

Weiterentwicklung einer
elektrothermischen
Verdampfungseinheit mit beheizbarer
Wolframwendel zur direkten Analyse
fester Proben mittels induktiv
gekoppelter Plasmaspektrometrie

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie,
Geographie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

René Klauer

geb. in Mainz

Mainz, 2024

1. Gutachter

2. Gutachter

Tag der mündlichen Prüfung

KURZZUSAMMENFASSUNG

Um feste Proben mittels induktiv gekoppelter Plasmaemissions- oder Plasmaemissionspektrometrie (ICP-OES bzw. ICP-MS) zu analysieren, werden diese in der Regel z.B. einem mikrowellenassistierten Druckaufschluss ausgesetzt. Dieser überführt die Proben zum einen in die flüssige Form und zerstört zum anderen ggf. die vorliegende organische oder anorganische Matrix. In dieser Form können die Proben mithilfe von weit verbreiteten Probenzuführungstechniken wie der pneumatischen Zerstäubung dem analytischen System zugeführt werden. Nachteilig erweist sich bei dieser Probenvorbereitung unter anderem der hohe Zeitaufwand in Verbindung mit einer Probenverdünnung, einer Kontaminationsgefahr und der Gefahr des Analytverlusts. Die vorliegende Arbeit beschreibt ein alternatives Verfahren, bei dem es sich um die elektrothermische Verdampfung mit beheizbarer Wolfram-Wendel und insertiertem Tiegel (W-ETV) handelt. Bei diesem System können feste Proben direkt in den Tiegel eingewogen werden, der anschließend in die Wendel eingesetzt wird. Durch elektrische Beheizung kann in Abhängigkeit von Strom und Spannung ein mehrstufiges Temperaturprogramm genutzt werden, das in der Regel zunächst die Matrix abtrennt und danach den verbliebenen Analyten verdampft und als Aerosol in das Messsystem einträgt.

Die in vorherigen Arbeiten konzipierte W-ETV-Einheit wurde im Rahmen dieser Arbeit entscheidend weiterentwickelt, wobei insbesondere Verbesserungen auf dem Gebiet der elektronischen Steuerung, der Massendurchflussregler und der Tiegel zu nennen sind. Es wurden Methoden zur Analyse von Metallen in Reismehl und Mangan sowie weiteren Schwermetallen in Grüntee mittels W-ETV-ICP-OES oder -MS entwickelt, wobei zu Beginn jeder Methodenentwicklung die Auswahl geeigneter Analyten stand. Anschließend folgte eine umfassende Optimierung der relevanten Parameter, bevor die Methode durch Bestimmung der Wiederfindungsraten zertifizierter Konzentrationen von Standardreferenzmaterialien validiert wurde. Anhand der nachfolgenden Bestimmung der Nachweisgrenzen konnte die Leistungsfähigkeit des Systems demonstriert werden. Diese waren einerseits überwiegend in einer konkurrenzfähigen Größenordnung und andererseits ausreichend niedrig, um die Überschreitung von Lebensmittelgrenzwerten in diesen Proben festzustellen und zu kontrollieren.

ABSTRACT

To analyze solid samples using inductively coupled plasma emission spectrometry or plasma mass spectrometry (ICP-OES or ICP-MS), they are usually subjected to microwave-assisted pressure digestion, for example. This converts the samples into liquid form and, if necessary, destroys the organic or inorganic matrix present. In this form, the samples can be introduced into the analytical system using widely used sample introduction techniques such as pneumatic nebulization. The disadvantages of this sample preparation include the high time required in conjunction with sample dilution, the risk of contamination and the risk of analyte loss. This work describes an alternative method involving electrothermal vaporization with a heatable tungsten coil and inserted crucible (W-ETV). In this system, solid samples can be weighed directly into the crucible, which is then inserted into the coil. Depending on the current and voltage, a multi-stage temperature program can be used by electrical heating, which usually first separates the matrix and then vaporizes the remaining analyte and introduces it into the measuring system as an aerosol.

The W-ETV unit designed in previous work was significantly further developed as part of this work, with particular improvements in the area of electronic control, mass flow controllers and crucibles. Methods were developed for the analysis of trace metals in rice flour and manganese as well as other heavy metals in green tea using W-ETV-ICP-OES or -MS, whereby the selection of suitable analytes was at the beginning of each method development. This was followed by a comprehensive optimization of the relevant parameters before the method was validated by determining the recovery rates of certified concentrations of standard reference materials. The performance of the system was demonstrated by the subsequent determination of the detection limits. On the one hand, these were predominantly competitive in magnitude and, on the other hand, sufficiently low to detect and control the exceeding of food limits in these samples.

DANKSAGUNG

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	xiii
Abbildungsverzeichnis	xvii
Tabellenverzeichnis	xxv
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	3
1.2 Zielsetzung	4
I Theoretische Grundlagen	
2 Aufschlussverfahren	9
3 Probenzuführungstechniken	13
3.1 Zuführung flüssiger Proben	13
3.2 Zuführung fester Proben mittels ETV	16
3.2.1 Historischer Überblick	18
3.2.2 Wolfram als Verdampfer-Material	19
3.2.3 Bekannte Bauformen der W-ETV	21
3.2.4 Temperaturprogramm	23
3.2.5 Aerosoltransport	24
3.2.6 Matrix-Modifikatoren	26
3.3 Zuführung fester Proben mittels LA	29
4 Induktiv gekoppelte Plasmaemissionsspektrometrie	31
4.1 Das induktiv gekoppelte Plasma	31
4.1.1 Erzeugung	32
4.1.2 Vorgänge im Plasma	33
4.1.3 Einfluss von Wasserstoff	35
4.1.4 Linienverbreiterungsmechanismen	36
4.1.5 Plasmazonen	37
4.1.6 Beobachtungsmodi	38
4.2 Mono- und Polychromatoren	40
4.2.1 Prismen als dispergierende Elemente	40
4.2.2 Gitter als dispergierende Elemente	41
4.2.3 Aufstellungen	43
4.3 Detektion	45
5 Induktiv gekoppelte Plasmamassenspektrometrie	49
5.1 Das induktiv gekoppelte Plasma	49
5.2 <i>Interface</i>	50
5.2.1 Kapazitive Kopplung	52
5.2.2 Entfernung von Neutralteilchen	52
5.2.3 <i>Mass Bias</i>	53

5.3	Quadrupol-Analysator	53
5.3.1	Physikalische Grundlagen	53
5.3.2	Auflösung	55
5.4	Alternative Analysatoren	56
5.5	Spektrale Interferenzen	58
5.5.1	<i>Cool-Plasma</i> -Modus	59
5.5.2	Reaktions-/Kollisionszellen-Technik	60
5.5.3	<i>Triple-Quad</i> -Technologie	61
5.6	Detektion	63
6	Statistik	65
6.1	Kalibrierung	66
6.2	Nachweis- und Bestimmungsgrenze	68
6.2.1	Das <i>SNR</i> -Konzept	69
6.2.2	Das <i>SBR-RSD_B</i> -Konzept	70
6.3	Dixon's <i>Q</i> -Test	72
II Experimenteller Teil		
7	Geräte, Chemikalien und Software	77
8	Messaufbau	81
8.1	Überblick	81
8.2	Experimentelle Vorgehensweise	84
8.3	Wolframwendel und -tiegel	84
8.4	Elektronische Steuerung	88
8.5	Kalibrierung der Durchflussregler	91
8.6	Temperaturbestimmung	92
III Ergebnisse und Diskussion		
9	Bestimmung von Metallen in Reismehl mittels W-ETV-ICP-MS	97
9.1	Voruntersuchungen zu Arsen	97
9.2	Voruntersuchungen zu weiteren Elementen	101
9.3	Methodenentwicklung	104
9.3.1	Optimierung der Pyrolysetemperatur	104
9.3.2	Optimierung der Zellgasflussrate	106
9.3.3	Methodenvalidierung	107
9.3.4	Anwendung für eine Realprobe	110
9.3.5	Bestimmung der Nachweisgrenzen	111
9.4	Zwischenfazit	112
10	Bestimmung von Mangan in Grüntee mittels W-ETV-ICP-MS	113
10.1	Linienauswahl	113
10.2	Methodenentwicklung	115
10.2.1	Optimierung der Ar-Zellgasflussrate	115
10.2.2	Optimierung der H ₂ -Zellgasflussrate	117

10.2.3	Optimierung der Gesamtflussrate	118
10.2.4	Optimierung der Generatorleistung	119
10.2.5	Optimierung der Hilfgasflussrate	120
10.2.6	Optimierung der Pyrolysetemperatur	120
10.2.7	Optimierung der Verdampfungstemperatur	122
10.2.8	Methodenvalidierung	123
10.2.9	Anwendung für eine Realprobe	124
10.2.10	Bestimmung der Nachweisgrenzen	125
10.3	Zwischenfazit	126
11	Bestimmung von Schwermetallen in Grüntee mittels W-ETV-ICP-MS	127
11.1	Erste Auswahl der Analyten	128
11.2	Weitere Eingrenzung der Analyten	130
11.3	Methodenentwicklung	130
11.3.1	Optimierung der Zellgasflussrate	131
11.3.2	Optimierung des H ₂ -Anteils im Trägergas	133
11.3.3	Optimierung der Gesamtflussrate	134
11.3.4	Optimierung des H ₂ -Anteils im <i>Bypass</i> gas	134
11.3.5	Optimierung der Pyrolysetemperatur	136
11.3.6	Optimierung der Verdampfungstemperatur	137
11.3.7	Optimierung der Beprobungstiefe	139
11.3.8	Optimierung der Generatorleistung	139
11.3.9	Optimierung weiterer Parameter	140
11.3.10	Methodenvalidierung	141
11.3.11	Anwendung für eine Realprobe	145
11.3.12	Bestimmung der Nachweisgrenzen	145
11.4	Zwischenfazit	147
12	Zusammenfassung	149
13	Ausblick	153
	Literaturverzeichnis	159
	Anhang	171

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
CCD	<i>Charge-Coupled-Device</i>
CMOS	<i>Complementary Metaloxide Semiconductor</i>
CTD	<i>Charge-Transfer-Device</i>
DCP	<i>Direct-Current Plasma</i>
DOD	<i>Drop-On-Demand</i>
ETV	Elektrothermische Verdampfung
FAPA	<i>Flowing Atmospheric Pressure Afterglow</i>
GF-ETV	<i>Graphite Furnace ETV, Graphitrohröfen-ETV</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma, induktiv gekoppeltes Plasma</i>
IE	Ionisierungsenergie
IRZ	<i>Initial Radiation Zone, erste Anregungszone</i>
LIBS	<i>Laser-induced Breakdown Spectroscopy, laserinduzierte Plasmaspektroskopie</i>
LOD	<i>Limit of Detection, Nachweisgrenze</i>
LOQ	<i>Limit of Quantification, Bestimmungsgrenze</i>
MCP	<i>Microchannel Plate, Mikrokanalplatte</i>
(MC)-SF-MS	<i>(Multicollector)-Sektorfeld-Massenspektrometrie</i>
MFC	<i>Mass Flow Controller, Massendurchflussregler</i>
MMC	<i>Matrix-Matching-Calibration, matrixangepasste Kalibrierung</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor</i>
MS	Massenspektrometrie
NAZ	<i>Normal Analytical Zone, normale analytische Zone</i>

NWG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektrometrie
ORS	<i>Octopole Reaction System</i>
ppb	<i>Parts per Billion</i> , Anteile pro Milliarde
ppm	<i>Parts per Million</i> , Anteile pro Million
ppt	<i>Parts per Trillion</i> , Anteile pro Billion
ppq	<i>Parts per Quadrillion</i> , Anteile pro Billiarde
PTFE	Polytetrafluorethylen
PWM	<i>Pulse Width Modulation</i> , Pulsweitenmodulation
QQQ	<i>Triple-Quad-Technologie</i>
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , relative Standardabweichung
SBR	<i>Signal-to-Background Ratio</i> , Signal-Untergrund-Verhältnis
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
BEQ	<i>Background Equivalent Concentration</i> , Untergrundäquivalenzkonzentration
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i> , Signal-Rausch-Verhältnis
TBF	<i>Tungsten Boat Furnace</i>
ToF-MS	<i>Time-of-Flight-MS</i> , Flugzeitmassenspektrometrie
Vol.-%	Volumenprozent
WFR	Wiederfindungsrate

Symbole

a	Achsenabschnitt
A	Mathieu-Parameter
α	Einfallswinkel
b	Ordinatenabschnitt
B	Magnetische Flussdichte
β	Beugungswinkel
d	Gitterkonstante

f	Fokallänge
i	Zählervariable
j	<i>Coverage</i> -Faktor
k	Faktor für die statistische Sicherheit im Zusammenhang mit der Nachweisgrenze
l	Anzahl der Kalibrierlösungen
λ	Wellenlänge
$\Delta\lambda$	Spektrale Spaltbreite
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
μ	Wahrer Wert
n	Anzahl der Wiederholungsmessungen
ω	Frequenz der Wechselspannung
p	Zählervariable
P	Gesamtzahl der bekannten Unsicherheitsbeiträge
Q	Mathieu-Parameter
R	Auflösungsvermögen
S	Allgemeine Größe in einem analytischen Verfahren
ΔS	Geometrische Spaltbreite
σ	Standardabweichung
$u(S_p)$	Unsicherheit der Größe S_p
U	Betrag der Gleichspannung
$U(x_0)$	Erweiterte Unsicherheit der Konzentration x_0
V	Amplitude der Wechselspannung
w	Massenanteil

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abbildung 1 Konzentrischer Zerstäuber mit Zyklonsprühkammer. Durch den Schlauch an der rechten Seite wird die Probenlösung in die innere Kapillare des Zerstäubers gepumpt, der obere Anschluss leitet das Trägergas in die äußere Kapillare. Abbildung modifiziert nach Dean [46]. 14
- Abbildung 2 Photographische Aufnahme einer ETV-4000c von Spectral Systems Peter R. Perzl. Die Pinzette als Teil des Autosamplers greift die auf einem Rondell vorbereiteten Graphit-Schiffchen und platziert sie im Graphitrohrfen. Bild entnommen [59]. 17
- Abbildung 3 Abbildung der ersten GF-ETV nach Liveing und Dewar mit a) Graphitrohr als positive Elektrode, b) Graphitstab als negative Elektrode, c) spektroskopisches System und d) Kalk-Block. Abbildung entnommen [61]. 18
- Abbildung 4 Schematische Darstellung einer W-ETV-Durchflusszelle (Abbildung modifiziert nach [78]). 22
- Abbildung 5 Photographische Aufnahme einer W-ETV-Einheit, die auf einem Wolfram-Boot basiert und unter einer Glasglocke betrieben wird (Abbildung modifiziert nach [84]). 23
- Abbildung 6 Schematische Darstellung einer Verdampfungseinheit mit zusätzlicher W-ETV-Falle (Abbildung modifiziert nach [85]). 23
- Abbildung 7 Schematischer Aufbau einer Plasmafackel mit Spule und Gasströmen. Die rote Bahn stellt die Trajektorie der Elektronen dar [14]. 33
- Abbildung 8 Schematischer Aufbau der drei Zonen eines induktiv gekoppelten Plasmas bei Eintrag einer Y-Lösung [14]. 38
- Abbildung 9 Schematischer Aufbau eines Beugungsgitters mit Gitterkonstante d , Einfallswinkel α und Beugungswinkel β [44]. 42
- Abbildung 10 Schematischer Aufbau eines Polychromators in Paschen-Runge-Aufstellung mit Anordnung der Detektoren auf einem Rowland-Kreis [14]. 44

- Abbildung 11 Schematischer Aufbau eines in der optischen Emissionsspektrometrie verwendeten CCD-Detektors [44]. 47
- Abbildung 12 *Interface* mit *Sampler* und *Skimmer*. Das Plasma brennt kontinuierlich an den *Sampler*. Durch den Druckunterschied im Bereich zwischen *Sampler* und *Skimmer* kommt es zur Überschallexpansion. Die Ionen werden anschließend über Ionenlinsen in den Analysator geleitet [14]. 51
- Abbildung 13 Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Analysators. Die an die vier stabförmigen Elektroden angelegte Wechselspannung V wird von einer Gleichspannungskomponente U überlagert [14]. 54
- Abbildung 14 Stabilitätsbereiche drei verschiedener Massen in Abhängigkeit der Parameter A und Q , wobei gilt: $m_1 < m_2 < m_3$ [13]. 56
- Abbildung 15 Schematische Darstellung einer Kollisions-/Reaktionszelle mit He als Kollisionsgas. In diesem Beispiel wird die interferenzfreie Bestimmung von $^{39}\text{K}^+$ ermöglicht [142]. 61
- Abbildung 16 Schematischer Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers mit diskreten Dynoden [13]. 63
- Abbildung 17 Schematischer Messaufbau bestehend aus W-ETV-Einheit, ICP-MS bzw. -OES, Massendurchflussreglern und Ventilen. 82
- Abbildung 18 Photographische Aufnahme der Wendel mit kleinem Tiegel (oben) und der Verdampfungszelle während des Verdampfungsschritts [33]. 82
- Abbildung 19 Mikroskopische Aufnahmen des kleinen Tiegels nach ca. 2000 Verdampfungsschritten (50-fache Vergrößerung). 86
- Abbildung 20 Mikroskopische Aufnahmen des großen Tiegels, im neuen Zustand sowie nach ca. 90 und ca. 1200 Verdampfungsschritten (50-fache Vergrößerung). 87
- Abbildung 21 Schaltplan der entwickelten W-ETV-Einheit. 89
- Abbildung 22 Darstellungen von modulierten Signalen mit konstanten Periodendauern und variablen Pulslängen im Zusammenhang mit der Pulsweitenmodulation. 90
- Abbildung 23 Flussraten in Abhängigkeit der PWM-Werte bzw. der Anzeige für drei MFCs zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen. 92
- Abbildung 24 Näherungsweise Temperaturbestimmung des Tiegelinneren anhand des beobachteten Schmelzvorgangs ausgewählter Substanzen. 94

- Abbildung 25 Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{13}\text{C}^+$, $^{75}\text{As}^+$ und $^{80}\text{Ar}_2^+$ bei einem 5 V-Tastgrad von 11,1%. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b. 98
- Abbildung 26 Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{75}\text{As}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 77,7% ohne vorherige Pyrolyse. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b mit Zusatz von 5 μL wässriger Arsen-Standardlösung derselben Analytmasse. 100
- Abbildung 27 Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale bei $m/z = 75$ und 77 bei einem 5 V-Tastgrad von 11,1%. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b. 100
- Abbildung 28 Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$ und $^{66}\text{Zn}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 77,7% nach vorheriger Pyrolyse (5 V-Tastgrad 18,7%). Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b. 101
- Abbildung 29 Auf das jeweilige Maximum normierte, transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{34}\text{S}^+$, $^{39}\text{K}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{75}\text{As}^+$ und $^{85}\text{Rb}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 84,4% nach vorheriger Pyrolyse (5 V-Tastgrad 7,5%). Anwendung der *Slurry Sampling*-Strategie mit 5 μL einer NIST 1568b-Suspension. 103
- Abbildung 30 Links: Exemplarischer Signalverlauf der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{13}\text{C}^+$ während Pyrolyse und Verdampfung mit Integration der jeweiligen Signale. Rechts: Quotient der Signalflächen für verschiedene 5 V-Tastgrade. 105
- Abbildung 31 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale von $^{34}\text{S}^+$, $^{39}\text{K}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{75}\text{As}^+$ und $^{85}\text{Rb}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 84,4% nach vorheriger Pyrolyse bei variablen 5 V-Tastgraden ($n = 1$). 105
- Abbildung 32 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale von $^{39}\text{K}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ und $^{85}\text{Rb}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 84,4% nach vorheriger Pyrolyse. Die Gesamtflussrate wurde nicht konstant gehalten. ($n = 3$). 107

- Abbildung 33 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale von $^{39}\text{K}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ und $^{85}\text{Rb}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 84,4% nach vorheriger Pyrolyse. Die Gesamtflussrate wurde konstant gehalten. ($n = 3$). 108
- Abbildung 34 Kalibrierfunktionen für die Analyten $^{39}\text{K}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ und $^{85}\text{Rb}^+$ im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS zur Analyse einer NIST 1568b-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfläche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar. 108
- Abbildung 35 Gemittelte Intensitäten der ICP-MS-Signale bei $m/z = 39$ für Blind- und Probenlösung, von denen je Messpunkt $5\ \mu\text{L}$ mittels *Liquid Sampling* zugeführt wurden. Des Weiteren daraus berechnete Untergrundäquivalenzkonzentrationen ($n = 1$). 110
- Abbildung 36 Transiente W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm. Anwendung der *Slurry Sampling*-Strategie mit $5\ \mu\text{L}$ einer Suspension des TEEKANNE-Grüntees. 115
- Abbildung 37 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Ar-Zellgasflussrate ($n = 3$). 116
- Abbildung 38 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender H_2 -Zellgasflussrate ($n = 3$). 117
- Abbildung 39 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Gesamtflussrate ($n = 3$). 118
- Abbildung 40 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Generatorleistung ($n = 3$). 119

- Abbildung 41 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Hilfsgasflussrate ($n = 3$). 120
- Abbildung 42 Links: Exemplarischer Signalverlauf der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinie C (I) 247,856 nm während Pyrolyse und Verdampfung mit Integration der jeweiligen Signale. Rechts: Quotient der entsprechenden Signalflächen für verschiedene 5 V-Tastgrade. 121
- Abbildung 43 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierenden 5 V-Tastgraden ($n = 3$). 122
- Abbildung 44 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierenden 12 V-Tastgraden ($n = 3$). 123
- Abbildung 45 Kalibrierfunktionen im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-OES zur Analyse einer NIST 3254-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfläche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar. 124
- Abbildung 46 Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $m/z = 55, 59, 60, 66, 107, 111, 133, 202, 205$ und 208 bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit ca. 1,5 mg des Eilles-Grüntees. 129
- Abbildung 47 Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $m/z = 55, 66, 111, 205$ und 208 bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit verschiedenen Einwaagen. 131
- Abbildung 48 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+, ^{66}\text{Zn}^+, ^{111}\text{Cd}^+, ^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Zellgasflussrate ($n = 3$). 132

- Abbildung 49 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierendem H_2 -Anteil im Zellgas ($n = 3$). 133
- Abbildung 50 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Gesamtflussrate ($n = 3$). 135
- Abbildung 51 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierendem H_2 -Anteils im *Bypass*gas ($n = 3$). 135
- Abbildung 52 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5 V-Tastgrad ($n = 3$). Initiale Optimierung über einen weiten Bereich. 136
- Abbildung 53 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5 V-Tastgrad ($n = 3$). Finale Optimierung in einem engen Bereich. 137
- Abbildung 54 Links: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{13}\text{C}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5 V-Tastgrad ($n = 3$). Rechts: Auf 1,0 mg Einwaage normierte Signalintensitäten für $^{13}\text{C}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5 V-Tastgrad. 138
- Abbildung 55 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung unter variierendem 12 V-Tastgrad nach vorheriger Pyrolyse ($n = 3$). 138
- Abbildung 56 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Beprobungstiefe ($n = 3$). 139

- Abbildung 57 Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Generatorleistung ($n = 3$). 140
- Abbildung 58 Kalibrierfunktionen für die Analyten $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS zur Analyse einer NIST 3254-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfläche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar. Für Thallium ist keine Zertifizierung vorhanden. 142
- Abbildung 59 Kalibrierfunktionen für die Analyten $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS und *Matrix Matching* zur Analyse einer NIST 3254-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfläche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar. 144
- Abbildung 60 Mikroskopische Aufnahmen zweier Wendeln nach jeweils 20 Verdampfungsschritten bei unterschiedlichen Leistungen unter den Zellgasflussparametern aus Kapitel 11. (a) und (b): 100-fache Vergrößerung, (c) und (d): 800-fache Vergrößerung. 155
- Abbildung 61 Signalverläufe bei Verdampfung von $5\ \mu\text{L}$ einer mangan- und bleihaltigen Lösung der Konzentration $5\ \text{mg kg}^{-1}$ bei verschiedenen Leistungen. 156
- Abbildung 62 Signalverläufe bei Verdampfungen mit einem leeren Tiegel bei verschiedenen Leistungen. 157

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Übersicht über verschiedene, häufig auftretende Interferenzen und zur Separation benötigte Auflösung R [150].	59
Tabelle 2	In dieser Arbeit verwendete Geräte.	77
Tabelle 2	(Fortsetzung)	78
Tabelle 3	In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.	78
Tabelle 3	(Fortsetzung)	79
Tabelle 4	In dieser Arbeit verwendete Software.	80
Tabelle 5	Metallverunreinigungen von Wolframwendel und -tiegel, die durch offenen Aufschluss ermittelt oder Herstellerangaben entnommen wurden (n.n.: nicht nachweisbar).	85
Tabelle 6	Schmelzpunkte der zur Temperaturbestimmung genutzten Substanzen. Die Temperaturen wurden [178] und [76] entnommen.	94
Tabelle 7	Initiale Parameter bei der Bestimmung von Metallen in Reismehl mittels W-ETV-ICP-MS.	99
Tabelle 8	Gefundene im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen für die externe Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS zur Analyse von 0,8 mg NIST 1568b sowie erste Ionisierungsenergien [76]. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).	102
Tabelle 9	Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 1568b-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).	109
Tabelle 10	Ermittelte Konzentrationen bei Anwendung der W-ETV-ICP-MS-Methode für eine Realprobe Reismehl. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).	110
Tabelle 11	Anhand des „ 3σ “-Kriteriums berechnete absolute und relative Nachweisgrenzen der W-ETV-ICP-MS-Methode im Vergleich zu alternativen Verfahren der Literatur zur Analyse von Reismehl.	111
Tabelle 12	Initiale Betriebsbedingungen der W-ETV-ICP-OES bei der Bestimmung von Mangan in Grüntee.	114

Tabelle 13	Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 3254-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-OES. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$). 124
Tabelle 14	Anhand des „ 3σ “-Kriteriums berechnete absolute und relative Nachweisgrenzen der W-ETV-ICP-OES-Methode im Vergleich zu alternativen Verfahren der Literatur. 125
Tabelle 15	Initiale Betriebsbedingungen bei der Bestimmung von Schwermetallen in Grüntee mittels W-ETV-ICP-MS. 128
Tabelle 16	Ionenlinsen-, Quadrupol-, Octopol- und Detektor-Parameter vor und nach der Optimierung mittels <i>Autotune</i> der Software <i>ICP-MS MassHunter</i> . 141
Tabelle 17	Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 3254-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS (n.b.: nicht bestimmbar). Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$). 142
Tabelle 18	Mikrowellenprogramm für den Aufschluss der realen Grünteeprobe. 143
Tabelle 19	Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 3254-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS und <i>Matrix Matching</i> . Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung. Die Werte für $^{205}\text{Tl}^+$ wurden anhand einer Realprobe Grüntee bestimmt ($n = 3$). 145
Tabelle 20	Ermittelte Konzentrationen im Rahmen der Anwendung der W-ETV-ICP-MS-Methode für eine Realprobe Grüntee (EILLES Grüntee Asia Superior). Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$). 145
Tabelle 21	Anhand des „ 3σ “-Kriteriums berechnete absolute und relative Nachweisgrenzen der W-ETV-ICP-MS-Methode im Vergleich zu alternativen Verfahren der Literatur zur Analyse von Grüntee. 146

„Allein die Dosis macht, dass ein Ding ein Gift sei“ – auch wenn dieser Paracelsus (1493/94–1541) zugeschriebene Leitsatz aufgrund des Fehlens weiterer Einflussfaktoren wie Alter, Lebensstil und genetischer Veranlagung als wissenschaftlich überholt gilt [1], wird daran die grundsätzliche Relevanz der Dosis deutlich. Diese ist auch im Bezug auf Metalle von großer Bedeutung, die unvermeidlicher Bestandteil aller Lebensmittel sind.

