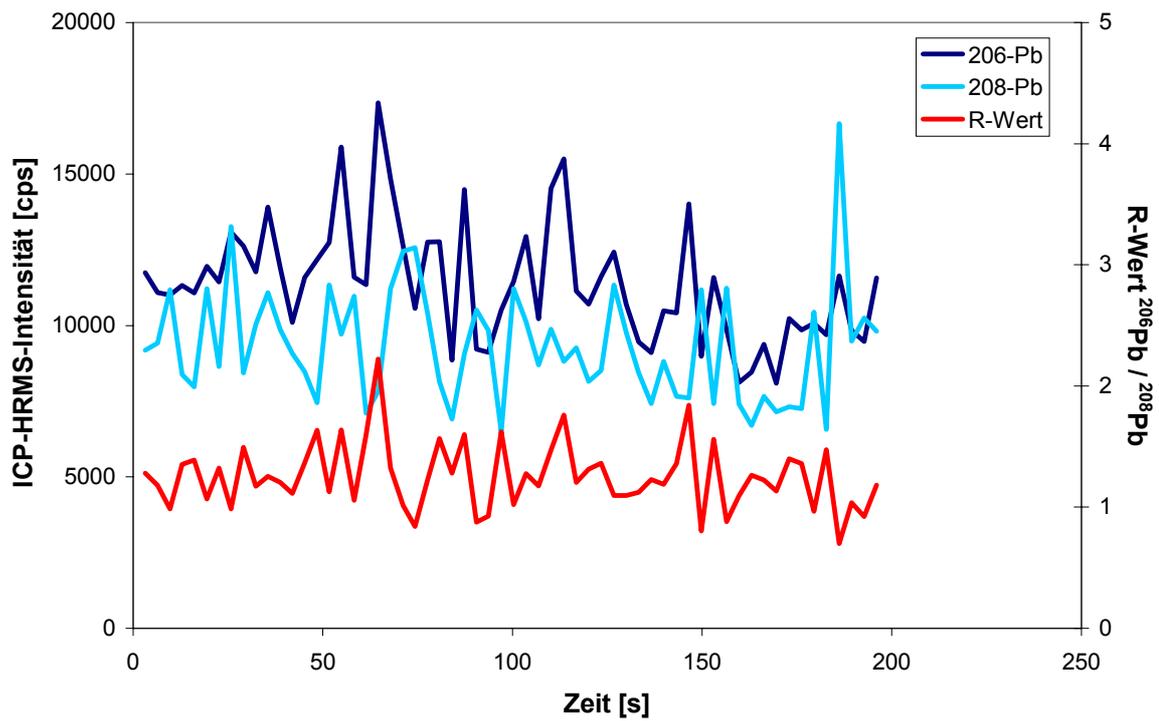


Abbildung 48: Transientes LA-ICP-HRMSIVA-Signal für Blei im Referenzmaterial NIST SRM 1577b (bovine liver)

3.4.4 Analysen

Die Ergebnisse für die Multielementbestimmungen in zertifizierten Referenzmaterialien mittels LA-ICP-MSIVA sind in den folgenden Tabellen zusammen mit den zertifizierten Gehalten aufgeführt. Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf drei unabhängig hergestellte isotonenverdünnte Preßlinge jeder Probe.

Tabelle 40: Mittels LA-ICP-MSIVA analysierte Elementkonzentrationen (n=3) des CRM 320 (river sediment)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]			zertifizierter Wert [$\mu\text{g g}^{-1}$]		
Cr	59	\pm	1	138	\pm	7
Cu	40.7	\pm	2.7	44.1	\pm	1.0
Zn	147	\pm	15	142	\pm	3
Cd	0.534	\pm	0.038	0.533	\pm	0.026
Pb	38.9	\pm	2.6	42.3	\pm	1.6

Tabelle 41: Mittels LA-ICP-MSIVA analysierte Elementkonzentrationen (n=3) des SRM 1646 (estuarine sediment)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]			zertifizierter Wert [$\mu\text{g g}^{-1}$]		
Cr	63	\pm	1	76	\pm	3
Cu	16	\pm	1	18	\pm	3
Zn	145	\pm	2	138	\pm	6
Cd	0.33	\pm	0.02	0.36	\pm	0.07
Pb	26.6	\pm	0.3	28.2	\pm	1.8

Tabelle 42: Mittels LA-ICP-MSIVA analysierte Elementkonzentrationen (n=3) des BCR 60 (aquatic plant)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	zertifizierter Wert [$\mu\text{g g}^{-1}$]
Cu	51.3 \pm 3.1	51.2 \pm 1.9
Zn	307 \pm 5	313 \pm 8
Cd	1.9 \pm 0.1	2.2 \pm 0.1
Pb	65.9 \pm 2.0	63.8 \pm 3.2

Tabelle 43: Mittels LA-ICP-MSIVA analysierte Elementkonzentrationen (n=3) des BCR 150 (spiked skim milk powder, low level)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	zertifizierter Wert [$\mu\text{g g}^{-1}$]
Fe	54 \pm 13	12 \pm 1
Cu	2.25 \pm 0.23	2.23 \pm 0.08
Cd	0.030 \pm 0.008	0.022 \pm 0.001
Pb	1.00 \pm 0.07	1.00 \pm 0.04

Tabelle 44: Mittels LA-ICP-MSIVA analysierte Elementkonzentrationen (n=3) des BCR 151 (spiked skim milk powder, high level)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]	zertifizierter Wert [$\mu\text{g g}^{-1}$]
Fe	52 \pm 4	50 \pm 1
Cu	5.20 \pm 0.16	5.23 \pm 0.08
Cd	0.114 \pm 0.005	0.101 \pm 0.008
Pb	1.972 \pm 0.060	2.002 \pm 0.026

Tabelle 45: Mittels LA-ICP-MSIVA analysierte Elementkonzentrationen (n=3) des SRM 1567a (wheat flour)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]		zertifizierter Wert [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
Fe	34	± 6	14	± 1
Cu	2.0	± 0.1	2.1	± 0.2
Zn	12.8	± 1.1	11.6	± 0.4
Cd	0.023	± 0.004	0.026	± 0.002

Tabelle 46: Mittels LA-ICP-MSIVA analysierte Elementkonzentrationen (n=3) des SRM 1577b (bovine liver)

Element	Elementkonzentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]		zertifizierter Wert [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
Fe	163	± 12	184	± 15
Cu	148	± 7	160	± 8
Zn	147	± 6	127	± 16
Sr	0.141	± 0.006	0.136	± 0.001
Cd	0.526	± 0.010	0.500	± 0.030
Pb	0.129	± 0.005	0.129	± 0.004

4 Diskussion

4.1 Naßchemische Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid

4.1.1 Vergleichende Bewertung von ICP-QMS und ICP-HRMS

Die Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid unter Verwendung der ICP-QMS sowie der ICP-HRMS wurde in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben. Voraussetzung für eine naßchemische Bestimmung ist ein vollständiger Aufschluß des Materials, der im Falle des in allen gebräuchlichen Aufschlußreagenzien unlöslichen Calciumfluorids nur durch die Zugabe einer konzentrierten Borsäurelösung erreicht werden konnte (s. Kapitel 3.2.1). Dieses in der Literatur bislang noch nicht beschriebene Aufschlußverfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und sollte auch für den Aufschluß anderer schwerlöslicher Erdalkalifluoride – wie z. B. MgF_2 , SrF_2 und BaF_2 – geeignet sein.

Der relativ hohe Matrixeintrag in das ICP-MS bei der Analyse der CaF_2 -Aufschlußlösungen stellt bezüglich der Optimierung der Meßparameter weder bei der ICP-QMS, noch bei der ICP-HRMS ein wesentliches Problem dar, da bei Verwendung eines geeigneten Babington-Zerstäubers und Anpassung der Plasmaparameter ein direktes Einsaugen der verdünnten Aufschlußlösungen möglich ist. Bedeutende Einschränkungen ergeben sich jedoch für die ICP-QMS aufgrund der hohen Konzentrationen der Matrixelemente Calcium, Fluor und Bor, die zu spektrometrischen Interferenzen führen. Anhand der Analyse von Modelllösungen konnte hierbei in Kapitel 3.2.2.2 gezeigt werden, daß mit einem ICP-QMS lediglich die Bestimmung des Elementes Strontium möglich ist - zumindest in den in dieser Arbeit analysierten hochreinen CaF_2 -Proben. Eine interferenzfreie Messung von Elementen aus dem höheren Massenbereich (z. B. Cd, Ba und Pb) ist mittels ICP-QMS ebenfalls möglich, allerdings nur in Proben mit höheren Elementgehalten. Somit wäre ein Einsatz der ICP-QMS als Oligoelementmethode zur Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid – beispielsweise aus natürlichen Fluorit-Lagerstätten – denkbar.

Ein direkter Vergleich zwischen ICP-QMS und ICP-HRMS ist daher nur für die Bestimmung von Strontium möglich. Abbildung 49 zeigt den Vergleich der analysierten Sr-Gehalte, die mit dem Standardadditionsverfahren und der MSIVA erhalten wurden.

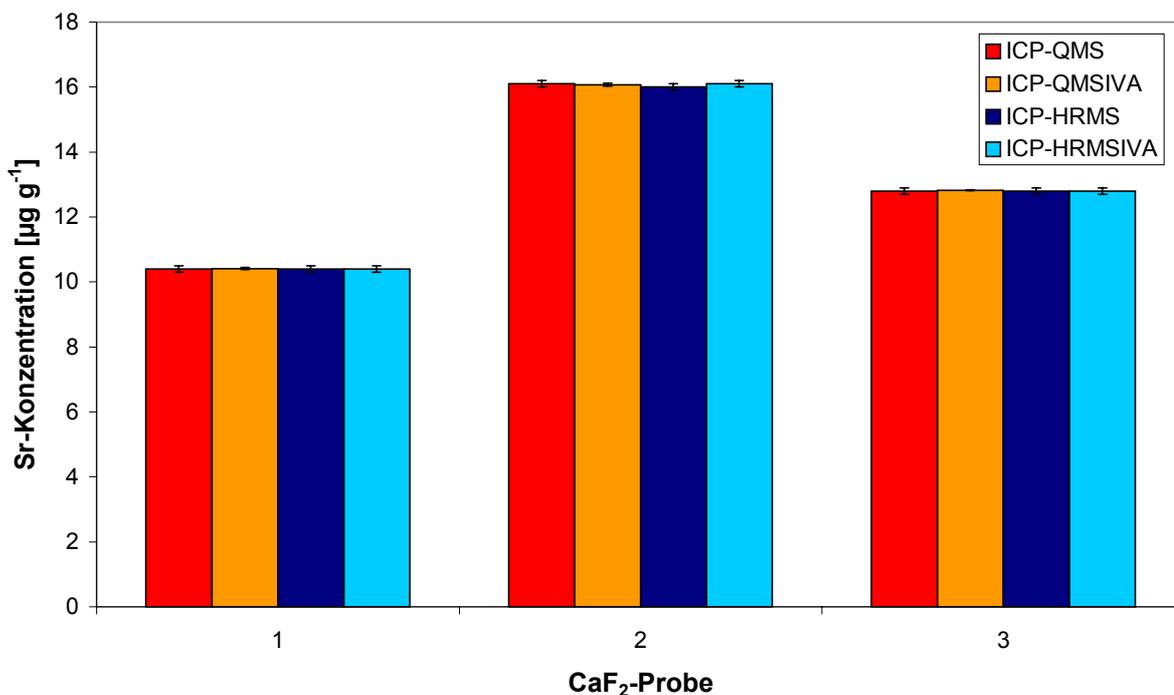


Abbildung 49: Sr-Konzentrationen der CaF₂-Proben 1-3, bestimmt mittels ICP-QMS und ICP-HRMS über das Standardadditionsverfahren und MSIVA

Die Abbildung zeigt deutlich, daß die mit allen vier Methoden erhaltenen Ergebnisse hervorragend übereinstimmen. Weiterhin ist die Sr-Bestimmung mit einer sehr guten Präzision möglich, die für alle analysierten Proben unter 1 % RSD (für jeweils n = 3) beträgt. Hieraus kann gefolgert werden, daß das Element Sr relativ homogen in den CaF₂-Proben verteilt ist, was sicherlich durch die chemische Ähnlichkeit zwischen Ca und Sr und dem damit verbundenen Einbau von Sr in die Fluorit-Kristallstruktur bedingt ist. Diese Folgerung wird durch die nachfolgenden, in Kapitel 4.2.2 diskutierten LA-ICP-MS-Analysen bestätigt, die ebenfalls für Strontium mit hervorragender Präzision durchgeführt werden konnten.

Da ICP-QMS-Geräte die bei den Element-Massenspektrometern häufigsten Gerätetypen in analytischen Laboratorien sind, stellt sich die Frage, wie durch eine erweiterte Probenvorbereitung mit Matrixabtrennung auch diese Geräte zur interferenzfreien Multielementbestimmung in Calciumfluorid eingesetzt werden könnten. Prinzipiell wäre nach dem Mikrowellenaufschluß mit Borsäurelösung eine Matrixabtrennung über den zur Aufreinigung der Borsäurelösung verwendeten Chelataustauscher denkbar (s. Kapitel 3.2.1). Da dieser jedoch nur im schwach sauren pH-Bereich von pH 4-5 eingesetzt werden kann, müßten die Aufschlußlösungen zusammen mit einer Pufferlösung (z. B. Ammoniumacetat) auf die Säule gebracht werden, durch die zusätzliche Kontaminationen entstehen. Bei der Festphasenextraktion mit diesem Chelataustauscher werden Anionen (F^- , $B(OH)_4^-$, BF_4^-) vollständig eluiert und Erdalkalikationen um 1 bis 5 Größenordnungen schwächer an den Austauscher gebunden als die entsprechenden Analyten [108], die dann nachfolgend mit verdünnter HNO_3 eluiert werden können. Somit könnten die durch Matrixelemente erzeugten Interferenzen reduziert werden. Voraussetzung für eine richtige Quantifizierung mittels Standardaddition oder externer Kalibration wäre allerdings eine vollständige bzw. reproduzierbare Wiederfindungsrate der Analyten. Daher würde sich für die Bestimmung nach einer Festphasenextraktion die MSIVA besonders eignen, da der Isotopenverdünnungsschritt bereits vor der Aufgabe der Aufschlußlösungen auf die Säule erfolgt ist und sich Substanzverluste nicht mehr auf das Ergebnis auswirken. Der entscheidende Nachteil des Verfahrens wären die deutlich höheren Nachweisgrenzen für die Erdalkalielemente Mg, Sr und Ba, die somit als relevante Verunreinigungen in Calciumfluorid nicht erfaßt werden könnten.

Eine von spektrometrischen Interferenzen unbeeinflusste Multielementbestimmung in Calciumfluorid ist mittels ICP-HRMS möglich, wenn diese Messungen in mittlerer Massenauflösung (4000) durchgeführt werden, da alle durch Ca, F, und B verursachten Interferenzen von den Analytsignalen abgetrennt werden können (vgl. Abbildungen 15-19, Kapitel 3.2.3.2). Für die Multielementbestimmung wurden die Elemente Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba und Pb ausgewählt und eine Quantifizierung sowohl über das Standardadditionsverfahren als auch über eine MSIVA durchgeführt. Die Abbildungen 50-52 enthalten im Vergleich die mit diesen beiden Kalibrationsmethoden analysierten Elementkonzentrationen für die drei CaF_2 -

Proben. Fehlende Balken zeigen eine Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze der entsprechenden Methode an (vgl. Kapitel 4.1.2).

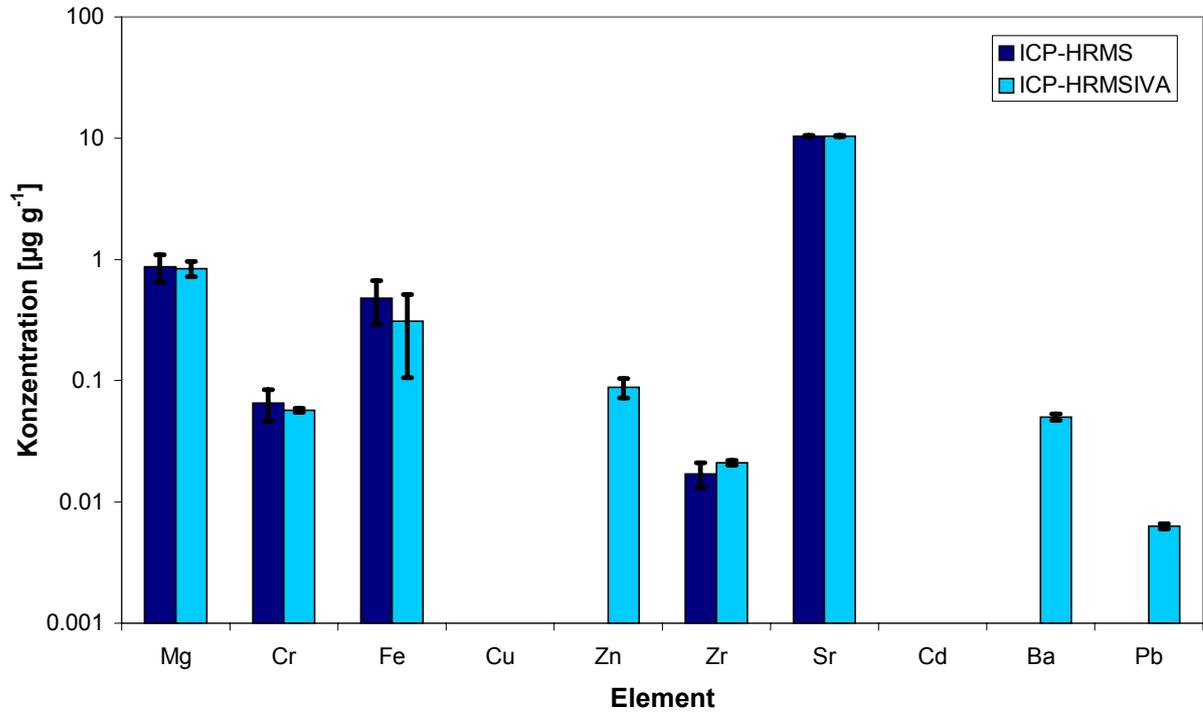


Abbildung 50: Vergleich der mittels ICP-HRMS (Standardaddition) und ICP-HRMSIVA analysierten Elementkonzentrationen der CaF₂-Probe 1

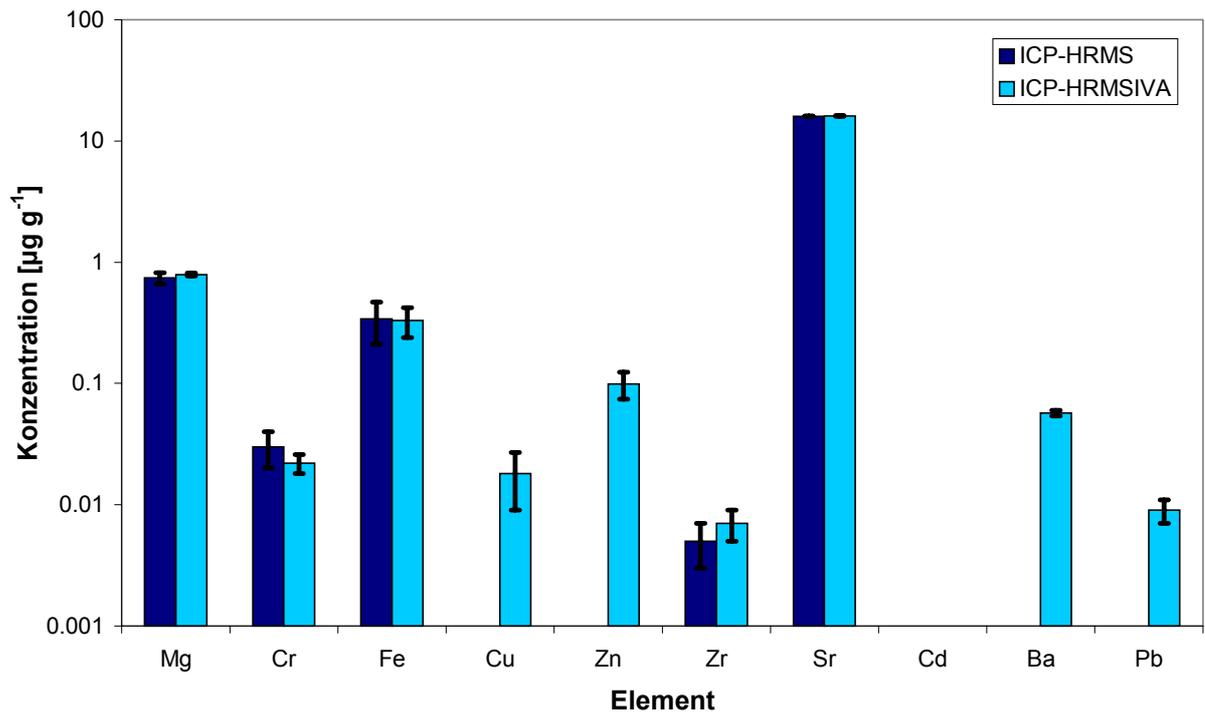


Abbildung 51: Vergleich der mittels ICP-HRMS (Standardaddition) und ICP-HRMSIVA analysierten Elementkonzentrationen der CaF₂-Probe 2