Metalle können auf vielfältige Weise in das fertige Produkt gelangen: Neben dem Boden, auf dem pflanzliche Bestandteile wachsen, wird der gesamte weitere Herstellungs- und Verarbeitungsprozess damit in Verbindung gebracht. Böden werden dabei sowohl durch chemische Dünger als auch durch organischen Klärschlamm kontaminiert, wobei der Grundgehalt häufig auch von Industrieanlagen in der Umgebung abhängt und insbesondere historische Anlagen berücksichtigt werden müssen, bei denen der Emissionsschutz auf einem niedrigeren Niveau erfolgte. Im Falle des weiteren Herstellungsprozesses können anschließend Werkzeuge und Maschinen, die Metalle enthalten, mit den Rohprodukten in Kontakt kommen und diese freisetzen. Auch verwendete Reagenzien, ob zur Reinigung von Behältern oder zur Herstellung, sind als Quelle von Kontaminationen in der Diskussion. Schließlich können die Lagerungsbehälter selbst auch dafür verantwortlich sein. [2]

Bei den Metall-Kontaminationen hängt es grundsätzlich von Konzentration und Dosis ab, ob dadurch relevante sensorische oder gar gesundheitliche Auswirkungen zu erwarten sind. Kupfer, Eisen und Mangan verursachen beispielsweise in Wein, dass sich zum einen der visuelle Eindruck durch Bräunung des Weins und der Abscheidung kondensierter Tannine verschlechtert. Die durch diese Metalle ausgelösten Oxidationsprozesse führen zum anderen auch dazu, dass der Geschmack durch einen Verlust an Frische und Aroma beeinträchtigt wird [3]. In deutlich erhöhten Dosen, beispielsweise aufgrund der Inhalation von manganhaltigem Staub oder der intravenösen Zufuhr durch kontaminierte Drogen, wurden jedoch auch neurotoxische Schäden bis hin zu einem „Manganismus“ mit Alzheimer-ähnlichen Symptomen festgestellt [4]. Andere Metalle, darunter etwa Cadmium, sind grundsätzlich als karzinogen eingestuft und können auch in niedrigen Dosen die Gesundheit des Konsumenten nachhaltig beeinträchtigen. Hohe Cadmium-Konzentration wurden in jüngerer Zeit vermehrt in Kakao aus Lateinamerika festgestellt [5]. Cadmium steht im Zusammenhang mit dem Auftreten von Lungenkrebs und kann zudem

zu Knochenerweichung führen und die Nieren unter anderem durch vermehrte Bildung von Nierensteinen angreifen [6].

Die Gesetzgeber verschiedener Länder erlassen aus diesen Gründen Bestimmungen, die die Höchstgehalte von Metallen in Lebensmitteln festlegen. Rechtlich verbindlich geregelt sind in Deutschland durch nationale und europäische Verordnungen etwa die Mangan-Konzentration in Trinkwasser [7] und der Cadmium-Gehalt zahlreicher Lebensmittel, darunter auch Kakaopulver [8]. Ergänzend werden vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Verzehrhöchstmengen für verschiedene Metalle wie Mangan [9] festgelegt, die bei zusätzlicher Zuführung durch Nahrungsergänzungsmittel nicht überschritten werden sollten. Diese Angaben sind jedoch unverbindlich und lediglich als Empfehlung anzusehen.

Um die Einhaltung dieser Grenzwerte zu überprüfen, wird die Analytische Chemie benötigt. Bei diesem wichtigen Teilgebiet der Chemie können qualitative oder quantitative Aspekte im Vordergrund stehen, wobei erstere das Ziel haben, Stoffe zu identifizieren und deren Struktur zu bestimmen, während sich letztere mit der Zusammensetzung einer Probe befassen und den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden. Historisch bedingt wird die Analytische Chemie in „klassisch“ und „instrumentell“ unterteilt [10]. Bei den klassischen quantitativen Analysemethoden handelt es sich um die Titrimetrie und die Gravimetrie, die in der Regel schnell, einfach, kostengünstig und mit hoher Präzision durchzuführen sind und vor allem in den Anfängen der Analytischen Chemie von größter Bedeutung waren [11]. Zur Elementanalytik kommen heutzutage jedoch meist Verfahren aus dem Bereich der optischen Methoden zum Einsatz, die zusammen mit den Trennmethoden und den elektroanalytischen Methoden den instrumentellen Bereich der Analytischen Chemie bilden und sich durch aufwendigere Instrumentarien, höhere Nachweisvermögen und bessere Automatisierungsmöglichkeiten auszeichnen. Allen optischen Methoden ist gemeinsam, dass die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Teilchen zum Gewinn analytisch relevanter Informationen genutzt wird [12]. Unter die optischen Methoden fallen sowohl die optische Emissionsspektrometrie (OES) als auch die Massenspektrometrie (MS), obwohl letztere nicht auf dieser Wechselwirkung basiert und sich diese Einstufung lediglich aufgrund historischer Entwicklungsstufen („Massenspektrograph“) etabliert hat [13].

In Verbindung mit induktiv gekoppelten Plasmen sind die optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und die Massenspektrometrie (ICP-MS) für die Elementanalytik sehr weit verbreitet, was durch die etwa 48.000 weltweit verkauften ICP-OES-Geräte bis 2013 [14] sowie die fast 2000 ICP-MS-Geräte, die jedes Jahr weltweit neu installiert werden, belegt wird [15]. Bei beiden Methoden werden flüssige oder feste Proben in ein heißes Argon-Plasma eingetragen und deren Bestandteile im Idealfall vollständig atomisiert. Die thermische Energie und die Stoßwahrscheinlichkeit mit Plasmateilchen sind so hoch, dass anschließend Anregung und/oder Ionisierung der Atome statt-

finden kann, wobei auch angeregte Ionen erzeugt werden. Angeregte Atome und Ionen emittieren bei Relaxation in den Grundzustand elementcharakteristische elektromagnetische Strahlung, die im Falle der ICP-OES spektral aufgetrennt und detektiert wird und in Verbindung mit einer passenden Kalibrierstrategie Quantifizierungen ermöglicht. Bei der ICP-MS werden hingegen die Ionen aus dem Plasma extrahiert, nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert.

Besondere Bedeutung besitzen feste Proben, die im Zusammenhang mit Lebensmitteln häufig auftreten. Konventionell werden feste Proben in einem sogenannten Verbundverfahren vor der Analyse in mehreren Stufen in den flüssigen Zustand überführt, was zeit- und kostenintensiv sowie aufgrund der Vielzahl an Schritten besonders anfällig für systematische Fehler ist [16]. Aus der flüssigen Probe kann anschließend mittels verschiedener Techniken ein Aerosol erzeugt werden, das danach in das Plasma eingetragen und via ICP-OES oder -MS analysiert wird. Als Alternative haben sich die Direktverfahren etabliert, worunter etwa die elektrothermische Verdampfung (ETV) weite Verbreitung findet. In klassischer Ausführung wird darunter die Graphitrohrofen-ETV (GF-ETV) verstanden, bei der ein Graphitrohrofen elektrisch beheizt und eine darin befindliche Probe einem mehrstufigen Temperaturprogramm ausgesetzt wird. Das Programm hat zum Ziel, die Probenmatrix möglichst vollständig von den Analyten zu separieren, sodass die Analyten ohne Matrixkomponenten das Plasma erreichen und in Folge neben einer Verringerung von Matrixeffekten auch ein hohes Nachweisvermögen erreicht wird. Eine kompaktere, preisgünstigere und potentiell miniaturisierbare Variante stellt die Wolfram-ETV (W-ETV) dar. Diese arbeitet nach einem ähnlichen Grundprinzip wie die GF-ETV, jedoch wird hier die Rolle des Graphitrohrofens von Wolfram-Wendeln, -Drähten oder -Booten übernommen. Diese Technik hat sich bereits für eine Vielzahl von Probenarten bewährt, darunter beispielsweise geologische [17–19], biologische [20] und medizinische Proben [21] sowie Lebensmittel [22] und Werkstoffe [23–25].

1.1 MOTIVATION

Direktverfahren bieten zahlreiche Vorteile gegenüber Verbundverfahren. Bei letzteren handelt es sich überwiegend um mikrowellenassistierte Druckaufschlüsse, wobei unter Zusatz von Chemikalien die Probe bei hohen Drücken und hohen Temperaturen Mikrowellenstrahlung ausgesetzt wird und möglichst alle Komponenten in eine lösliche Form überführt werden. Dabei ist zu beachten, dass innerhalb des analytischen Gesamtverfahrens die Probenvorbereitung nach der Probenahme die Hauptfehlerquelle darstellt [26]. Insbesondere bei Aufschlüssen kann es dabei zu Kontaminationen der Probe aufgrund verunreinigter Reagenzien

oder Anwenderfehler kommen. Ebenso kann ein Analytverlust an mehreren Stellen auftreten. Neben der grundsätzlichen Fehleranfälligkeit sind auch ökonomische und ökologische Gründe zu berücksichtigen, die durch den höheren Zeitaufwand und die zusätzlichen Chemikalien eine Relevanz besitzen. Als Direktverfahren kann die ETV daher einen entscheidenden Mehrwert bieten und ist deshalb in der aktuellen Forschungsliteratur präsent.

Gegenüber der auch kommerziell erhältlichen GF-ETV eröffnet die W-ETV neue Möglichkeiten und erweitert zudem prinzipiell den Kreis der zugänglichen Proben und Analyten. Mit diesen Systemen bietet sich die Möglichkeit einer Miniaturisierung: Grund dafür ist der kompakte Aufbau und insbesondere die Spannungsversorgung, an die deutlich geringere Anforderungen gestellt werden [27]. Miniaturisierte Systeme sind nötig, um *on-site*-Analytik durchzuführen, d.h. eine Analyse der Probe direkt am Ort der Probenahme. Dadurch wird der Transport der Probe in das Labor sowie deren Lagerung umgangen, was beides zeitliche und finanzielle Einschränkungen darstellt und zudem die Gefahren der Probenkontamination und des Analytverlusts birgt. In Abhängigkeit der Probe sind auch durch Transport und Lagerung Veränderungen der Probe denkbar, wodurch die Laboranalyse verfälscht wird [28]. Weiterhin werden durch Verwendung von W-ETV-Systemen Proben mit Carbiddbildnern wie Bor und den Seltenerdelementen leichter zugänglich. Carbide können sich an der Oberfläche von Graphitrohröfen oder in der Gasphase bilden und sowohl Empfindlichkeit als auch Reproduzierbarkeit stark beeinträchtigen und durch *Memory*-Effekte genannte Analytverschleppungen die Analyse verfälschen. Zudem lässt sich durch den Einsatz von Wolfram gegenüber Graphit die maximale Verdampfungstemperatur prinzipiell um ca. 400 °C auf ca. 3000 °C steigern, wodurch Proben mit höheren Siedepunkten ihrer Bestandteile oder Pyrolyseprodukte analysiert werden könnten. [29–31]

1.2 ZIELSETZUNG

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. N. H. Bings an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz wurde im Rahmen mehrerer Abschlussarbeiten [32–34] ein W-ETV-System entwickelt, dessen besonderes Merkmal ein innerhalb einer körbchenförmigen Wolfram-Wendel eingesetzter Wolfram-Tiegel ist. Dieser bietet gegenüber etablierten W-ETV-Systemen unter anderem den Vorteil, dass er entnommen und auf einer Waage platziert werden kann, wodurch feste Proben leicht direkt einzuwiegen sind. Die Leistungsfähigkeit des Systems wurde in den vergangenen Arbeiten bereits für flüssige Proben mit komplexer Matrix wie Schwer- und Speiseöl demonstriert.

Ziel dieser Arbeit war es, den Aufbau weiterzuentwickeln und dessen Eignung für die Analyse von festen Proben aus dem Bereich der Lebensmittel

erstmalig zu überprüfen. Dazu kamen sowohl verschiedene Beprobungs- als auch Kalibrierstrategien in Frage, die zusammen mit Analysen des Verdampfungsverhaltens verschiedener Analyten in umfassenden Methodenentwicklungen angewandt werden sollten. Als Lebensmittelproben wurden Reismehl und Grüntee gewählt, da beide weltweit vielfach konsumiert werden und dadurch bei eventueller Kontamination dem Konsumenten hohe Dosen potentiell schädlicher Substanzen zugeführt werden könnten. Schließlich sollten zudem die methodischen Nachweisgrenzen mit den gesetzlich vorgeschriebenen Lebensmittelgrenzwerten oder empfohlenen Verzehrhöchstmengen verglichen werden, um die Möglichkeit einer effektiven Kontrolle von Lebensmitteln hinsichtlich gesundheitlich relevanter Metallgehalte zu eröffnen.

Teil I

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

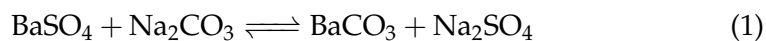
Dieser Teil behandelt zunächst Aufschlussverfahren, die feste und flüssige Proben mit komplexer Matrix in eine lösliche Form überführen und ggf. organische Matrixbestandteile entfernen. Eine Alternative dazu stellen die Direktverfahren elektrothermische Verdampfung und Laserablation dar, die darauffolgend erläutert werden. Nach der Beschreibung der theoretischen Grundlagen der induktiv gekoppelten Plasmaemissions- und Plasmamassenspektrometrie folgt schließlich ein Überblick über wichtige Zusammenhänge aus dem Bereich der Statistik. Der Teil „Theoretische Grundlagen“ basiert stellenweise sinngemäß auf den Ausführungen in [33].

2 | AUFSCHLUSSVERFAHREN

Die Probenzuführungstechniken der ICP-OES und -MS basieren in der Regel, sofern kein Direktverfahren wie die ETV gewählt wird, auf der Zuführung flüssiger Proben. Zahlreiche Proben, etwa aus dem Bereich der Umweltproben (z.B. Schlämme, Böden, Sedimente [35]), Lebensmittelproben (z.B. Reismehl, Leber [36]) oder Mineralien (z.B. Basalt, Granit [37]), sind jedoch nicht ohne Weiteres in Wasser oder verdünnten Säuren löslich. Bei flüssigen oder löslichen organischen Proben kommt außerdem hinzu, dass mit der Probe große Mengen kohlenstoffhaltiger Matrix in das System eingetragen werden. Diese können zu starken Matrixeffekten führen, die Auswahl der Kalibrierstrategien einschränken und sich zudem negativ auf die analytischen Güteziffern der Methode auswirken.

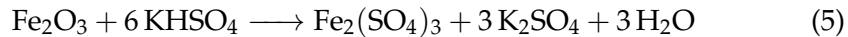
Aus diesen Gründen werden solche Proben meist mithilfe eines sogenannten Aufschlusses in die lösliche Form überführt und dabei, sofern vorhanden, die kohlenstoffhaltige Matrix entfernt. Zum Einsatz kommen dabei Verfahren, die bei hohen Temperaturen und teilweise unter Anwendung von Druck die Probe mit zusätzlichen Flüssigkeiten bzw. Gasen oder innerhalb einer Schmelze zersetzen. Die wichtigsten Aufschlussarten werden nachfolgend vorgestellt.

Schmelzaufschlüsse kommen vor allem in der qualitativen Analyse zum Einsatz und können ein wichtiger Bestandteil des klassischen Kationen-Trennungsgangs sein. Diese Aufschlüsse überführen den Analyten in eine Form, die mindestens in konzentrierten Säuren löslich ist. Zu diesen zählt der Soda-Pottasche-Aufschluss, bei dem die Probe mit einem Gemisch aus Soda (Na_2CO_3) und Pottasche (K_2CO_3) in Nickel-, Eisen- oder Porzellantiegeln etwa zehn Minuten aufgeschmolzen wird. Der Aufschluss ist für Erdalkalisulfate (z.B. BaSO_4), hochgeglühte Oxide (z.B. Al_2O_3), Silicate (z.B. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Silberhalogenide (z.B. AgBr) geeignet. Folgende Umsetzungen können dabei in diesen Fällen stattfinden [38]:



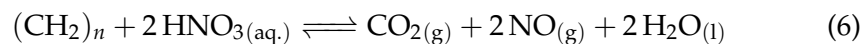
Zu nennen ist weiterhin der saure Aufschluss, der bei Oxiden wie Fe_2O_3 , BeO und TiO_2 verwendet wird. Dazu kommt KHSO_4 zum Einsatz, das in der

Schmelze $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ bildet und mit den Analyten unter Bildung leicht löslicher Sulfate reagiert [38]:

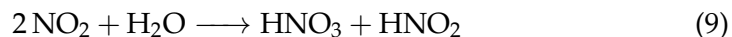
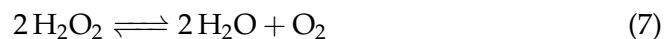


Zu den Schmelzaufschlüssen zählen außerdem die Oxidationsschmelze zum oxidierenden Aufschluss von Verbindungen wie Cr_2O_3 oder FeCr_2O_4 sowie der Freiburger Aufschluss für Verbindungen mit Elementen, die Thiosalze bilden, beispielsweise SnO_2 .

An Aufschlüsse für quantitative Analysen werden höhere Anforderungen gestellt. Die Analyten sind bei diesen Proben in der Regel lediglich in Spuren vorhanden und müssen zudem vor Analytverlusten durch hohe Temperaturen der Schmelze geschützt werden. Als Aufschlussreagenz hat sich in der Elementanalytik Salpetersäure bewährt, die entsprechend Gleichung 6 die organische Matrix im Idealfall vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert. Die erhaltene Lösung enthält die Metalle in gelöster Form und kann dem analytischen System zugeführt werden.



Silicathaltige Proben lassen sich auf diese Weise nicht vollständig aufschließen. Diese erfordern zusätzlich verdünnte Flußsäure, die mit Si und dessen Oxiden zu leichtflüchtigem SiF_4 reagiert und dem System entzogen wird [39]. Als weiterer Zusatz findet häufig Wasserstoffperoxid Verwendung, das sich katalytisch und bei höheren Temperaturen zu H_2O und O_2 zersetzt (Gleichung 7). Der Sauerstoff wiederum kann das bei der Reduktion der Salpetersäure gebildete NO zu NO_2 reoxidieren, das anschließend zu HNO_3 und HNO_2 disproportioniert (Gleichungen 8 und 9). Auf diese Weise wird das Gleichgewicht der Aufschlussreaktion auf die Produktseite verschoben, wodurch sich meistens die Aufschlussqualität erhöht und die Aufschlussdauer verringert [40]. Denselben Effekt hat ein Aufschluss in geschlossenen Gefäßen, bei denen vor Beginn des Aufschlusses ein Überdruck an O_2 hergestellt wird [41].



Für diese Aufschlüsse werden Temperaturen in der Größenordnung der Siedetemperaturen der Aufschlussreagenzien benötigt. Sie können als offene Aufschlüsse etwa in Bechergläsern oder Erlenmeyerkolben durchgeführt werden, die auf einer Heizquelle platziert werden. Um höhere Temperaturen zu erreichen und damit die Aufschlussdauer erheblich zu

verringern, werden Druckaufschlüsse durchgeführt. Dabei kommen stabile Gefäße beispielsweise aus Polytetrafluorethylen (PTFE) zum Einsatz, die je nach Hersteller Temperaturen von 260 °C bei Drücken von bis zu 50 bar standhalten können [40]. Einer weiteren Beschleunigung des Aufschlussvorgangs dient der Einsatz von Labormikrowellen, bei denen die Flüssigkeit unter Anregung von Molekülrotationen durch Mikrowellenstrahlung erwärmt wird. Dabei wird die Wärme im Aufschlussgut selbst erzeugt, statt sie durch Konvektion indirekt über einen Ofen auf das Gefäß zu übertragen. Dadurch lässt sich die Aufschlussdauer etwa um den Faktor 4–5 reduzieren [40, 42].

Um quantitative Aufschlüsse durchzuführen, werden zudem Reagenzien in höchster Reinheit benötigt. Kommerziell erhältliche Säuren werden dabei häufig im Labor durch Destillationen unterhalb des Siedepunkts (*Sub-boiling*-Prinzip) gereinigt, wodurch die Blindwerte weiter reduziert werden [43]. Die Gefäße müssen des Weiteren gründlich und zeitaufwendig gereinigt werden, wofür sich etwa das Ausdämpfen mit HNO_3 in Verbindung mit Blindaufschlüssen eignet. Die Überprüfung der Reinheit von Gefäßen erfolgt anhand von Blindaufschlüssen und wird so lange wiederholt, bis ausreichend niedrige Blindwerte erzielt werden. Die Aufschlussprozedur ist daher grundsätzlich unter einem erhöhten Zeitaufwand durchzuführen.

3

PROBENZUFÜHRUNGSTECHNIKEN

Zur Zuführung flüssiger Proben in der ICP-OES oder -MS kommen verschiedene Techniken zum Einsatz. Darunter fallen die pneumatische und die Ultraschallzerstäubung, die beide eine Vielzahl kleiner Tröpfchen erzeugen. Alternativ dazu wurden Aerosolgeneratoren entwickelt, die in der Lage sind, diskrete Tröpfchen zu produzieren. Feste Proben hingegen lassen sich ohne Aufschluss direkt z.B. mithilfe der elektrothermischen Verdampfung und der Laserablation (LA) zuführen. Insbesondere die ETV wird auch bei flüssigen Proben angewandt, die einen hohen Anteil organischer Matrixbestandteile aufweisen oder aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften für die Zerstäubung nur eingeschränkt geeignet sind.

3.1 ZUFÜHRUNG FLÜSSIGER PROBEN

Bei der Zuführung flüssiger Proben sind pneumatische Zerstäuber am weitesten verbreitet. Diese basieren auf der Wechselwirkung eines schnellen Gasstroms mit der Probenlösung und der daraus resultierenden Erzeugung eines Aerosols. Wird das Aerosol von einem Gasstrom in das Plasma transportiert, sollten keine Tröpfchen mit einem Durchmesser größer als $10\ \mu\text{m}$ enthalten sein, da deren Aufenthaltszeit im Plasma nicht hoch genug ist, um vollständig zu verdampfen. Zudem wird dem Plasma zur Verdampfung des Lösungsmittels Energie entzogen, was zu einer lokalen Abkühlung führt und das Rauschen erhöht. Beide Effekte sorgen dafür, dass sich zu große Tropfen negativ auf das Nachweisvermögen auswirken. Des Weiteren sollte ein ideales Aerosol monodispers sein, um Atomisierung und ggf. Anregung und Ionisierung des Analyten nicht an unterschiedlichen Stellen im Plasma stattfinden zu lassen. Als entscheidende Parameter sind hier Beprobungstiefe (ICP-MS) und Beobachtungshöhe (ICP-OES) zu nennen, deren optimaler Wert vom Ort der Bildung der Atom-/Ionenwolke abhängig ist. [14]

Unter den pneumatischen Zerstäubern hat sich der konzentrische Zerstäuber etabliert (Abbildung 1). Dieser besteht aus einer inneren und einer äußeren Kapillare in konzentrischer Anordnung, wobei durch die Innere die Probenlösung fließt und durch die Äußere das Trägergas (z.B. Argon). Die äußere Kapillare ist zum Ende hin verjüngt, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit erhöht und ein Unterdruck erzeugt wird. Die Zerstäubungswirkung entsteht dann aufgrund des Venturi-Effekts, wodurch die Flüssigkeit aus der inneren Kapillare mitgerissen und dabei kinetische Energie übertragen wird [44]. Falls die kinetische Energie die Oberflächenspannung der Flüssigkeit

übersteigt, wird diese aufgebrochen und es bilden sich Fäden und Stränge. Weitere Zerteilungen resultieren schließlich in der Bildung feiner Tröpfchen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass das so erzeugte Aerosol weit von den Eigenschaften eines idealen Aerosols hinsichtlich Monodispersität und durchschnittlichen Tröpfchendurchmessern von weniger als $10\ \mu\text{m}$ entfernt ist [45].

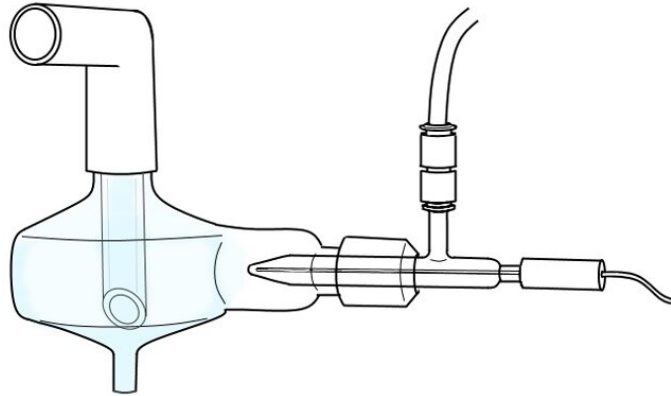


Abbildung 1: Konzentrischer Zerstäuber mit Zyklo-Sprühkammer. Durch den Schlauch an der rechten Seite wird die Probenlösung in die innere Kapillare des Zerstäubers gepumpt, der obere Anschluss leitet das Trägergas in die äußere Kapillare. Abbildung modifiziert nach Dean [46].

Konzentrische Zerstäuber werden aus diesen Gründen meist in Verbindung mit einer nachgeschalteten Sprühkammer betrieben, bei der es sich beispielsweise um eine Zyklo-Sprühkammer handeln kann (Abbildung 1). Diese besteht aus einer zylindrischen Glaskammer mit Öffnungen an Ober- und Unterseite sowie der Mantelfläche. Durch letztere wird das mittels Zerstäubung erzeugte Aerosol tangential eingeleitet, wobei eine turbulente Strömung entsteht. Dabei können kleine Tröpfchen dem Gasstrom durch die obere Öffnung folgen und gelangen so in das Plasma. Große Tropfen hingegen impaktieren an der Glaswand und gehen über die untere Öffnung als Ablauf verloren. Dabei ist zu beachten, dass der Einschlag häufig direkt gegenüber dem Einlass erfolgt und keine typische Zyklonwirkung, wie es der Name erwarten lässt, entsteht [47]. Mit einer geringeren Polydispersität und Tröpfchendurchmessern von etwa $20\ \mu\text{m}$ nähert sich das so erzeugte Aerosol den idealen Eigenschaften an. Der Einsatz der Sprühkammer wirkt sich jedoch negativ auf die resultierende Transporteffizienz aus, die lediglich zwischen ca. 0,5 % und 2 % liegt [14]. Aus diesem Grund wurden mikrokonzentrische Zerstäuber entwickelt, die einen kleineren Durchmesser der inneren Kapillare aufweisen. Auf diese Weise wird der Probenfluss verringert und die Effizienz der Wechselwirkung zwischen Gas und Flüssigkeit erhöht. In der Folge wird der Anteil der größeren Tröpfchen, die in einer nachgeschalteten Sprühkammer entfernt werden müssen, reduziert und es werden Transporteffizienzen von bis zu 90 % erzielt [48].

Grundsätzlich kommt bei den konzentrischen Zerstäubern außerdem erschwerend hinzu, dass ein hoher Gehalt fester Partikel oder gelöster Salze Probleme bereitet. Letztere können am Ende der inneren Kapillare auskristallisieren und die Kapillare verstopfen, während feste Partikel bereits am Eingang der Kapillare ein Verstopfen verursachen können. Beides kann zu einem irreparablen Defekt des Zerstäubers führen. Für stark salzhaltige Proben werden daher beispielsweise V-Spalt-Zerstäuber eingesetzt, bei denen die Kapillaren nicht konzentrisch angeordnet sind und die Probenlösung durch eine obere Kapillare fließt. Am Ende dieser Kapillare fließt die Flüssigkeit zunächst aufgrund der Schwerkraft in Richtung des Auslasses einer unteren Kapillare, die von Argon durchströmt wird. Auf diese Weise findet die Wechselwirkung zwischen Gas und Flüssigkeit nicht mehr am Ende der inneren Kapillare statt und ein Verstopfen wird vermieden. [14]

Zu den Zerstäubern zählen außerdem die Ultraschallzerstäuber. Diese nutzen einen piezoelektrischen Kristall, der bei Anlegen einer Spannung in Schwingung versetzt wird. Mit Schwingungen im Kilo- bis Megahertzbereich wird bei Durchfluss der Probenlösung ein feines Aerosol mit Tröpfchengrößen von unter $2\ \mu\text{m}$ bei Transporteffizienzen von bis zu 30% erzeugt. Die Beladung des Plasmas mit Lösemittel wäre jedoch auf diese Weise zu hoch, sodass Ultraschallzerstäuber mit nachgeschalteter Desolvationseinheit betrieben werden. Diese besteht aus einem beheizten Rohr zur Verdampfung des Lösemittels, einer gekühlten Kondensationseinheit zu dessen Abscheidung und ggf. zusätzlich einer Membran, um den Lösungsmitteldampf weiter zu entfernen. Problematisch hierbei ist, dass flüchtige Analyten durch Diffusion durch die Membran ebenfalls verloren gehen können und die Membran außerdem zur Verstopfung neigt. [14]

Ein weiterer Ansatz der Probenzuführung flüssiger Proben geht von der Erzeugung einzelner Tröpfchen aus, die von Beginn an einen geringen Durchmesser und eine schmale Größenverteilung besitzen und damit eine weitere Filterung überflüssig machen. Ein innovatives System nutzt dazu das Prinzip von Tintenstrahldruckern (*Thermal-Inkjet-Prinzip*) und entsprechend modifizierte Druckerpatronen [49–52]. Bei diesen *Drop-On-Demand-Aerosolgeneratoren* (DOD) strömt die Probenlösung durch einen Kanal, an dem sich an einer Stelle ein Heizwiderstand befindet. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich eine Düse, die aufgrund der vorbeiströmenden Flüssigkeit mit dieser gefüllt ist. Durch Stromfluss wird der Widerstand für einen kurzen Moment erhitzt, wodurch sich eine Dampfblase bildet. Diese stößt daraufhin die Flüssigkeit in der Düse als Tröpfchen aus. Nachdem sich die Blase aufgelöst hat, wird das Reservoir erneut von der Probenlösung gefüllt und der Vorgang wiederholt sich [53]. Gegenüber etablierten Zerstäubern mit Transporteffizienzen von ebenfalls nahe 100% ließen sich mit diesem System in Abhängigkeit des gewählten Analyten Verbesserungen in der Empfindlichkeit um den Faktor 8–18 erzielen [49].

Die Frequenz der Tropfenerzeugung lässt sich zudem über einen weiten Bereich variieren, sodass eine frequenzbasierte Kalibrierung mit lediglich einer Kalibrierlösung ermöglicht wird. Aktuelle Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigen sich mit der Umsetzung des *Thermal-Inkjet*-Prinzips mithilfe eines Mikrochips (*On-Chip-DOD*), da die Druckerpatrone patentrechtlich geschützt ist. Der Chip soll außerdem für Durchflusssysteme geeignet sein und damit eine Kopplung mit chromatographischen Trenntechniken wie der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) ermöglichen [54, 55].

3.2 ZUFÜHRUNG FESTER PROBEN MITTELS ETV

Zur direkten Zuführung fester Proben sind elektrothermische Verdampfungseinheiten weit verbreitet. Besitzen flüssige Proben einen hohen Anteil organischer Matrixbestandteile, wie es etwa bei Kraftstoffproben der Fall ist, kommt die ETV ebenfalls häufig zum Einsatz. Sofern keine Kalibrierstrategien wie die Standardaddition oder *Matrix-Matching-Calibration* (MMC) gewählt werden, die entweder einige Nachteile mit sich bringen oder nicht für alle Proben zur Verfügung stehen (siehe Abschnitt 6.1), lassen sich die resultierenden Matrixeffekte bei der Analyse dieser Proben nur in seltenen Fällen unter Anwendung der Zerstäubung als Probenezuführung berücksichtigen. Unter den auch als nicht-spektralen Interferenzen bezeichneten Matrixeffekten werden Auswirkungen der Probenmatrix auf das analytische Signal verstanden, die zu Abweichungen von jenem einer wässrigen Standardlösung derselben Konzentration führen. Die Ursachen hierfür können vielfältig sein: Zum einen verursacht die Atomisierung und ggf. Anregung und Ionisation der Probenmatrix eine lokale Abkühlung des Plasmas und es steht weniger Energie für den Analyten zur Verfügung. Zum anderen wirken sich die ionisierten Matrixbestandteile in der ICP-MS negativ auf den Transport der Ionen vom Plasma in den Analysator aus, da Raumladungseffekte eine massenabhängige Diskriminierung verursachen und die Ionen vermehrt aus dem Ionenstrahl diffundieren. Beide Effekte verringern das Analytsignal und verschlechtern neben der Empfindlichkeit auch das Nachweisvermögen [56]. Erschwerend kommt hinzu, dass durch eine hohe Konzentration von C^+ im Plasma aufgrund des Eintrags organischer Matrixbestandteile neue Anregungs- und Ionisierungspfade eröffnet werden, beispielsweise durch *Charge-Transfer*-Reaktionen. Dieser Effekt kann sich sowohl positiv als auch negativ auf die Signalintensität auswirken [57, 58].

Elektrothermische Verdampfungseinheiten bestehen aus einer Verdampfungseinheit, die elektrisch oder induktiv beheizt werden kann und die darin befindliche Probe in zumeist mehreren Temperaturstufen verdampft und dem Plasma zuführt. Als Material für die Verdampfungseinheit wird häufig Graphit in Form eines länglichen Ofens eingesetzt (GF-ETV), der durch

Stromfluss nach dem Prinzip der Widerstandsheizung Temperaturen von bis zu 2400 °C erreichen kann. Die Probe wird in Probenträgern verschiedener Formen und aus verschiedenen Materialien eingewogen oder pipettiert und anschließend im Ofen platziert. Kommerziell erhältlich ist die „ETV-4000“ der Firma Spectral Systems Peter R. Perzl, die in Abbildung 2 gezeigt ist. Diese nutzt Probenträger aus Graphit, von denen bis zu 50 vorbereitet werden können und nacheinander von einer Pinzette gegriffen und in den Ofen eingesetzt werden. Alternativ dazu haben sich Verdampfungseinheiten aus Metall in der Forschung etabliert, die gegenüber Graphit einige Vorteile aufweisen und mit Wolfram als Material (W-ETV) Gegenstand dieser Arbeit sind.

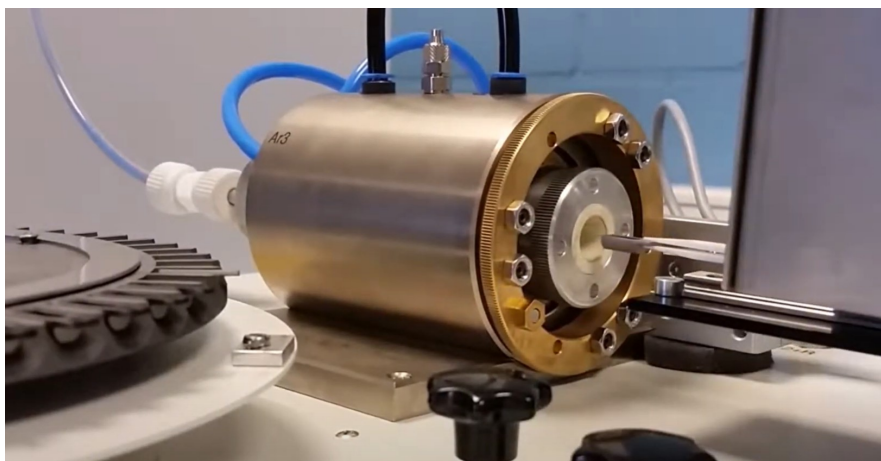


Abbildung 2: Photographische Aufnahme einer ETV-4000c von Spectral Systems Peter R. Perzl. Die Pinzette als Teil des Autosamplers greift die auf einem Rondell vorbereiteten Graphit-Schiffchen und platziert sie im Graphitrohrföfen. Bild entnommen [59].

Ein wesentliches Ziel der ETV ist es, mithilfe des in der Regel aus Trocknung, Pyrolyse, Verdampfung und Reinigung bestehenden Temperaturprogramms die Verdampfung der Matrix von der des Analyten zeitlich zu separieren. Dabei spielt es keine Rolle, ob zuerst die Matrix (z.B. im Falle organischer Matrizes) oder zuerst der Analyt (z.B. im Falle anorganischer Matrizes) freigesetzt wird. Die Separation minimiert das Ausmaß der bereits erläuterten Matrixeffekte und eröffnet die Möglichkeit einer externen Kalibrierung mit wässrigen Standardlösungen. Dies zu erreichen ist bei Arbeiten mit der ETV die größte Herausforderung [60]. Dabei können sogenannte Matrix-Modifikatoren helfen, die durch chemische Reaktion mit Matrixbestandteilen oder der Analyten die Abtrennung erleichtern.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die historischen Meilensteine bei der Entwicklung der elektrothermischen Verdampfung vorgestellt, bevor Wolfram als Material für die Verdampfungseinheit im Zusammenhang mit in der Literatur zu findenden Bauformen diskutiert wird. Danach folgt neben einer Erläuterung des Temperaturprogramms als wichtigem Parameter der Methodenentwicklung eine Einführung in die Theorie des Aero-

soltransports. Das Kapitel endet mit einem Überblick über gängige Matrix-Modifikatoren und deren Wirkmechanismen.

3.2.1 Historischer Überblick

Als „Geburtsstunde der ETV“ können die Arbeiten von Liveing und Dewar [61] aus dem Jahr 1883 angesehen werden. Dort wird die Konstruktion eines ersten Graphitrohrofens beschrieben, der auf der Bogenentladung zwischen einem vertikalen und einem horizontalen Graphitstab basierte (Abbildung 3). Der horizontale Stab war entlang der Achse aufgebohrt, sodass dort eine Probe eingebracht werden konnte. Beide Stäbe wurden mit Elektroden verbunden und innerhalb eines Kalk-Blocks platziert, sodass die Entladung innerhalb des Blocks stattfand. Das Innere des horizontalen Rohres heizte sich aufgrund der Entladung stark auf, was zur spektroskopischen Aufnahme von metallischen Emissionsspektren genutzt wurde.

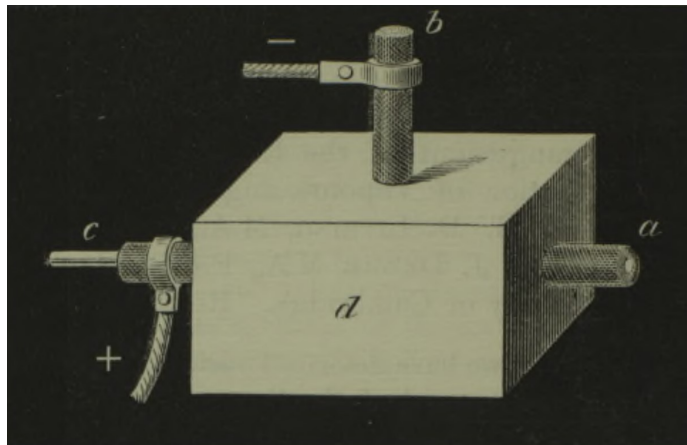


Abbildung 3: Abbildung der ersten GF-ETV nach Liveing und Dewar mit a) Graphitrohr als positive Elektrode, b) Graphitstab als negative Elektrode, c) spektroskopisches System und d) Kalk-Block. Abbildung entnommen [61].

Die Leistungsfähigkeit des Systems wurde deutlich, wengleich nur wenige orientierende Experimente durchgeführt wurden. Die Idee wurde von King 1905 aufgegriffen, der den Ofen leicht modifizierte und umfassende Studien bezüglich der qualitativen Emissionsspektrometrie durchführte [62, 63]. King gilt deshalb für Sturgeon als Urheber der GF-ETV, „wie wir sie heute kennen“ [64]. Der Schritt hin zur quantitativen Analyse wurde von L'vov gegangen [65, 66], der 1958 und damit nur drei Jahre nach dem wegweisenden und den Beginn der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) einläutenden Aufsatz von Walsh [67] den ersten Einsatz der GF-AAS demonstrierte. Obwohl die Graphitrohrtechnik heute als am meisten vorbereitete Variante angesehen werden kann, wurden induktiv gekoppelte Plasmen als Erstes mit Verdampfungseinheiten auf der Basis stromdurchflossener Metalldrähte gekoppelt. Die 1974 veröffentlichten Arbeiten von Nixon et al. markierten den

erstmaligen Einsatz in Verbindung mit der ICP-OES, wobei als Verdampfer ein Tantaldraht eingesetzt wurde. Die Popularität dieser Technik als Probenzuführungssystem für induktiv gekoppelte Plasmen war jedoch in den darauffolgenden Jahren gering, da die niedrigen Nachweisgrenzen der GF-AAS nicht erzielt werden konnten und die damaligen Spektrometer für die Messung transienter Signale nur eingeschränkt geeignet waren, was insbesondere bei einer notwendigen Untergrundkorrektur Probleme bereitete [69]. Als erstmalige Anwendung von Graphit als Verdampfermaterial für die ICP-OES gelten die Arbeiten von Gunn et al. aus dem Jahr 1978 [70]. Dieser nutzte einen Graphitstab mit Vertiefungen, in die 10 μL einer Probe eingetragen wurden. Im Jahr 1983 wurde die Graphitrohrtechnik in Verbindung mit der ICP-OES erstmals zur Bestimmung von Blei in Benzin genutzt, und damit erstmals für Proben mit organischer Matrix [71]. Im selben Jahr erfolgten auch die ersten orientierenden Studien zur Kopplung mit der ICP-MS [72]. 1988 folgte schließlich die erste Applikation einer Verdampfungseinheit auf Basis eines Wolframdrahts (W-ETV) mittels induktiv gekoppelter Plasmaspektrometrie [73]. Bei der bedeutend älteren AAS-Technik kamen Wolfram-Verdampfer jedoch schon früher zum Einsatz. Diese sind bereits seit 1972 von Williams und Piepmeier dokumentiert [74]. Einen weiteren Meilenstein in der Entwicklungsgeschichte der ETV stellte 1997 die induktive Beheizung des Graphit-Probenträgers dar. In den Arbeiten von Goltz und Salin [75] wurde dazu ein bis zu 300 μL fassender Graphit-Tiegel genutzt und in einem Induktionsofen beheizt. Bis heute hat sich diese Technik jedoch nicht weit verbreitet und es sind keine umfassenden Studien bekannt.

3.2.2 Wolfram als Verdampfer-Material

Metallverdampfer wurden in der Entwicklungsgeschichte der ETV früh in Betracht gezogen, da insbesondere die Elemente der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems zu den Elementen mit den höchsten Schmelzpunkten zählen. Diese werden unter anderem deswegen auch als Refraktärmetalle bezeichnet. Unter diesen ragt Wolfram heraus, das mit 3410 °C [76] den zweithöchsten Schmelzpunkt aller Elemente besitzt. Hohe Schmelzpunkte sind eine notwendige Voraussetzung, damit die benötigten hohen Temperaturen bei der Verdampfung erzielt werden können. Da Wolfram zudem relativ inert ist und zumindest bei niedrigen Temperaturen von Salzsäure oder oxidierenden Säuren wie Schwefel- und Salpetersäure in hohen Konzentrationen nicht angegriffen wird, ist das Material für Verdampfungseinheiten gut geeignet [77].

Ein bedeutender Vorteil gegenüber Graphit resultiert aus der niedrigeren Wärmekapazität von Wolfram. Darunter wird die Energie verstanden, die zur Erwärmung von 1 kg eines Materials um 1 °C benötigt wird. In typischen Systemen ist zusätzlich auch die Masse an Wolfram geringer, die erhitzt werden muss. Bings und Stefánka nutzten beispielsweise Wolfram-

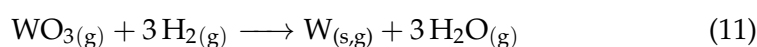
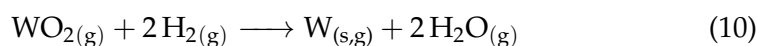
Probenhalter mit einem Gewicht von 0,1065 g, während Graphitrohre im Durchschnitt 1,4 g wiegen [78]. Beides führt dazu, dass Ströme in der Größenordnung von unter 50 A ausreichen, um die notwendigen Temperaturen zu erzielen. Dieser Strom kann von handelsüblichen Computer-Netzteilen zur Verfügung gestellt werden, die kompakt und preisgünstig sind und lediglich einen Haushaltsstromanschluss benötigen. Die kommerziell erhältliche GF-ETV „ETV-4000“ arbeitet hingegen mit Strömen von bis zu 400 A und erfordert ein aufwendiges Netzteil, das gekühlt werden muss und einen Drehstromanschluss voraussetzt [79]. Bei W-ETV-Systemen handelt es sich daher um kompakte Systeme, die gegenüber der GF-ETV eine Miniaturisierung und damit die prinzipielle Eignung zur *on-site*-Analytik ermöglichen. Ein weiterer Vorteil resultiert aus der höheren maximalen Heizrate, die aufgrund der thermischen Eigenschaften von Wolfram erreicht werden kann. Dadurch kann mehr Analyt in kürzerer Zeit verdampfen, was zu schmaleren Signalen mit höherem Signal-Rausch-Verhältnis führt und das methodische Nachweisvermögen verbessern kann. Des Weiteren lassen sich gegenüber der GF-ETV um 400 °C höhere maximale Verdampfungstemperaturen erzielen, wodurch potentiell Matrices und Analytspezies mit höheren Siedepunkten zugänglich werden. Schließlich ist Wolfram selbst zudem relativ preisgünstig und außerdem duktil, wodurch sich verschiedenste Formen einfach und reproduzierbar herstellen lassen. Als Ausgangsmaterial für Verdampfer dienen oft Wendeln von Glühlampen, die bis zur weiten Verbreitung von LEDs in nahezu jedem Haushalt vorhanden waren.

Eine Herausforderung bei der GF-ETV stellen carbidbildende Analyten oder Matrixbestandteile dar, worunter etwa Bor, Silicium und die Seltenelemente fallen. Bei der Analyse einer Bornitrid-Probe sind beispielsweise Ablagerungen von Borcarbid auf der Oberfläche des Graphitrohres dokumentiert, die die Reproduzierbarkeit verschlechtern haben und neben einem höheren Untergrundsignal auch *Memory*-Effekte verursachen [31]. Zudem werden durch den auch unterhalb des Schmelzpunkts signifikanten Dampfdruck des Graphits oder durch Oxidationsprozesse aufgrund sauerstoffhaltiger Matrix oder Trägergas-Verunreinigungen bei Einsatz der GF-ETV erhebliche Mengen Kohlenstoff in das Plasma eingetragen. Diese können für bestimmte Elemente, insbesondere in Verbindung mit der ICP-MS, zu spektralen Interferenzen führen. Zu nennen ist hier die Bestimmung von Chrom, die auf dem empfindlichsten Isotop $^{52}\text{Cr}^+$ durch Auftreten von $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ erheblich gestört wird und ein Ausweichen auf das weniger empfindliche Isotop $^{53}\text{Cr}^+$ notwendig macht [80]. Bei graphitfreien Verdampfern treten diese Effekte nicht auf.