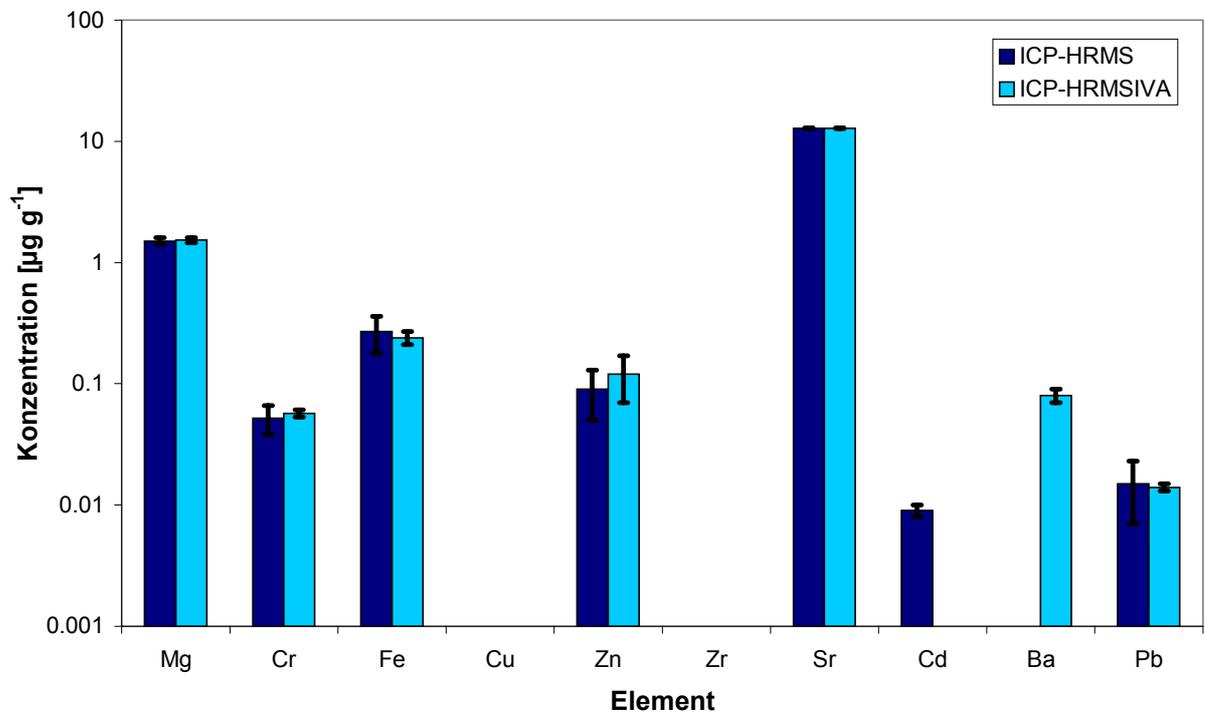


Abbildung 52: Vergleich der mittels ICP-HRMS (Standardaddition) und ICP-HRMSIVA analysierten Elementkonzentrationen der CaF₂-Probe 3

Innerhalb der Fehlergrenzen (einfache Standardabweichung für $n = 3$) stimmen die mit beiden Kalibrationsmethoden analysierten Elementkonzentrationen gut überein. Hieraus kann gefolgert werden, daß beide Methoden Ergebnisse mit vergleichbarer Richtigkeit liefern, wobei einige der Elementkonzentration für das Standardadditionsverfahren unterhalb der Nachweisgrenze liegen und daher keine vergleichenden Aussagen gemacht werden können. Mögliche Ursachen für das höhere Nachweisvermögen der ICP-HRMSIVA werden im nachfolgenden Kapitel 4.1.2 diskutiert. Zur Beurteilung der Präzision sind in Abbildung 53 die aus den drei CaF_2 -Proben gemittelten relativen Standardabweichungen aller Elemente für die beiden Kalibrationsmethoden gegenübergestellt. Für die Analysen der Elemente Cu und Ba mittels ICP-HRMS bzw. für Cd mittels ICP-HRMSIVA können keine RSDs berechnet werden, da die Konzentrationen dieser Elemente in allen drei Proben unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

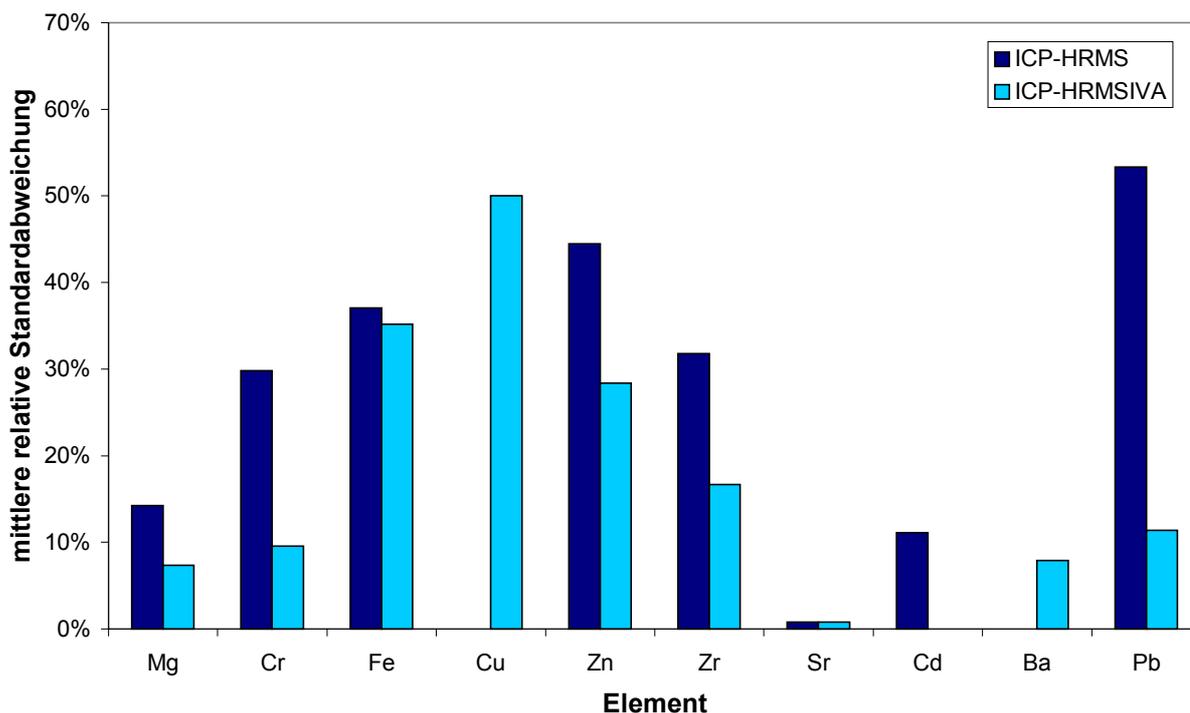


Abbildung 53: Mittlere RSDs für die Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels ICP-HRMS (Standardaddition) und ICP-HRMSIVA

Aus Abbildung 53 ist direkt ersichtlich, daß für alle Elemente mit der ICP-HRMSIVA eine präzisere Bestimmung möglich ist. Die durchschnittliche RSD beträgt für die ICP-HRMSIVA 19.5 % und für die ICP-HRMS 24.2 %. Berechnet man die RSDs nur für diejenigen Elemente, die mit beiden Methoden analysiert werden konnten (Mg, Cr, Fe, Zn, Zr, Sr und Pb), so fällt dieser Vergleich noch günstiger für die ICP-MSIVA aus: Die entsprechenden RSDs betragen hierbei durchschnittlich 15.6 % für die ICP-HRMSIVA bzw. 30.2 % für die ICP-HRMS. Diese Ergebnisse unterstreichen die internationale Anerkennung der ICP-MSIVA, die im Vergleich mit anderen Methoden in der Regel eine höhere Präzision ermöglicht.

Dennoch muß kritisch hervorgehoben werden, daß die erreichten Präzisionen, die mit Ausnahme des Elementes Sr für die ICP-HRMSIVA im Bereich von 7.3 % - 50 % RSD und für die ICP-HRMS im Bereich von 11.1 % - 53 % liegen, auch für Analysen in diesem niedrigen Konzentrationsbereich vergleichsweise ungünstig sind. Dies erklärt sich jedoch zum einen aus der benötigten starken Verdünnung der CaF_2 -Aufschlußlösungen (Verdünnungsfaktor 120-180), zum anderen aber vor allem durch die sicherlich inhomogene Verteilung vieler Elemente in den Pulverproben, die im Laufe des Produktionsprozesses durch Kontaminationen entsteht. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die dem Matrixelement Ca ähnlichen Elemente Mg, Sr und Ba mit der höchsten Präzision aller Elemente bestimmt werden konnten (7.3 %, 0.8 % bzw. 7.9 % RSD für die ICP-MSIVA). Eine Erhöhung der Präzision für die übrigen Elemente ließe sich nur durch eine höhere Probeneinwaage realisieren, was jedoch mit herkömmlichen Mikrowellensystemen – wie dem in dieser Arbeit verwendeten - nicht möglich ist.

4.1.2 Nachweisgrenzen

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen der entwickelten ICP-HRMS-Methoden wurde in den Kapiteln 3.2.3.3.2 und 3.2.3.4.2 eine sechsfache Blindwertbestimmung durchgeführt und die Nachweisgrenzen aus der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes berechnet. Abbildung 54 zeigt einen Vergleich der Nachweisgrenzen für die ICP-HRMS unter Verwendung des Standardadditionsverfahrens und die ICP-HRMSIVA.

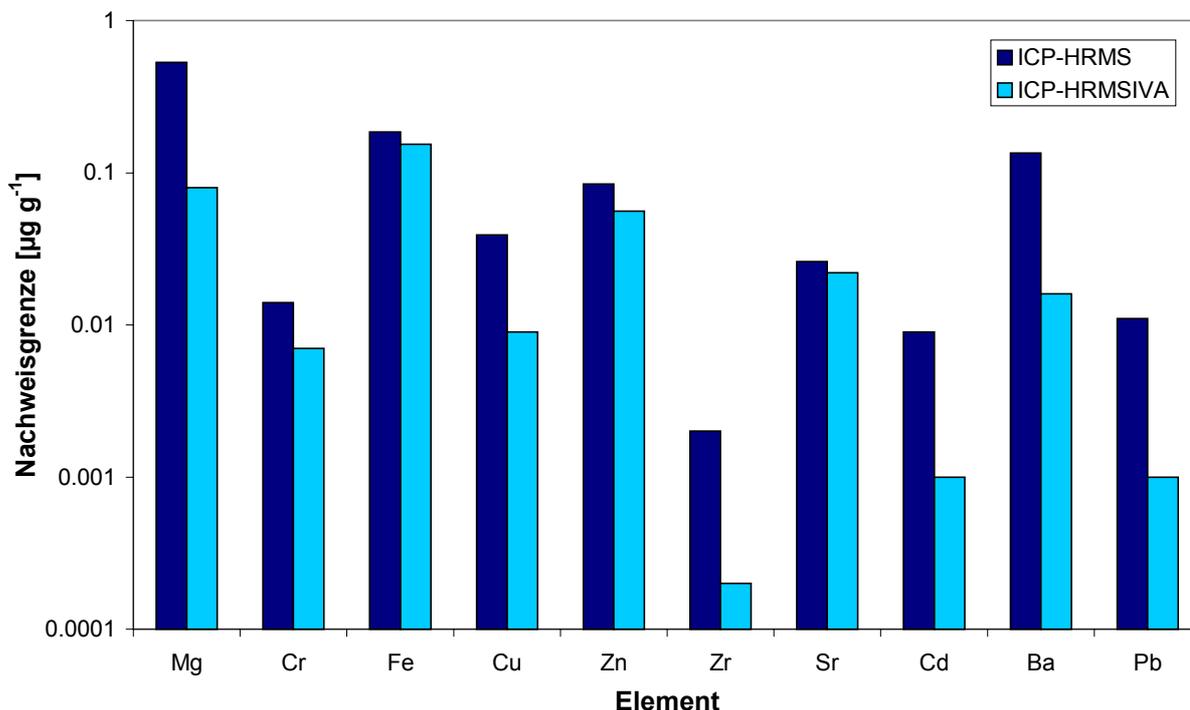


Abbildung 54: Nachweisgrenzen (3s) für die Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels ICP-HRMS (Standardaddition) und ICP-HRMSIVA

Für alle Elemente liegen demnach die Nachweisgrenzen der ICP-HRMSIVA-Methode unter denjenigen der ICP-HRMS, was im wesentlichen durch zwei Tatsachen erklärt werden kann. Erstens bewirkt die Zugabe der Indikatorlösung bei der MSIVA eine Erhöhung des Gesamtanalytgehaltes, und zweitens findet bei der ICP-HRMSIVA-Analyse nach dem Verdünnen der Aufschlußlösungen kein weiteres Probenhandling mehr statt. Bei der Standardaddition hingegen werden die Aufschlußlösungen zunächst aliquotiert, mit einer Multielement-Standardlösung versetzt und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Alle diese Schritte führen trotz der Verwendung gereinigter Gefäße und Pipettenspitzen sowie oberflächendestillierter Säure zu zusätzlichen Kontaminationen.

Ein Vergleich der Nachweisgrenzen für die gemessenen Elemente zeigt, daß diese für kontaminationsempfindliche Elemente wie Mg, Fe und Zn höher liegen als für umweltseltener Elemente. Insbesondere für das Element Fe wurden für beide Methoden relativ hohe Nachweisgrenzen berechnet. Diese liegen weniger in einem

hohen absoluten Blindwert begründet (vgl. Tabellen 19 und 24) als in der starken Schwankung dieses Blindwertes. Eine Senkung der Nachweisgrenzen speziell für diese Elemente wäre sicherlich möglich, wenn sämtliche Probenvorbereitungsschritte unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden.

4.1.3 Anwendbarkeit der entwickelten ICP-HRMS-Verfahren zur routinemäßigen Produktkontrolle

Die in dieser Arbeit entwickelten Analysenmethoden zur Elementspurenbestimmung in optisch-reinem CaF_2 -Pulver können für die routinefähige Produktkontrolle in der Industrie eingesetzt werden. Neben der Richtigkeit der Ergebnisse spielen bei der Bewertung der Methoden vor allem die erreichbaren Nachweisgrenzen und der benötigte Zeitaufwand sowie die Möglichkeit einer Automation eine entscheidende Rolle. Aus den in Abbildung 55 aufgetragenen Quotienten von spezifizierten Maximalgehalten zur Nachweisgrenze für die verschiedenen Elemente ersieht man, daß sowohl die naßchemische Bestimmung über das Standardadditionsverfahren als auch die ICP-HRMSIVA eine ausreichende Nachweisstärke besitzen, um Elementkonzentrationen unterhalb der in Tabelle 1 (Kapitel 3.1) angegebenen Spezifikationen zu analysieren.

Mit Ausnahme der Elemente Fe (Faktor 3), Cu (Faktor 6) und Zn (Faktor 5) liegen die von der Fa. Merck angegebenen Spezifikationen um mindestens eine Größenordnung über den mit der ICP-MSIVA-Methode erreichbaren Nachweisgrenzen, so daß für alle Elemente Verunreinigungen oberhalb der garantierten Elementkonzentration mit hoher Zuverlässigkeit detektiert werden. Falls in den kommenden Jahren der Bedarf an noch reineren optischen Produkten bestehen sollte, können diese daher unter Verwendung der ICP-HRMSIVA ebenfalls analysiert werden.

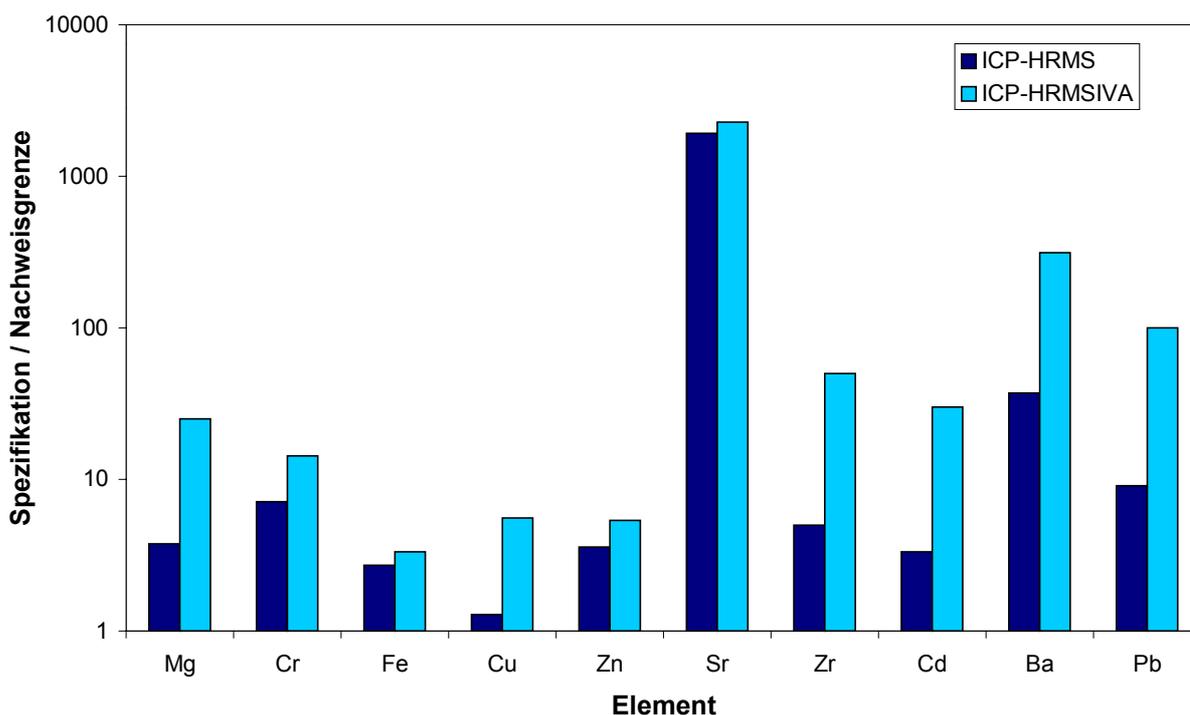


Abbildung 55: Quotient aus den spezifizierten maximalen Elementgehalten für optisch-reines CaF_2 der Fa. Merck und den Nachweisgrenzen der entwickelten ICP-HRMS-Methoden

Zur Bewertung des unterschiedlichen Zeitbedarfs der beiden Methoden sind die kombinierten Probenvorbereitungsschemata in Abbildung 56 dargestellt. Hieraus ergibt sich ein eindeutiger Zeitvorteil für die ICP-HRMSIVA, da für die Zugabe der Multielement-Indikatorlösung lediglich ein einziger Wägeschritt erforderlich ist und die Probe nach dem Aufschluß direkt vermessen werden kann. Bei der Quantifizierung über das Standardadditionsverfahren muß die Aufschlußlösung hingegen zunächst aliquotiert werden (in dieser Arbeit wurden vier Aliquote verwendet), danach erfolgen zusätzlich entsprechende Standardadditionen und ICP-HRMS-Messungen pro Probe. Legt man für beide Methoden einen Zeitaufwand von ca. 2 h für den Mikrowellenaufschluß (Einwaagen, Aufschluß, Abkühlen der Tiegel, Verdünnung) sowie eine durchschnittliche Meßdauer von 10 min pro Probe zugrunde, so ergeben sich bei Verwendung von sechs Aufschlußtiegeln Gesamtanalysenzeiten von ca. 3 h für die ICP-HRMSIVA bzw. von 6-7 h für die ICP-HRMS mit Standardaddition.

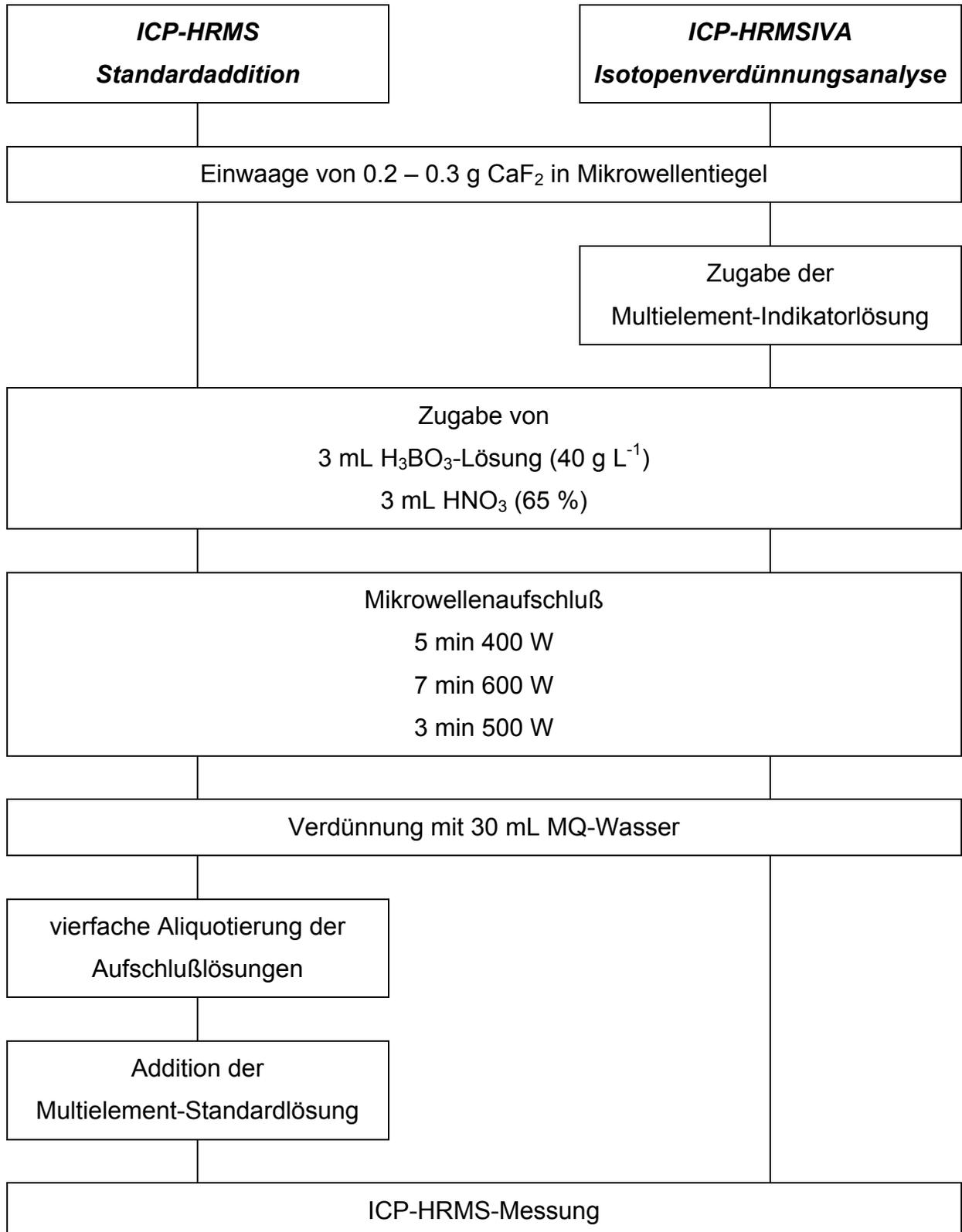


Abbildung 56: Probenvorbereitungsschema für die Multielementbestimmung in CaF_2 mittels ICP-HRMS (Standardaddition) und ICP-HRMSIVA

Abschließend kann für die naßchemische Bestimmung von Elementspuren in optisch-reinem Calciumfluorid die ICP-HRMS/MS uneingeschränkt empfohlen werden. Im Vergleich zur Quantifizierung über das Standardadditionsverfahren ist sie die präzisere, nachweisstärkere und schnellere Methode. Mit Hilfe der ICP-HRMS/MS war die Quantifizierung von fast allen Elementen (mit Ausnahme des Cadmiums) in den untersuchten CaF_2 -Proben möglich. Die Standardadditionsmethode liefert zwar Ergebnisse mit vergleichbarer Richtigkeit, jedoch lagen deutlich mehr Elemente unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Messung am ICP-HRMS kann für beide Methoden leicht automatisiert werden, wenn ein Autosampler an das Gerät angeschlossen und die Auswertung der Analysen über die Gerätesoftware vorgenommen wird.