Nachteilig an der W-ETV wirkt sich hingegen aus, dass Wolfram mit Spuren von Sauerstoff die leichtflüchtigen Oxide WO_2 und WO_3 bildet, deren Siedepunkte mit 1730 °C [76] bzw. > 1750 °C [81] angegeben werden. Dadurch gelangen zum einen analog zur GF-ETV bei jeder Messung erhebliche Mengen Wolfram in das Plasma, während zum anderen die Haltbarkeit des

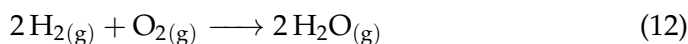
Wolfram-Verdampfers durch Versprödung eingeschränkt wird. Bei diesem Prozess muss außerdem die Bildung von Poren in Betracht gezogen werden, die zu einem veränderten Verdampfungsverhalten der Analyten führen kann. Neben sauerstoffhaltigen Verunreinigungen im Argon-Trägergas [82] wird als Sauerstoffquelle auch freigesetzter Sauerstoff durch die Pyrolyse sauerstoffhaltiger Matrix oder Rückstände von Wasser und Salpetersäure nach der Pyrolyse verantwortlich gemacht [78].

Wird dem Trägergas Wasserstoff zugesetzt, können die gebildeten Wolframoxide wieder zu Wolfram und Wasser reduziert werden. Entsprechend den Arbeiten von Hanna und Jones [27] finden die folgenden Reaktionen direkt an der Wolframoberfläche statt:



Indem das während der Verdampfung gebildete Aerosol durch ein mit Baumwolle gefülltes Glasrohr geleitet wird, kann der Wolfram-Abtrag quantifiziert werden. Die Wolfram-Verbindungen werden anschließend mit Natronlauge herausgelöst und mittels ICP-MS bestimmt. Tsukahara und Kubota konnten bei einer Verdreifachung der Wasserstoff-Flussrate einen um den Faktor 5 reduzierten Abtrag von Wolfram feststellen [82].

In einem weiteren Ansatz von Barth et al. wurde ein alternatives Vorgehen gewählt und der Restsauerstoffgehalt im Argon-Trägergas reduziert, damit die Wolframoxide gar nicht erst gebildet werden. Dazu wurde die Knallgasreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff genutzt (Gleichung 12), die in einer zusätzlichen *High-Voltage Discharge Cell* (HVDC) durch elektrische Entladung zwischen zwei Kupfer-Elektroden initiiert wurde [23]. Da das Argon-Trägergas nicht die einzige Quelle von Sauerstoff ist, konnten dementsprechend lediglich Reduktionen des Wolfram-Abtrags um den Faktor 2 erzielt werden.



3.2.3 Bekannte Bauformen der W-ETV

Im Laufe der Zeit kamen zahlreiche W-ETV-Designs zum Einsatz, bei denen drei Ausgewählte im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Am häufigsten sind Durchflusszellen verschiedener Ausführungen anzutreffen, bei denen Proben direkt auf die Wendel aufgegeben werden. Ein exemplarischer Vertreter dieser Art ist in Abbildung 4 gezeigt, wobei es sich um ein von Bings und Stefánka [78] entwickeltes System handelt. Bei diesem wird die flüssige Probe mithilfe einer Pipette auf die Wendel aufgetragen und diese in einem Argon-Strom platziert. Die verdampften Probenbestandteile werden anschließend vom Argon-Strom in das Plasma transportiert. Die

Zelle wurde aus Glas gefertigt, während die Wendel über eine Keramikhalterung eingesetzt wurde. Durchflusszellen zeichnen sich häufig durch geringe Totvolumina aus, in diesem Fall von lediglich 7,3 mL. Durch geringere Totvolumina werden in der Regel Signale mit geringerer Halbwertsbreite und besserem Signal-Rausch-Verhältnis erhalten, sodass sich das Nachweisvermögen erhöht. Zudem wird durch kompakte Aufbauten des Systems eine potentielle Miniaturisierung zugänglich.

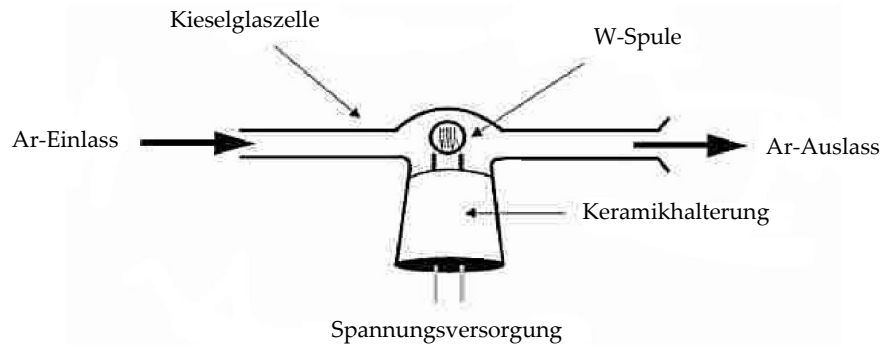


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer W-ETV-Durchflusszelle (Abbildung modifiziert nach [78]).

Eine weitere Bauart verwendet Wolfram-Boote (*Tungsten Boat Furnaces, TBF*), die unter einer Glasglocke platziert werden. Ein Bild dieses Aufbaus, der auf Okamoto et al. [83] zurückgeht und auf einer ehemals kommerziell erhältlichen Probenzuführungseinheit für die AAS basiert (SAS-705V, Seiko Instruments Inc., Chiba, Japan), ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Boote sind entnehmbar, sodass in diese eine Probe auf einer Waage eingewogen werden kann. Gegenüber klassischen Durchflusszellen mit Wendel bietet dieser Probenträger den Vorteil, dass flüssige Proben vollständig darin verbleiben und sich nicht unter Umständen bei höheren Temperaturen unter Viskositätsverringerung auf dem Boden der Zelle sammeln. Über das Totvolumen werden keine Angaben gemacht, jedoch ist aufgrund des visuellen Eindrucks von einem erheblich größeren Wert auszugehen, wodurch Nachteile im Bezug auf Nachweisvermögen und Miniaturisierbarkeit entstehen.

In der aktuellen Literatur kommt die W-ETV außerdem bisweilen als Falle (engl. *Trap*) zum Einsatz. Dabei wird der Analyt durch einen vorgelagerten Verdampfer freigesetzt, anschließend auf einer Wolfram-Wendel bei Raumtemperatur abgeschieden und dadurch von der Probenmatrix separiert. Ein anschließendes Erhitzen der Wendel setzt den Analyten frei, wodurch Matrixeffekte minimiert und das Signal-Rausch-Verhältnis erhöht wird. Auch ein Aufkonzentrieren unter weiterer Verbesserung des Nachweisvermögens ist denkbar, indem die vorgelagerte Verdampfung mehrfach wiederholt wird. Ein möglicher Aufbau unter Nutzung der Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) als nachfolgendes analytisches Verfahren ist schematisch in Abbildung 6 gezeigt und wurde von Wang

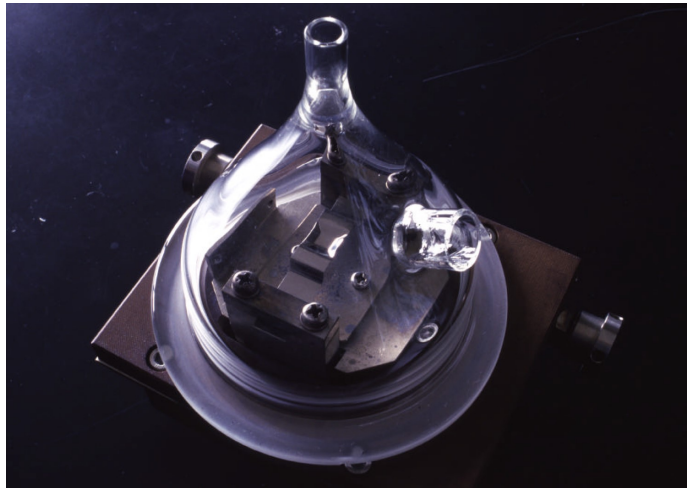


Abbildung 5: Photographische Aufnahme einer W-ETV-Einheit, die auf einem Wolfram-Boot basiert und unter einer Glasglocke betrieben wird (Abbildung modifiziert nach [84]).

et al. [85] entwickelt. Insgesamt hat sich jedoch gezeigt, dass diese Technik lediglich für Cadmium als Analyt geeignet ist. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass wahrscheinlich elementares Cadmium auf der Wolfram-Oberfläche abgeschieden wird, wobei die Ursache dieser hohen Selektivität weiterhin ungeklärt ist [86]. Durch Beschichtung der Wendel mit Edelmetallen konnten Fortschritte erzielt werden, sodass auch Blei [87], Quecksilber [88], Selen [89], Arsen [90] und Bismuth [91] als Analyten zugänglich wurden.

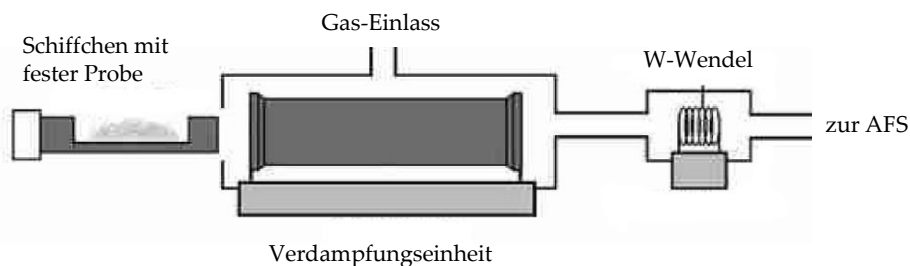


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Verdampfungseinheit mit zusätzlicher W-ETV-Falle (Abbildung modifiziert nach [85]).

3.2.4 Temperaturprogramm

Das Temperaturprogramm stellt einen wichtigen Optimierungsparameter bei der Methodenentwicklung dar. In der Regel besitzt das Temperaturprogramm mit Trocknung, Pyrolyse, Verdampfung und Reinigung vier Stufen, die nachfolgend kurz beschrieben werden [60]:

- *Trocknung*: Dabei wird eine Temperatur gewählt, die etwa bei der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels liegt und dieses dadurch entfernt. Die Temperatur sollte zudem nicht so hoch gewählt werden, dass es zur Verdampfung einer Analyt-Spezies kommt. Eine unvollständige Entfernung des Lösungsmittels kann hingegen zu sauerstoffhaltigen Rückständen führen, die bei höheren Temperaturen der nachfolgenden Stufen eine Reaktion mit der Wolfram-Oberfläche einleiten und einen erhöhten Abtrag verursachen können. Weiterhin ist eine zu hohe Heizrate zu vermeiden, da diese zu Siedeverzügen und Kondensationen an den Gefäßwänden führen könnte.
- *Pyrolyse*: In diesem zentralen Schritt wird die Matrix möglichst vollständig pyrolysiert und ggf. freigesetzt, wozu die niedrigste mögliche Temperatur genutzt wird. Im Idealfall kann dadurch die Verdampfung von Analyt und Matrixbestandteilen separiert und Matrixeffekte reduziert werden. Zu hohe Heizraten können auch in diesem Schritt Siedeverzüge verursachen und sollten vermieden werden. In Ausnahmefällen kann der Analyt auch vor den Matrixbestandteilen freigesetzt werden, wobei hier insbesondere die Analyse von Kohle als besonders hochsiedende Matrix zu nennen ist [92].
- *Verdampfung*: Im Verdampfungsschritt sollen die Analyten bei der höchsten dazu nötigen Temperatur verdampft und ein transportfähiges Aerosol gebildet werden. Dazu werden möglichst hohe Heizraten genutzt, die zu schmalen Signalen und damit zu einem größeren Signal-Rausch-Verhältnis führen können. Dieses ist wiederum direkt mit dem methodischen Nachweisvermögen verknüpft.
- *Reinigung*: Der Reinigungsschritt wird bei der maximal möglichen Temperatur ausgeführt und soll eventuell verbliebene Rückstände entfernen. Werden diese bei der nächsten Messung freigesetzt (*Memory-Effekte*), können Richtigkeit und Reproduzierbarkeit eingeschränkt werden.

3.2.5 Aerosoltransport

Analog zur konventionellen Zerstäubung ist es auch im Rahmen der elektrothermischen Verdampfung zur Erzielung eines hohen Nachweisvermögens notwendig, dass ein möglichst großer Teil der eingebrachten Analytmasse nach der Verdampfung das Plasma erreicht. Zur Bestimmung der Transporteffizienzen wird das gebildete Aerosol entweder direkt, etwa unter Nutzung von Baumwolle, aufgefangen, die Analyten anschließend herausgelöst und deren Masse mittels etablierten Verfahren bestimmt. Ein Vergleich mit der eingebrachten Masse lässt einen Rückschluss auf die Transporteffi-

zienz zu. Alternativ dazu haben sich indirekte Verfahren bewährt, bei denen alle am Transport beteiligten Komponenten nach der Analyse gespült werden und die in der Spüllösung enthaltenen Analyten anschließend quantifiziert werden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, jedes Bauteil getrennt voneinander beurteilen und Stellen vermehrter Kondensation identifizieren zu können. Ein weiteres indirektes Verfahren vergleicht die resultierenden Signalintensitäten von ETV und konventioneller Zerstäubung bei gleicher Probe. [93]

Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen ETV-Systemen in Verbindung mit unterschiedlichen Betriebsparametern und Modifikatoren sowie zahlreichen Verfahren zur Bestimmung von Transporteffizienzen lassen sich die Werte untereinander nur schwer vergleichen und einordnen. Die Bandbreite an publizierten Transporteffizienzen ist dementsprechend groß und reicht von 10 % [94] bis 100 % [95]. Hervorzuheben ist, dass eine Abhängigkeit von der Flüchtigkeit der Analyten besteht: Während Kántor und Güçer für Analyten mit mittlerer Flüchtigkeit Transporteffizienzen von 67 % bis 76 % berechneten, konnten bei hoher Flüchtigkeit nur 32 % bis 38 % erzielt werden [96].

Die theoretische Beschreibung des Aerosoltransports bei der elektrothermischen Verdampfung geht auf Kántor [97] zurück. Bei der Verdampfung bilden sich in der Gasphase zunächst durch Kollisionen verschiedener Spezies Kondensationskeime, bei denen es sich um Cluster weniger Moleküle handelt. Mit zunehmender Verdampfungsdauer gelangt mehr Substanz in die Gasphase und die Übersättigung des Dampfes steigt. Dabei lagern sich die Cluster zu Partikeln an, die einen kritischen Durchmesser d_p überschreiten müssen, um stabil und transportfähig zu sein. Kleinere Partikel neigen zu einer erneuten Verdampfung und Kondensation an kälteren Stellen wie Schlauchwänden. Der kritische Durchmesser hängt dabei von der Oberflächenspannung σ , dem molare Volumen der verdampften Spezies V_m , der Temperatur T und dem Sättigungsverhältnis S ab [97]:

$$d_p = 4\sigma \frac{V_m}{kT \ln S} \quad (13)$$

Das Sättigungsverhältnis S wiederum beschreibt das Ausmaß der Übersättigung des Dampfes und wird vom Partialdruck der jeweiligen Spezies, p_{vap} , und dem Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur der Keimbildung, $p_e(T)$, bestimmt (Gleichung 14). Je flüchtiger dabei eine Verbindung ist, desto höher ist ihr Sättigungsdampfdruck. Dadurch nimmt die Übersättigung ab und der kritische Durchmesser verschiebt sich zu größeren Durchmessern, was in geringeren Transporteffizienzen für flüchtigere Verbindungen resultiert.

$$S = \frac{p_{\text{vap}}}{p_e(T)} \quad (14)$$

Der Partialdruck p_{vap} hängt dabei von mehreren Faktoren ab, die bei der Methodenentwicklung berücksichtigt werden können und eine theoretische Interpretation von Ergebnissen ermöglichen. Dazu zählt die Stoffmenge des Analyten in der Gasphase, n_s , die Temperatur des Trägergases, T_g , die Flussrate des Trägergases, V_g , und die mittlere Verdampfungszeit des Analyten, t :

$$p_{\text{vap}} = \frac{n_s T_g R}{V_g t} \quad (15)$$

Grundsätzlich ist das Ziel, den kritischen Durchmesser zu kleineren Werten zu verschieben und somit schneller transportfähige Partikel zu erhalten und dadurch insgesamt die Transporteffizienz zu erhöhen. Dazu nötig ist entsprechend der drei Gleichungen eine hohe Übersättigung des Dampfes, die von einem hohen Partialdruck der verdampfenden Spezies verursacht wird. Dieser wiederum ist maximal, falls eine maximale Substanzmenge in möglichst kurzer Zeit bei möglichst hoher Temperatur und einem minimalen Trägergasfluss verdampft. Dabei ist zu beachten, dass die gebildeten Partikel zur Aufrechterhaltung der Transportfähigkeit auch nicht zu groß sein dürfen. Andernfalls besteht die Gefahr der Koagulation, also der Anlagerung mehrerer Partikel aneinander, die zu einem Absetzen auf dem Weg in das Plasma führen kann. Prinzipiell bietet die W-ETV bei dieser als homogene Kondensation oder *Self-Nucleation* bezeichneten Art der Aerosolbildung Vorteile gegenüber der GF-ETV, da höhere Heizraten in Verbindung mit höheren Temperaturen erzielt werden können.

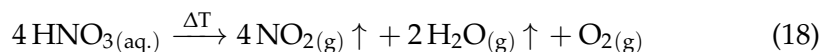
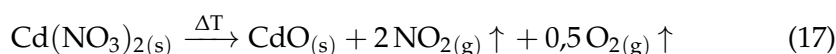
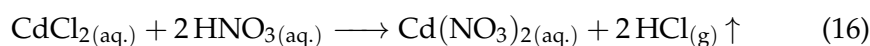
Zusätzlich kann heterogene Kondensation die Bildung von transportfähigen Partikeln wesentlich erleichtern. Bei dieser fungieren bereits vorhandene Partikel in hoher Konzentration als Kondensationskeime für verdampfende Analytspezies. Diese können beispielsweise bei der Freisetzung organischer Matrixbestandteile in Form von Ruß entstehen oder auch durch verdampftes Material von elektrothermischen Verdampfungseinheiten mit Metall-Verdampfern [97]. Bei der Methodenentwicklung kann die heterogene Kondensation gezielt adressiert werden, indem ein physikalischer *Carrier* zugegeben wird. Bei diesem handelt es sich beispielsweise um Natriumchlorid in hohen Konzentrationen, das zusammen mit den Analyten verdampft und Kondensationskeime zur Verfügung stellt.

3.2.6 Matrix-Modifikatoren

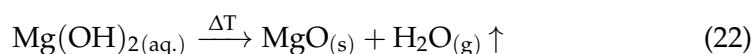
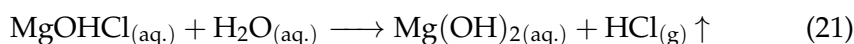
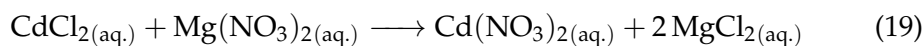
Chemische Modifikatoren werden bei GF-ETV-Analysen häufig eingesetzt, um die Flüchtigkeit der Analytspezies je nach Anforderung zu verringern oder zu erhöhen. Im ersten Fall werden dadurch höhere Pyrolysetemperaturen ohne Analytverlust zugänglich, sodass gegebenenfalls die Verdampfung der Matrixbestandteile besser von jener der Analyten separiert werden kann. Zu den leichtflüchtigen Analyten zählt etwa Arsen, das für die ETV ein her-

ausforderndes Element darstellt. Der zweite Fall wird bei besonders hochsiedenden, refraktären Analyten wie Titan und Vanadium relevant, bei denen für gewöhnlich Spezies vorliegen, deren Siedepunkt mit den üblichen Verdampfungstemperaturen nicht erreicht werden kann.

Bei einem gängigen Modifikator zur Verringerung der Flüchtigkeit handelt es sich um verdünnte Salpetersäure. Enthält die wässrige Probenlösung Chlorid, verbleiben im Probenträger nach der Trocknung die entsprechenden Metallchloride. Diese sind jedoch in der Regel relativ leichtflüchtig, wobei beispielsweise Cadmiumchlorid bereits bei 320 °C sublimiert [98]. Wird Salpetersäure vor der Trocknung zugegeben, kann Chlorid unter Bildung der entsprechenden Metallnitrats verflüchtigt werden (Gleichung 16). Die Metallnitrats zersetzen sich wiederum thermisch, sodass nach der Pyrolyse die Metalloxide verbleiben (Gleichung 17) [99]. Im Fall des Cadmiumoxids kann dadurch die Sublimationstemperatur auf 1559 °C gesteigert werden [76]. Bei der thermischen Zersetzung von Salpetersäure entstehen zudem ausschließlich flüchtige Verbindungen, sodass im Verdampfungsschritt keine zusätzlichen Komponenten in das Plasma eingetragen werden (Gleichung 18) [100].

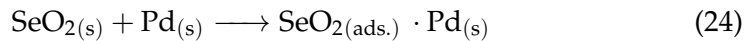
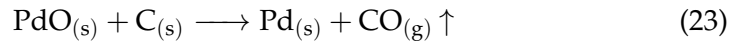


Die Bildung des entsprechenden Metallnitrats wird auch durch Zusatz von Magnesiumnitrat ermöglicht (Gleichung 19). Zudem wird nach thermischer Hydrolyse über mehrere Stufen schließlich Magnesiumoxid gebildet (Gleichungen 20 bis 22), das eine große Oberfläche besitzt und zur Adsorption der Analytspezies in der Lage ist [101]. Dadurch wird die Freisetzung zu höheren Temperaturen hin verzögert und es können höhere Pyrolysetemperaturen genutzt werden. In der Diskussion steht außerdem der Einbau der Analytspezies in das Kristallgitter von Magnesiumoxid, falls beide in derselben Kristallstruktur kristallisieren [102].

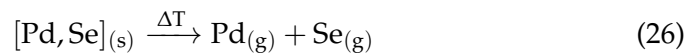
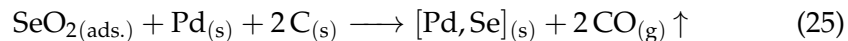


Breite Anwendung finden auch Modifikatoren der Platinmetalle, die als Chloride, Nitrats oder Oxalats eingesetzt werden. Für die Graphitrohrentechnik wurde der Wirkmechanismus insbesondere von Volynskii [103]

umfassend untersucht und wird im Folgenden für den Analyten Selen mit dem Modifikator Palladium(II)-nitrat erläutert. Zunächst wird bei der Trocknung oder zu Beginn der Pyrolyse $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ thermisch zersetzt, wobei neben NO_2 und O_2 PdO gebildet wird. Dieses kann an der reduktiv wirkenden Graphitoberfläche zu elementarem Palladium reduziert werden (Gleichung 23). Das Palladium ist ebenso wie MgO in der Lage, den Analyten in oxidischer Form zu adsorbieren (Gleichung 24).



Anschließend wird daraus unter weiterer Reduktion an der Graphitoberfläche eine nicht näher charakterisierbare Verbindung $[\text{Pd,Se}]$ gebildet, die gegenüber SeO_2 schwerflüchtig ist (Gleichung 25). Die Zersetzung bei höheren Temperaturen resultiert schließlich in der Freisetzung der gasförmigen Elemente und dem Eintrag des Analyten in das Plasma (Gleichung 26).



$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ findet als Modifikator auch in wenigen Fällen bei Systemen mit Metall-Verdampfern Anwendung, jedoch mit geringerer Effektivität als im Vergleich zur Graphitrohrtechnik [104–106]. Mechanistische Untersuchungen haben dazu nicht stattgefunden; aufgrund des Fehlens kohlenstoffhaltiger Komponenten muss jedoch von einem abweichenden Mechanismus ausgegangen werden. Auf der anderen Seite besitzt elementares Wolfram insbesondere bei höheren Temperaturen eine starke reduzierende Wirkung, die sich unter anderem in der bereitwilligen Bildung der Wolframoxide äußert und möglicherweise die Rolle des Kohlenstoffs übernehmen könnte. Insgesamt kommen Modifikatoren bei der W-ETV relativ selten zum Einsatz und eine passende Substanz kann meistens nur nach dem „*Trial-and-Error*“-Prinzip gefunden werden [107].

Für den umgekehrten Fall einer zu geringen Flüchtigkeit des Analyten wird die Tatsache genutzt, dass Metallfluoride häufig flüchtiger als die entsprechenden Oxide sind. ZrF_4 beispielsweise sublimiert bereits bei 912°C , während ZrO_2 erst bei 4300°C siedet [93]. Als Fluorierungsmittel haben sich bei der GF-ETV gasförmige Modifikatoren wie CHF_3 und CCl_2F_2 bewährt, die in geringen Mengen dem Trägergas zugesetzt werden. Alternativ werden Suspensionen von PTFE (Handelsname Teflon[®]) eingesetzt, bei denen ab ca. 415°C ebenfalls fluorierende Verbindungen freigesetzt werden [108].