4.2 Direkte Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels LA-ICP-MS

4.2.1 Partikelgrößen

Die Partikelgrößen eines laserinduzierten Aerosols beeinflussen entscheidend die Signalintensität und –struktur im ICP-MS und sind maßgeblich an der Entstehung von Fraktionierungseffekten beteiligt [43, 49, 50]. Da bislang noch keine Veröffentlichungen zu den Partikelgrößen eines LINA-Spark-Atomizer-Aerosols gepreßter Pulverproben existieren, wurde eine entsprechende Meßanordnung entworfen (s. Kapitel 3.3.3), mit der die Partikel des Laseraerosols in einem Impaktor nach ihrer Größe fraktioniert und anschließend mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop vermessen wurden. Abbildung 27 zeigt einen Oberflächenausschnitt der dritten Impaktorstufe in geringer Vergrößerung, auf dem die Verteilung der CaF_2 -Partikel deutlich erkennbar ist. Der markierte mittlere Ausschnitt, der drei runde Partikel enthält, ist in Abbildung 57 vergrößert dargestellt.

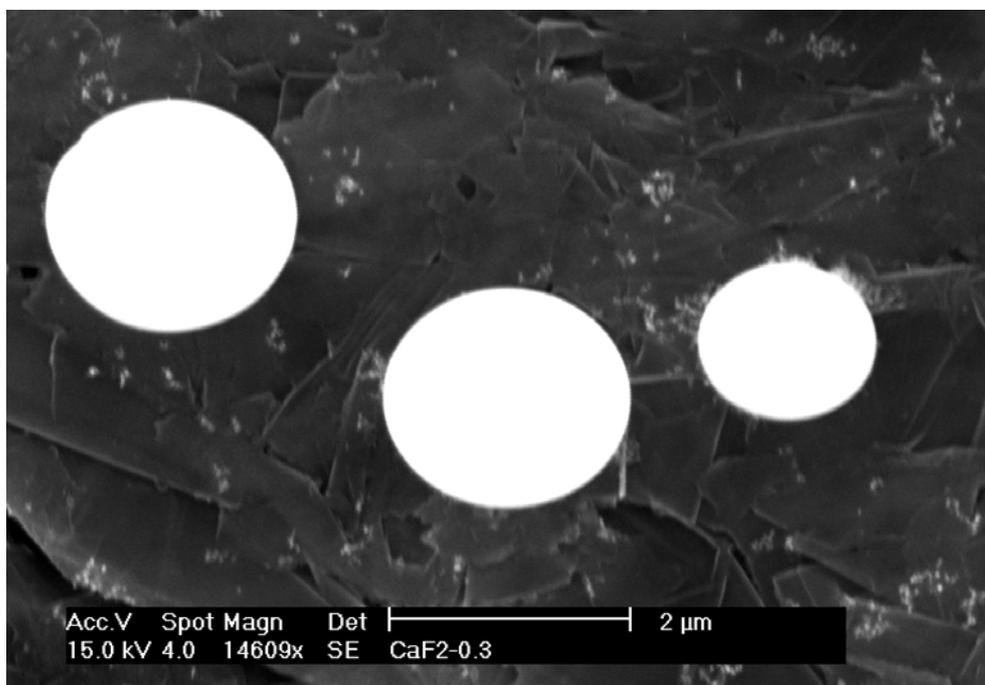


Abbildung 57: HRSEM-Aufnahme (dritte Impaktorstufe), vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 27

Anhand der Skalierung am unteren Bildrand läßt sich ein Partikeldurchmesser von etwa 2 μm für die beiden großen Partikel und von etwa 1.5 μm für den kleinen Partikel abschätzen. Diese Partikelgrößen sind charakteristisch für alle auf der dritten Impaktorstufe gefundenen Partikel. Da auf den ersten beiden Impaktorstufen keine Partikel detektiert werden konnten, ist davon auszugehen, daß das laserinduzierte Aerosol einer gepreßten CaF_2 -Pulverprobe ausschließlich aus Partikeln mit einem Durchmesser von maximal 2 μm besteht. Die Abbildungen 28 und 29 zeigen, daß sich diese Partikel zu größeren Aggregaten verbinden, wobei hierzu keine Aussage darüber gemacht werden kann, ob sich diese Aggregate während des Transportes in den Schlauchverbindungen bilden oder auf der Abscheiderstufe des Impaktors. In der Mitte der Abbildung 29 ist ein länglicher Partikel zu erkennen. Hier handelt es sich vermutlich um einen Partikel, der nicht ablatiert wurde, sondern aus dem Kraterrand oder der Oberfläche des Preßlings herausgebrochen ist.

Die vierte Impaktorstufe (Abbildung 30) enthält ebenfalls runde Partikel, die jedoch in eine Art Netzwerk eingebunden sind, das als diffuser, weißer Hintergrund erscheint. Dieses Netzwerk ist in Abbildung 31 und deren Vergrößerung (Abbildung 58) der fünften Impaktorstufe deutlicher zu erkennen.

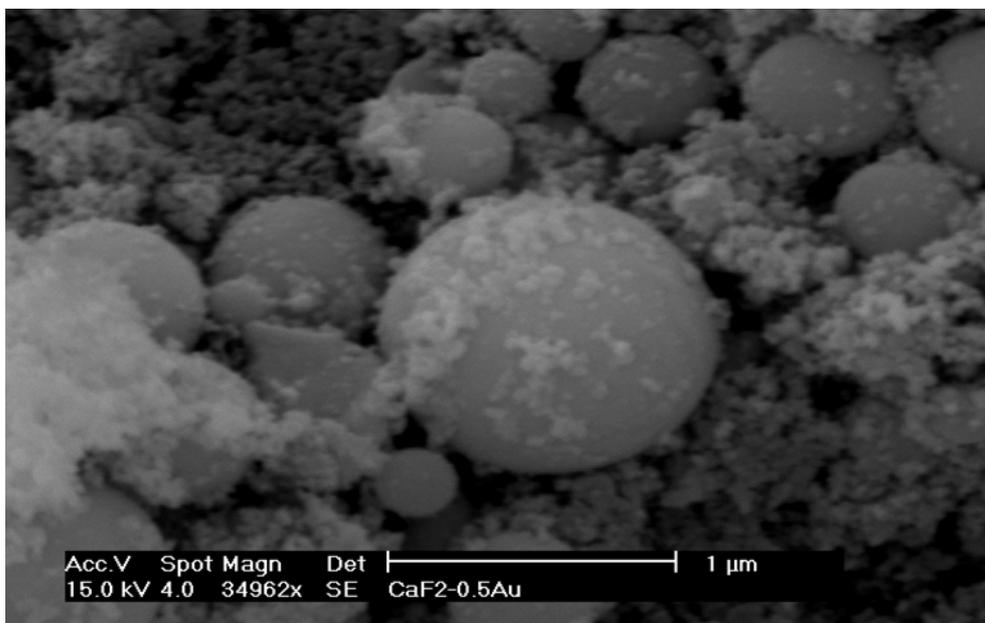


Abbildung 58: HRSEM-Aufnahme (dritte Impaktorstufe), vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 31

Eine weitere Vergrößerung in Abbildung 32 zeigt, daß eine Größenbestimmung der netzwerkbildenden Partikel mit dem verwendeten HRSEM-Gerät, das in dieser Aufnahme mit der Maximalvergrößerung betrieben wurde, nicht möglich ist. Eine grobe Abschätzung ergibt jedoch, daß die Partikelgrößen weit unter 50 nm Durchmesser liegen.

Aus den erstellten Aufnahmen läßt sich zusammenfassen, daß das Aerosol, welches in das ICP-MS gelangt, aus drei verschiedenen Arten von Partikeln besteht:

1.) „Ursprüngliche“ CaF_2 -Partikel:

Diese Partikel werden durch die Druckwelle des Ablationsprozesses aus dem Kraterrand oder der Oberfläche des Preßlings freigesetzt und mit dem Trägergasstrom aus der Ablationskammer abtransportiert. Die Partikel haben eine unregelmäßige, eckige, z. T. splitterförmige Form und können eine Länge von bis zu 10 μm aufweisen. Im Vergleich zu den durchschnittlichen Partikelgrößen von 40-50 μm liegen sie daher im unteren Bereich der Partikelgrößenverteilung.

2.) Aus flüssiger Phase erstarrte CaF_2 -Partikel:

Diese Partikel stellen mengenmäßig den größten Anteil der detektierten Partikel dar. Die Partikel sind kugelförmig und erstarren aus der flüssigen Phase in Form kleiner Tröpfchen mit einem Durchmesser von unter 2 μm .

3.) Aus Gasphase kondensierte CaF_2 -Partikel:

Bei diesen Partikeln handelt es sich um Nanopartikel, die aus der Gasphase gebildet wurden. Der Durchmesser konnte aufgrund mangelnder Auflösung des Rasterelektronenmikroskopes nicht exakt bestimmt werden und liegt nach einer Abschätzung im unteren nm-Bereich. Die Aufnahmen der Netzwerkstruktur dieser Partikel ähneln denjenigen, die von Houriet et al. bei der Ablation kompakter Keramiken mit einem LINA-Spark-Atomizer erhalten wurden [97].

Anhand dieser Aussagen lassen sich eindeutige Rückschlüsse auf den Ablationsprozeß ziehen. Die wichtigste Erkenntnis ist, daß der LINA-Spark-Atomizer im Gegensatz zur Ablation kompakter Festkörper kein Aerosol erzeugt, das ausschließlich aus Nanopartikeln besteht, die aus der Gasphase im Trägergas kondensieren. Der Hauptanteil des Aerosols besteht vielmehr aus runden Partikeln mit einem Durchmesser im unteren μm -Bereich, die aus der flüssigen Phase erstarrt sind. Die Partikelgrößenverteilung ähnelt somit derjenigen, die von herkömmlichen Laserablationssystemen bei der Ablation kompakter Festkörper erzeugt werden. Daher muß bei der LA-ICP-MS-Analyse gepreßter CaF_2 -Proben mit hoher Wahrscheinlichkeit mit Fraktionierungseffekten im ICP-MS gerechnet werden. Der Eintrag von Partikeln, die im ICP nicht vollständig dissoziieren wird experimentell dadurch bestätigt, daß nach jedem Meßtag Materialablagerungen an den Konen festzustellen sind. Ursache für die vergleichsweise größeren Partikel ist vermutlich, daß die Wechselwirkung zwischen dem Laserstrahl bzw. -plasma mit dem Target für Pulverproben über einen kürzeren Zeitraum erfolgt als für kompakte Festkörper. Da die ursprünglichen Partikel nur lose zusammengepreßt sind, werden sie durch die Druckwelle des Ablationsprozesses aus dem Preßling herausgeschleudert und verlassen nach kurzer Zeit den Wechselwirkungsbereich mit der Laserstrahlung. Diese Wechselwirkung findet daher wahrscheinlich „im Flug“ statt. Bei kompakten Festkörpern hingegen erfolgt zunächst eine thermische Aufheizung des Materials und die Wechselwirkung bleibt solange erhalten, bis der Dampfdruck der flüssigen Phase so hoch ist, daß Tröpfchen aus dem Material austreten.

Einen weiteren, wichtigen Befund - speziell für die Anwendung der MSIVA - stellt die Tatsache dar, daß der größte Anteil der detektierten Partikel während des Ablationsprozesses zumindest den flüssigen Aggregatzustand erreicht hat. Dies ist im Hinblick auf die zur Quantifizierung benötigte Durchmischung von Proben- und Indikatoratomen von besonderer Bedeutung. Bei der in dieser Arbeit verwendeten einfachen Probenvorbereitung für die LA-ICP-MSIVA, bei der die Probe lediglich in der Indikatorlösung suspendiert wird, ist davon auszugehen, daß die Indikatoratome auf der Oberfläche der Pulverpartikel verteilt werden. Die ursprüngliche durchschnittliche Partikelgröße der verwendeten CaF_2 -Proben, auf denen die Adsorption stattfindet, beträgt ca. 40-50 μm . Da der größte Anteil der gefundenen Partikel im laserinduzierten Aerosol jedoch einen Durchmesser von maximal 2 μm

aufweist, findet die Durchmischung von Proben- und Indikatoratomen mit hoher Wahrscheinlichkeit während des Ablationsprozesses in der flüssigen Phase statt.

4.2.2 Vergleichende Bewertung von LA-ICP-QMS und LA-ICP-HRMS

Wie bei der Analyse von CaF_2 -Aufschlußlösungen ist auch die direkte Elementspurenbestimmung bei Verwendung eines ICP-QMS aufgrund spektrometrischer Interferenzen auf des Element Strontium beschränkt. Mittels LA-ICP-QMS wurde Sr in den drei CaF_2 -Proben mit Hilfe dreier unterschiedlicher Kalibrationsmethoden (matrixangepaßte externe Kalibration, Standardaddition und MSIVA) analysiert (s. Kapitel 3.3.4.2-3.3.4.4). Im Vergleich hierzu erfolgte die Sr-Bestimmung mit einem ICP-HRMS ebenfalls über eine matrixangepaßte externe Kalibration und über MSIVA (s. Kapitel 3.3.5.3 und 3.3.5.4). Die mit diesen Methoden analysierten Sr-Konzentrationen sind in Abbildung 59 gegenübergestellt.

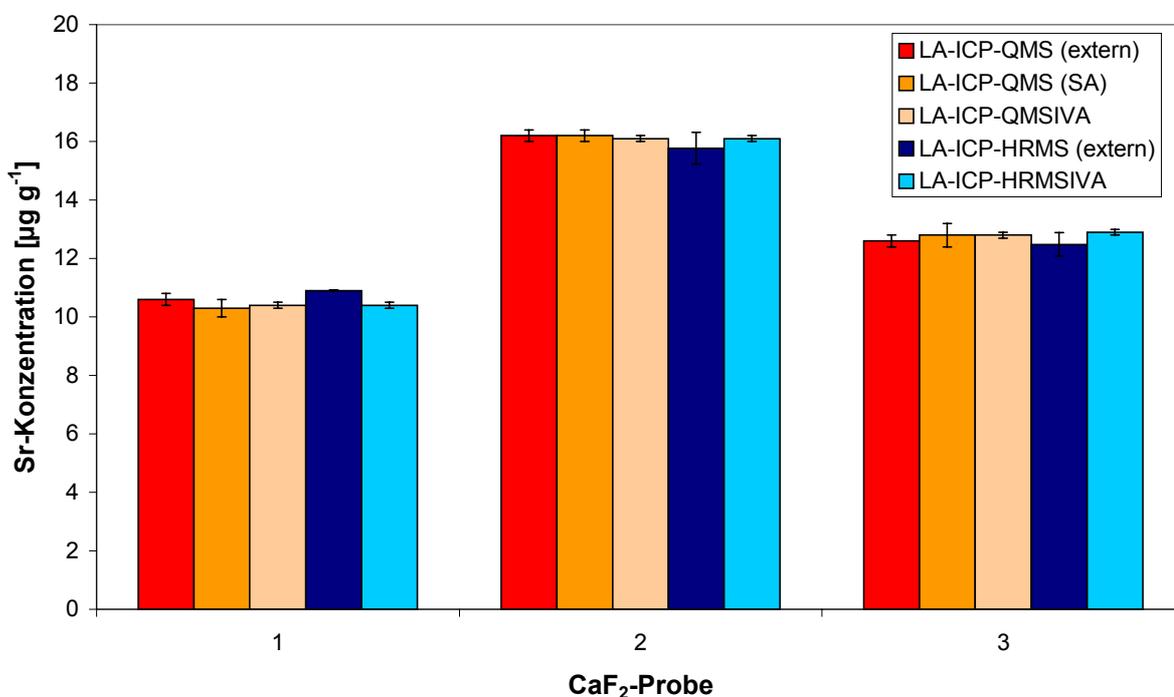


Abbildung 59: Sr-Konzentrationen der CaF_2 -Proben 1-3, bestimmt mittels LA-ICP-QMS und LA-ICP-HRMS

Im Rahmen ihrer jeweiligen Fehlergrenzen stimmen die mit den verschiedenen Methoden bestimmten Sr-Konzentrationen gut überein. Die beste Präzision mit weniger als 1 % RSD für drei unabhängig hergestellte Preßlinge wurde bei Verwendung der MSIVA erzielt, sowohl mittels ICP-QMS als auch mittels ICP-HRMS. Die vergleichsweise schlechteste Präzision von 3 % RSD wurde für die Quantifizierung über das Standardadditionsverfahren bei Verwendung der ICP-QMS sowie für die LA-ICP-HRMS mit externer Kalibration erhalten. Die gute Übereinstimmung der analysierten Sr-Konzentrationen und die vergleichbare Präzision läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei LA-ICP-MS-Analysen ein ICP-QMS grundsätzlich keinerlei Nachteile gegenüber einem ICP-HRMS aufweist, wenn die zu analysierenden Elemente interferenzfrei gemessen werden können.

4.2.3 Vergleich unterschiedlicher Kalibrationsmethoden für die LA-ICP-HRMS

Die Multielementbestimmung in optisch-reinem Calciumfluorid mittels LA-ICP-HRMS wurde über eine matrixangepaßte externe Kalibration und über die MSIVA als eine neue Quantifizierungsmethode ohne externen Standard durchgeführt (s. Kapitel 3.3.5.3 und 3.3.5.4). Voraussetzung für die externe Kalibration sind dabei zuverlässig charakterisierte Festkörperstandards. Hierfür wurden die mittels ICP-HRMS/MSIVA als Referenzmethode analysierten Elementkonzentrationen verwendet (Kapitel 3.2.3.4). Grundsätzlich wäre eine Multielementanalyse ohne externe Festkörperstandards auch über eine Quantifizierung mittels Standardaddition möglich, wie anhand der Quantifizierung von Strontium mit der LA-ICP-QMS gezeigt werden konnte. Dieses Verfahren ist experimentell und zeitlich jedoch extrem aufwendig und scheidet daher von vornherein als industrielle Routinemethode aus.

In den folgenden Abbildungen sind die mit den beiden unterschiedlichen Kalibrationsmethoden analysierten Elementkonzentrationen (vgl. Tabellen 32-37, Kapitel 3.3.5.3 und 3.3.5.4) für alle drei CaF₂-Proben zusammengefaßt. Fehlende Balken deuten einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze an. Die eingezeichneten Fehlerbalken für die LA-ICP-HRMS/MSIVA entsprechen der einfachen Standardabweichung dreier unabhängig hergestellter Preßlinge. Für die LA-ICP-

HRMS mit externer Kalibration entsprechen sie der Abweichung vom Mittelwert der beiden Einpunktkalibrationen.