3.3 ZUFÜHRUNG FESTER PROBEN MITTELS LA

Bei einer alternativen Probenzuführungstechnik für feste Proben handelt es sich um die Laserablation, die in der Regel in Verbindung mit der ICP-MS zum Einsatz kommt. Dabei wird ein Laserstrahl mit hoher Leistungsdichte auf einen kleinen Punkt einer Probe fokussiert, wodurch ein Teil der Probe verdampft und als Aerosol in das Plasma transportiert wird. Verschiedene Kalibrierstrategien erlauben einen Rückschluss auf den Elementgehalt in der Probe.

Um diese hohen Leistungsdichten zu erreichen, wird das Prinzip der stimulierten Emission genutzt. Diese ist auch im Akronym Laser zu finden, das für *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* steht. Darunter wird der elektronische Übergang von einem metastabilen, angeregten Zustand A in einen energetisch tieferen Zustand X unter Emission eines Photons verstanden, der von einem Photon derselben Energie ausgelöst (stimuliert) wurde. Dieses Photon kann von spontaner Emission aus diesem Zustand stammen. Die emittierten Photonen können anschließend weitere elektronische Übergänge stimulieren, sodass ein lawinenartiger Effekt eintritt. Grundlegend für das Auftreten dieses Effekts ist das Vorliegen einer Besetzungsinversion, d.h. einer stärkeren Besetzung des oberen Zustands. Dazu wird mindestens ein dritter Zustand I benötigt, der energetisch über A liegt. Der Übergang I→A sollte dabei schnell und strahlungslos erfolgen. Werden die Elektronen in den Zustand I angeregt (das sogenannte Pumpen), wird durch strahlungslose Relaxation der Zustand A populiert. Aufgrund seiner Metastabilität wird dadurch eine Besetzungsinversion gegenüber X erhalten und der Laserprozess findet statt. Der Vorgang läuft in einem Resonator ab, der aus zwei Spiegeln besteht, zwischen denen die Laserstrahlung reflektiert wird. Durch die definierte Länge des Resonators werden nur Wellen stabil reflektiert, deren halbe Wellenlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Resonatorlänge ist. Wenn die Länge passend gewählt wird, kann dadurch die Strahlung des Laserübergangs verstärkt werden und in Verbindung mit nachfolgender Fokussierung der Strahlung auf einen kleinen Punkt die hohe Leistungsdichte resultieren. Weitere wichtige Eigenschaften der so erzeugten Strahlung sind außerdem ihre Monochromatizität und ihre Kohärenz. [109]

Für die Laserablation kommen Laser zum Einsatz, die in der Regel mit einer Pulsdauer im Nanosekunden-Bereich gepulst werden. Bei diesen kann es sich um Festkörperlaser wie den Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) handeln, der mittels Frequenzvervielfachung bei Wellenlängen von 266 nm oder 213 nm arbeitet. Alternativ dazu haben sich Gaslaser wie der ArF-Laser bewährt, der wiederum Laserstrahlung der Wellenlänge 193 nm liefert. Neueste Entwicklungen basieren auf Lasern, die mit Pulsdauern von 100 fs arbeiten können. Zu diesen Femtosekunden-Lasern zählt etwa der Ti:Saphir-Laser (Titan-dotierter Saphir) mit einer Wellenlänge von 800 nm [110].

Trifft Laserstrahlung auf eine feste Probe, wird die Energie von den Elektronen des Festkörpers absorbiert, wodurch diese teilweise durch Photoionisation freigesetzt oder in höhere Zustände angeregt werden. Die Elektronen in angeregten Zuständen übertragen daraufhin Energie auf das Kristallgitter, sodass es zu einer schnellen Erwärmung bis hin zur Verdampfung des Materials kommt. Durch die Vorgänge bei diesem thermischen Mechanismus tritt die sogenannte Fraktionierung auf, die eine erhebliche Herausforderung bei der Laserablation darstellt. Bei dieser reichert sich das gebildete Aerosol in Abhängig der Probenmatrix mit leichter flüchtigen Analyten an, sodass starke Matrixeffekte resultieren und eine Kalibrierung erschwert wird. Abhilfe schaffen hier Femtosekunden-Laser, deren Leistungsdichte so hoch ist, dass Bindungen direkt gebrochen und die Probe verdampft wird. Femtosekunden-Laser adressieren außerdem einen weiteren Effekt, der als *Plasma Shielding* bezeichnet wird. Nach Einstrahlen des Laserpulses bildet sich nach wenigen Nanosekunden ein Plasma überhalb des Kraters. Dieses ist in der Lage, bis zu 50 % der Laserstrahlung zu absorbieren und dadurch die verdampfte Masse zu reduzieren. Bei Pulsen im Femtosekunden-Bereich ist der Verdampfungsvorgang bereits abgeschlossen, bevor es zur Bildung des Plasmas kommt. Schließlich bilden sich nach Ausstoß des verdampften Materials mit einer Geschwindigkeit von bis zu 10^4 m s^{-1} Kondensationskeime, die sich zu stabilen Partikeln anlagern und ein transportfähiges Aerosol bilden. [110–114]

Aufgrund starker Matrixeffekte, darunter die meist limitierende fraktionierte Verdampfung, hat sich die Kalibrierung als herausfordernd erwiesen. Am weitesten verbreitet ist die externe Kalibrierung mit matrixangepassten Standards, die für zahlreiche Matrices erhältlich sind. Sind diese nicht erhältlich, kann beispielsweise eine Art der *Matrix-Matching-Calibration* (siehe Abschnitt 6.1) zum Einsatz kommen. Bings nutzt dazu eine analytfreie Blindprobe, die bei gleichzeitigem Eintrag eines desolvatisierten Aerosols aus Kalibrierlösungen ablatiert wird [115]. Alternativ dazu haben sich Standardadditionen bewährt, bei denen Tröpfchen von Kalibrierlösungen mit einem Volumen im Picoliter-Bereich auf der Probe eingetrocknet und zusammen mit dieser ablatiert werden [116].

Die Anwendungsgebiete der Laserablation sind vielfältig und überlappen teilweise mit denen der ETV. Besonders hervorzuheben ist jedoch die Möglichkeit des *Elemental Mappings*, worunter das Abrastern einer Probe und Kartierung der Probenoberfläche entsprechend des Analytgehalts verstanden wird. Bei biologischen Dünnschnitten wie Krebsgeschwüren ist es dadurch etwa möglich, akkumulierte Elemente zu identifizieren und ggf. Rückschlüsse auf die Entstehung der Krebsart zu ziehen [117].

4

INDUKTIV GEKOPPELTE PLASMA-EMISSIONSSPEKTROMETRIE

Im folgenden Kapitel werden die Komponenten eines optischen Emissionsspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma beschrieben. Dieses besteht aus einer Probenzuführungseinheit, bei der es sich um die bereits eingeführten Zerstäuber-/Sprühkammersysteme oder Direktverfahren wie ETV oder LA handeln kann. Das Probenaerosol gelangt danach in das induktiv gekoppelte Plasma, in dem die Probenbestandteile möglichst vollständig verdampft und angeregt oder ggf. nach der Anregung zusätzlich ionisiert werden. Dabei wird die Strahlung der Analytatom- oder -ionen analytisch genutzt, die bei der Relaxation vom angeregten in den Grundzustand emittiert wird. Aufgrund der Anregung in eine Vielzahl von Emissionszuständen und der Anwesenheit anderer emittierender Spezies ist diese Strahlung polychromatisch, sodass sie durch einen nachfolgenden Mono- oder Polychromator spektral aufgetrennt werden muss. Im Anschluss daran findet die Detektion statt.

4.1 DAS INDUKTIV GEKOPPELTE PLASMA

Das induktiv gekoppelte Plasma wurde zur Quantifizierung in der Analytischen Chemie erstmals 1964 von Greenfield et al. [118] und 1965 von Wendt und Fassel [119] in voneinander unabhängigen Arbeiten erwähnt. Das Plasma diente in diesen Arbeiten und denen der darauffolgenden Jahre ausschließlich als Anregungsquelle und markierte den Anfang der heute in der Elementanalytik weit verbreiteten Technik der ICP-OES. 1980 wurde dann von Houk et al. [120] erstmals über die Kopplung mit einem Massenspektrometer berichtet und damit die Technik der ICP-MS eingeführt.

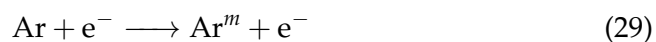
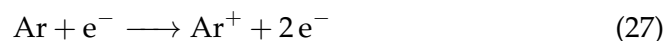
Plasmen sind elektrisch leitfähige und nach außen elektrisch neutral geladene Gase, die Kationen, Elektronen, Radikale und ggf. nicht dissoziierte bzw. gebildete Moleküle enthalten. Sie können grundsätzlich auf zwei Wegen erzeugt werden: Indem ein Gas durch Entladung zwischen Elektroden einem elektrischen Feld ausgesetzt wird und durch Induktion. Die Anfänge der Plasmaspektrometrie beruhen auf der erstgenannten Technik, wobei hier vor allem das *Direct-Current Plasma* (DCP) zu nennen ist. Die Forschung und Anwendung konzentriert sich heutzutage jedoch nahezu vollständig auf induktiv erzeugte Plasmen.

Nachfolgend werden die Erzeugung des Plasmas und die darin ablaufenden Vorgänge vorgestellt. Anschließend wird die Rolle von Wasserstoff beschrieben, der im Zusammenhang mit der W-ETV häufig zum Einsatz

kommt und das Plasma auf vielfältige Weise beeinflusst. Außerdem werden Effekte erläutert, die zu einer Verbreiterung der Emissionslinien führen, sowie unterschiedliche Temperaturbereiche des Plasmas, die eine analytisch relevante Änderung der jeweils dominierenden Spezies innerhalb des Plasmas verursachen. Der Abschnitt endet mit einer Beschreibung möglicher Beobachtungsstrategien zur Beprobung des Plasmas.

4.1.1 Erzeugung

Das induktiv gekoppelte Plasma wird mithilfe eines Radiofrequenz-Generators erzeugt, der Wechselspannung mit einer Frequenz von 27 MHz oder 40 MHz an eine in der Regel mit Silber beschichtete Kupfer-Spule anlegt. Die Spule ist mit mehreren Windungen um den äußersten Kanal einer aus drei Kieselglasrohren bestehenden Plasmafackel gewickelt, durch die unter anderem das Argon-Plasmagas und das Probenaerosol zugeführt werden (siehe Abbildung 7). Die an die Spule angelegte Wechselspannung erzeugt ein magnetisches Wechselfeld, dessen Feldlinien in Relation zur Spule axial verlaufen. Wird Argon durch einen Teslafunken teilweise ionisiert, wirkt auf die freigesetzten Elektronen aufgrund ihrer Eigenschaft als bewegte Ladungsträger die Lorentz-Kraft. Durch diese wiederum wird ein Wirbelstrom (engl. *Eddy Current*) in radialer Ausrichtung induziert [121]. Die Elektronen stoßen dabei mit anderen Teilchen zusammen, wobei weitere Elektronen, Ionen, angeregte Atome oder metastabile Atome erzeugt werden, die in einer Kettenreaktion das Plasma aufrechterhalten (Gleichungen 27 bis 29) [14]. Aufgrund der Wechselspannung werden die Ladungsträger in hoher Frequenz oszillierend beschleunigt und abgebremst, woraus in Verbindung mit der dadurch erheblich erhöhten Stoßwahrscheinlichkeit die hohen Temperaturen des Plasmas erklärt werden können. Die Induktionstechnik selbst wird auch in anderen Bereichen angewandt, wozu etwa Wirbelstrombremsen zur reibungsfreien Bremsung von Schienenfahrzeugen oder Induktionskochfelder zum schnellen Erhitzen von Speisen zählen [122].



Argon hat sich als Plasmagas bewährt, da es aufgrund der Gewinnung aus Luft nach dem Linde-Verfahren relativ preiswert ist, eine ausreichend hohe Ionisierungsenergie zur Ionisation der meisten Elemente besitzt und zudem reaktionsträge ist [123]. Die Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Kieselglasrohren, wobei durch den inneren Kanal das Probenaerosol zusammen mit dem Trägergas geleitet wird und der mittlere Kanal für die Höhen-

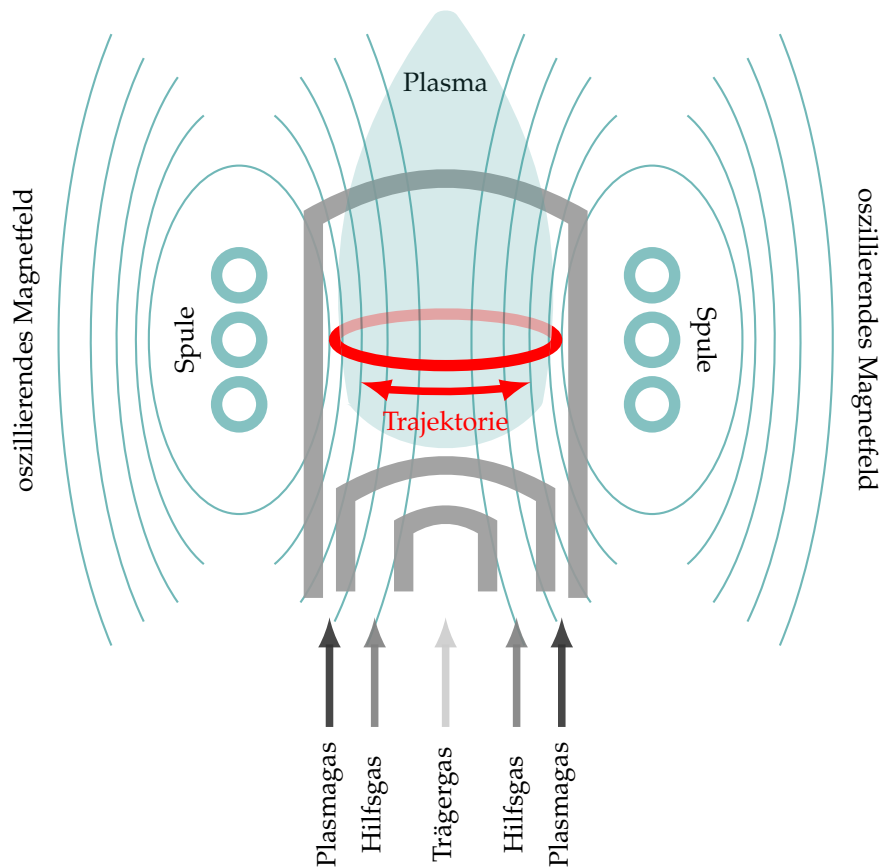


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Plasmafackel mit Spule und Gasströmen. Die rote Bahn stellt die Trajektorie der Elektronen dar [14].

justage des Plasmas verantwortlich ist. Durch den äußeren Kanal wird hingegen das Plasmagas zugeführt. Eine Veränderung des Abstands zwischen innerem Kanal und Plasma durch das Hilfsgas des mittleren Kanals wird vor allem bei organischen sowie stark salzhaltigen Proben relevant. Durch eine Erhöhung des Abstands kann die Temperatur am Ende des inneren Kanals verringert und die Zersetzung der Probe unter Bildung von Ruß oder die Kristallisation von Probenbestandteilen unterdrückt werden. Beide Fälle können zu einem Verstopfen des Kanals führen.

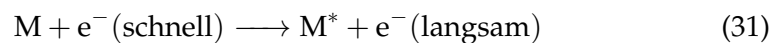
4.1.2 Vorgänge im Plasma

Im Plasma laufen neben den Reaktionen zu dessen Erhaltung zahlreiche weitere Vorgänge ab. Zentral ist die Rekombination von Argon-Ionen und Elektronen, wobei angeregte Argon-Atome entstehen (Gleichung 30). Diese emittieren bei Relaxation in den Grundzustand Photonen der Wellenlänge der beiden Argon-Resonanzlinien (106,7 nm und 104,8 nm) [123]. Durch die Kollision werden die Elektronen zudem abgebremst und geben die überschüssige kinetische Energie in Form von Bremsstrahlung ab. Da die Geschwindigkeitsverteilung vor der Kollision kontinuierlich ist, entsteht dar-

aus ein kontinuierliches Untergrundspektrum mit einem Maximum bei etwa 420 nm. Dieses ist für die bläuliche Farbe des Plasmas verantwortlich.

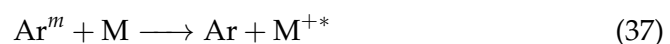
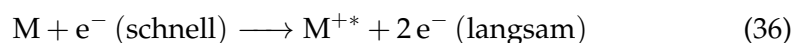
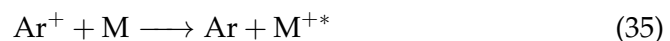


Zur Erzeugung von angeregten Analytatomen M^* oder -ionen M^{+*} kommen verschiedene Vorgänge infrage. Für die Bildung von angeregten Atomen werden unter anderem Kollisionen von Atomen im Grundzustand mit schnellen Elektronen (Gleichung 31) sowie Rekombinationen von Analytionen mit Elektronen (Gleichung 32) verantwortlich gemacht. Bei der Relaxation der angeregten Zustände in den Grundzustand kann ein Photon emittiert werden, dessen Energie der Energiedifferenz ΔE beider Zustände entspricht (Gleichung 33). Die Wellenlänge des Photons kann mithilfe des Planck'schen Wirkungsquantums h und der Lichtgeschwindigkeit c berechnet werden (Gleichung 34). Zur Quantifizierung wird schließlich die Konzentrationsabhängigkeit der analytspezifischen emittierten Strahlungsintensität ausgenutzt.



$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} \quad (34)$$

Angeregte Ionen können beispielsweise durch Stöße mit Argon-Ionen oder schnellen Elektronen entstehen (Gleichungen 35 und 36), wobei in beiden Fällen die Ionisation durch Übertragung der kinetischen Energie erfolgt und diese daher als thermische Ionisation bezeichnet wird. Zum anderen sind nicht-thermische Ionisationsmechanismen von Bedeutung, zu denen die Penning-Ionisation (Gleichung 37) zählt. Bei dieser erfolgt die Ionisation des Analyten durch Übertragung der Anregungsenergie von metastabilen Argon-Atomen bei der Kollision [123]. Die anschließende Relaxation der angeregten Spezies in den Grundzustand kann ebenfalls von der Emission eines Photons begleitet werden (Gleichung 38).



Im Plasma existieren eine Vielzahl von Spezies, die stark unterschiedliche Stoßquerschnitte und Massen besitzen. Dadurch ist die Energieübertragung

untereinander nicht effizient und es herrscht kein thermisches Gleichgewicht mit einer einheitlichen Temperatur. Diesem steht zudem das fehlende Gleichgewicht zwischen Absorption und Emission entgegen, da Energie durch Strahlung verloren geht. Eine Charakterisierung des Plasmas hinsichtlich der Temperaturen erfolgt daher unter der näherungsweisen Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichts, wodurch verschiedene Verteilungsfunktionen zur Beschreibung der Temperatur in Abhängigkeit der jeweiligen Spezies genutzt werden können. Zu diesen Temperaturen zählen die kinetische Temperatur der Elektronen (T_e) und der schwereren Teilchen (T_{kin}) sowie die Anregungs-, Ionisations- und Rotationstemperatur (T_{exc} , T_{ion} und T_{rot}), die jeweils ein Maß für das Besetzungsverhältnis von angeregten, ionisierten und Rotationszuständen gegenüber den jeweiligen Grundzuständen sind. Diese Temperaturen liegen in der Regel in einem Bereich zwischen 2000 K und 12000 K und treten in der folgenden Reihenfolge auf: [123]

$$T_{rot} < T_{kin} < T_{exc} < T_{ion} < T_e \quad (39)$$

4.1.3 Einfluss von Wasserstoff

Bei der W-ETV wird häufig Wasserstoff dem Trägergas zugesetzt, um den Wolfram-Abtrag zu reduzieren. Wasserstoff hat Einflüsse auf die Geometrie und die Temperaturen des Plasmas, die alle auf die gegenüber Argon erhöhte Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen sind. Dadurch ist die Energieübertragung von äußeren in zentrale Stellen des Plasmas effizienter und es werden mehr Ladungsträger gebildet. Aufgrund einer konstanten Ladungsträgerdichte kontrahiert deshalb das Plasma, was visuell anhand einer schmaleren Plasmaform verfolgt werden kann. Dieser Effekt wird als „*Thermal-Pinch-Effekt*“ bezeichnet und erhöht aufgrund des geringeren geometrischen Querschnitts die Gasgeschwindigkeit [124]. Vergleichbar ist dieser Effekt mit konzentrischen Zerstäubern, bei denen sich am Ende des äußeren Kanals aufgrund der Verringerung des Durchmessers die Gasgeschwindigkeit ebenfalls deutlich erhöht. Eine weitere Erhöhung der Gasgeschwindigkeit wird durch die Erhöhung der kinetischen Temperatur der schwereren Teilchen (T_{kin}) erzielt, die ebenso wie eine Erhöhung der vier anderen Temperaturen beobachtet werden konnte [124, 125]. Die Erhöhung der Geschwindigkeit führt zu einer reduzierten Aufenthaltszeit der Analyten im Plasma und kann die Analyse positiv wie negativ beeinflussen: Zum einen kann die Zeit nicht ausreichen, um die Analyten vollständig zu atomisieren oder zu ionisieren. Zum anderen wird durch eine verringerte Aufenthaltszeit auch die Bildung polyatomarer Interferenzen in der ICP-MS eingeschränkt, was bei *Cool-Plasma*-Bedingungen in Verbindung mit geringeren Generatorleistungen gezielt genutzt wird (siehe Abschnitt 5.5.1). Die höheren Temperaturen führen auf der anderen Seite jedoch auch dazu, dass refraktäre Verbindungen mit hohen Siedepunkten effizienter atomisiert oder ionisiert werden

können. Eine höhere Ionisationstemperatur erhöht zudem die Ionenausbeute von Analytatomen mit hohen Ionisierungsenergien und ist im Fall der ICP-MS von besonderem Nutzen.

4.1.4 Linienverbreiterungsmechanismen

Aufgrund der diskreten Energiedifferenzen der beteiligten Zustände wäre ein resultierendes Spektrum mit scharfen Analytlinien unendlich kleiner Halbwertsbreite zu erwarten. Tatsächlich werden Linien erhalten, deren Halbwertsbreiten $\Delta\lambda$ in der Größenordnung mehrerer Picometer liegen [126]. Dafür verantwortlich sind im Wesentlichen drei Linienverbreiterungsmechanismen: Die natürliche Linienbreite, die Doppler-Verbreiterung und die Stoß- oder Druckverbreiterung.

Die natürliche Linienbreite resultiert aus der Heisenberg'schen Unschärferelation, wonach es nicht möglich ist, mit beliebiger Genauigkeit Ort und Impuls eines Teilchens zu bestimmen. Aus dieser Beziehung ergibt sich ein analoges Verhältnis für die Energie des freigesetzten Photons, die aufgrund der kurzen Lebensdauer τ des angeregten Zustands nicht beliebig genau ermittelt werden kann. Der Beitrag zur Halbwertsbreite aus dieser Linienverbreiterung $\Delta\lambda_N$ lässt sich mithilfe folgender Gleichung berechnen [46]:

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda^2}{\tau \cdot c} \quad (40)$$

Für die Emissionslinie der Wellenlänge 589,592 nm eines Natrium-Atoms und einer Lebensdauer des angeregten Zustands von $2,5 \cdot 10^{-9}$ s ergibt sich eine Halbwertsbreite von 0,46 pm. Dieser Beitrag ist daher als gering einzustufen.

Des Weiteren verursacht die Doppler-Verbreiterung eine Verbreiterung $\Delta\lambda_D$ der Emissionslinien. Diese entsteht durch die ungerichtete thermische Bewegung der Atome und Ionen im Plasma und ist neben der Wellenlänge abhängig von der kinetischen Gastemperatur T und dem Atomgewicht M des Analyten (siehe Gleichung 41 [127]). Bewegen sich die emittierenden Teilchen relativ gesehen auf den Detektor zu, erreichen diesen häufiger Wellenberge- und -täler, sodass die detektierte Wellenlänge verringert wird („Blauverschiebung“). Da die Bewegung statistisch in alle Raumrichtungen erfolgt, tritt der umgekehrte Fall der „Rotverschiebung“ im selben Umfang auf, wodurch eine Verbreiterung der Linie resultiert.

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (41)$$

Die Halbwertsbreite derselben Natrium-Emissionslinie erhöht sich für eine kinetische Gastemperatur von 6300 K aufgrund der Doppler-Verbreiterung

um 7,0 pm und liegt damit eine Größenordnung über der natürlichen Linienbreite.

Zusätzlich tritt die Stoß- oder Druckverbreiterung in Erscheinung. Stöße der Analyt-Atome oder -Ionen mit Argon-Atomen oder -Ionen des Plasmas bewirken eine Deformation des Teilchens, sodass es zu einer Verschiebung der Energieniveaus kommt. Beim Relaxationsvorgang werden daher je nach Ausmaß der Deformation zum Zeitpunkt des Übergangs Photonen einer leicht unterschiedlichen Energie emittiert. Für Natrium sind in der Regel Linien zu erwarten, die um etwa 3 pm stoßverbreitert sind [46].

4.1.5 Plasmazonen

Die heterogene Natur des Plasmas hinsichtlich der Temperaturen und deren räumliche Verteilung führt zu Plasmazonen, in denen unterschiedliche Vorgänge überwiegen. Grund dafür ist die temperaturabhängige Besetzung von angeregten und ionisierten Zuständen der beteiligten Spezies. Die Zonen lassen sich anhand des Eintrags einer Yttrium-Lösung visuell bestimmen, da hier die Energien der intensivsten Emissionslinien sowohl für Atom, Ion und Molekül im sichtbaren Bereich liegen. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 8 gezeigt, wobei sich folgende Nomenklatur durchgesetzt hat [14]:

- *Initial Radiation Zone (IRZ)*, erste Anregungszone: Die Emission findet hier überwiegend aus angeregten Atomzuständen statt, wobei sich im Falle der Y-Lösung eine rote Farbe ergibt. Temperatur und Aufenthaltszeit im Plasma sind zur Ionisation noch nicht ausreichend hoch. Die Atomisierung ist jedoch nicht immer vollständig abgelaufen, sodass diese Zone (bei radialer Betrachtung) in der Regel nicht zur Quantifizierung gewählt wird.
- *Normal Analytical Zone (NAZ)*, normale analytische Zone: Hier erfolgt die Emission überwiegend aus angeregten ionischen Zuständen. Die intensivsten Emissionslinien des Yttriums liegen im blauen Spektralbereich. Zur Quantifizierung wird diese Zone verwendet.
- *Plasmaschweif*: In diesen oberen und Randbereichen des Plasmas findet eine deutliche Abkühlung statt. Diese führt zu Rekombination der verschiedenen Spezies unter Bildung von Oxiden und anderen Molekülen. Bei einer eingetragenen Y-Lösung wird das YO-Molekül für die resultierende rötliche Färbung verantwortlich gemacht.

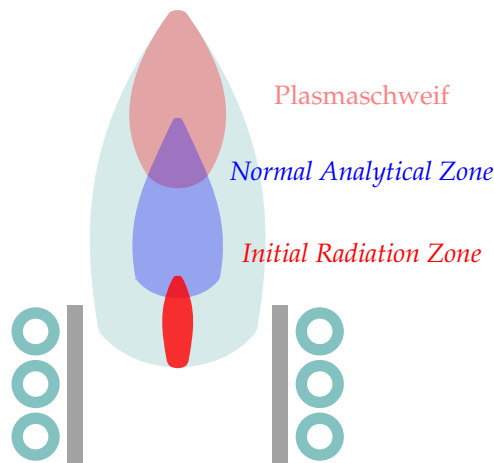


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der drei Zonen eines induktiv gekoppelten Plasmas bei Eintrag einer Y-Lösung [14].

4.1.6 Beobachtungsmodi

Die emittierte Strahlung kann an verschiedenen Stellen des Plasmas beobachtet werden. Dabei wird zwischen radialer (oder *Side-On*) und axialer (oder *End-On*) Betrachtung unterschieden.

Die ersten kommerziell erhältlichen ICP-OES-Spektrometer waren mit radialem Aufbau erhältlich. Dieser besitzt mit der variierbaren Beobachtungshöhe einen zusätzlichen Optimierungsparameter und erhöht dadurch die Flexibilität des Systems. Die optimale Beobachtungshöhe bezüglich maximaler Empfindlichkeit ist dabei aufgrund der unterschiedlichen Lage der beteiligten Energiezustände von der jeweiligen Emissionslinie abhängig und kann durch die radiale Betrachtungsweise für jede Problemstellung optimiert werden. Die Beobachtungshöhe wird in der Regel auf die NAZ ausgerichtet, sodass der kühlere Plasmaschweif nicht beprobt wird und sowohl spektrale als auch nicht-spektrale Interferenzen minimiert werden. Eine typische nicht-spektrale Interferenz stellt in diesem Zusammenhang der sogenannte Alkalifehler dar. Dieser tritt auf, falls leicht ionisierbare Matrixelemente in hoher Konzentration vorliegen, die die Elektronendichte des Plasmas erhöhen und das Ionisationsgleichgewicht der Analyten auf die Seite der Atome verschieben. Häufig wird dadurch ein nicht-linearer Anstieg der Kalibrierfunktion für Atomlinien beobachtet, der die Quantifizierung erschwert. In solchen Fällen kann die Beobachtungshöhe bei radialer Beobachtung auf die IRZ ausgerichtet werden, in der die Ionisation noch nicht weit fortgeschritten ist und der Effekt des Alkalifehlers deutlich reduziert auftritt. Bei axialer Betrachtung ist diese Korrektur nicht zielführend, da alle Bereiche des Plasmas beprobt werden. [126]

Nachteilig wirkt sich an dieser Strategie der geringe Querschnitt des beprobten Plasmateils aus. Dadurch wird ein großer Teil der emittierten Strahlung nicht erfasst, woraus ein um den Faktor 5–10 niedrigeres Nachweisvermögen für die meisten Elemente gegenüber der axialen Betrachtungsweise

resultiert. Um die Nachweisgrenzen zu reduzieren, wurde bereits Ende der 1970er Jahre ein axialer Aufbau umfassend evaluiert [128]. Um diesen zu realisieren, werden zusätzliche *Interface*-Komponenten benötigt, da der Lichtleiter gegenüber den hohen Plasmatemperaturen nicht beständig ist. Verschiedene Varianten wurden bereits erprobt: Das *Interface* kann zum einen aus Metallkonen bestehen, wie sie auch in ähnlicher Form bei der Plasmamassenspektrometrie zum Einsatz kommen (siehe Abschnitt 5.2). Dadurch wird die Hitze aus dem optischen Pfad verdrängt. Zum anderen kann eine Schutzgas-Vorrichtung genutzt werden, die in Höhe des Plasmaschweifs in orthogonaler Richtung einen schnellen Gasstrom erzeugt und so den Plasmaschweif ablenkt. Weiterhin wurden auch Vakuumpumpen zur Absaugung des Plasma verwendet, um die verbleibende Wärme zu reduzieren. [129]

Durch den axialen Aufbau gelangt jedoch auch Strahlung aus anderen Zonen als der NAZ in die Optik, insbesondere auch Molekülemissionsstrahlung aus kälteren Bereichen des Plasmas. Diese kann den Untergrund erhöhen und beispielsweise im Fall des Alkalifehlers signifikante Matrixeffekte verursachen. Allgemein wird die axiale Betrachtungsweise daher bevorzugt, falls das maximale Nachweisvermögen in Verbindung mit bekannten Matrizes erzielt werden soll. Wird eine höhere Robustheit bezüglich unbekannter Matrizes benötigt, ist eher der radiale Aufbau vorteilhaft. Weiterhin erweisen sich die zusätzlichen Komponenten im Fall der axialen Betrachtung als nachteilig. Diese werden thermisch stark beansprucht und verursachen dadurch einen erhöhten Reinigungs- und Wartungsaufwand, der sich wiederum in höheren Betriebskosten niederschlägt. [130]

Um die Vorteile beider Varianten in einem System zu nutzen, wurden *Dual-View*-Geräte entwickelt. Diese erlauben in ihren neuesten Entwicklungen die gleichzeitige Messung von radialem und axialem Signal, wobei die Photonen des radial beprobten Plasmas direkt zur Optik geleitet werden, während im axialen Fall ein System aus mehreren Spiegeln nötig ist [131].

Bei dieser Art von Systemen gelangt die Strahlung jedoch nur entweder axial oder radial auf den direkten optischen Pfad. Der jeweils andere Teil wird über mehrere Spiegel umgelenkt, wobei bis zu 15% der Strahlungsintensität pro Spiegel verloren gehen. *Dual-View*-Geräte sind daher immer ein Kompromiss aus einer bevorzugten und einer sekundären Betrachtungsrichtung. Aus diesem Grund wurden *Multi-View*-Geräte entwickelt, die eine mechanische Drehung der Spule und der Plasmafackel um 90° ermöglichen. Dadurch lässt sich das Plasma entweder axial oder radial beproben, wobei für beide Fälle der optimale Lichtweg genutzt wird. Eine simultane Betrachtung ist dadurch nicht mehr möglich, jedoch unterscheiden sich die optimalen Betriebsbedingungen des Plasmas beider Varianten ohnehin deutlich. [130]

Des Weiteren sind *Dual Side-On Interface*-Geräte kommerziell erhältlich. Diese beproben das Plasma radial simultan von zwei gegenüberliegenden Seiten. Dadurch gelangt im Idealfall die doppelte Strahlungsintensität in das Spektrometer, wodurch das Nachweisvermögen um den Faktor 2 erhöht

werden kann. Wenngleich das Nachweisvermögen von axialen Geräten weiterhin größer ist, verkleinern sich jedoch die Unterschiede mit jeder neuen Entwicklungsstufe [132].

4.2 MONO- UND POLYCHROMATOREN

Das in den optischen Pfad gelangende polychromatische Strahlenbündel enthält Strahlung einer Vielzahl verschiedener Wellenlängen. Neben kontinuierlichem Untergrund und den Bandenspektren vieler im Plasma existierender molekularer Spezies treten vor allem zahlreiche Emissionslinien der Analytatom- oder -ionen auf. 70 der am häufigsten bestimmten Elemente sind dabei in einem Spektralbereich von 200 nm bis 600 nm für ca. 70.000 Linien verantwortlich [44]. Als Folge dieser hohen Liniendichte werden höhere Anforderungen an die Mono- und Polychromatoren gestellt, als es bei der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) der Fall ist. Zentrales Bauteil beider Varianten ist das dispergierende Element, bei dem es sich entweder um Prismen handelt, die Strahlung auf Grundlage der Lichtbrechung dispergieren, oder um Gitter, deren Fähigkeit zur Dispersion polychromatischer Strahlung auf Beugungseffekten beruht.

Die Aufgabe von Monochromatoren ist es, einen kleinen Spektralbereich zu selektieren und diesen ggf. durch mechanische Bewegung der Bauteile sequentiell zu erweitern. Polychromatoren hingegen ermöglichen es, den gesamten nutzbaren Spektralbereich simultan zu erfassen. Dazu werden zweidimensionale Flächendetektoren oder *Arrays* mehrerer punktförmiger eindimensionaler Detektoren benötigt, während Monochromatoren lediglich eindimensionale Detektoren erfordern. Gegenüber der sequentiellen Messweise mit endlicher Scangeschwindigkeit ergeben sich für die simultane Variante Vorteile in Bezug auf die Rauscheinflüsse, die über das gesamte Spektrum identisch sind. Dadurch wird eine leistungsstarke simultane Untergrundkorrektur ermöglicht, die aufgrund des in der Regel signifikanten Untergrunds in der ICP-OES von besonderer Bedeutung ist. Nachteilig an Polychromatoren erweisen sich hingegen die höheren Anschaffungskosten und die stellenweise niedrigere spektrale Auflösung.

In den nachfolgenden Abschnitten werden Prismen und Gitter als dispergierende Elemente vorgestellt. Im Anschluss daran werden verschiedene Systeme aus dem Bereich der Mono- und Polychromatoren erläutert, die in kommerziell erhältlichen Geräten zum Einsatz kommen.

4.2.1 Prismen als dispergierende Elemente

Prismen dispergieren polychromatische Strahlung nach dem Prinzip der Brechung. Trifft Licht auf ein häufig aus Kieselglas oder Calciumfluorid gefertigtes Prisma [46], verringert sich aufgrund der unterschiedlichen

Brechungsindizes von Luft und dem jeweiligen Material dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit. Da die Phasenbeziehung erhalten bleibt, ändert sich dadurch zwangsläufig die Ausbreitungsrichtung. Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex findet durch diese Richtungsänderung eine räumliche spektrale Auftrennung statt, die analytisch genutzt werden kann. Gitter sind insbesondere durch Güsse eines *Master*-Gitters deutlich einfacher, kostengünstiger und exakter zu reproduzieren als Prismen, wodurch erst die Produktion großer Spektrometer-Stückzahlen mit identischen analytischen Eigenschaften gelang [133]. Das geringere Auflösungsvermögen [134] ist ein weiterer Grund, warum Prismen durch Gitter als primäre dispergierende Medien vollständig verdrängt wurden.

4.2.2 Gitter als dispergierende Elemente

Bei den in modernen Spektrometern eingesetzten Gittern handelt es sich um planare oder konkave Reflexionsgitter. Diese können aus verschiedenen Materialien wie Glas, Keramik oder Metall gefertigt sein und besitzen an der Oberfläche eine sägezahnförmige Struktur, die entweder mechanisch eingegritzt, holographisch oder durch Guss mithilfe eines bereits existierenden *Master*-Gitters erzeugt wurde [133].

Die schematische Darstellung eines planaren Beugungsgitters ist in Abbildung 9 gezeigt. Ein polychromatisches, kollimiertes Strahlenbündel trifft dabei im Einfallswinkel α bezüglich der Gitternormalen auf die Furchen des Gitters. Der Abstand zwischen zwei Furchen wird als Gitterkonstante d bezeichnet. Treffen Wellen auf Hindernisse, sind diese Punkte gemäß des Huygens'schen Prinzips Ausgangspunkte kugelförmiger Elementarwellen [135]. Diese Wellen überlagern sich daraufhin und wechselwirken entweder konstruktiv miteinander, was in einer Verstärkung resultiert, oder destruktiv, was zur Auslöschung führt. Es kann gezeigt werden, dass der Gangunterschied beim zeitlich versetzten Auftreffen der Strahlen des Bündels ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein muss, um konstruktive Interferenz zu erzielen.

Einfache geometrische Überlegungen führen zur Gittergleichung (Gleichung 42) mit Beugungsordnung n und Beugungswinkel β [44]. Die Gleichung zeigt, dass für eine Wellenlänge bei einem gegebenen Gitter mit definiertem Einfallswinkel, Gitterkonstante und Beugungsordnung genau ein Beugungswinkel existiert. Da sich der Beugungswinkel mit der Wellenlänge ändert, wird das Beugungsgitter im Falle eines Monochromators zur sequentiellen Detektion mechanisch gedreht. Bei Polychromatoren hingegen ist das Gitter fixiert und es erfolgt der Einsatz eines mehrdimensionalen Detektors. Bei der Beugungsordnung handelt es sich um eine natürliche Zahl, die auch den Wert Null annehmen kann. Für die Beugung in formal „nullter Ordnung“ ist mithilfe der Gittergleichung ersichtlich, dass für alle

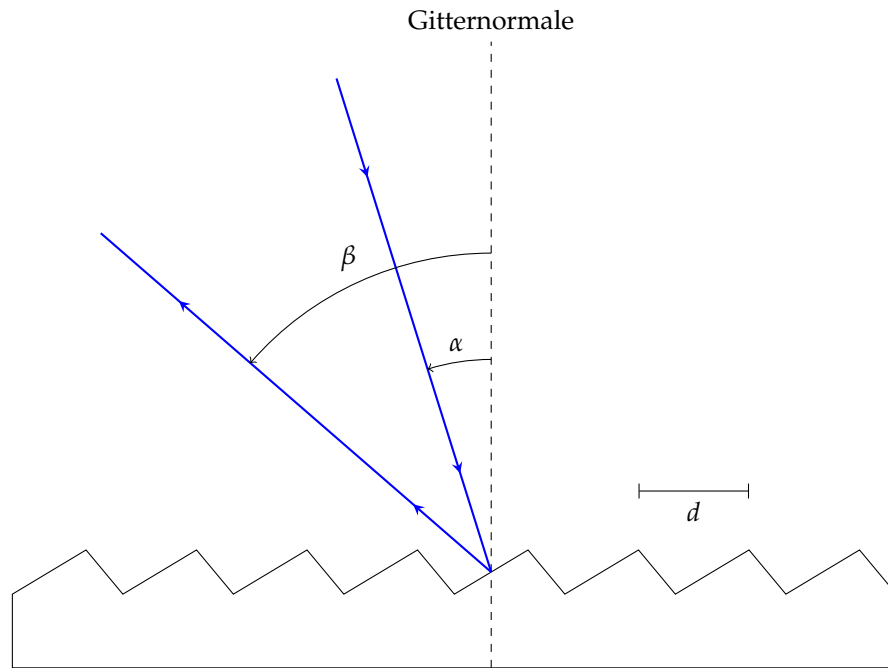


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Beugungsgitters mit Gitterkonstante d , Einfallswinkel α und Beugungswinkel β [44].

Wellenlängen bei einem Einfallswinkel von 0° ein Beugungswinkel von ebenfalls 0° resultiert und das Gitter somit die einfache Funktion eines Spiegels übernimmt.

$$n \cdot \lambda = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta) \quad (42)$$

Der Einfallswinkel eines üblicherweise verwendeten Gitters ist in der Regel nahe 0° , wodurch $\sin \alpha$ näherungsweise Null ergibt. Die Gleichung kann daher wie folgt vereinfacht werden:

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \beta \quad (43)$$

Durch Differenzierung dieser Gleichung nach der Wellenlänge lässt sich ein Ausdruck für die sogenannte Winkeldispersion $\frac{d\beta}{d\lambda}$ erhalten (Gleichung 44). Diese gibt an, wie stark sich der Beugungswinkel je Einheitswellenlänge ändert und ist eng mit der spektralen Auflösung verknüpft, wie im Folgenden kurz dargestellt wird [44].

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos \beta} \quad (44)$$

Durch Multiplikation mit der Fokallänge f des Systems kann die Lineardispersion L_D berechnet werden, die insbesondere in der reziproken Form mit der Einheit $\frac{\text{nm}}{\text{mm}}$ verbreitet ist:

$$L_D = f \cdot \frac{d\beta}{d\lambda} = f \cdot \frac{n}{d \cdot \cos \beta} \quad (45)$$

Wird die Lineardispersion schließlich durch die geometrische Spaltbreite ΔS des Monochromators dividiert, wird die spektrale Bandbreite $\Delta\lambda$ zugänglich:

$$\Delta\lambda = \frac{L_D}{\Delta S} = \frac{\Delta S \cdot d \cdot \cos \beta}{f \cdot n} \quad (46)$$

Diese gibt an, welcher Wellenlängenbereich den Austrittsspalt passieren kann und entspricht der Auflösung des Monochromators. Das Auflösungsvermögen R wiederum ergibt sich durch Division der Wellenlänge durch die spektrale Bandbreite:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (47)$$

Gemäß Gleichung 46 werden die höchsten Auflösungen bei kleinen Spaltbreiten, kleinen Gitterkonstanten, großen Beugungswinkeln und hohen Beugungsordnungen in Verbindung mit geringen Fokallängen erzielt.

4.2.3 Aufstellungen

Die verschiedenen Varianten zur Anordnung der dispergierenden Elemente und weiterer optischer Komponenten werden als Aufstellungen bezeichnet. Im Folgenden werden die drei am weitesten verbreiteten Aufstellungen kurz beschrieben: Die Czerny-Turner- und Paschen-Runge-Aufstellung sowie der Échelle-Polychromator.

Bei der Czerny-Turner-Aufstellung handelt es sich um einen Monochromator, bei dem das polychromatische Strahlenbündel durch einen Eintrittsspalt auf eine Sammellinse (Kollimator) gelangt, die die Lichtstrahlen parallelisiert und auf ein drehbares, planares Beugungsgitter leitet. Nach spektraler Zerlegung der Strahlung wird diese über eine weitere Sammellinse (Kollektor) durch den Austrittsspalt auf den Detektor geleitet. Die geometrischen Dimensionen und die Anordnung erlauben es, dass lediglich ein kleiner Spektralbereich in der Größenordnung einer Spektrallinie den Austrittsspalt passieren kann. Durch Drehung des Gitters lässt sich dieser Spektralbereich sequentiell erweitern, wobei in diesem Fall von einem scannenden Monochromator gesprochen wird. Monochromatoren in Czerny-Turner-Aufstellung ermöglichen grundsätzlich eine freie Wahl des Wellenlängenbereichs, eine im Vergleich zu Polychromatoren vergleichbare oder höhere Auflösung und sind kostengünstiger. Nachteilig wirkt sich die Anzahl der

verbauten optischen Elemente aus, die zu einem Verlust an Strahlungsintensität führen [126].

Unter den Polychromatoren hat sich die Paschen-Runge-Aufstellung (Abbildung 10) bewährt. Bei dieser werden konkave Beugungsgitter eingesetzt, die gegenüber planaren Gittern in der Lage sind, gebeugtes Licht zu fokussieren. Wird das konkave Gitter auf dem Rand eines Kreises (dem sogenannten *Rowland-Kreis*) platziert, der denselben Krümmungsradius wie das Gitter besitzt, liegen die Fokalebenebenen der jeweiligen gebeugten Wellenlängenbereiche ebenfalls auf dem Rand des Kreises. Durch die Kombination mehrerer Gitter lassen sich dadurch an verschiedenen Stellen des Kreises diskrete Wellenlängenbereiche abbilden, die mithilfe mehrerer Detektoren simultan detektiert werden können [44]. In den Anfängen der ICP-OES kamen dazu *Photomultiplier* zum Einsatz, die an bestimmte Stellen „gesteckt“ wurden. Der Käufer eines solchen Geräts musste sich daher im Vorfeld entscheiden, welche Wellenlängenbereiche detektiert werden sollen. Erst mit der Einführung der Halbleiterdetektoren wurde eine simultane Detektion des gesamten relevanten Wellenlängenbereichs möglich. Die Gitter werden typischerweise in erster Beugungsordnung bei hohen Furchendichten von z.B. 1200 Furchen pro Millimeter und Beugungswinkeln von 10° betrieben [46]. Neben den allgemeinen Vorteilen von Poly- gegenüber Monochromatoren werden bei der Paschen-Runge-Aufstellung im Vergleich zur Czerny-Turner-Aufstellung durch die abbildenden Eigenschaften des konkaven Gitters außerdem die Anzahl der optischen Komponenten minimiert [126]. Weiterhin muss das Gitter nicht mechanisch bewegt werden, wodurch gegebenenfalls der Wartungs- und Reparaturaufwand reduziert wird.

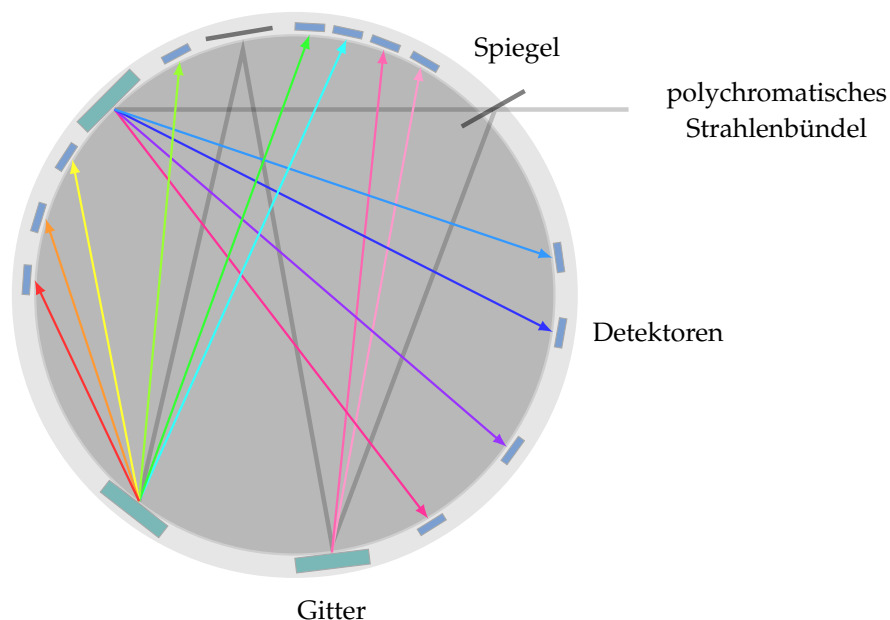


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Polychromators in Paschen-Runge-Aufstellung mit Anordnung der Detektoren auf einem *Rowland-Kreis* [14].