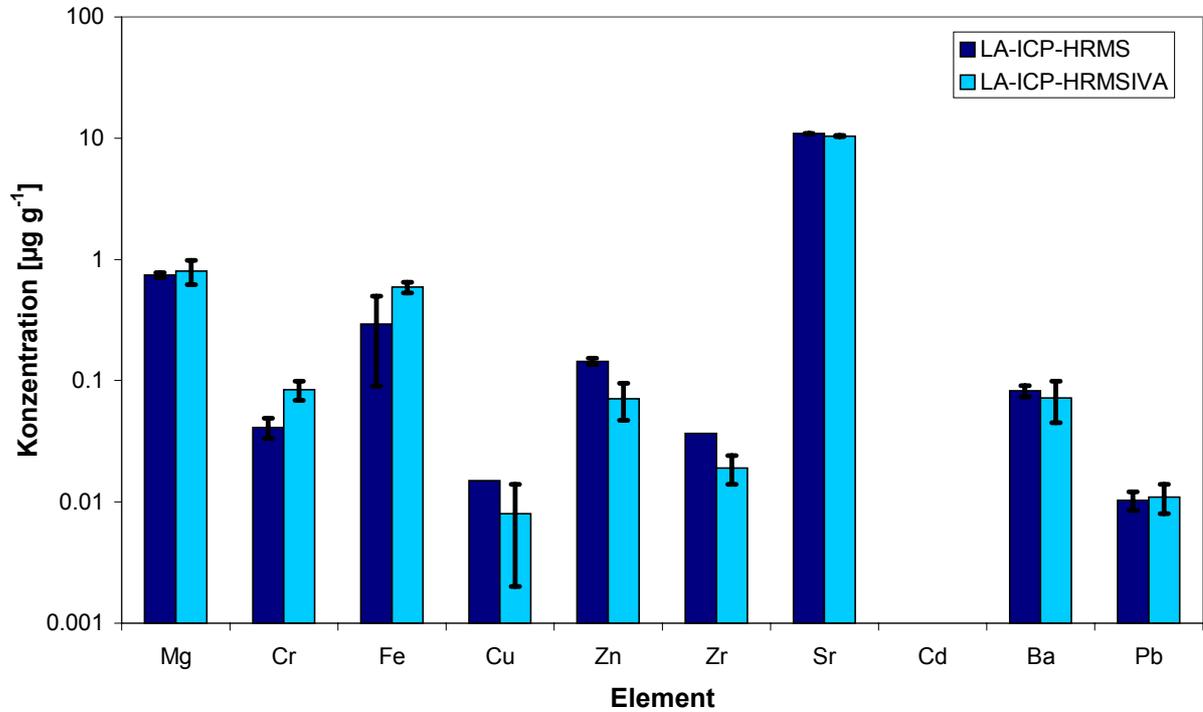


Abbildung 60: Vergleich der mittels LA-ICP-HRMS (ext. Kalibration) und LA-ICP-HRMSIVA analysierten Elementkonzentrationen der CaF₂-Probe 1

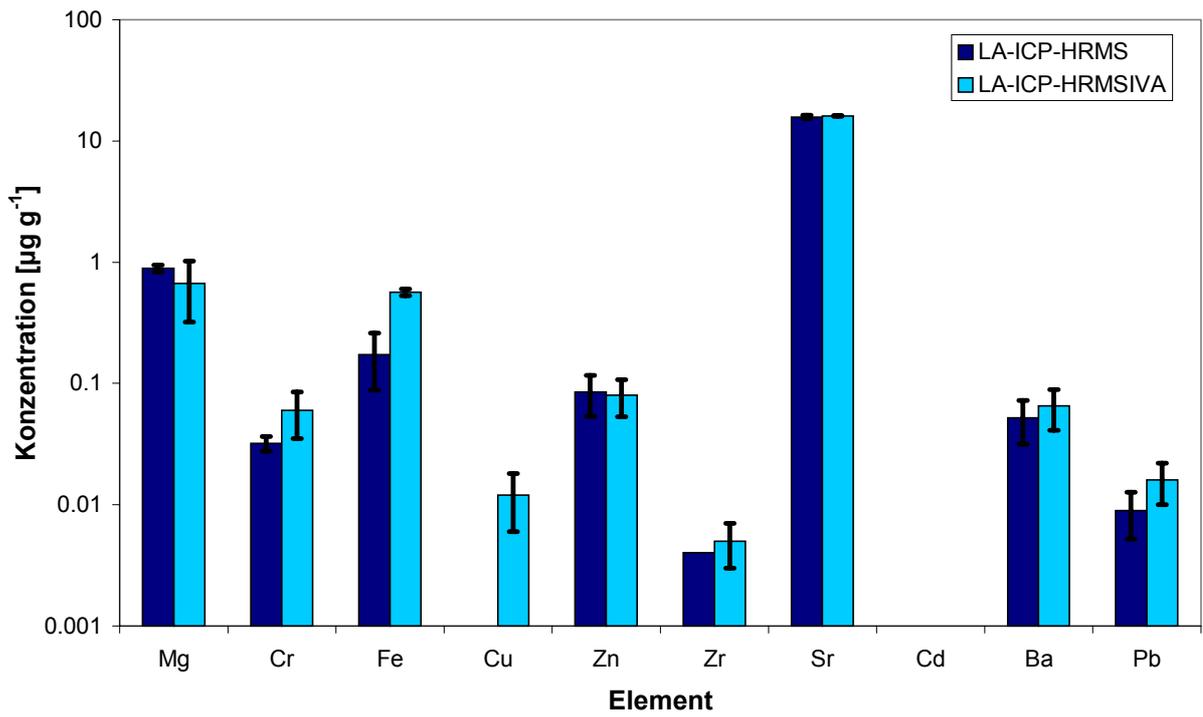


Abbildung 61: Vergleich der mittels LA-ICP-HRMS (ext. Kalibration) und LA-ICP-HRMSIVA analysierten Elementkonzentrationen der CaF₂-Probe 2

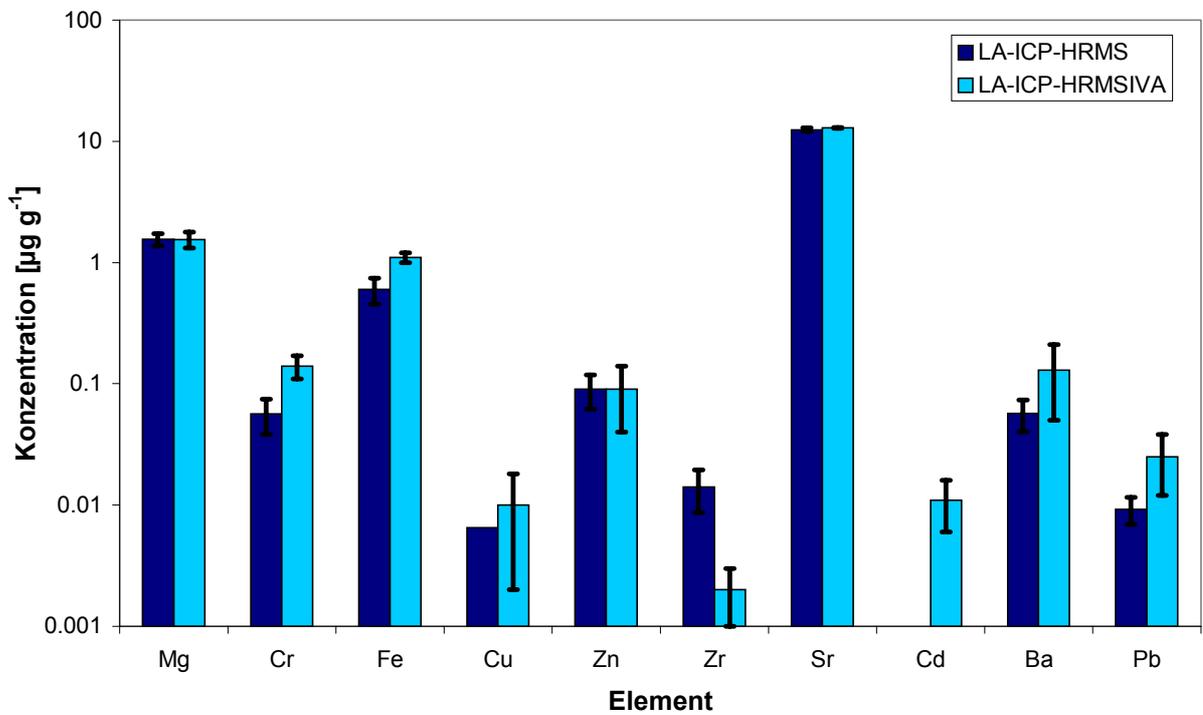


Abbildung 62: Vergleich der mittels LA-ICP-HRMS (ext. Kalibration) und LA-ICP-HRMSIVA analysierten Elementkonzentrationen der CaF₂-Probe 3

Mit Ausnahme der Elemente Cr und Fe stimmen die mit beiden Kalibrationsmethoden erhaltenen Werte für die meisten Elemente im Rahmen ihrer jeweiligen Fehlergrenzen gut überein. Für Cr und Fe wurden mit der LA-ICP-HRMSIVA zwar präzise Werte erhalten, diese liegen jedoch – auch im Vergleich mit den naßchemisch bestimmten Konzentrationen dieser Elemente – systematisch zu hoch. Auch bei der Validierung der LA-ICP-HRMSIVA anhand der Analyse zertifizierter Referenzmaterialien (s. Kapitel 3.4.4) wurden in einigen Proben für diese beiden Elemente Abweichungen vom zertifizierten Gehalt festgestellt. Mögliche Ursachen hierfür werden im Diskussionsteil zur Methodvalidierung (Kapitel 4.4.1) erörtert.

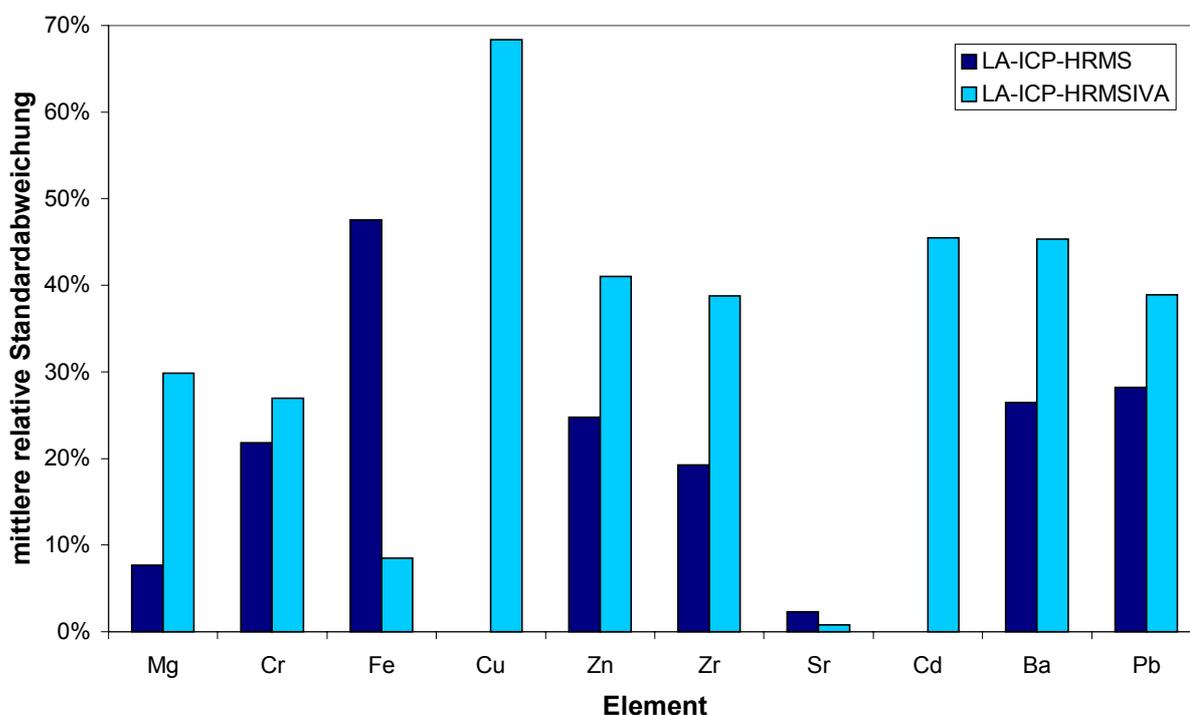


Abbildung 63: Mittlere RSDs für die Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels LA-ICP-HRMS (externe Kalibration) und ICP-HRMSIVA

In Abbildung 63 sind die aus den drei CaF_2 -Proben gemittelten relativen Standardabweichungen für beide Kalibrationsmethoden gegenübergestellt. Demnach ist für die meisten Elemente (Ausnahme Fe und Sr) eine etwas präzisere Bestimmung mit einer matrixangepaßten externen Kalibration möglich. Die

durchschnittliche Präzision für die LA-ICP-HRMS beträgt 21.4 % RSD und liegt damit im Bereich der Präzision der naßchemischen Bestimmungsmethoden (19.5 % RSD für die ICP-HRMSIVA bzw. 24.2 % RSD für die ICP-HRMS mit Standardaddition). Dieses Ergebnis unterstreicht die in Kapitel 4.1.1 getätigte Annahme, daß die Präzision der Bestimmung von Elementspuren in CaF_2 durch die Probeninhomogenität limitiert ist.

Die durchschnittliche Präzision, die mit der LA-ICP-HRMSIVA erzielt werden konnte, beträgt 33.9 % RSD bzw. 28.8 % RSD, wenn die Elemente Cu und Cd, für die bei der LA-ICP-HRMS keine RSDs berechnet werden konnten, aus der Mittelwertbildung herausgenommen werden. Diese im Vergleich schlechtere Präzision erklärt sich relativ einfach aus der Tatsache, daß bei der externen Kalibration das Matrixisotop ^{46}Ca als interner Standard verwendet wird, bei der MSIVA hingegen ein angereichertes Isotop des jeweiligen Elementes. Da dieses aufgrund eines minimalen Fehlerübertragungsfaktors der MSIVA immer in einem ähnlichen Konzentrationsbereich vorliegt wie das zu analysierende Element (d. h. für die meisten Elemente im mittleren bis unteren ng g^{-1} -Bereich und somit um bis zu 3 Größenordnungen niedriger als ^{46}Ca), ist das entsprechende Isotopenverhältnis naturgemäß nur mit einer etwas schlechteren Präzision meßbar. Ein direkter Vergleich für das Element Sr zeigt jedoch, daß die LA-ICP-MSIVA zu präziseren Ergebnissen führt, wenn die beiden internen Standards – in diesem Fall ^{46}Ca und ^{86}Sr – in ähnlichen Konzentrationen vorliegen. Die durchschnittliche Präzision für Sr beträgt für die LA-ICP-HRMSIVA 0.8 % RSD, für die LA-ICP-HRMS hingegen 2.3 % RSD. Eine weitere Ursache für die niedrigere Präzision könnte eine für manche Elemente inhomogene Verteilung der Indikatorlösung sein, die sich zur Inhomogenität der Probe addiert. Um diese Annahme zu verifizieren, wurde die CaF_2 -Probe 2 entsprechend der Probenvorbereitung für die LA-ICP-HRMSIVA mit der Indikatorlösung suspendiert, getrocknet, homogenisiert und anschließend in drei Teile von je 0.3 g aliquotiert. Diese drei Teile des isotopenverdünnten Pulvers wurden in drei Mikrowellentiegel eingewogen und aufgeschlossen. In den Aufschlußlösungen wurden die Elemente Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, Zr, Ba und Pb mittels ICP-HRMSIVA quantifiziert. Abbildung 64 zeigt die erhaltenen Konzentrationen im Vergleich mit den ICP-HRMSIVA-Werten aus Tabelle 22, die nach der „normalen“ naßchemischen MSIVA-Methode bestimmt wurden.

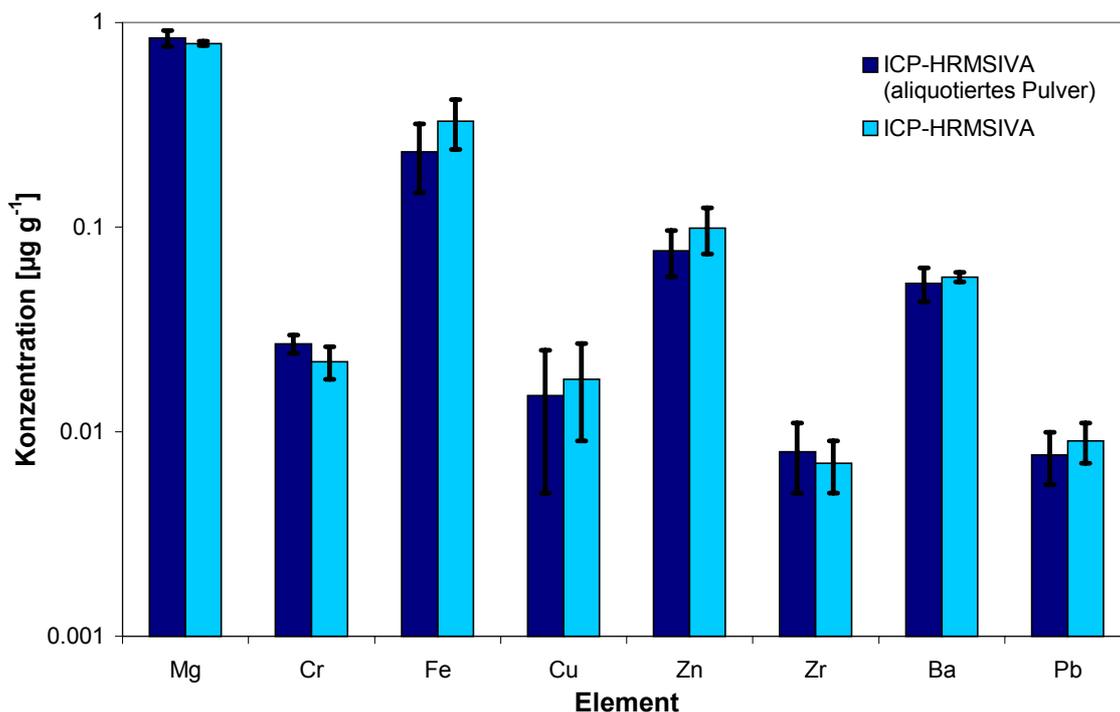


Abbildung 64: Elementkonzentrationen der CaF₂-Probe 2, analysiert mittels ICP-HRMSIVA und ICP-HRMSIVA nach Aliquotierung und anschließendem Aufschluß eines isotopenverdünnten Pulvers

Aus der Abbildung geht deutlich hervor, daß die Elementkonzentrationen für alle Elemente hervorragend übereinstimmen und darüberhinaus mit vergleichbarer Präzision gemessen wurden. Daher lassen sich folgende, für die verwendete LA-ICP-HRMSIVA-Probenvorbereitung bedeutende Schlußfolgerungen ziehen:

- 1.) Die Indikatorlösung wird quantitativ am CaF₂-Pulver adsorbiert. Es erfolgt keine meßbare Adsorption an der PFA-Gefäßwand.
- 2.) Die Indikatorlösung wird homogen adsorbiert.
- 3.) Durch diese Art der Probenvorbereitung entstehen keine Kontaminationen beim Trocknungsschritt und bei der Homogenisierung.
- 4.) Die abweichenden Konzentrationen für Cr und Fe entstehen ursächlich nicht durch die Herstellung des isotopenverdünnten Pulvers, sondern entweder bei der Herstellung der Preßlinge, bei der Laserablation oder bei der ICP-MS-Messung.

Die Nachweisgrenzen der beiden LA-ICP-HRMS-Methoden sind in Tabelle 47 aufgeführt. Generell ist die Vorgehensweise zur Bestimmung der Nachweisgrenzen in der LA-ICP-MS nicht unumstritten. Eigentlich müssten hierzu „Blank-Standards“ mit gleicher Matrixzusammensetzung, aber Analytkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze verwendet werden. Da diese in der Regel jedoch nicht verfügbar sind, hat sich die Berechnung der Nachweisgrenzen über eine sog. Gasblank-Messung etabliert, die lediglich eine Bestimmung des Ar-Untergrundsignals bei ausgeschaltetem Laser darstellt und in keiner Weise mögliche Matrixeinflüsse bei der Ablation berücksichtigt. Da auch für die in dieser Arbeit analysierten CaF_2 -Proben kein Blank-Standard existiert, wurden die in Tabelle 47 angegebenen Nachweisgrenzen der LA-ICP-HRMS mit externer Kalibration aus der dreifachen Standardabweichung des Gasblanks berechnet. Auch für die Berechnung der Nachweisgrenzen der LA-ICP-HRMSIVA müsste ein Blank-Standard verfügbar sein, um die Nachweisgrenze nach Gl. (13) über eine Blindwertbestimmung durchführen zu können. Daher wird in dieser Arbeit erstmalig eine kürzlich von Yu et al. veröffentlichte Formel zur Berechnung der MSIVA-Nachweisgrenzen angewandt [92]. Die Formel (s. Gl. (14)) basiert auf den Nachweisgrenzen einer externen Kalibration beider gemessenen Isotope, die ebenfalls aus einer Gasblank-Messung bestimmt werden können, sowie dem Anreicherungsgrad des Indikators. Aus der mathematischen Herleitung der Formel ergibt sich, daß die erhaltenen Nachweisgrenzen konservativ berechnet werden, d. h. die realen Nachweisgrenzen niedriger liegen können. Zur grafischen Veranschaulichung sind die für beide Methoden berechneten Nachweisgrenzen in Abbildung 65 vergleichend dargestellt.

Tabelle 47: Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels LA-ICP-HRMS und LA-ICP-HRMSIVA

Element	Nachweisgrenze [ng g^{-1}]	
	LA-ICP-HRMS ^a	LA-ICP-HRMSIVA ^b
Mg	16	20
Cr	0.1	0.1
Fe	0.3	0.3
Cu	0.1	0.2
Zn	1	3
Sr	0.6	1
Zr	0.05	0.1
Cd	0.4	3
Ba	0.2	0.3
Pb	0.5	0.7

^a dreifache Standardabweichung des Gasblanks

^b nach Gl. (14) [92]

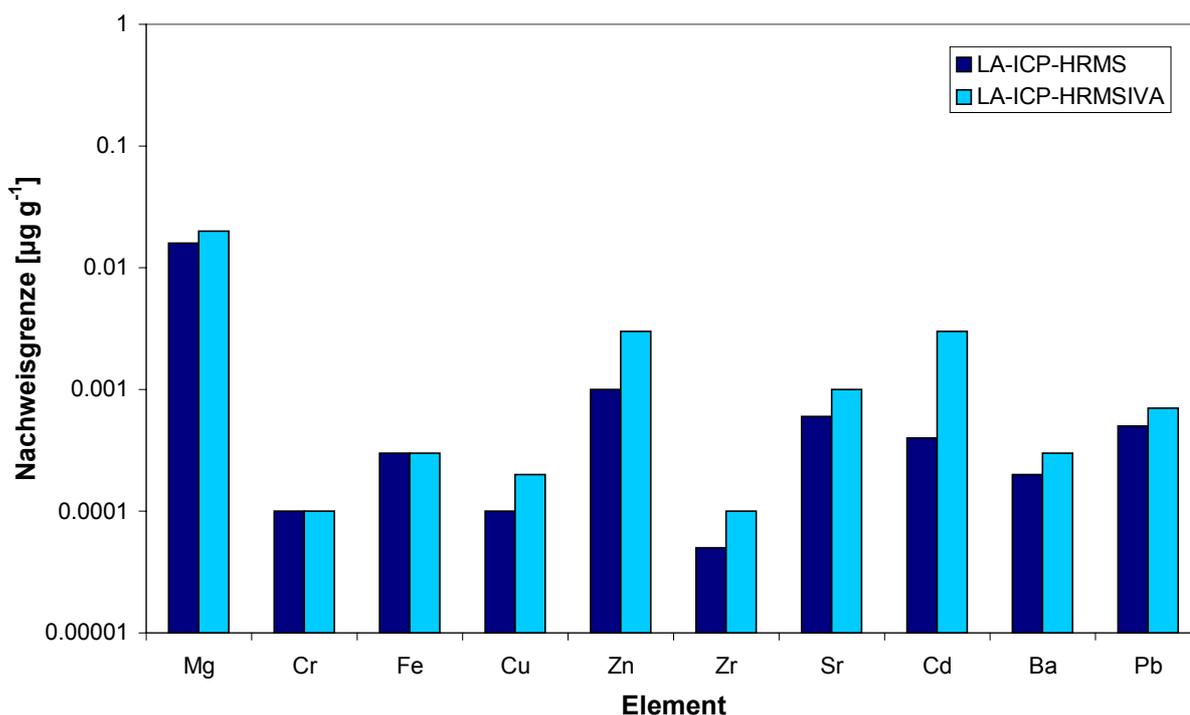


Abbildung 65: Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid mittels LA-ICP-HRMS (externe Kalibration) und LA-ICP-HRMSIVA (nach [92])

Für alle Elemente ergeben sich unwesentlich bessere Nachweisgrenzen für die LA-ICP-HRMS mit externer Kalibration, die dadurch bedingt sind, daß für jedes Element bei der Berechnung in Gl. (14) die Nachweisgrenze eines natürlich weniger häufigen Isotops eingeht. In der analytischen Praxis dürften diese minimalen Unterschiede jedoch keine Rolle spielen, so daß beide Quantifizierungsmethoden hinsichtlich ihrer Nachweisstärke als gleichwertig betrachtet werden können.