Als alternatives polychromatisches System wird häufig der Échelle-Polychromator genutzt. Dabei wird ein anderer Ansatz gewählt: Während die zuvor beschriebenen Gitter möglichst niedrige Gitterkonstanten besitzen, um ein hohes Auflösungsvermögen zu erzielen (siehe Gleichung 46), zeichnen sich die hier zum Einsatz kommenden Échelle-Gitter durch große Gitterkonstanten aufgrund niedriger Furchendichten von z.B. 79 Furchen pro Millimeter aus [46]. Der große Furchenabstand führt jedoch zu hohen Beugungsordnungen (z.B. $n = 75$), die wiederum entsprechend Gleichung 44 zu einer hohen Winkeldispersion führen. Zusammen mit großen Beugungswinkeln von z.B. 63° werden dadurch die höchsten Auflösungen unter den gängigen Aufstellungen erzielt. Nachteilig an einem Betrieb bei hohen Beugungsordnungen wirkt sich jedoch aus, dass es bei gegebenem Beugungswinkel zu einer Überlappung von gebeugten Strahlen unterschiedlicher Beugungsordnung kommt. Nach Gleichung 42 ergibt sich beispielsweise die Überlappung von Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 300 \text{ nm}$ bei $n = 75$ mit Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 304 \text{ nm}$ bei $n = 74$ und $\lambda = 308 \text{ nm}$ bei $n = 73$. Um diese Überlappungen spektral zu trennen, wird ein weiteres dispergierendes Element eingesetzt, bei dem es sich in der Regel um ein Prisma handelt. Das resultierende Échelle-Spektrum ist aus mehreren Zeilen zusammengesetzt, für dessen Aufnahme mehrzeilige Halbleiterdetektoren benötigt werden. Trotz zweier dispergierender Elemente zeichnen sich Échelle-basierte Systeme vor allem durch einen geringeren Platzbedarf aus, wodurch kompaktere Laborgeräte ermöglicht werden, die auf einer handelsüblichen Laborbank aufgestellt werden können. Nachteilig wirkt sich die erhöhte Anzahl optischer Komponenten aus, sodass gegenüber Polychromatoren in Paschen-Runge-Aufstellung besonders im UV-Bereich Empfindlichkeitseinbußen auftreten können. Die Unterschiede zwischen beiden Systemen sind jedoch nur für wenige Spezialanwendungen signifikant, weshalb beide in Abhängigkeit des Herstellers in modernen Spektrometern verbaut werden. [136]

4.3 DETEKTION

Bei Spektrometern mit Monochromatoren in Czerny-Turner-Aufstellung werden aufgrund der sequentiellen Messweise lediglich eindimensionale Detektoren benötigt. Auch zu den Anfängen der Polychromatoren in Paschen-Runge-Aufstellung kamen diese zum Einsatz, um die simultane Detektion weniger Wellenlängenbereiche zu ermöglichen. Unter diesen Detektoren hat sich der *Photomultiplier* bewährt, der in Aufbau und Funktionsweise dem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit diskreten Dynoden zur Detektion in der Massenspektrometrie ähnelt und aufgrund der besonderen Bedeutung auf diesem Gebiet in Abschnitt 5.6 beschrieben wird. An der Stelle der Konversionsdynode befindet sich eine Photokathode

aus einer leicht ionisierbaren Legierung wie beispielsweise aus den Elementen Na, K, Sb und Cs. Treffen Photonen auf diese Kathode, werden aufgrund des äußeren photoelektrischen Effekts Elektronen freigesetzt, die zu Elektroden (sogenannte Dynoden) hin beschleunigt werden, dort weitere Elektronen freisetzen und so eine Verstärkung typischerweise um den Faktor 10^6 bewirken [46]. Nachteilig wirkt sich neben der fehlenden Flexibilität im Bezug auf Polychromatoren auch der sogenannte Dunkelstrom auf. Dieser entsteht durch temperaturabhängige thermische Freisetzung von Elektronen und verursacht einen Untergrundbeitrag, der das Nachweisvermögen limitiert [126].

Für Systeme mit Polychromator werden heutzutage orts aufgelöste Halbleiterdetektoren eingesetzt, die unter dem Begriff *Charge-Transfer-Devices* (CTD) zusammengefasst werden. Darunter ist das *Charge-Coupled-Device* (CCD) hervorzuheben, bei dem es sich um ein *Array* von tausenden Teileinheiten, sogenannter Pixel, handelt. Der schematische Aufbau zweier Pixel ist in Abbildung 11 gezeigt. Ein Pixel besteht aus p-dotiertem Silicium, an dessen oberem Ende sich eine Metallelektrode befindet. Elektrode und Silicium werden durch eine dünne SiO_2 -Isolatorschicht getrennt. Treffen Photonen auf die Silicium-Schicht, werden durch den inneren photoelektrischen Effekt Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angehoben und dabei Elektron-Loch-Paaren ausgebildet. Durch die p-Dotierung können sich die Löcher frei bewegen, während aufgrund einer an die Elektrode angelegten positiven Spannung die Elektronen darunter angehäuft werden. Häufig wird von einem „Sammeln“ der Elektronen gesprochen. Nach einer gewissen Belichtungszeit werden die Ladungspakete für den Auslesevorgang schließlich durch Potentialänderungen schrittweise zum Ausleseverstärker am Ausgang des *Arrays* transportiert. CCD-Detektoren sind heutzutage aufgrund ihrer Kompaktheit, die zu einem hohen Auflösungsvermögen führt, ihrer Haltbarkeit und ihres geringen Dunkelstroms weit verbreitet [137]. Insbesondere die Kombination mehrerer CCD-Zeilen ist für Échelle-Systeme unverzichtbar. Nachteilig wirkt sich bei diesen Detektoren aus, dass die Auslesegeschwindigkeit von der Anzahl der zu beobachtenden Analyselinien abhängt und die Analyse signifikant verlangsamt werden kann. Zudem tritt in manchen Fällen sogenanntes *Blooming* auf, wodurch so viele Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden, dass die Ladungskapazität überschritten wird und stattdessen Elektronen in benachbarte Pixel injiziert werden. Abhilfe kann hier eine Reduktion der Belichtungszeit helfen, wobei dies aus statistischen Gründen nicht bevorzugt wird.

Kontinuierliche Weiterentwicklungen führten zu CMOS-Detektoren (*Complementary Metaloxide Semiconductor*), die mittlerweile in den neuesten Spektrometern verbaut werden [137]. Die Detektoren zeichnen sich dadurch aus, dass jeder Pixel einen eigenen Ausleseverstärker besitzt und damit simultan statt sequentiell und auch während der Messung ausgelesen werden kann. CMOS-Detektoren gelten daher als „immun“ gegenüber

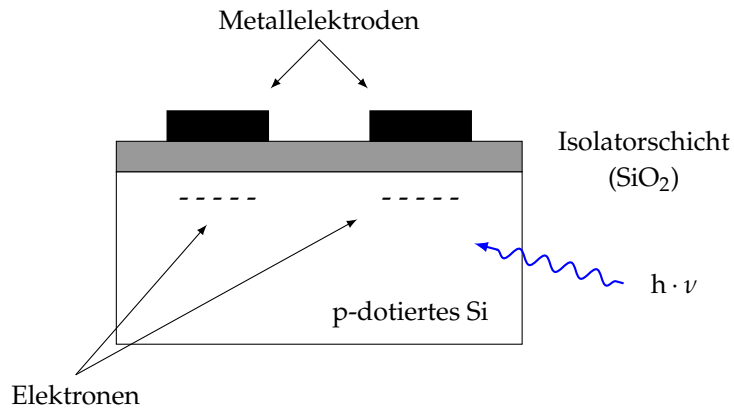


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines in der optischen Emissionsspektrometrie verwendeten CCD-Detektors [44].

Blooming [138]. Diese Art der Auslesung führt außerdem dazu, dass die Auslesegeschwindigkeit nicht mehr von der Anzahl der Analyselinien abhängt und selbst über 150 Linien ohne Geschwindigkeitsverlust detektiert werden können [126, 137].

5

INDUKTIV GEKOPPELTE PLASMA- MASSENSPEKTROMETRIE

Bei einer weiteren in der Elementanalytik etablierten Technik handelt es sich um die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Im Gegensatz zur ICP-OES werden dabei die gebildeten Analytionen zur Quantifizierung genutzt. Die Spektrometer bestehen neben einem Probenzuführungssystem (siehe Kapitel 3) aus dem induktiv gekoppelten Plasma, in dem die Probenbestandteile möglichst vollständig verdampft und ionisiert werden. Die Ionen werden anschließend mithilfe eines *Interfaces* extrahiert und in das Ultrahochvakuumsystem überführt. Darin befindet sich der Analysator, der die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis trennt, gefolgt von einem Detektor zur Umwandlung des Ionenstrahls in ein elektrisches Signal. Um polyatomare Interferenzen zu adressieren, kann vor dem Analysator eine Reaktions-/Kollisionszelle eingesetzt werden.

In der ICP-MS werden in der Regel gegenüber der ICP-OES niedrigere Nachweisgrenzen erreicht, die je nach Spektrometer, Matrix und Analyt auch im Bereich pg kg^{-1} (ppq) liegen können [139]. Zusätzlich lassen sich Informationen über die Isotopenverhältnisse erhalten, die etwa bei der Provenienz- und Altersbestimmung genutzt werden. Nachteilig erweist sich das im Vergleich zur ICP-OES aufwendigere Instrumentarium, das höhere Kosten verursacht und höhere Anforderungen an das Personal stellt. Zudem ist der Einfluss nicht-spektraler Interferenzen aufgrund eines hohen Matrixeintrages meist signifikanter und lässt sich schwerer korrigieren.

5.1 DAS INDUKTIV GEKOPPELTE PLASMA

Die wesentlichen Charakteristika induktiv gekoppelter Plasmen wurden bereits in Abschnitt 4.1 umfassend beschrieben und gelten auch im Zusammenhang mit der Massenspektrometrie. Bei den dort aufgeführten Prozessen der Gleichungen 35 bis 37 entstehen Analytionen, die im Rahmen der ICP-MS analytisch genutzt werden.

Grundsätzlich führt ein erzeugtes Ion bestenfalls zu genau einem späteren Detektionsvorgang. Bei der ICP-OES hingegen übersteigt die Aufenthaltszeit eines angeregten Atoms oder Ions im Plasma die durchschnittliche Lebensdauer eines angeregten Zustands deutlich, sodass ein Atom oder Ion durch mehrfache Anregung und Relaxation eine Vielzahl von Detektionsvorgängen auslösen kann. Aus diesen Gründen sind die Brutto-Signalintensitäten bei gleichem Probeneintrag bei der ICP-OES gegenüber der ICP-MS höher. Dass dennoch das Nachweisvermögen

der ICP-OES in den meisten Fällen schlechter ist, liegt am erheblichen kontinuierlichen Untergrund, der im Wesentlichen aus der Rekombination von Argon-Ionen mit Elektronen entsteht (siehe Gleichung 30) [140]. Dadurch verringert sich das Signal-Rausch-Verhältnis, das im direktem Zusammenhang mit dem Nachweisvermögen steht (Abschnitt 6.2.2).

5.2 INTERFACE

Nachdem die Ionen im Plasma gebildet wurden, sollen sie möglichst repräsentativ extrahiert und in den Analysator geleitet werden. Auf dem Weg dorthin sollen sie möglichst nicht mit anderen Teilchen zusammenstoßen, da dabei Energie übertragen werden und sich die Zusammensetzung des Ionenstrahls ändern kann. Denkbar sind hier Rekombinationen zwischen Elektronen und Ionen oder der Zusammenstoß eines Teilchens mit einem Ion unter Bildung zweifach ionisierter Ionen. Zur Vermeidung sind mittlere freie Weglängen in der Größenordnung von Metern im Analysator notwendig [141]. Unter der mittleren freien Weglänge wird der Weg verstanden, den Teilchen ohne Kollision im Mittel zurücklegen können. Die Größe ist im Wesentlichen abhängig vom Druck, sodass der Analysator im Ultrahochvakuum bei etwa 10^{-9} bar betrieben wird [142]. Den Übergang zwischen Plasma, das bei Atmosphärendruck erzeugt wird, und Analysator stellt das aus *Sampler* und *Skimmer* bestehende und schematisch in Abbildung 12 gezeigte *Interface* her.

Bei *Sampler* und *Skimmer* handelt es sich um zwei konusförmige Bauteile, die aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit aus Nickel oder Platin gefertigt sind und zudem in der Regel im Inneren wassergekühlt werden. Je größer dabei der Durchmesser der Konen ist, desto mehr Ionen können extrahiert werden und dementsprechend auch mehr Detektionsvorgänge ausgelöst werden. Nachteilig erweist sich jedoch, dass gleichzeitig auch kältere Randbereiche des Plasmas beprobt werden, die mehr Neutralteilchen in den Analysator eintragen. Experimentell hat sich dieser Effekt als überwiegend herausgestellt, weshalb das Untergrundsignal stärker als das Analytsignal angestiegen ist und das Nachweisvermögen verschlechtert wurde [143]. Bei einem zu kleinen Durchmesser spielt hingegen die auch als Abschirmlänge bezeichnete Debye-Länge eine wichtige Rolle. Diese gibt den effektiven Radius von Ionen in der Gasphase unter Berücksichtigung der abschirmenden Elektronen an und ist konzeptionell mit dem hydrodynamischen Radius von Ionen in Wasser vergleichbar. Sobald das Potential zwischen zwei gleichgeladenen Ionen auf den Wert $1/e$ abgefallen ist, ist die Debye-Länge erreicht. Diesen Durchmesser müssen die Konen mindestens haben, damit die Ionen diese passieren können [141]. Unter Berücksichtigung beider Effekte hat sich ein Durchmesser von ca. 1 mm etabliert [144].

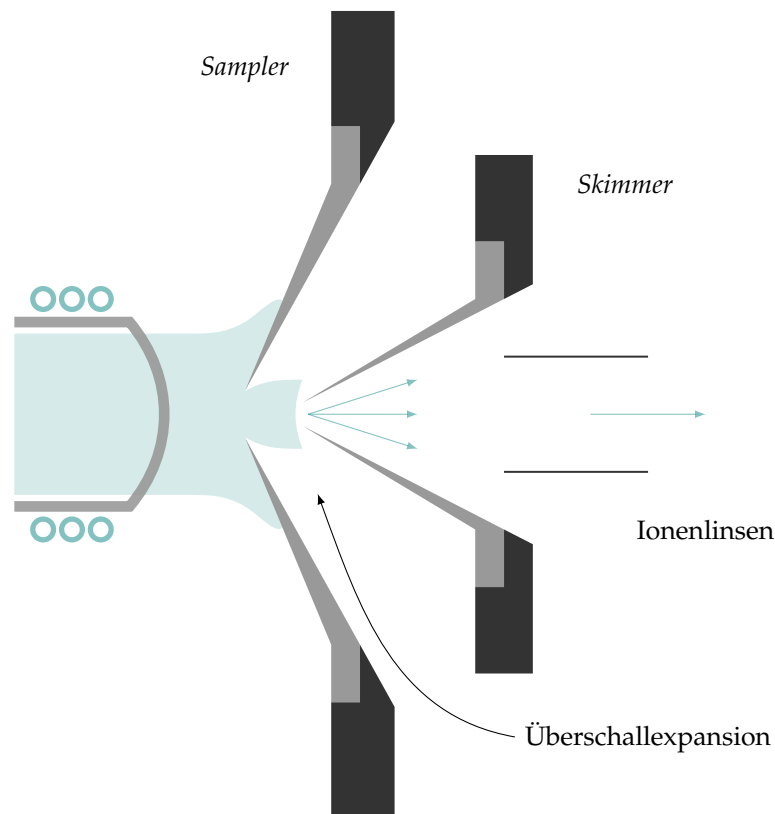


Abbildung 12: *Interface* mit *Sampler* und *Skimmer*. Das Plasma brennt kontinuierlich an den *Sampler*. Durch den Druckunterschied im Bereich zwischen *Sampler* und *Skimmer* kommt es zur Überschallexpansion. Die Ionen werden anschließend über Ionenlinsen in den Analysator geleitet [14].

Beim Übergang des Ionenstrahls in den Bereich zwischen *Sampler* und *Skimmer* mit niedrigem Druck findet eine adiabatische Expansion statt, d.h. eine Verrichtung von Arbeit ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung [109]. Dadurch sinken innere Energie und Temperatur, sodass in Verbindung mit der Verringerung der Ionendichte der Ionisationszustand „eingefroren“ werden kann und repräsentativ für die Zustände im Plasma erhalten bleibt [141]. Zudem werden bei der Expansion Geschwindigkeiten oberhalb der Schallgeschwindigkeit erreicht, weshalb der Vorgang auch als Überschallexpansion bezeichnet wird. Nach der Expansion der Ionen mit ungerichteter thermischer Bewegung werden nahezu einheitliche Geschwindigkeiten für alle im Strahl enthaltenen Ionen erreicht.

In den nachfolgenden Abschnitten wird der Effekt der kapazitiven Kopplung beschrieben, der Auswirkungen auf den *Interface*-Bereich haben kann und in der Regel die Analyse negativ beeinflusst. Im Anschluss daran wird der Bereich zwischen *Skimmer* und Analysator in den Fokus genommen, bei dem Neutralteilchen entfernt werden müssen und zudem das Phänomen der massenabhängigen Diskriminierung auftritt.

5.2.1 Kapazitive Kopplung

Während den Anfängen der Elementmassenspektrometrie wurden häufig an der Öffnung des *Samplers* kurzzeitig auftretende Lichtbögen beobachtet, die als Sekundärentladungen bezeichnet wurden. Diese führten zur erhöhten Bildung von doppelt geladenen Oxiden und polyatomaren Ionen. Außerdem wurde dadurch die Bandbreite der kinetischen Energie der extrahierten Ionen deutlich erhöht sowie die Lebenszeit der Konen verringert. Es wurden daher zahlreiche Untersuchungen unternommen, um die Ursache der Sekundärentladung zu klären und diese letztendlich zu vermeiden. [142]

Mithilfe einer sogenannten Langmuir-Sonde, im Wesentlichen einem Wolfram-Draht, konnte in Verbindung mit einem Oszilloskop ein Plasmapotential von ca. 100 V bis 200 V bestimmt werden, das mit der Frequenz des Radiofrequenz-Generators oszilliert. Diese Übertragung des Potentials von der Spule auf das Plasma ohne direkten Kontakt wird als kapazitive Kopplung bezeichnet. Der *Sampler*, mit dem das Plasma in leitender Verbindung steht, ist geerdet, sodass aufgrund der kapazitiven Kopplung eine Potentialdifferenz zwischen Plasma und Konus auftritt. Daraus resultieren Sekundärentladungen zum Angleichen des Potentials. [144]

Zur Vermeidung dieser Effekte wurden verschiedene Strategien vorgeschlagen: Zunächst wurde versucht, an den *Sampler* dasselbe Potential mit derselben Radiofrequenz anzulegen, das auch das Plasma besitzt. Hierbei kam es jedoch zu Sekundärentladungen zwischen *Sampler* und nachfolgendem *Skimmer*, sodass dieser Ansatz verworfen wurde. Weiterhin wurden die Konen flach anstelle von spitz zulaufend gefertigt, wodurch eine dünne Argon-Schutzschicht an der Oberfläche entsteht und das Ausmaß der kapazitiven Kopplung deutlich verringert wurde. Nachteilig wirkte sich diese Geometrie jedoch auf die Überschallexpansion und die Extraktion eines repräsentativen Ionenpakets aus. Auch eine Erdung der Spule wurde diskutiert [144]. Heutzutage wird überwiegend eine *ShieldTorch* eingesetzt, bei der es sich um eine dünne, geerdete Metallplatte aus Pt oder Ag handelt, die zwischen Plasmafackel und Spule positioniert wird. Diese verhindert die kapazitive Kopplung zwischen Spule und Plasma und damit auch die negativen Effekten der andernfalls resultierenden Sekundärentladungen.

5.2.2 Entfernung von Neutralteilchen

Nachdem unter einer weiteren Expansion der *Skimmer* passiert wurde, wird der Ionenstrahl durch ein elektromagnetisches Linsensystem fokussiert und in den Analysator geleitet. Zu diesem Zeitpunkt sind zusätzlich zu den Ionen noch Neutralteilchen, Elektronen und Photonen im Strahl vorhanden. Diese würden, sofern sie den Detektor erreichen, ebenfalls Detektionsvorgänge auslösen und damit den Untergrund erheblich erhöhen. Zur Entfernung kommen zwei Strategien zum Einsatz: Beim *Off-Axis*-Aufbau

wird der Analysator zum *Interface* axial leicht verschoben positioniert. Geladene Teilchen werden durch Variation der Linsenspannungen abgelenkt und auf stabile Bahnen geleitet. Ungeladene Teilchen hingegen können dem elektrischen Feld nicht folgen und treffen auf eine Metallplatte. Beim *Photon Stop* befinden sich Analysator und *Interface* dagegen in einer Ebene. Hier sorgt eine Metallplatte senkrecht zum Ionenstrahl dafür, dass Neutralteilchen auftreffen und entfernt werden, während geladene Teilchen durch den Einsatz elektromagnetischer Linsen an der Platte vorbei gelenkt werden. [14]

5.2.3 *Mass Bias*

Auf dem Weg zum Analysator tritt ein weiteres Phänomen auf, das als massenabhängige Diskriminierung bzw. *Mass Bias* bezeichnet wird. Dieses ist dafür verantwortlich, dass die Transporteffizienz der Ionen von ihrer Polarisierbarkeit abhängt. Ionen mit kleinem m/z -Verhältnis wie etwa ${}^7\text{Li}^+$ besitzen eine hohe Ladungsdichte und werden aus zentralen Bereichen des Ionenstrahls durch Coulomb'sche Abstoßung leichter abgelenkt als Ionen mit geringer Ladungsdichte und daraus resultierender geringer Polarisierbarkeit, wozu beispielsweise ${}^{208}\text{Pb}^+$ zu zählen ist. Der Effekt sorgt in der Folge für einen Empfindlichkeitsbeitrag in Abhängigkeit des m/z -Verhältnis.

5.3 QUADRUPOLE-ANALYSATOR

Der Analysator trennt die Ionen anschließend nach ihrem m/z -Verhältnis, bevor diese den Detektor erreichen. Als preisgünstiger, einfach zu bedienender Analysator mit einem Auflösungsvermögen, das in den allermeisten Fällen ausreichend ist, wird der Quadrupol-Analysator in der Elementmassenspektrometrie am häufigsten eingesetzt. Dieser besteht aus vier Stabelektroden, an die eine Wechselspannung der Amplitude V zusammen mit einer Gleichspannung U angelegt wird. Gegenüberliegende Stäbe besitzen jeweils dasselbe Vorzeichen (siehe Abbildung 13).

Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen des Quadrupol-Analysators erklärt und der Begriff der Auflösung für die Massenspektrometrie definiert.

5.3.1 Physikalische Grundlagen

Zunächst werden die Vorgänge in der xz -Ebene betrachtet. Würde lediglich die Wechselspannung anliegen, würden die Ionen im positiven Teil der Periode durch Ablenkung an beiden Elektroden im zentralen Kanal fokussiert, während der negative Teil zu einer Anziehung zu den

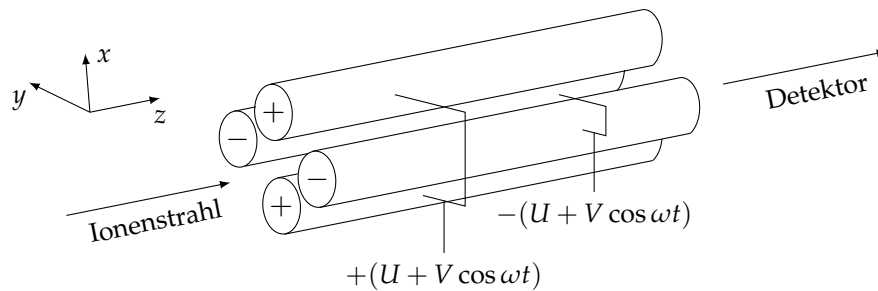


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Analysators. Die an die vier stabförmigen Elektroden angelegte Wechselspannung V wird von einer Gleichspannungskomponente U überlagert [14].