4.2.4 Anwendbarkeit der entwickelten LA-ICP-HRMS-Verfahren zur routinemäßigen Produktkontrolle

Die Entwicklung einer routinefähigen, direkten Multielementbestimmung in optisch-reinem Calciumfluorid war eine wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit. Anhand der Ergebnisse des vorigen Kapitels läßt sich folgern, daß beide entwickelten LA-ICP-HRMS-Methoden die nötigen Voraussetzungen für eine Routinemethode erfüllen.

Insbesondere die Nachweisgrenzen beider Methoden sind mehr als ausreichend, um Elementgehalte im Bereich der von der Fa. Merck vorgegebenen Spezifikationen zu bestimmen (s. Abbildung 66).

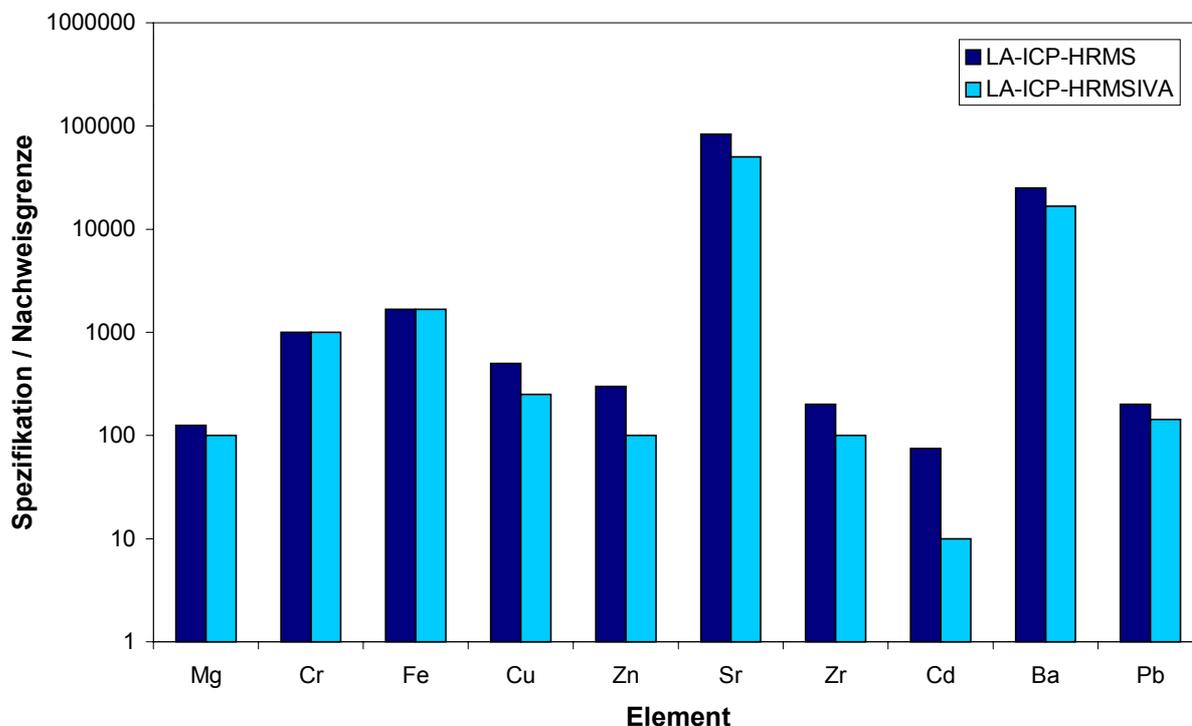


Abbildung 66: Quotient aus den spezifizierten maximalen Elementgehalten für optisch-reines CaF_2 der Fa. Merck und den Nachweisgrenzen der entwickelten LA-ICP-HRMS-Methoden

Für alle Elemente (Ausnahme Cd mit einem Faktor 10 für die LA-ICP-HRMSIVA) liegen die erreichbaren Nachweisgrenzen um zwei bis fünf Größenordnungen unter den spezifizierten maximalen Elementgehalten.

Im Vergleich beider Kalibrationsmethoden scheint auf den ersten Blick die externe Kalibration leichte Vorteile gegenüber der MSIVA aufzuweisen, da sie außer der Herstellung von Preßlingen keinerlei Probenvorbereitung beinhaltet und zu etwas präziseren Ergebnissen führt. Hierbei muß jedoch hervorgehoben werden, daß nur diejenigen Elemente analysiert werden können, die zuvor mit Hilfe unabhängiger Methoden in den verwendeten Kalibrationsstandards mit ausreichender Richtigkeit analysiert wurden. Gerade im niedrigen Konzentrationsbereich können sich hieraus

Einschränkungen der Multielementfähigkeit ergeben, wenn die Elemente unterhalb der Nachweisgrenze der naßchemischen Referenzmethode liegen, wie z. B. die Cu-Konzentrationen der CaF₂-Proben 1 und 3. Daher konnte Cu in der CaF₂-Probe 2 nur mittels LA-ICP-HRMSIVA bestimmt werden. Die Möglichkeit einer Quantifizierung ohne externen Standard ist daher ein enormer Vorteil der LA-ICP-HRMSIVA. Doch auch im Hinblick auf den benötigten Zeitaufwand einer Analyse entstehen durch die Probenvorbereitung der LA-ICP-HRMSIVA keine wesentlichen Nachteile. Der einzige zusätzliche Schritt ist die Zugabe der Multielement-Indikatorlösung (Zeitaufwand ca. 1 min) und die Trocknung der isotonenverdünnten Probe (ca. 2 h). Während dieser Zeit kann das ICP-MS eingeschaltet und optimiert werden. Für die Quantifizierung müssen bei der externen Kalibration in jedem Fall immer zwei Preßlinge mehr hergestellt (die beiden Kalibrationsstandards, Zeitaufwand ca. 10 min pro Preßling) und analysiert werden als bei der LA-ICP-MSIVA, bei der die Quantifizierung über eine elementspezifische interne Standardisierung in der Probe selbst erfolgt (s). Für beide Methoden ergeben sich somit Gesamtanalysenzeiten von ca. 2.5 - 3 h. Die Probenvorbereitungsschemata sind in Abbildung 67 dargestellt.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß sich die Vor- und Nachteile beider Methoden nahezu aufheben und eine Empfehlung im Einzelfall von den zu analysierenden Elementen abhängig ist. Beide Methoden weisen eine vergleichbare Richtigkeit und Nachweisstärke sowie einen ähnlichen Zeitaufwand auf. Die matrixangepaßte externe Kalibration ist allerdings auf die Analyse von Elementen beschränkt, die in den Kalibrationsstandards ausreichend sicher bestimmt wurden. Im Falle der hier analysierten CaF₂-Proben ist diese Voraussetzung erfüllt, es muß jedoch nochmals deutlich hervorgehoben werden, daß solche zuverlässig charakterisierten, matrixangepaßten Standards für viele Materialien nicht existieren. Die LA-ICP-MSIVA hingegen gestattet in jedem Fall eine Quantifizierung, sie ist jedoch nicht auf monoisotopische Elemente anwendbar, die kein langlebiges Radionuklid besitzen.

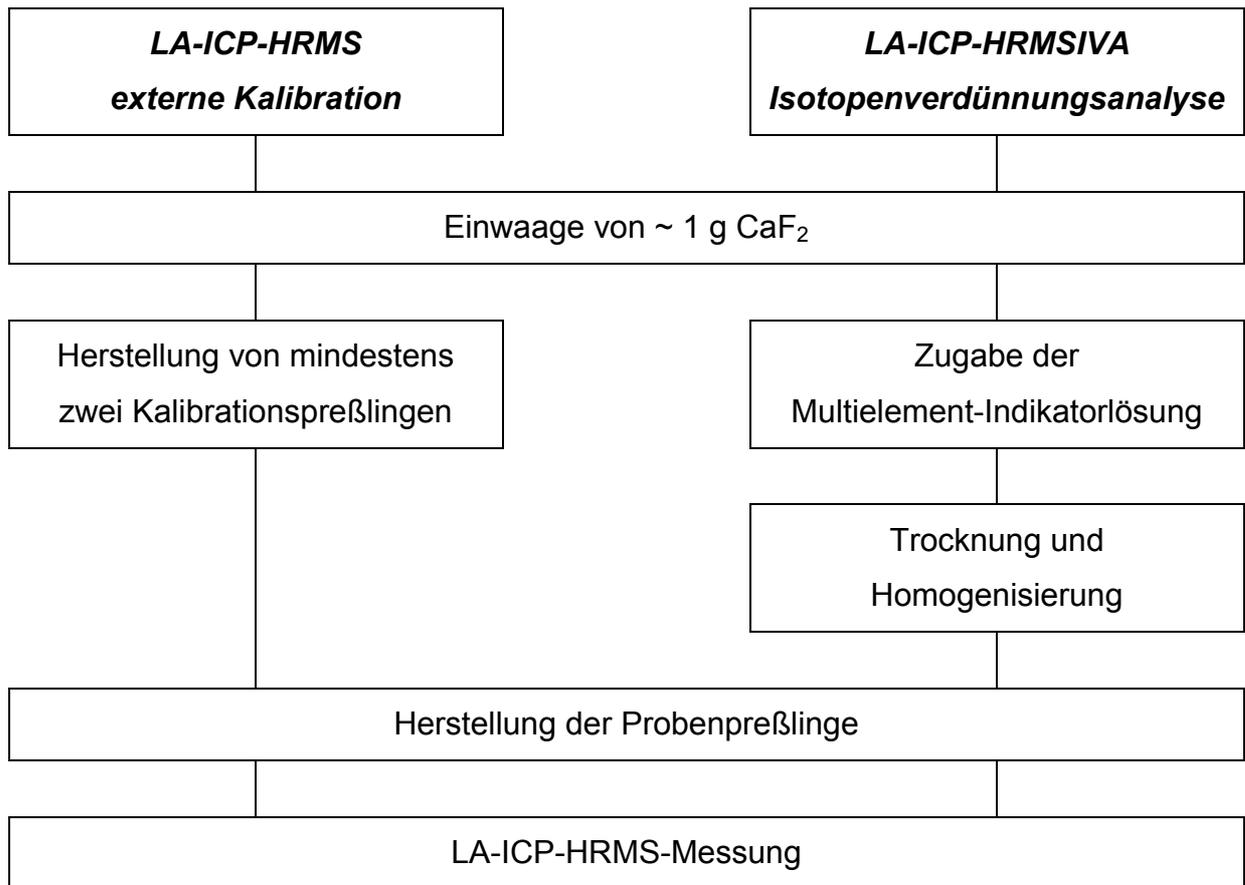


Abbildung 67: Probenvorbereitungsschema für die Multielementbestimmung in CaF₂ mittels LA-ICP-HRMS (externe Kalibration) und LA-ICP-HRMSIVA

4.3 Vergleich zwischen naßchemischer und direkter Bestimmung von Elementspuren in Calciumfluorid

In dieser Arbeit wurden insgesamt vier verschiedene Multielementmethoden zur Spurenbestimmung in pulverförmigem, optisch-reinem Calciumfluorid entwickelt, die für die derzeit kommerziell erhältlichen Produkte ausreichend nachweisstark sind, um routinefähige Bestimmungen zur Überprüfung der Spezifikationen durchzuführen. In den Kapiteln 4.1 und 4.2 wurden jeweils die entwickelten naßchemischen und direkten Analysenverfahren miteinander verglichen. Ziel dieses Kapitels ist eine abschließende, vergleichende Bewertung aller vier Methoden.

Bezüglich der Richtigkeit der Ergebnisse kann zunächst festgestellt werden, daß die Elementkonzentrationen, die mit Hilfe aller Methoden analysiert wurden, generell gut übereinstimmen. Anhand dieses Methodenvergleichs ist davon auszugehen, daß die erhaltenen Ergebnisse eine hohe Richtigkeit aufweisen, zumal als definitive Methode auch die ICP-MS/MS verwendet wurde. Auch die Resultate der LA-ICP-MS stimmen mit den naßchemischen Referenzwerten überein. Hier zeigt sich, daß mit einer matrixangepaßten externen Kalibration zuverlässige Ergebnisse erhalten werden können, da keine unterschiedlichen Fraktionierungseffekte und Elementempfindlichkeiten zwischen Standard und Probe auftreten. Aus der Bestimmung der Partikelgrößen des laserinduzierten Aerosols geht hervor, daß diese Partikelgrößen in einem Größenbereich liegen, in dem Fraktionierungseffekte aufgrund unvollständiger Verdampfung im ICP auftreten sollten. Es kann daher vermutet werden, daß eine nicht-matrixangepaßte Kalibration zu fehlerhaften Ergebnissen führen würde. Dies wird im nachfolgenden Kapitel 4.4.1 anhand der Analyseergebnisse für verschiedene zertifizierte Referenzmaterialien bestätigt, bei denen eine nicht-matrixangepaßte Kalibration zu relativ präzisen, aber falschen Ergebnissen führt. Mit der LA-ICP-MS/MS, die in dieser Arbeit erstmalig zur Multielementbestimmung in pulverförmigen Proben eingesetzt wurde, werden hingegen richtige Ergebnisse erhalten. Von besonderem Interesse wäre eine Validierung der entwickelten Methoden an einem zertifizierten CaF_2 -Referenzmaterial, das aufgrund der schwierigen Analyse dieser Matrix bislang jedoch nicht existiert.

Die Präzision aller entwickelten Methoden ist vor allem im niedrigen ng g^{-1} -Bereich durch die Inhomogenität des Probenmaterials limitiert, so daß die durchschnittliche Präzision selbst bei Verwendung der ICP-HRMSIVA nur knapp unter 20 % RSD (für $n = 3$) liegt. Präzisionen zwischen 20 und 30 % RSD werden für die naßchemische Bestimmung mit dem Standardadditionsverfahren und die direkte LA-ICP-MS-Bestimmung mit externer Kalibration erhalten. Die Präzision der LA-ICP-MSIVA ist – bedingt durch die im Vergleich zu einem Matrixelement niedrigere Konzentration des internen Standards – auf einen Wert von etwa 30 % RSD limitiert, wobei für höher konzentrierte Elemente eine hervorragende Präzision von 1 % RSD erhalten werden kann, wie das Beispiel der Sr-Bestimmung zeigt.

Die Nachweisgrenzen aller Methoden liegen im ng g^{-1} -Bereich, wobei im Vergleich die direkten LA-ICP-MS-Methoden um ein bis drei Größenordnungen nachweisstärker sind als die naßchemischen Methoden, bei denen die Analyten nur in Aufschlußlösungen gemessen werden können, die um einen Faktor von 120-180 verdünnt werden. Da in der Zukunft vermutlich ein Bedarf an noch reineren optischen Materialien besteht, wird den LA-ICP-MS-Methoden eine wachsende Bedeutung zukommen. Insbesondere die LA-ICP-HRMSIVA wird sich spätestens dann durchsetzen, wenn die Elementkonzentrationen soweit sinken, daß mit dem Nachweisvermögen naßchemischer Referenzmethoden Kalibrationsstandards für eine matrixangepaßte externe Kalibration nicht mehr charakterisiert werden können.

Ein eindeutiger Vorteil der LA-ICP-MS-Methoden ist die deutlich einfachere und schnellere Probenvorbereitung, die weniger Kontaminationsgefahren beinhaltet und keine Chemikalien (oberflächendestillierte Säure, aufgereinigte Borsäure) benötigt. Zusätzlich entfallen sämtliche Reinigungsschritte für Gefäße und Mikrowellentiegel. Daher können abschließend die direkten LA-ICP-MS-Methoden für die Elementspurenbestimmung in Calciumfluorid uneingeschränkt empfohlen werden.

Aufgrund der großen analytischen Herausforderung der Matrix Calciumfluorid existieren bislang keine Veröffentlichungen, die einen Vergleich mit den in dieser Arbeit entwickelten Methoden ermöglichen. Die einzige Publikation, in der Werte für die Analyse von Sr, Ba und Pb angegeben werden, stammt von Koch et al., die vergleichbare Materialien mit zwei unterschiedlichen Laserablationssystemen

untersucht haben [40]. Die mit einer nicht-matrixangepaßten internen Standardisierung über NIST-Glasstandards quantifizierten Gehalte konnten mit RSDs von 2.2 – 9.1 % für Sr, 50 – 83 % für Ba und 24 – 67 % für Pb bestimmt werden, wobei die mit den beiden Lasersystemen analysierten Gehalte für Ba und Pb um bis zu eine Größenordnung voneinander abwichen.

4.4 Verwendung der MSIVA als Kalibrationsmethode für LA-ICP-MS-Messungen

4.4.1 Validierung der entwickelten LA-ICP-HRMSIVA anhand der Analyse zertifizierter Referenzmaterialien

In dieser Arbeit wurde erstmalig die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse zur Multielementbestimmung in pulverförmigen Proben mittels LA-ICP-MS eingesetzt. Die MSIVA gilt international als definitive Methode und wird daher in Verbindung mit naßchemischen Verfahren häufig als Referenzmethode verwendet. Die Übertragung dieser hinreichend bekannten Vorteile der MSIVA auf die Analyse mittels LA-ICP-MS war eine Hauptzielsetzung dieser Arbeit. Dabei sollte vor allem überprüft werden, ob die MSIVA als Quantifizierungsmethode auch in der LA-ICP-MS richtige und präzise Ergebnisse liefert. Eine routinefähige Anwendung der MSIVA in der LA-ICP-MS wäre für diese Methode von außerordentlicher Bedeutung, da bekannt ist, daß die richtige Quantifizierung eines der Hauptprobleme der LA-ICP-MS darstellt, die aufgrund dieser Tatsache in der Industrie bislang nur vereinzelt als Routinemethode eingesetzt wird.

In Verbindung mit einer einfachen Probenvorbereitung wurde die LA-ICP-HRMSIVA in dieser Arbeit bereits zur Quantifizierung von Elementspuren in optisch-reinem Calciumfluorid verwendet. Die Richtigkeit der Ergebnisse wurde anhand eines Vergleichs mit drei anderen Kalibrationsmethoden demonstriert. Eine Methodvalidierung anhand eines zertifizierten CaF_2 -Standards konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da ein solches Material bislang nicht existiert.

In Kapitel 3.4 wurde die Übertragung der entwickelte LA-ICP-HRMSIVA auf die Analyse mehrerer zertifizierter Referenzmaterialien mit anorganischer und organischer Matrixzusammensetzung beschrieben. Die Richtigkeit und Präzision der Ergebnisse dieser Methodvalidierung sollen in diesem Kapitel diskutiert werden, woraus sich auch eine Antwort auf die analytisch wichtige Frage ergibt, inwieweit die in dieser Arbeit entwickelte LA-ICP-MSIVA im Falle von Pulverproben verallgemeinbar ist. Zunächst werden die Ergebnisse für alle analysierten

Referenzmaterialien (s. Tabellen 40-46) in den folgenden Abbildungen grafisch mit den zertifizierten Werten verglichen. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen für die LA-ICP-HRMSIVA der einfachen Standardabweichung einer Dreifachbestimmung, für die zertifizierten Gehalte entsprechen sie der im jeweiligen Zertifikat angegebenen Unsicherheit („Uncertainty“).

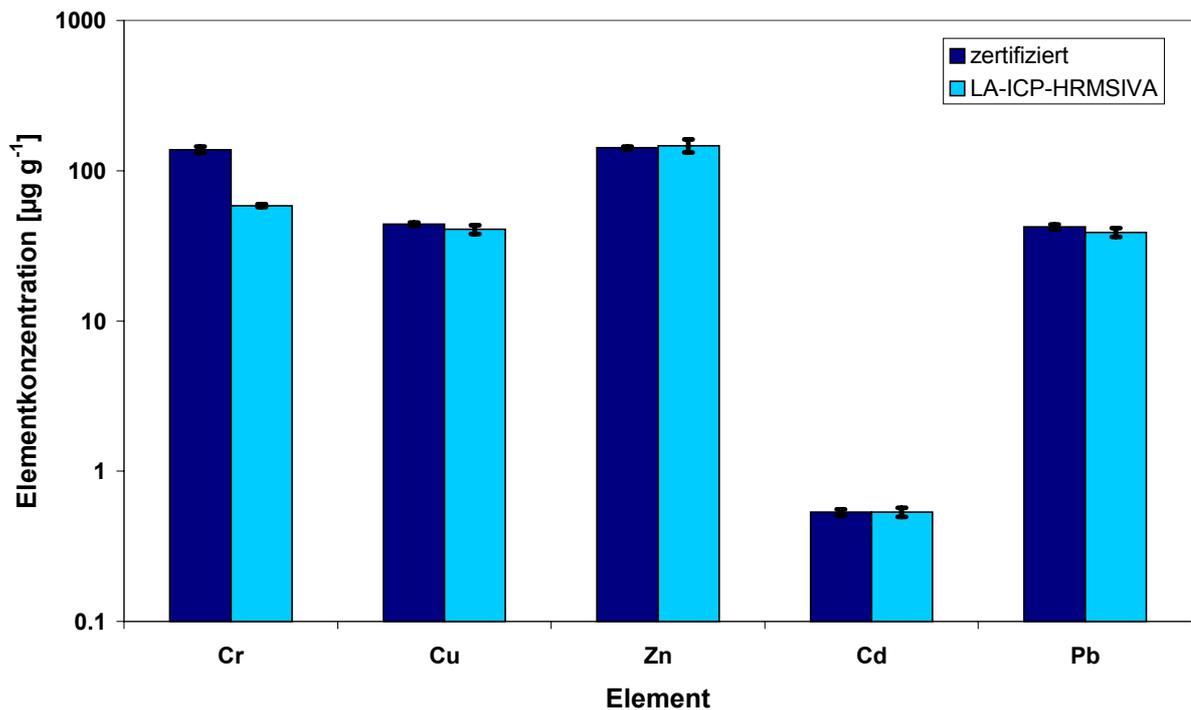


Abbildung 68: Mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierte Elementkonzentrationen des zertifizierten Referenzmaterials CRM 320 (river sediment)

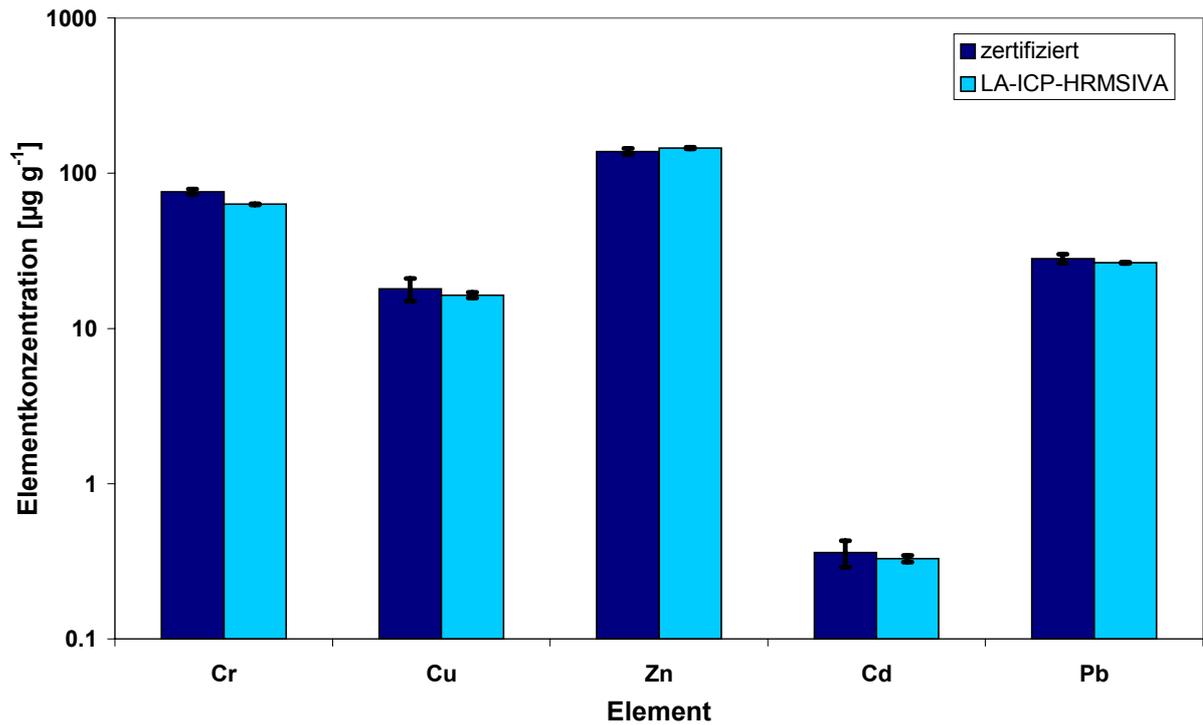


Abbildung 69: Mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierte Elementkonzentrationen des zertifizierten Referenzmaterials SRM 1646 (estuarine sediment)

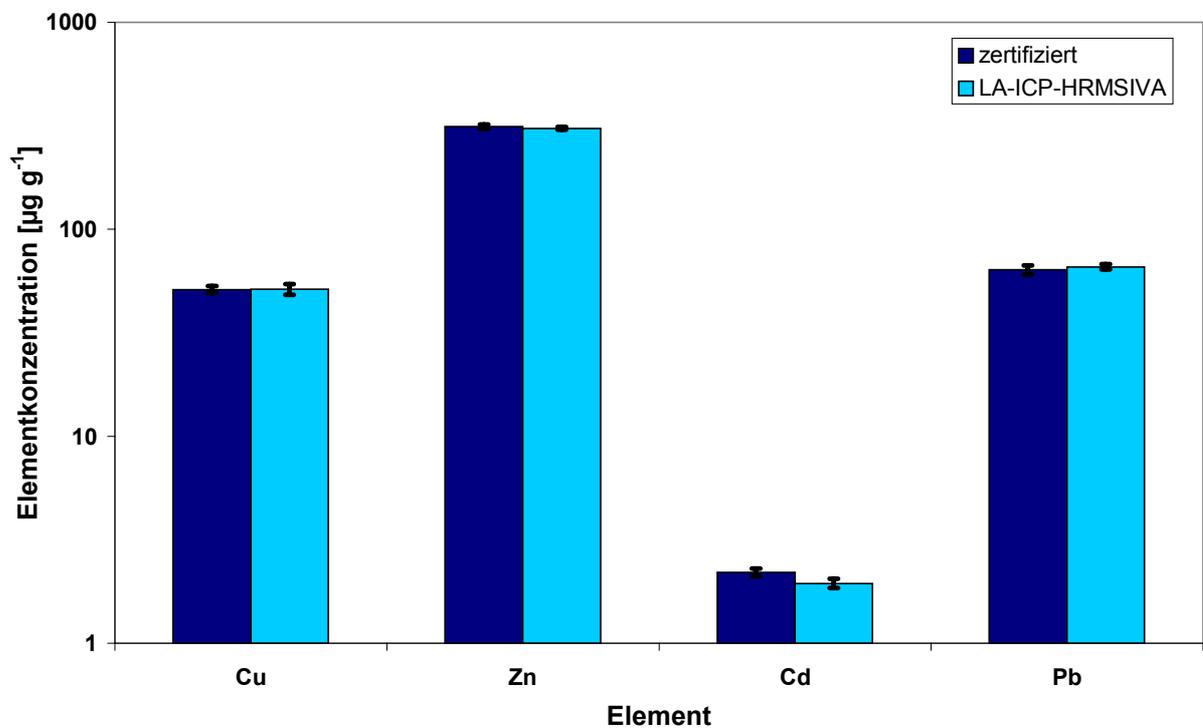


Abbildung 70: Mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierte Elementkonzentrationen des zertifizierten Referenzmaterials BCR 60 (aquatic plant)

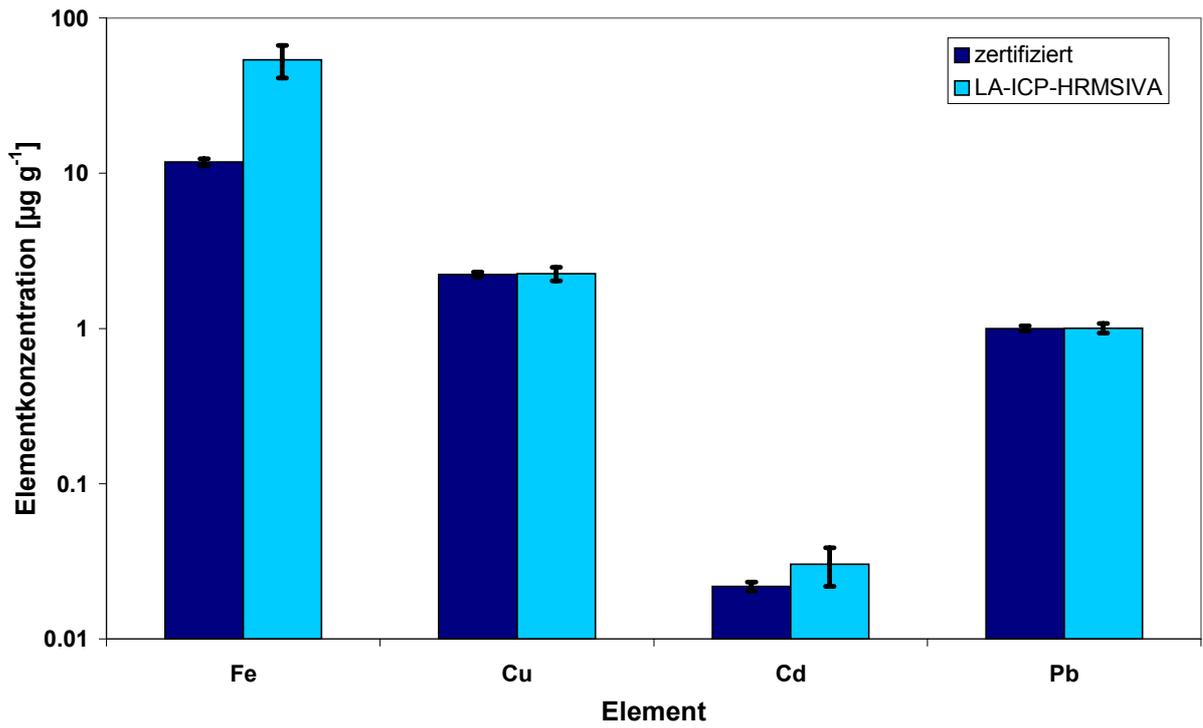


Abbildung 71: Mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierte Elementkonzentrationen des zertifizierten Referenzmaterials BCR 150 (milk powder, low level)

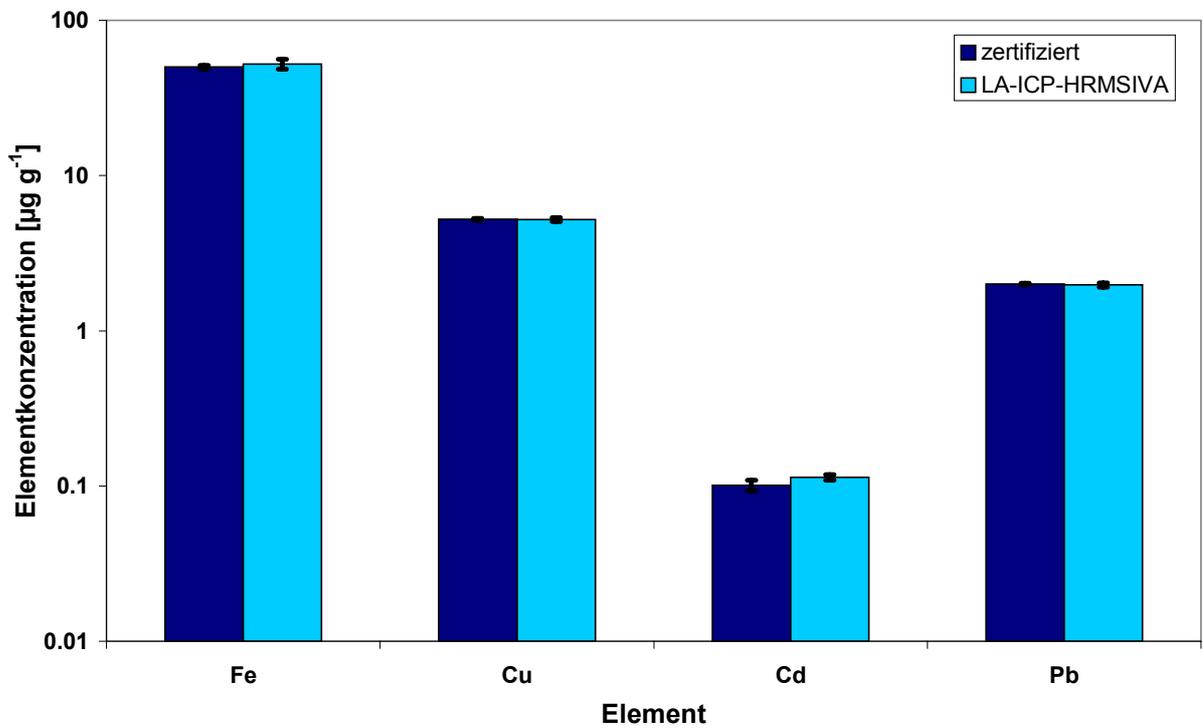


Abbildung 72: Mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierte Elementkonzentrationen des zertifizierten Referenzmaterials BCR 151 (milk powder, high level)

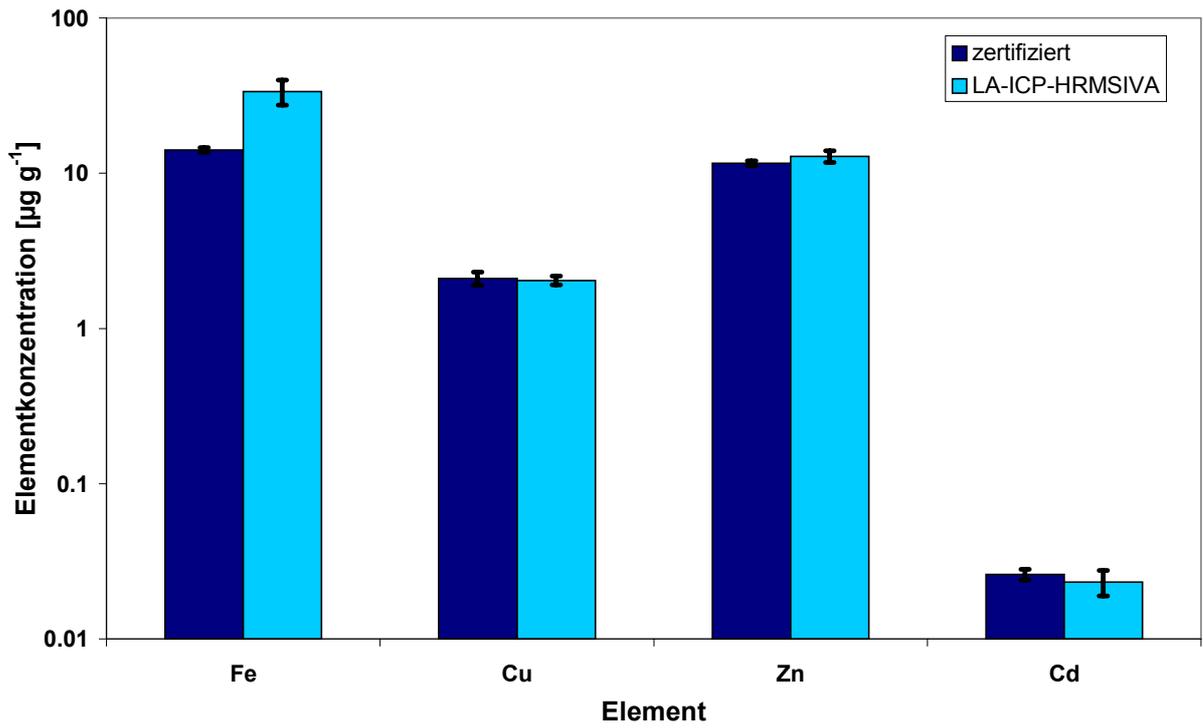


Abbildung 73: Mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierte Elementkonzentrationen des zertifizierten Referenzmaterials SRM 1567a (wheat flour)

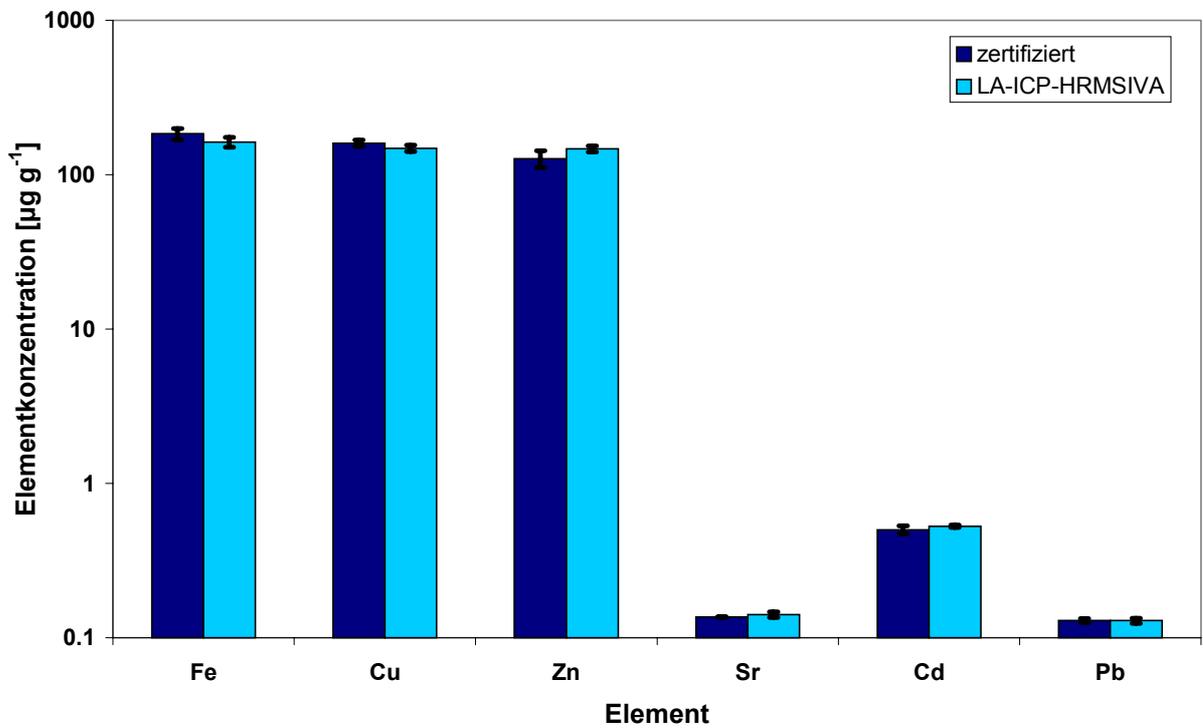


Abbildung 74: Mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierte Elementkonzentrationen des zertifizierten Referenzmaterials SRM 1577b (bovine liver)

Aus den Abbildungen geht deutlich hervor, daß die mit der LA-ICP-MSIVA gemessenen Werte im Rahmen der Standardabweichung bzw. der Unsicherheit der zertifizierten Gehalte hervorragend übereinstimmen. Lediglich vier von insgesamt 32 analysierten Elementkonzentrationen stimmen innerhalb dieser Fehlergrenzen nicht mit dem zertifizierten Wert überein. Dies sind die Gehalte von Cr in den Proben CRM 320 (Faktor 0.4) und SRM 1646 (Faktor 0.8) sowie die Gehalte von Fe in den Proben BCR 150 (Faktor 4.5) und SRM 1567a (Faktor 2.4).

Zur Verdeutlichung der hohen Richtigkeit der LA-ICP-HRMSIVA sind in der folgenden Abbildung 75 alle gemessenen Elementkonzentrationen den jeweiligen zertifizierten Werten gegenübergestellt (sog. „Accuracy-Plot“). Elementkonzentrationen, die mit dem zertifizierten Wert übereinstimmen, sind als grüne Punkte eingezeichnet, die nicht übereinstimmenden Konzentrationen für Fe und Cr als rote Punkte. Die Diagonale verläuft entlang der vollständigen Übereinstimmung von gemessenen und zertifizierten Werten.

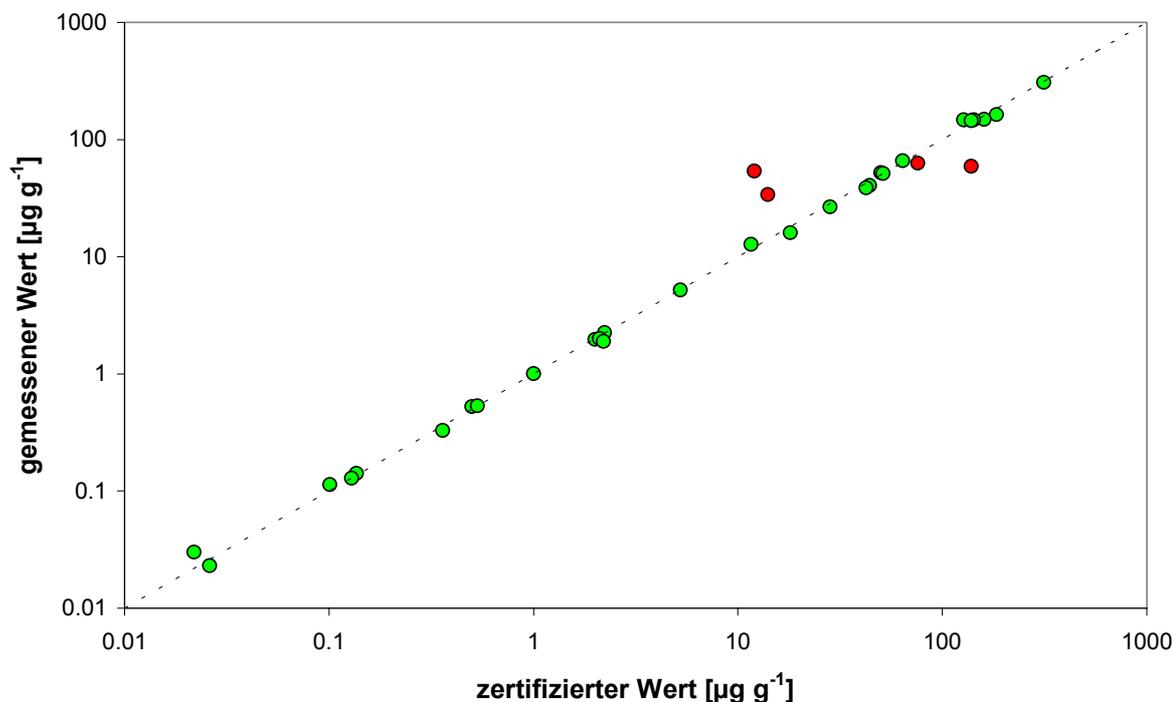


Abbildung 75: Vergleich zwischen gemessenen und zertifizierten Werten der mittels LA-ICP-HRMSIVA analysierten Referenzmaterialien

Werden die in Abbildung 75 eingezeichneten Daten über eine lineare Regression gefittet, so beträgt die Steigung dieser Regressionsgeraden 0.984 (bei einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0.993$). Dies bedeutet, daß bei der Quantifizierung über LA-ICP-MSIVA Werte erhalten werden, die im Mittel um 1.6 % unter den zertifizierten Werten liegen. Diese Richtigkeit kann im Vergleich mit anderen LA-ICP-MS-Methoden als herausragend bezeichnet werden, da in der Literatur für die Analyse von Pulverproben typischerweise Abweichungen im Bereich von 5 – 20 % berichtet werden [68, 101, 109-111].

Die vorliegenden Daten belegen, daß die MSIVA als Kalibrationsmethode auch in der LA-ICP-MS zu Ergebnissen mit hoher Richtigkeit führt. Bei der Analyse optisch-reiner CaF_2 -Proben wurden jedoch vergleichsweise schlechte Präzisionen in einem Bereich von 30 % RSD erhalten (Kapitel 4.2.3). Es wurde vermutet, daß die Präzision bei diesen Proben durch Inhomogenitäten beeinflusst wird, da auch bei Verwendung anderer Kalibrationsmethoden keine besseren Präzisionen als 20 % RSD erhalten wurden. Anhand der Analysen der Referenzmaterialien kann diese Vermutung nun verifiziert werden, da in Referenzmaterialien einerseits eine homogene Verteilung der zertifizierten Elemente in hohem Maße gesichert ist, und andererseits die für jedes zertifizierte Element angegebene „Uncertainty“ mögliche Probeninhomogenitäten berücksichtigt. In Abbildung 76 sind daher – analog zu Abbildung 75 – die gemessenen Standardabweichungen den jeweiligen zertifizierten „Uncertainties“ gegenübergestellt.

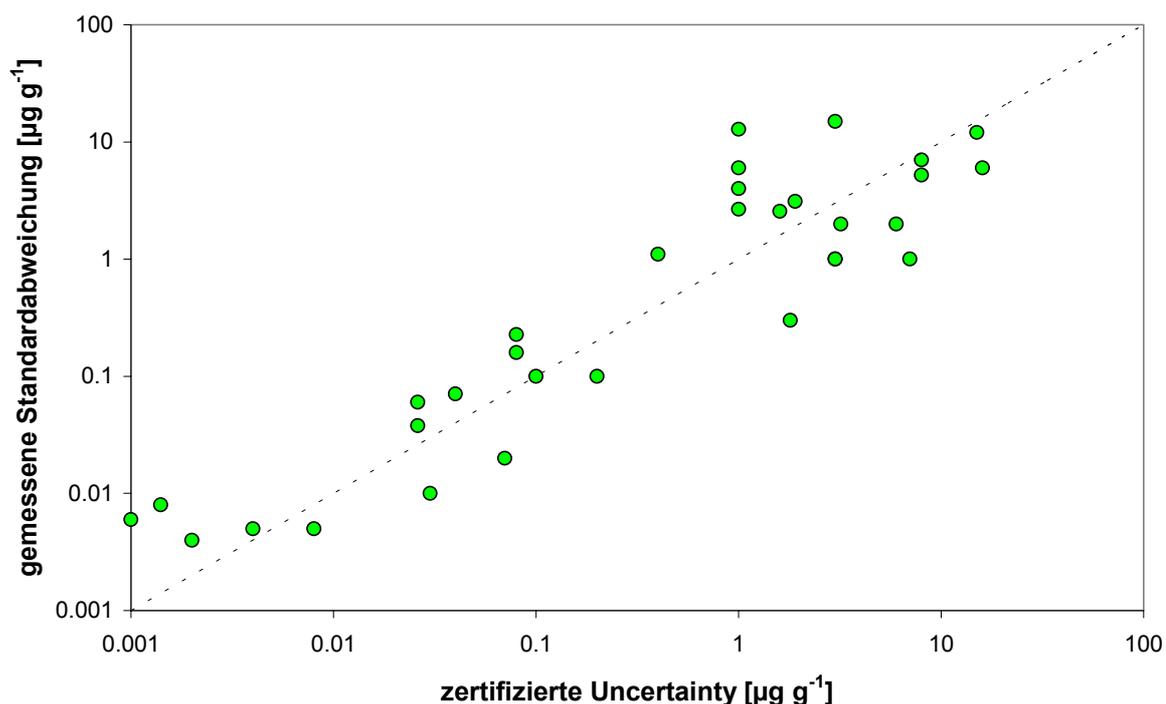


Abbildung 76: Vergleich zwischen den mittels LA-ICP-HRMSIVA gemessenen Standardabweichungen (n=3) und den zertifizierten „Uncertainties“ der Referenzmaterialien

Die Abbildung 76 zeigt, daß die Punkte relativ gleichmäßig um die Diagonale streuen. Punkte, die oberhalb der Diagonalen liegen, wurden mit einer höheren, Punkte unterhalb mit einer niedrigeren Standardabweichung bestimmt als die zertifizierte „Uncertainty“ des entsprechenden Elementes. Im Mittel beträgt die relative zertifizierte „Uncertainty“ 4.4 %, die mittlere RSD der LA-ICP-MSIVA ist mit 4.9 % nur unwesentlich schlechter. Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß die mit der LA-ICP-HRMSIVA erhältliche Präzision im Konzentrationsbereich der analysierten Elemente eindeutig von der Homogenität des Probenmaterials bestimmt wird. Es ist anzumerken, daß sich die im Zertifikat angegebenen Uncertainties in allen Fällen auf minimale Probeneinwaagen beziehen (in der Regel ca. 100-500 mg), die deutlich über der Materialmenge liegen, die während einer LA-ICP-MS-Analyse ablatiert wird. Daß mit der LA-ICP-MSIVA dennoch vergleichbare Präzisionen erreicht werden, ist auf die besondere Eignung des verwendeten LINA-Spark-Atomizers für Bulkanalysen zurückzuführen. Scholze et al. [112] berechneten anhand der LA-ICP-MS-Analyse verschiedener Pulverproben, daß bei Bulkanalysen

mindestens ein Volumen von 20 mm^3 ablatiert werden muß, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die ablatierte Fläche des LINA-Spark-Atomizers beträgt etwa 12.5 mm^2 . Demnach muß ein mindestens 1.6 mm tiefer Krater ablatiert werden, was unter den verwendeten Meßbedingungen in der Regel der Fall ist.

Bislang nicht geklärt werden konnten die Abweichungen für die Elemente Cr und Fe in einigen Referenzmaterialien. Für Fe wurden in zwei Proben zu hohe, für Cr zu niedrige Werte gemessen. Für diese beiden Elemente wurden auch in allen CaF_2 -Proben Abweichungen von der Ergebnissen der anderen Kalibrationsmethoden gefunden, allerdings auch für Cr stets zu hohe Werte. Auf der Suche nach Ursachen scheint es daher für Fe naheliegend, daß während der Probenvorbereitung Kontaminationen durch die verwendete Laborpresse und das Preßwerkzeug aus Edelstahl entstehen könnten. Dies ist jedoch deshalb unwahrscheinlich, da sich zum einen die in den Referenzmaterialien analysierten Fe-Konzentrationen in einem recht hohen Konzentrationsbereich befinden ($12\text{-}184 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) und Fe in einigen Proben auch richtig quantifiziert werden konnte, zum anderen in den CaF_2 -Proben zuvor schon wesentlich niedrigere Fe-Gehalte im ng g^{-1} -Bereich analysiert wurden.

Abbildung 77 zeigt anhand des transienten Signals der isotonenverdünnten Probe SRM 1567a, daß das Problem der Fe-Bestimmung vermutlich durch die ICP-MS-Signalstruktur verursacht wird. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß das Signal für das Isotop ^{56}Fe stark schwankt, während das Signal für ^{57}Fe vergleichsweise konstant bleibt. Dementsprechend inkonstant ist auch der R-Wert während der Meßdauer. Wäre eine Kontamination die Ursache für die zu hohen Werte, so müßte aufgrund der Größe der Signalschwankung auf ^{56}Fe der entsprechende Signalbeitrag des ^{57}Fe aus der Kontamination auch auf dem Meßsignal des Indikatorhauptisotopes ^{57}Fe als „Peak“ erkennbar sein. Um einen Wert im Bereich der zertifizierten Konzentration zu erhalten, müßte der R-Wert der dargestellten Messung etwa 1.1 betragen. Dieser Wert wird im Laufe der Messung jedoch für keinen einzigen Meßpunkt erreicht.

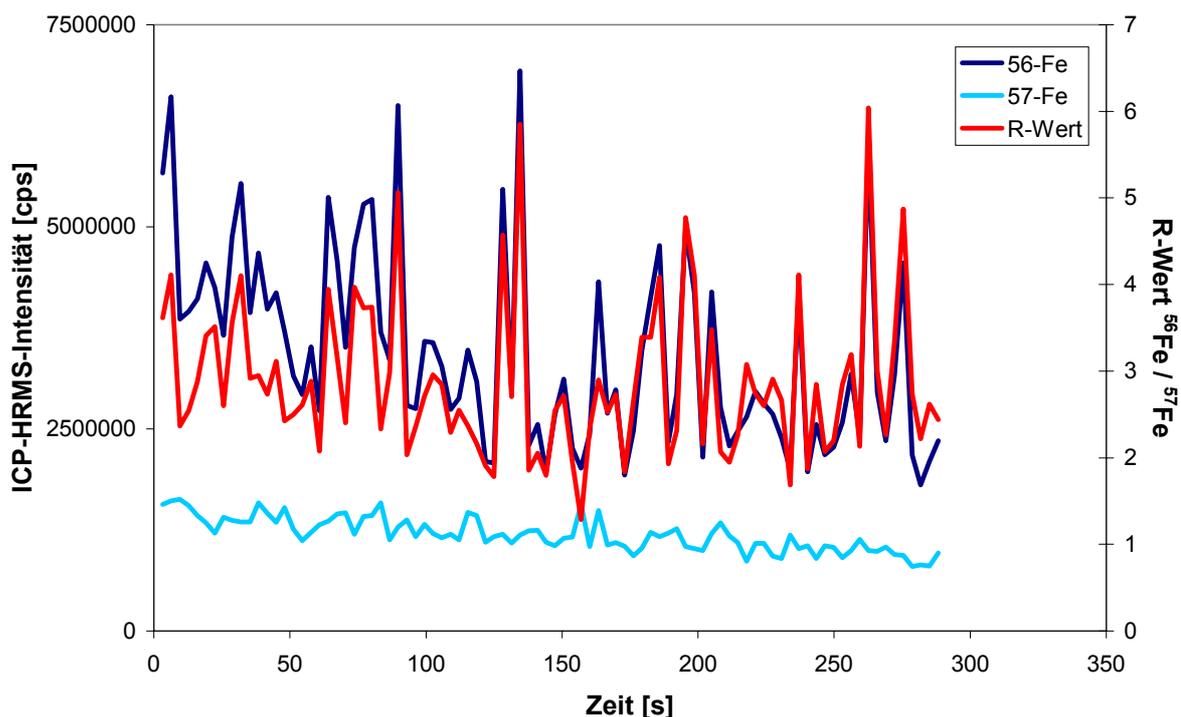


Abbildung 77: Transientes LA-ICP-HRMS-SIVA-Signal für Eisen im Referenzmaterial NIST SRM 1567a (wheat flour)

Die Ursache für diese ungewöhnliche Signalstruktur konnte auch durch Rücksprache mit anderen ICP-MS-Experten nicht gefunden werden. Denkbar wäre eine schlechte Massenkalibration des Gerätes, die dazu führt, daß eine Flanke des benachbarten, intensitätsstarken $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ -Peaks mitgemessen wird. Dies wurde jedoch überprüft und ist auch deshalb auszuschließen, da am selben Meßtag unter gleichen Bedingungen auch die Analyse des BCR 151 erfolgte, in dem Fe richtig bestimmt werden konnte.

Noch schwieriger gestaltet sich die Diskussion möglicher Ursachen für die abweichenden Konzentrationen des Elementes Cr, da diese nicht systematisch in eine Richtung erfolgen. Weiterhin gleicht die ICP-MS-Signalstruktur derjenigen der anderen Elemente, was auch dazu führt, daß die beiden abweichenden Cr-Konzentrationen in den Proben CRM 320 und SRM 1646 mit hervorragenden Präzisionen von 1.7 % bzw. 1.6 % RSD analysiert wurden. In Kapitel 4.2.3 wurde diskutiert, daß die Fehler der Cr-Bestimmung in Calciumfluorid vermutlich nicht in der verwendeten Probenvorbereitung liegen, da bei einem Aufschluß des

isotopenverdünnten Pulvers Konzentrationen gefunden wurden, die mit dem naßchemischen MSIVA-Analysenverfahren übereinstimmten. Eine mögliche Ursache für zu niedrige Gehalte wäre demnach entweder eine bevorzugte Ablation oder eine höhere Empfindlichkeit des ICP-MS für die Cr-Indikatoratome im Vergleich zu den Cr-Atomen in der Probe, d. h. eine durch die unterschiedlichen chemischen Formen von Proben- und Indikatoratomen verursachte Fraktionierung. Solche Effekte sollten sich über die Bestimmung von Isotopenverhältnissen in unterschiedlichen Partikelfractionen des laserinduzierten Aerosols aufklären lassen, die im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr durchgeführt werden konnten. Die gut mit den zertifizierten Werten übereinstimmenden Ergebnisse für die anderen Elemente zeigen jedoch, daß solche Fraktionierungseffekte wahrscheinlich nicht generell auftreten.

Der Effekt der chemischen Bindungsform auf die Laserablationssignale wurde in bislang zwei Veröffentlichungen untersucht und widersprüchlich diskutiert. Montelica-Heino et al. fanden in synthetischen SiO_2 und CaCO_3 -Matrizes, die mit verschiedenen Mg-, Al- und Fe-Verbindungen dotiert wurden, Abhängigkeiten der LA-ICP-AES-Intensitäten von der jeweiligen Bindungsform des dotierten Elementes [113]. Dieser Effekt war bei der Verwendung eines UV-Lasers stärker als bei einem IR-Laser. Im Gegensatz dazu fanden Baker et al. bei der LA-ICP-MS-Analyse verschiedener Ba-Verbindungen in Sand- und Graphitproben keine Abhängigkeit des Signals von der chemischen Form [110].

Es wurde bereits mehrfach hervorgehoben, daß bei der in der LA-ICP-MS häufig angewandten nicht-matrixangepaßten Kalibration zahlreiche Fehlerquellen existieren, die zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen können. Als Beleg hierfür werden Resultate diskutiert, die im Rahmen einer nachfolgenden Studie in unserer Arbeitsgruppe erhalten wurden [114]. Bei diesen Messungen wurden u.a. die Elemente Cr, Fe, Cu und Zn in den vier zertifizierten Referenzmaterialien BCR 320 (river sediment), SRM 1646 (estuarine sediment), SRM 1567a (wheat flour) und SRM 1577b (bovine liver) über eine nicht-matrixangepaßte Kalibration quantifiziert. Als externer Kalibrationsstandard wurde eine der in dieser Arbeit analysierten hochreinen CaF_2 -Proben verwendet, die mit Standardlösungen dotiert und zu insgesamt fünf Kalibrationspreßlingen mit abgestuften Elementkonzentrationen

verarbeitet wurde. Als interner Standard wurde zu allen Proben (Kalibrationsstandards und Referenzmaterialien) Rhodium in einer Konzentration von $20 \mu\text{g g}^{-1}$ zudosiert. Die Elementkonzentrationen der Kalibrationspreßlinge decken dabei den Konzentrationsbereich der Analytelemente in den untersuchten Referenzmaterialien ab. Bei der nachfolgenden Erstellung der Kalibrationsgeraden wurden die LA-ICP-HRMS-Intensitäten (mittlere Massenauflösung) gegen die jeweils zudosierte Elementkonzentration aufgetragen, wobei die ursprünglich in der CaF_2 -Probe vorhandenen Elementverunreinigungen nicht berücksichtigt wurden, da diese um mehrere Größenordnungen unter den zudosierten Elementkonzentrationen bzw. zertifizierten Werten der Referenzmaterialien lagen. Für alle Elemente konnten lineare Kalibrationsgeraden mit exzellenten Regressionskoeffizienten $R^2 > 0.999$ erstellt werden.

Unter Verwendung dieser Kalibrationsgeraden wurden anschließend die zertifizierten Referenzmaterialien mittels LA-ICP-HRMS analysiert. Dabei konnte lediglich für das Element Zn im Referenzmaterial SRM 1646 innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen (Standardabweichung von drei Messungen derselben Probe bzw. zertifizierte „Uncertainty“) eine Übereinstimmung mit dem zertifizierten Wert erhalten werden. Die übrigen Werte wichen zum Teil deutlich von den zertifizierten Werten ab, wie der „Accuracy-Plot“ (Abbildung 78) zeigt.

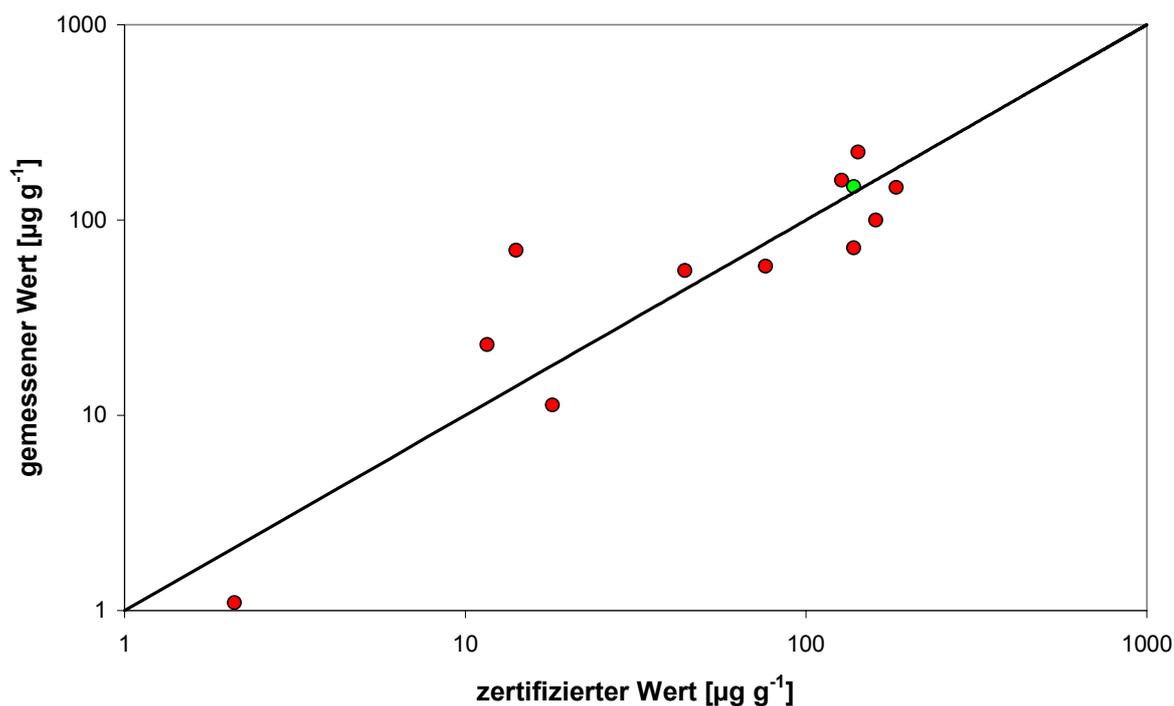


Abbildung 78: Vergleich zwischen gemessenen und zertifizierten Werten der mittels LA-ICP-HRMS über eine nicht-matrixangepaßte externe Kalibration analysierten Referenzmaterialien

Eine lineare Regression der Daten aus Abbildung 78 führt zu einer Steigung von 0.80 und zu einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0.628$. Generell weichen die meisten gemessenen Werte um etwa 20 – 100 % von den zertifizierten Werten ab. Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß einerseits mit hoher Wahrscheinlichkeit Fraktionierungsprozesse auftreten, andererseits die unterschiedlichen Empfindlichkeiten zwischen den Kalibrationsstandards und den analysierten Proben von dem verwendeten internen Standardelement Rhodium nicht ausreichend korrigiert werden.

Hinsichtlich der gemessenen Präzisionen ist festzustellen, daß diese durchaus als gut bezeichnet werden können. So wurden z. B. die Elemente Cr, Fe, Cu und Zn in den Referenzmaterialien SRM 1646 und SRM 1577b mit einer Präzision von 2 - 7 % RSD gemessen. Die Richtigkeit des Ergebnisses ist dadurch jedoch nicht gewährleistet, wie die Daten in Tabelle 48 verdeutlichen.

Tabelle 48: Präzision und Richtigkeit der LA-ICP-HRMS-Ergebnisse (nicht-matrixangepaßte Kalibration) ausgewählter Elemente

Element	Präzision [%]	Richtigkeit [%]
Cr (BCR 320)	7	- 24
Fe (SRM 1577b)	7	- 20
Cu (BCR 320)	5	- 37
Cu (SRM 1577b)	2	- 38
Zn (BCR 320)	5	+ 7
Zn (SRM 1577b)	4	+ 36

Es besteht bei solchen Analysen daher die Gefahr, daß diese relativ guten Präzisionen - vor allem in Verbindung mit den exzellenten Kalibrationsgeraden – auch Ergebnisse hoher Richtigkeit vortäuschen. Aufgrund der Meßergebnisse muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß dieser Rückschluß keinesfalls zulässig ist.

Zusammenfassend muß daher festgestellt werden, daß eine nicht-matrixangepaßte Kalibration bei der Quantifizierung von LA-ICP-MS-Analysen der hier untersuchten Referenzmaterialien für alle Elemente relativ präzise, im Hinblick auf die Richtigkeit jedoch allenfalls semiquantitative Ergebnisse liefert. Vor diesem Hintergrund läßt sich die zukünftige Bedeutung der in dieser Arbeit entwickelten LA-ICP-HRMSIVA erkennen, die als zuverlässige Kalibrationsmethode zu präzisen und richtigen Ergebnissen führt.

4.4.2 Bewertung der matrixunabhängigen Verwendung der LA-ICP-HRMSIVA

Die in dieser Arbeit neu entwickelte LA-ICP-MSIVA wurde erfolgreich für die Multi- und Oligoelementbestimmung in verschiedenen Materialien eingesetzt. Vor allem die Methodvalidierung an zertifizierten Referenzmaterialien unterschiedlicher Matrixzusammensetzung hat gezeigt, daß die LA-ICP-MSIVA auf anorganische und

organische Proben angewendet werden kann und in der Regel – matrixunabhängig – zu richtigen und präzisen Ergebnissen führt. Tabelle 49 enthält einen Überblick über alle Matrizes, die in dieser Arbeit und in nachfolgenden Arbeiten unserer Arbeitsgruppe mittels LA-ICP-MSIVA erfolgreich analysiert wurden.

Tabelle 49: Übersicht über verschiedene Matrizes, die mittels LA-ICP-MSIVA analysiert wurden

Matrix	Referenz
Calciumfluorid	diese Arbeit und [115]
Sedimente	diese Arbeit und [116]
Pflanzenmaterial	diese Arbeit und [116]
Milchpulver	diese Arbeit und [116]
Weizenmehl	diese Arbeit und [116]
Rinderleber	diese Arbeit und [116]
Bodenproben	[117]
Bleifluorid	[118]

Die Palette umfaßt somit mehrere anorganische und geologische Proben, organische Proben pflanzlichen und tierischen Ursprungs sowie Lebensmittelproben. Alle Matrizes können im Rahmen einer einfachen Probenvorbereitung in eine kompakte, analysierbare Form überführt werden. Für die organischen Proben konnte durch die Zugabe von Methanol eine Benetzung der hydrophoben Oberfläche erzielt werden, die eine Isotopenverdünnung durch Zugabe wäßriger Indikatorlösungen gestattet.

Insbesondere für die schnelle und zuverlässige industrielle Routineanalyse sowie Produktkontrolle ist das Potential der LA-ICP-MSIVA von großer Bedeutung, da z. B. der überwiegende Teil anorganischer Feststoffe in Pulverform vertrieben wird. Aber auch in der Nahrungsmittelindustrie können Anwendungsbereiche erschlossen werden, beispielsweise bei der Analyse von Lebensmitteln oder

Nahrungsergänzungsmitteln in Pulverform. Im Bereich der Geowissenschaften ist die Analyse von Böden, Sedimenten oder Gesteinsproben möglich.

Ob sich die LA-ICP-MS – mit der Quantifizierung über MSIVA oder andere Kalibrationsmethoden – in den kommenden Jahren in all diesen Bereichen etabliert und zu einer Routinemethode entwickelt, bleibt abzuwarten. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, daß die LA-ICP-MS bei Verwendung geeigneter Kalibrationsmethoden in vielerlei Hinsicht Vorteile gegenüber „traditionelleren“ Bestimmungsmethoden aufweist.

5 Ausblick

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit und den daraus hervorgegangenen Veröffentlichungen [115-117] wurde die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse als neue Kalibrationsmethode in der LA-ICP-MS eingeführt und steht somit für routinefähige Analysen pulverförmiger Materialien zur Verfügung. Die Anwendung der LA-ICP-MSIVA auf die Analyse anderer, relevanter Matrices stellt somit den nächsten Schritt für eine weitere Verbreitung dieser vielversprechenden Methode dar. Auch die Analyse kompakter Festkörper mittels LA-ICP-MSIVA ist möglich, wenn diese relativ einfach pulverisiert werden können.

Obwohl für die Durchführung der LA-ICP-MSIVA nur eine einfache Probenvorbereitung nötig ist, stellt die Trocknung der isotopenverdünnten Probe den zeitaufwendigsten Schritt des Verfahrens dar. Hier wäre es möglich, den Zeitaufwand zu reduzieren, indem der Indikator als Festsubstanz zugegeben wird. Denkbar wäre die Herstellung isotopenangereicherter Pulverstandards, in denen die Indikatorlösung z. B. an Nanopartikeln adsorbiert ist. Für die Herstellung der isotopenverdünnten Probe müßten diese Standards dann nur noch mit der jeweiligen Pulverprobe homogen vermischt werden, was besonders bei Routineanalysen mit hohem Probendurchsatz vorteilhaft wäre. Geeignete Adoptionsmaterialien könnten beispielsweise Graphitpulver, Silica, Siliciumcarbid oder auch organische Trägersubstanzen sein.

Von wissenschaftlichem und praktischem Interesse wäre eine Aufklärung, in welcher Form der Isotopenverdünnungsschritt stattfindet, da dies eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Anwendung der MSIVA darstellt. Hierzu könnten Messungen der Isotopenverhältnisse in unterschiedlichen Partikelgrößen des laserinduzierten Aerosols beitragen. Mit Hilfe solcher Messungen könnten eventuell auch die Ursachen für die abweichenden Werte der Elemente Eisen und Chrom in einigen Proben geklärt werden. Weiterhin gilt es zu untersuchen, inwieweit die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse auf die besondere Eignung des verwendeten LINA-Spark-Atomizer-Systems für Bulkanalysen zurückzuführen sind und ob die LA-

ICP-MSIVA bei Verwendung herkömmlicher Laserablationssysteme zu vergleichbar richtigen und präzisen Resultaten führt.

Für die weitere Verbreitung der MSIVA in analytischen Laboratorien wäre es generell wünschenswert, wenn isotopenangereicherte Indikatorlösungen mit bekannten Isotopenhäufigkeiten und Konzentrationen ähnlich einfach erhältlich wären wie Standardlösungen. Einen Ansatz hierzu bieten die seit einigen Jahren bei der Fa. Merck erhältlichen Isotopenstandards, die jedoch bislang nur für wenige Elemente vertrieben werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] H. G. Wells, *The war of the worlds*, Heinemann Books, London (1898).
- [2] T. H. Maiman, *Stimulated optical radiation in ruby*, *Nature* **187** (1960) 493-494.
- [3] J. F. Ready (Hrsg.), *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic, New York (1971).
- [4] C. A. Anderson (Hrsg.), *Microprobe Analysis*, Wiley, New York (1973).
- [5] R. C. Rosan, M. K. Healy, W. F. McNary, *Spectroscopic ultramicroanalysis with a laser*, *Science* **142** (1963) 236.
- [6] R. E. Honig, J. R. Woolston, *Laser induced emission of electrons, ions and neutral atoms from solid surfaces*, *Appl. Phys. Lett.* **2** (1963) 138.
- [7] J. C. Miller, *History, Scope, and the Future of Laser Ablation*, in: J. C. Miller (Hrsg.), *Laser Ablation. Principles and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg (1994), S. 2.
- [8] M. Karas, F. Hillenkamp, *Laser desorption ionisation of proteins with molecular masses exceeding 10.000 daltons*, *Anal. Chem.* **60** (1988) 2299-2301.
- [9] J. S. Becker, H.-J. Dietze, *Laser ionization mass spectrometry in inorganic trace analysis*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **244** (1992) 69-86.
- [10] A. L. Gray, *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*, *Analyst* **110** (1985) 551-556.
- [11] R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzales, S. S. Mao, *Laser ablation in analytical chemistry – a review*, *Talanta* **57** (2002) 425-451.

-
- [12] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, D. Pappas, O. I. Matveev, B. W. Smith, *Novel uses of lasers in atomic spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. **15** (2000) 1161-1189.
- [13] T. Westerhoff, K. Knapp, E. Mörsen, *Optical materials for microlithography applications*, in A. J. Marker (Hrsg.), Inorganic Optical Materials, Proc. SPIE **3424** (1998), S. 10-19.
- [14] Schott Lithotec AG, *Schott ML[®] Q – Fused Silica*, Produktinformation, www.schott.com/lithotec.
- [15] Schott Lithotec AG, *Schott ML[®] – Calcium Fluoride.*, Produktinformation, www.schott.com/lithotec.
- [16] J. Alkemper, J. Kandler, L. Strenge, E. Mörsen, C. Mühlig, W. Triebel, *Dynamic change of transmission of CaF₂ single crystals by irradiating with ArF excimer laser light*, in: C. J. Pogler (Hrsg.), Optical Microlithography XIII, Proc. SPIE **4000** (2000), S. 1568-1573.
- [17] J. S. Becker, H.-J. Dietze, *Inorganic trace analysis by mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B **53** (1998) 1475-1506.
- [18] S. F. Durrant, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1385-1403.
- [19] D. Günther, S. E. Jackson, H. P. Longerich, *Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers*, Spectrochim. Acta B **54** (1999) 381-409.
- [20] J. S. Becker, *Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 1805-1820.

-
- [21] K. Niemax, *Laser ablation – reflections on a very complex technique for solid sampling*, Fresenius J. Anal. Chem. **370** (2001) 332-340.
- [22] S. A. Darke, J. F. Tyson, *Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **8** (1993) 145-209.
- [23] D. Günther, I. Horn, B. Hattendorf, *Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **368** (2000) 4-14.
- [24] R. E. Russo, *Laser ablation*, Appl. Spectrosc. **49** (1995) A14-A28.
- [25] C. A. Heinrich, D. Günther, A. Audetat, T. Ulrich, R. Frischknecht, *Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions*, Geology **27** (1999) 755-758.
- [26] T. Ulrich, D. Günther, C. A. Heinrich, *Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits*, Nature **399** (1999) 676-679.
- [27] H. Reinhardt, M. Kriews, H. Miller, O. Schrems, C. Lüdke, E. Hoffmann, E. Skole, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for trace element analysis in ice cores*, Fresenius J. Anal. Chem. **370** (2001) 629-636.
- [28] D. Bleiner, A. Plotnikov, C. Vogt, K. Wetzig, D. Günther, *Depth profile analysis of various titanium based coatings on steel and tungsten carbide using laser ablation inductively coupled plasma – time of flight mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **368** (2000) 221-226.
- [29] A. Plotnikov, C. Vogt, V. Hoffmann, C. Täschner, K. Wetzig, *Application of laser ablation inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (LA-ICP-QMS) for depth profile analysis*, J. Anal. At. Spectrom. **16** (2001) 1290-1295.
- [30] U. Engel (Merck KGaA, Darmstadt), *Persönliche Mitteilung*.

-
- [31] A. Groß (BASF AG, Ludwigshafen), *Persönliche Mitteilung*.
- [32] K.-H. Wiedemann (Heraeus Quarzglas, Hanau), *Persönliche Mitteilung*.
- [33] L. Kotz (Wacker Siltronic AG, Burghausen), *Persönliche Mitteilung*.
- [34] C. Deibert (Schott Glaswerke, Mainz), *Persönliche Mitteilung*.
- [35] C. R. Phipps, R. W. Dreyfus, *The High Laser Irradiance Regime, A. Laser Ablation and Plasma Formation*, in: A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams (Hrsg.), *Laser Ionization Mass Analysis, Chemical Analysis Series, Band 124*. John Wiley & Sons Inc., New York (1993), S. 369-431.
- [36] M. Miziguchi, H. Hosono, H. Kawazoe, T. Ogawa, *Time resolved photoluminescence for diagnosis of resistance to ArF excimer laser damage to CaF₂ single crystals*, J. Opt. Soc. Am. B **16** (1999) 1153-1159.
- [37] M. Miziguchi, H. Hosono, H. Kawazoe, T. Ogawa, *Generation of optical absorption bands in CaF₂ single crystals by ArF excimer laser irradiation*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 3052-3057.
- [38] J. S. Becker, D. Tenzler, *Studies of LA-ICP-MS on quartz glasses at different wavelengths of a Nd:YAG laser*, Fresenius J. Anal. Chem. **370** (2001) 637-640.
- [39] R. F. Haglund, N. Itoh, *Electronic processes in laser ablation of semiconductors and insulators*, in: J. C. Miller (Hrsg.), *Laser Ablation. Principles and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg (1994), S.11-52.
- [40] J. Koch, I. Feldmann, B. Hattendorf, D. Günther, U. Engel, N. Jakubowski, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenröder, *Trace element analysis of synthetic mono- and poly-crystalline CaF₂ by ultraviolet laser ablation ICP-MS at 266 and 193 nm*, Spectrochim. Acta. B **57** (2002) 1057-1070.

-
- [41] O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano, R. E. Russo, *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn alloys*, Spectrochim. Acta B **54** (1999) 1351-1365.
- [42] X. L. Mao, A. C. Ciocan, R. E. Russo, *Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry*, Appl. Spectrosc. **52** (1998) 913-918.
- [43] H.-R. Kuhn, D. Günther, *Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols*, Anal. Chem. **75** (2003) 747-753.
- [44] H. P. Longerich, D. Günther, S. E. Jackson, *Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem **355** (1996) 538-542.
- [45] T. E. Jeffries, S. E. Jackson, H. P. Longerich, *Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda=213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals*, J. Anal. At. Spectrom. **13** (1998) 935-940.
- [46] D. Günther, R. Frischknecht, C. A. Heinrich, H.-J. Kahlert, *Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials*, J. Anal. At. Spectrom. **12** (1997) 939-944.
- [47] R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov, H. Liu, *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom. **15** (2000) 1115-1120.
- [48] J. Koch, I. Feldmann, N. Jakubowski, K. Niemax, *Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP*, Spectrochim. Acta B **57** (2002) 975-985.

-
- [49] M. Guillong, H.-R. Kuhn, D. Günther, *Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B **58** (2003) 211-220.
- [50] M. Guillong, D. Günther, *Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 831-837.
- [51] E. F. Cromwell, P. Arrowsmith, *Fractionation effects in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Appl. Spectrosc. **49** (1995) 1652-1660.
- [52] Z. Chen, *Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1823-1828.
- [53] D. Günther, C. A. Heinrich, *Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1363-1368.
- [54] C. Latkoczy, D. Günther, *Enhanced sensitivity in inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for direct analysis using laser ablation (LA-ICP-SFMS)*, J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 1264-1270.
- [55] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 19-26.
- [56] E. Hoffmann, C. Lüdke, J. Skole, H. Stephanowitz, G. Wagner, *Studies on the quantitative analysis of trace elements in single SiC crystals using laser ablation-ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1679-1684.

-
- [57] W. Klemm, G. Bombach, *A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)*, Fresenius J. Anal. Chem. **370** (2001) 641-646.
- [58] V. Kanicky, V. Otruba, J.-M. Mermet, *Calibration graphs for Ti, Ta, and Nb in sintered tungsten carbide by infrared laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **371** (2001) 934-938.
- [59] C. Strubel, L. Meckel, R. Effenberger, *Determination of the composition of glass, glass-ceramics and glass raw materials with Laser-ICP-MS*, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **72** (1999) 15-20.
- [60] P. Musil, V. Otruba, V. Kanicky, J.-M. Mermet, *Determination of elements in agricultural soils using IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Spectrochim. Acta B **55** (2000) 1747-1758.
- [61] F. E. Lichte, *Determination of elemental content of rocks by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chem. **67** (1995) 2479-2485.
- [62] M. Odegard, S. H. Dundas, B. Flem, A. Grimstvedt, *Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with $Li_2B_4O_7$* , Fresenius J. Anal. Chem. **362** (1998) 477-482.
- [63] J. S. Becker, H.-J. Dietze, *Determination of trace elements in geological samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **365** (1999) 429-434.
- [64] C. Pickhardt, J. S. Becker, H.-J. Dietze, *A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples*, Fresenius J. Anal. Chem. **368** (2000) 173-181.

-
- [65] D. Günther, A. v. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, V. J. Dietrich, *Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with Li₂B₄O₇ and calibrated without matrix-matched standards*, Mikrochim. Acta **136** (2001) 101-107.
- [66] I. Rodushkin, M. D. Axelsson, D. Malinovsky, D. C. Baxter, *Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 1: The roles of plasma and ion sampling conditions*, J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 1223-1230.
- [67] I. Rodushkin, M. D. Axelsson, D. Malinovsky, D. C. Baxter, *Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 2: Implications for multi-element analyses*, J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 1231-1239.
- [68] C. A. Craig, K. E. Jarvis, L. J. Clarke, *An assessment of calibration strategies for the quantitative and semi-quantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation- inductively coupled plasma-mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **15** (2000) 1001-1008.
- [69] J. S. Becker, C. Pickhardt, H.-J. Dietze, *Determination of trace elements in high-purity platinum by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using solution calibration*, J. Anal. Atom. Spectrom. **16** (2001) 603-606.
- [70] C. Pickhardt, J. S. Becker, *Trace analysis of high-purity graphite by LA-ICP-MS*, Fresenius J. Anal. Chem. **370** (2001) 534-540.
- [71] D. Günther, H. Cousin, B. Magyar, I. Leopold, *Calibration studies on dried aerosols for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **12** (1997) 165-170.

-
- [72] D. Günther, R. Frischknecht, H.-J. Müschenborn, C. A. Heinrich, *Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-ICP-MS microanalysis of solids and liquids*, *Fresenius J. Anal. Chem* **359** (1997) 390-393.
- [73] F. Boue-Bigne, B. J. Masters, J. S. Crighton, B. L. Sharp, *A calibration strategy for LA-ICP-MS analysis employing aqueous standards having modified absorption coefficients*, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1665-1672.
- [74] K. P. Jochum, M. Seufert, S. Best, *Fresenius. J. Anal. Chem.* **309** (1981) 308-311.
- [75] C. M. Barshick, D. H. Smith, J. W. Wade, C. K. Bayne, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 83-87.
- [76] H. Scholze, E. Hoffmann, C. Lüdke, A. Platalla, *Analysis of leaves by using the laser ICP-MS with isotope dissolution method*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355** (1996) 892-894.
- [77] J. E. Reid, I. Horn, H. P. Longerich, L. Forsythe, G. A. Jenner, *Determination of Zr and Hf in a flux-free fusion of whole rock samples using laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) with isotope dilution calibration*, *Geostand. Newslett.* **23** (1999) 149-155.
- [78] K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk (Hrsg.), *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman and Hall, New York (1992).
- [79] A. Montaser (Hrsg.), *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VCH, New York (1998).
- [80] D. Beauchemin, D. C. Grégoire, D. Günther, V. Karanassios, J.-M. Mermet, T. J. Wood (Hrsg.), *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*, Elsevier, Amsterdam (2000).

-
- [81] W. Richter, *Primary methods of measurement in chemical analysis*, Accred. Qual. Assur. **2** (1997) 354-359.
- [82] K. G. Heumann, *Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse*, in: H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüdwald, G. Tölg, H. Wisser (Hrsg.), *Analytiker Taschenbuch*, Band 9. Springer Verlag, Heidelberg (1990), S. 192-223.
- [83] K. G. Heumann, *Isotope dilution mass spectrometry*, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. **118/119** (1992) 575-592.
- [84] J. Vogl, K. G. Heumann, *Determination of heavy metal complexes with humic substances by HPLC/ICP-MS coupling using on-line isotope dilution technique*, Fresenius J. Anal. Chem. **359** (1997) 438-441.
- [85] K. G. Heumann, L. Rottmann, J. Vogl, *Elemental speciation with liquid-chromatography inductively-coupled plasma isotope-dilution mass-spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **12** (1994) 1351-1355.
- [86] L. Rottmann, K. G. Heumann, *Development of an online isotope-dilution technique with HPLC ICP-MS for the accurate determination of elemental species*, Fresenius J. Anal. Chem. **350** (1994) 221-227.
- [87] L. Rottmann, K. G. Heumann, *Determination of heavy metal interactions with dissolved organic materials in natural aquatic systems by coupling a high-performance liquid chromatography system with an inductively coupled plasma mass spectrometer*, Anal. Chem. **66** (1994) 3709-3715.
- [88] K. G. Heumann, S. M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl, *Accurate determination of element species by on-line coupling of chromatographic systems with ICP-MS using isotope dilution technique*, Spectrochim. Acta B **53** (1998) 273-287.

-
- [89] I. Gelaude, R. Dams, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens, *Direct determination of methylmercury and inorganic mercury in biological materials by solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-isotope dilution-mass spectrometry*, Anal. Chem. **74** (2002) 3833-3842.
- [90] K. G. Heumann, S. M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl, *Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **13** (1998) 1001-1008.
- [91] N. Demuth, K. G. Heumann, *Validation of methylmercury determinations in aquatic systems by alkyl derivatization methods for GC analysis using ICP-IDMS*, Anal. Chem. **73** (2001) 4020-4027.
- [92] L. L. Yu, J. D. Fassett, W. F. Guthrie, *Detection limit of isotope dilution mass spectrometry*, Anal. Chem. **74** (2002) 3887-3891.
- [93] T. Nedeltcheva, L. Costadinova, K. Minneva, *Rapid sample preparation and voltammetric determination of lead, cadmium and copper traces in calcium fluoride*, Fresenius J. Anal. Chem. **348** (1994) 648-649.
- [94] W. Schrön, A. Detcheva, B. Dreßler, K. Danzer, *Determination of copper, lead, cadmium, zinc, and iron in calcium fluoride and other fluoride-containing samples by means of direct solid sampling GF-AAS*, Fresenius J. Anal. Chem. **361** (1998) 106-109.
- [95] O. Keil, J. Dahmen, D. A. Volmer, *Automated matrix separation and preconcentration for the trace level determination of metal impurities in ultrapure inorganic salts by high-resolution ICP-MS*, Fresenius J. Anal. Chem. **364** (1999) 694-699.
- [96] *Produktinformation ICP-MS Element 2*, Finnigat MAT, Bremen.

-
- [97] R. Houriet, R. Vacassy, H. Hofmann, *Synthesis of powders and films using a new laser ablation technique*, *Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 1155-1163.
- [98] S. H. Jeong, O. V. Borisov, J. H. Yoo, X. L. Mao, and R. E. Russo, *Effects of Particle Size Distribution on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Signal Intensity during Laser Ablation of Glass Samples*, *Anal. Chem.* **71** (1999) 5123-5130.
- [99] V. Kanicky, V. Otruba, J.-M. Mermet, *Calibration graphs for Ti, Ta, and Nb in sintered tungsten carbide by infrared laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **317** (2001) 934-938.
- [100] V. Kanicky, V. Otruba, K. Novotny, P. Musil, J.-M. Mermet, *Calibration graphs for steels by IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 387-392.
- [101] P. Musil, V. Otruba, V. Kanicky, J.-M. Mermet, *Determination of elements in agricultural soils using IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Spectrochim. Acta B* **55** (2000) 1747-1758.
- [102] V. Kanicky, V. Otruba, J.-M. Mermet, *Analysis of tungsten carbide coatings by infrared laser-induced argon spark with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Spectrochim. Acta B* **55** (2000) 1601-1610.
- [103] M. Hemmerlin, D. Somas, C. Dubuisson, F. Loisy, E. Poussel, J.-M. Mermet, *Bulk analysis by IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **368** (2000) 31-36.
- [104] M. Tibi, K. G. Heumann, *Determination of trace elements in quartz glass by use of LINA-Spark-ICP-MS as a new method for bulk analysis of solid samples*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 521-526.

-
- [105] M. Tibi, *Entwicklung einer laserinduzierten Argon-Funken-ICP-MS-Methode (LINA-Spark-ICP-MS) zur direkten Bestimmung von Elementspuren in Quarzgläsern*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1999).
- [106] M. Ebert, *Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie*, Dissertation TU Darmstadt (1999).
- [107] B. Hattendorf, D. Günther, *Analysis of high quality optical materials by laser ablation ICP-DRC-MS*, Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Scottsdale, Posterbeitrag (2002).
- [108] *Chelex 100 and Chelex 20 chelating ion exchange resin – Instruction manual*, BioRad Laboratories, Hercules, USA.
- [109] I. Rodushkin, M. D. Axelsson, E. Burman, *Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation*, *Talanta* **51** (2000) 743-759.
- [110] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 19-26.
- [111] E. Hoffmann, C. Lüdke, H. Scholze, *Is laser-ablation-ICP-MS an alternative to solution analysis of solid samples?*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **359** (1997) 394-398.
- [112] H. Scholze, H. Stephanowitz, E. Hoffmann, J. Skole, *Element analysis of inhomogeneous samples by laser ablation ICP mass spectrometry*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 247-252.

-
- [113] M. Montelica-Heino, O. F. X. Donard, J.-M. Mermet, *Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 675-682.
- [114] S. F. Boulyga, Universität Mainz, *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [115] M. Tibi, K. G. Heumann, *Multi-element trace determinations in pure alkaline earth fluoride powders by high-resolution ICP-MS using wet-chemical sample preparation and laser ablation*, J. Anal. Bioanal. Chem (2003), im Druck.
- [116] M. Tibi, K. G. Heumann, *Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom. (2003), im Druck.
- [117] S. F. Boulyga, M. Tibi, K. G. Heumann, *Application of isotope dilution laser ablation ICP-MS for direct determination of Pu concentrations in soils at pg g^{-1} level*, J. Anal. Bioanal. Chem. (2003), eingereicht.
- [118] S. F. Boulyga, Universität Mainz, *Persönliche Mitteilung*.