Elektroden und einer Defokussierung führen würde. Das Ausmaß beider Effekte hängt dabei von verschiedenen Parametern ab, darunter Frequenz und Amplitude der Wechselspannung und m/z -Verhältnis der beteiligten Ionen. Wird anschließend die positive Gleichspannungskomponente berücksichtigt, findet eine grundlegende Unterscheidung zwischen Ionen mit kleinem und großem m/z -Verhältnis statt: Schwere Ionen mit großem m/z -Verhältnis sind zu träge, um der Wechselfeldphase vollständig zu folgen und werden hauptsächlich vom resultierenden, durchschnittlichen Potential beeinflusst. Da dieses positiv ist, neigen die schweren Ionen zu einer Fokussierung. Leichte Ionen hingegen mit kleinem m/z -Verhältnis können dem Wechselfeld folgen und werden in jeder Wechselfeldhalbphase beschleunigt. Die Schwingungsamplitude erhöht sich, bis die Ionen schließlich auf die Stäbe treffen, entladen werden und den Detektor somit nicht erreichen. Aufgrund der Transmission schwerer Ionen wird dieser Teil des Quadrupol-Analysators als Hochpassfilter bezeichnet. In der yz -Ebene wird die Wechselspannung hingegen von einer negativen Gleichspannungskomponente überlagert. Da die schweren Ionen hier ebenfalls im Mittel lediglich vom resultierenden Potential beeinflusst werden, treffen sie auf die Elektroden und werden entladen. Leichte Ionen werden dabei in jeder Wechselfeldhalbphase fokussiert und können den Analysator passieren. Aus diesen Gründen wird diese Ebene als Tiefpassfilter bezeichnet. Die Kombination beider Filter sorgt dafür, dass nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis transmittiert werden. [145]

Die mathematische Beschreibung der Trajektorien der Ionen ist anspruchsvoll und erfolgte von Mathieu anhand von zwei Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Diese beschreiben die Bewegung in x - (Gleichung 48) und y -Richtung (Gleichung 49) und beinhalten eine zeitliche Komponente ζ ($\zeta = \omega t/2$, $\omega =$ Frequenz der Wechselspannung) und die Mathieu-Parameter A und Q . A wiederum ist direkt proportional zur Gleichspannung U , während Q von der Amplitude der Wechselspannung

V abhängig ist. Beide Parameter beinhalten die Ionenmasse m und den effektiven Radius r_0 zwischen den Elektroden. [146]

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + [A - 2Q \cos(2\xi)]x = 0 \quad (48)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} + [A - 2Q \cos(2\xi)]y = 0 \quad (49)$$

$$A = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2} \quad (50)$$

$$Q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (51)$$

Mithilfe dieser Gleichungen lassen sich Stabilitätsdiagramme in Abhängigkeit von A und Q für die x - und y -Richtung berechnen, die bei Überschneidung stabile Trajektorien der jeweiligen Ionen anzeigen. Zur Reduktion der Komplexität werden üblicherweise Darstellungen wie in Abbildung 14 gewählt, die lediglich diese überschneidenden Bereiche zeigen und für mehrere Ionen erweitert werden. In der Praxis wird nicht lediglich ein Parametersatz für A und Q zur Selektion eines Ions mit einem m/z -Verhältnis gewählt, sondern beide Parameter linear variiert, um sequentiell einen großen Massenbereich abzudecken. Die resultierende Arbeitsgerade wird so gewählt, dass die Stabilitätsbereiche nicht überlappen und daher eine Trennung nach dem m/z -Verhältnis stattfindet.

Bei der Darstellung ist auch zu erkennen, dass die Schnittflächen mit der Arbeitsgeraden gering sind und dadurch Transmission und Empfindlichkeit negativ beeinflusst werden. Ein alternativer Ansatz wählt flachere Geraden, wodurch die Auflösung eingeschränkt wird, die Empfindlichkeit jedoch deutlich erhöht werden kann. Dieser *Bandpass*-Modus kann zum Einsatz kommen, falls die Empfindlichkeit für Analyten wie Gadolinium mit mehreren Isotopen ähnlicher Häufigkeit nicht ausreicht und zudem keine Interferenzen in diesem Massenbereich zu erwarten sind [146].

5.3.2 Auflösung

In der Massenspektrometrie sind zwei Signale „aufgelöst“, wenn die Signalintensität zwischen ihnen auf unter 10% abgefallen ist. Das dazu notwendige Auflösungsvermögen R lässt sich mithilfe von Gleichung 52 und der Masse m des Ions sowie dem selektierten Massenbereich Δm berechnen. Δm wird auch als Auflösung bezeichnet, wobei die Unterscheidung zwischen Auflösung und Auflösungsvermögen nicht überall getroffen wird [14, 142].

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (52)$$

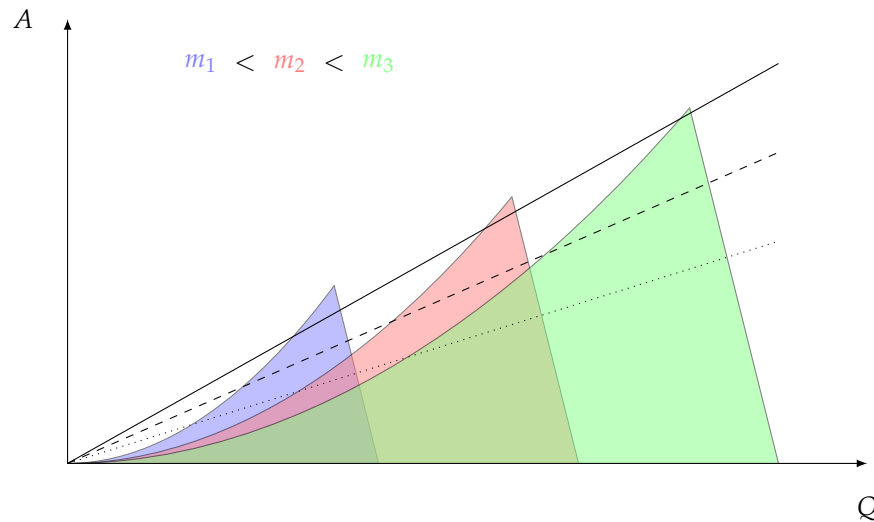


Abbildung 14: Stabilitätsbereiche drei verschiedener Massen in Abhängigkeit der Parameter A und Q, wobei gilt: $m_1 < m_2 < m_3$ [13].

Der Quadrupol-Analysator wird in der Regel bei Einheitsmassenauflösung (*Unit-Mass Resolution*) betrieben, wodurch die Auflösung Δm für den gesamten Massenbereich 1 beträgt. Daraus resultiert ein massenabhängiges Auflösungsvermögen, das sich bei $m/z = 50(100,200)$ zu $R = 50(100,200)$ ergibt.

5.4 ALTERNATIVE ANALYSATOREN

Aus den bereits erwähnten Gründen findet der Quadrupol-Analysator einen breiten Anwendungsbereich. Gegenüber anderen Analysatoren können je nach Anwendung vor allem drei Nachteile von Bedeutung sein: Das relativ geringe Auflösungsvermögen, die sequentielle Messweise und die langsame Scangeschwindigkeit. Ersteres lässt es beim Auftreten polyatomarer Interferenzen (siehe Abschnitt 5.5) in der Regel nicht zu, die Signale der Interferenz und des betreffenden Analyten aufzulösen. Für eine interferenzfreie Bestimmung mittels Quadrupol-Massenspektrometer werden deshalb weitere Techniken wie die Reaktions-/Kollisionszellen-Technik oder der *Cool-Plasma*-Modus benötigt, die auflösungsbezogene Herausforderungen zumeist ausreichend bewältigen können. Die sequentielle Messweise hingegen führt zu unterschiedlichen Rauscheinflüssen der Ionen und verhindert damit die präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Des Weiteren ist die Scangeschwindigkeit von Quadrupol-Analysatoren relativ langsam und gerät bei kurzen, transienten Signalen mit vielen gleichzeitig zu bestimmenden Analyten an ihre Grenzen. Nach Studien von Resano et al. [147] liegt die Grenze bei transienten Signalen der Dauer 1,5s bis 2,0s bei 20 Isotopen, die ohne Verluste an Empfindlichkeit, Präzision und Nachweisvermögen auf diese Weise bestimmt werden können.

Als Alternative können Flugzeitmassenspektrometer (*Time-of-Flight*-Massenspektrometer, ToF-MS) zum Einsatz kommen, bei denen dem Ionenstrahl durch einen Spannungspuls zyklisch ein Ionenpaket entnommen und durch einen weiteren Spannungspuls V in eine Flugröhre der Länge L beschleunigt wird. Durch die Beschleunigung besitzen alle Ionen näherungsweise dieselbe kinetische Energie, unterscheiden sich jedoch in ihrer Geschwindigkeit. Die Flugzeit t bis zum Erreichen des Detektors am Ende der Röhre lässt sich mittels Gleichung 53 berechnen und ist abhängig vom m/z -Verhältnis der Ionen [14].

$$t = \sqrt{\frac{m}{z}} \frac{L}{\sqrt{2V}} \quad (53)$$

Dadurch treffen die Ionen nach m/z separiert zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf den Detektor. Diese Messweise wird als quasisimultan bezeichnet, da die Rauscheinflüsse der Bauteile vor dem Analysator zwar alle Ionen eines entnommenen Ionenpakets in gleichem Maße betrifft, das Detektorrauschen jedoch unterschiedlich ist. Zur Bestimmung von präzisen Isotopenverhältnissen kommt diese Technik daher in der Regel nicht zum Einsatz. Als besonders vorteilhaft erweist sich allerdings die Aufnahme von bis zu 30.000 Massenspektren pro Sekunde über den gesamten Massenbereich und damit die Zugänglichkeit von extrem kurzen transienten Signalen, wie sie etwa bei *Single Cell*- oder *Single Particle*-Anwendungen entstehen [14]. Auch das Auflösungsvermögen kommerziell erhältlicher Geräte von bis zu 6000 ist ausreichend, um gängige polyatomare Interferenzen aufzulösen, darunter $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ bei der Bestimmung von $^{56}\text{Fe}^+$ [148]. Nachteilig kann sich das Messprinzip hingegen auf die Empfindlichkeit auswirken, falls nur wenige Isotope gleichzeitig bestimmt werden sollen: Durch die zyklische Entnahme werden lediglich bis zu 20% aller Ionen entnommen, der Rest geht für die Analyse verloren [142].

Bei besonders hochauflösenden Massenspektrometern mit einem Auflösungsvermögen von bis zu 10.000 handelt es sich um doppelfokussierende Sektorfeld-Massenspektrometer (SF-MS) [123]. Bei diesen werden die Ionen durch ein elektrisches Potential V beschleunigt und in ein Magnetfeld der Flussdichte B geleitet, worin sie aufgrund der Lorentz-Kraft abgelenkt werden. Der Ablenkungsradius r ergibt sich aus Gleichung 54 und verdeutlicht dessen Abhängigkeit vom m/z -Verhältnis der Ionen [14].

$$r = \sqrt{\frac{m}{z}} \frac{\sqrt{2V}}{B} \quad (54)$$

Durch Variation der Beschleunigungsspannung oder der Magnetflussdichte lässt sich der gesamte Massenbereich mit einem Detektor sequentiell erfassen. Als nachteilig hat sich die unterschiedliche kinetische Energie erwiesen, die die Ionen nach der Beschleunigung besitzen. Diese hat zu verbreiterten

Signalen und damit einem geringeren Auflösungsvermögen geführt. Aus diesem Grund haben sich elektrostatische Sektoren als vorgelagertes Bauteil etabliert, die aufgrund eines elektrostatischen Felds die Ionen auf eine Kreisbahn zwingen, deren Radius von der kinetischen Energie abhängt. Durch den Einsatz von Blenden kann somit eine Filterung nach der kinetischen Energie erreicht werden. Besondere Bedeutung in der Elementmassenspektrometrie besitzt das *Multicollector*-Sektorfeld-Massenspektrometer (MC-SF-MS), das vollständig simultan arbeitet und deshalb zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen eingesetzt wird. Dieses nutzt bis zu neun Faraday-Becher als Detektoren in der Fokalebene, sodass bis zu neun unterschiedliche m/z -Verhältnisse aufgrund des variierenden Ablenkungsradius simultan detektiert werden können [149].

5.5 SPEKTRALE INTERFERENZEN

Wie in allen anderen spektrometrischen Techniken treten auch bei der Massenspektrometrie Interferenzen auf, wobei zwischen spektralen und nicht-spektralen Interferenzen unterschieden wird. Bei nicht-spektralen Interferenzen handelt es sich um die bereits beschriebenen Matrixeffekte, die von der Matrix verursacht werden und Änderungen in den relativen Empfindlichkeiten der Analyten gegenüber einer wässrigen Matrix hervorrufen. Unter spektralen (oder isobaren) Interferenzen wird im Fall der Plasmamassenspektrometrie das Auftreten von anderen Spezies wie polyatomaren oder doppelt geladenen Ionen verstanden, die dieselbe Nominalmasse wie das Analyt isotope besitzen. Unter Berücksichtigung der exakten Massendifferenz lässt sich das notwendige Auflösungsvermögen für eine interferenzfreie Bestimmung berechnen. Für die Bestimmung von $^{56}\text{Fe}^+$, das empfindlichste Isotop des Eisens, ist bei gleichzeitiger Bildung von $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ beispielsweise ein Auflösungsvermögen von 2502 nötig, das sich mit den am weitesten verbreiteten Quadrupol-Analysatoren nicht erreichen lässt. Weitere Beispiele sind in Tabelle 1 gezeigt.

Falls die Bestimmung auf dem empfindlichsten Isotop gestört ist, wird in der Praxis zunächst versucht, für die Bestimmung ein anderes Isotop zu nutzen. Dieses kann jedoch, wie im Falle des Eisens oder Chroms, ebenfalls gestört sein oder die Empfindlichkeitseinbußen können aufgrund der reduzierten Isotopenhäufigkeit zu groß sein. Alternativ kann als einfach zu realisierendes Verfahren eine mathematische Korrektur durchgeführt werden, falls die Interferenz bekannt und nicht monoisotopisch ist. Falls etwa in einer Probe Chrom aufgrund stark chloridhaltiger Matrix auf dem Isotop $^{54}\text{Cr}^+$ bestimmt werden muss und gleichzeitig $^{54}\text{Fe}^+$ interferiert, kann über die Signalintensität von $^{56}\text{Fe}^+$ und dem bekannten Isotopenverhältnis von $^{56}\text{Fe}^+$ zu $^{54}\text{Fe}^+$ dieser Beitrag bei $m/z = 54$ mathematisch berücksichtigt werden. Schlägt diese Korrektur fehl, können neben der Wahl eines an-

deren Massenspektrometers (z.B. ToF-MS, SF-MS) für Quadrupol-Systeme zwei Techniken zur Abhilfe genutzt werden, die im Folgenden kurz beschrieben werden. Dabei handelt es sich um den *Cool-Plasma*-Modus sowie die Reaktions-/Kollisionzellentechnik und deren Weiterentwicklung, die *Triple-Quad*-Technologie.

Tabelle 1: Übersicht über verschiedene, häufig auftretende Interferenzen und zur Separation benötigte Auflösung R [150].

Analytisisotop	Interferenz	Notwendige Auflösung R
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	1671
$^{54}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	2031
$^{54}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	2088
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2502
$^{44}\text{Ca}^+$	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$	2688
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	7775

5.5.1 *Cool-Plasma*-Modus

Der *Cool-Plasma*-Modus, der erstmals von Jiang et al. [151] vorgestellt wurde, versucht, die Entstehung der interferierenden Ionen zu verhindern. Für die Bildung werden zwei Parameter verantwortlich gemacht: Zum einen die kapazitive Kopplung zwischen Plasma und *Interface*, die zu Sekundärentladungen führen kann und zum anderen die Betriebsbedingungen des ICPs selbst, die üblicherweise ein energiereiches Plasma mit ausreichend Energie zur erhöhten Ionisation von Ar und den entsprechenden Argiden ArO, ArH und ArN erzeugen.

Um die kapazitive Kopplung weitestgehend zu unterbinden, kommt wie bereits in Abschnitt 5.2.1 erwähnt, in modernen Massenspektrometern in der Regel eine *ShieldTorch* zum Einsatz. Diese ist jedoch bei gegebenen Betriebsbedingungen des ICPs nicht ausreichend, um die Bildung der Interferenzen vollständig zu unterbinden. Zusätzlich wird die Leistung des RF-Generators stark reduziert (von bis zu 1600 W auf unter 800 W) und die Zerstäuber-Gasflussrate erhöht. Als Resultat werden die Elektronendichte des Plasmas sowie die Plasmatemperaturen deutlich herabgesetzt. Die Energie des Plasmas wird dadurch verringert, sodass die Bildung der Ionen mit hoher Ionisierungsenergie, darunter Ar^+ , ArO^+ und Ar_2^+ , erheblich reduziert wird. Die Abkühlung des Plasmas beeinflusst jedoch auch die Ionisierung der Analyten. Es zeigte sich, dass die Empfindlichkeit von Analyten mit hoher Ionisierungsenergie wie etwa As drastisch eingeschränkt wird und das Verfahren daher nur für Analyten mit geringer bis mittlerer Ionisierungsenergie geeignet ist. Empfindlichkeitseinbußen zeigten sich auch bei höheren Matrixkonzentrationen, wobei es im Fall etwa von Na, K und Ba zur Bildung der Oxide und Hydroxide NaO, KOH und BaOH kommt, die unter

diesen Bedingungen nicht atomisiert/ionisiert werden können. Als weitere Entscheidungskriterien treten neben der Ionisierungsenergie daher auch die Bindungsstärke Analyt-Sauerstoff und die Oxidbildungsraten in Erscheinung. Allgemein sind Matrix-Effekte dadurch deutlich stärker ausgeprägt, was die Eignung für komplexe Matrizes einschränkt. [152]

Auch ohne komplexe Matrix wurde die Bildung zusätzlicher Interferenzen beobachtet. Während die Entstehung von $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ mit zunehmender Abkühlung des Plasmas deutlich reduziert wurde, nahm die Bildung der Wassercluster $(^1\text{H}_3\ ^{16}\text{O}^+)(^1\text{H}_2\ ^{18}\text{O})$ oder $(^1\text{H}_3\ ^{18}\text{O}^+)(^1\text{H}_2\ ^{16}\text{O})$ zu. Der *Cool-Plasma*-Modus war daher in diesem Fall für die Bestimmung von $^{39}\text{K}^+$ nicht ausreichend, um das Untergrundsignal weitestgehend zu eliminieren. Dies gelang unter gleichzeitigem Einsatz der *Triple-Quad*-Technologie, wodurch Untergrundäquivalenzkonzentrationen bei $m/z = 39$ in Reinstwasser von lediglich 30 ppq resultierten [153].

5.5.2 Reaktions-/Kollisionszellen-Technik

Eine Reaktions-/Kollisionszelle besteht aus einem Multipol mit mehreren stabförmigen Elektroden; häufig handelt es sich hierbei um einen Octopol (Abbildung 15). Dieser wird lediglich mit Wechselspannung betrieben und wirkt daher entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 5.3 weder als Hoch- noch Tiefpassfilter sondern als Ionenleiter. Die Zelle befindet sich zwischen *Interface* und Quadrupol-Analysator und hat einen Einlass für ein Reaktions-/Kollisionsgas wie He, H₂ oder NH₃. Sie hat zum Ziel, die interferierenden Ionen im eingebrachten Ionenstrahl durch Reaktion oder Kollision zu entladen, zu dissoziieren oder in ihrer kinetischen Energie so stark abzuschwächen, dass sie eine nachgelagerte Potentialbarriere nicht überwinden können. Obwohl Reaktionen aus physikalischer Sicht auch immer Kollisionen bedingen, wird die literaturübliche Unterscheidung beider Prozesse auch im Rahmen dieser Arbeit genutzt. Reaktionen beziehen sich daher auf die Übertragung von Elektronen, Atomen oder Ionen zwischen Reaktionspartnern, während bei Kollisionen lediglich Energie durch elastische oder inelastische Stöße übertragen wird [154].

Die Auswahl eines Reaktionsgases erfolgt meist spezifisch für die jeweilige Interferenz. Für die Entfernung von $^{40}\text{Ar}^+$, das die Bestimmung von $^{40}\text{Ca}^+$ stört, hat sich beispielsweise NH₃ als Reaktionsgas bewährt. NH₃ besitzt eine Ionisierungsenergie (IE) von 10,16 eV, sodass dieses lediglich mit $^{40}\text{Ar}^+$ in einer exothermen Reaktion reagieren kann (IE(Ar) = 15,76 eV), während mit $^{40}\text{Ca}^+$ keine Reaktion eintritt (IE(Ca) = 6,11 eV). Dadurch wird das in-

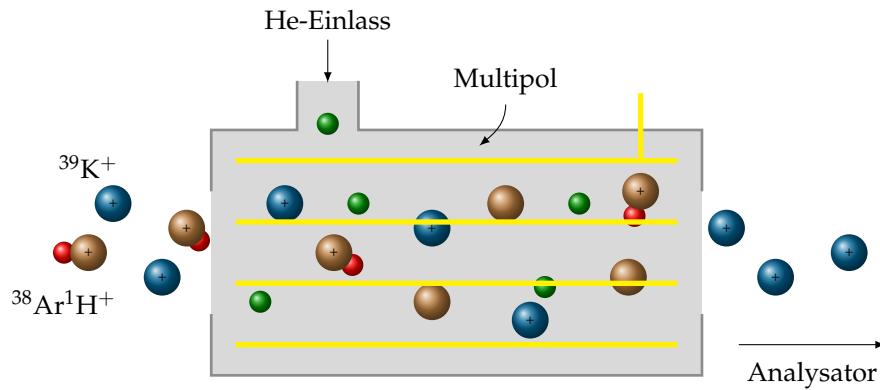
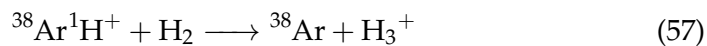


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Kollisions-/Reaktionszelle mit He als Kollisionsgas. In diesem Beispiel wird die interferenzfreie Bestimmung von $^{39}\text{K}^+$ ermöglicht [142].

terferierende Ion entladen und kann Analysator sowie Detektor nicht mehr erreichen: [155]



Ein weiteres Beispiel ist die Bestimmung von $^{39}\text{K}^+$, die durch das Auftreten von $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ gestört wird. Hierzu kann H_2 als Reaktionsgas genutzt werden, das in einer Ladungstransferreaktion als Protonenakzeptor unter Bildung von H_3^+ reagiert [154]:



Kollisionsgase wie He, Ar und Xe hingegen werden in der Regel unspezifisch ausgewählt. Bei diesen wird ausgenutzt, dass polyatomare Ionen einen größeren Wirkungsquerschnitt bezüglich der Kollision besitzen und daher häufiger mit Kollisionsgasen zusammenstoßen als Analytione. Bei diesen elastischen Stößen wird kinetische Energie auf das Gas übertragen, sodass eine Potentialbarriere von der Interferenz nicht mehr überwunden werden kann. Zusätzlich können inelastische Stöße auftreten, bei denen durch Energieübertragung Schwingungszustände besetzt werden können. Falls die Schwingungsenergie die Dissoziationsenergie überschreitet, kommt es zum Bruch der Bindung des Moleküls und eine interferenzfreie Bestimmung wird ermöglicht. [156, 157]

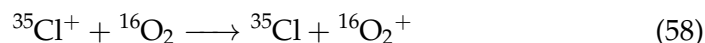
5.5.3 Triple-Quad-Technologie

Grundsätzlich können bei Einsatz von Reaktionsgasen einige Probleme auftreten. Dadurch, dass alle extrahierten Ionen die Reaktionszelle erreichen

und prinzipiell Reaktionen eingehen können, ist auch die Bildung von neuen Molekülonen auf demselben m/z -Verhältnis des Zielisotops möglich. Ein Beispiel dafür ist die Bestimmung von Vanadium in hochreiner Schwefelsäure, die in der Halbleiterindustrie verwendet wird und Metallkontaminationen von unter 100 ppt erfordert. Aufgrund der hohen Viskosität ist zudem für die Probenzuführung üblicherweise eine zehnfache Verdünnung in deionisiertem Wasser nötig. Dieses hohe Nachweisvermögen wird nur auf der Nominalmasse 51 erzielt, da die Isotopenhäufigkeit des Vanadiums hier 99,75 % beträgt. Dort treten jedoch zahlreiche polyatomare Interferenzen wie $^{33}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ und $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ auf, die die Verwendung einer Reaktions-/Kollisionszelle erfordern. Der He-Kollisionsmodus hat sich als nicht effektiv genug herausgestellt, sodass NH_3 als Reaktionsgas verwendet wurde. Neben einer effizienten Entfernung der aufgeführten Interferenzen reagiert das Reaktionsgas jedoch auch mit Ar^+ unter Bildung von Cluster-Ionen N_mH_n^+ , die einen erhöhten Untergrund bei $m/z = 51$ verursachen. Abhilfe schafft hier die *Triple-Quad*-Technologie (QQQ), bei der ein weiterer Quadrupol-Analysator als Massenfilter vor der Reaktionszelle eingesetzt wird. Dieser lässt in diesem Fall lediglich Ionen mit einem m/z -Verhältnis von 51 passieren, sodass die Bildung von interferierenden Reaktionsprodukten etwa mit Ar^+ zu vernachlässigen ist. Die Untergrundäquivalenzkonzentration (siehe Gleichung 85) konnte dadurch um den Faktor 100 reduziert werden [158].

Die *Triple-Quad*-Technologie ermöglicht außerdem die Analyse im *Mass-Shift*-Modus, bei dem der Analyt durch Reaktion mit einem Reaktionsgas ein polyatomares Ion einer höheren Masse bildet, das durch den Quadrupol-Analysator selektiert und zur Bestimmung gewählt wird. Dieser Modus findet bei der Bestimmung von $^{75}\text{As}^+$ bei gleichzeitiger Anwesenheit hoher Konzentrationen von Seltenerdmetallen Anwendung. Die zweifach positiv geladenen Ionen dieser isotopenreichen Reihe erzeugen dabei Interferenzen bei der As-Bestimmung, die das Nachweisvermögen erheblich beeinträchtigen können. Der He-Kollisionsmodus hat sich hier ebenfalls als nicht effektiv genug für doppelt-geladene Ionen herausgestellt, sodass zur Bestimmung der Reaktionsmodus mit O_2 als Reaktionsgas gewählt wurde. Dabei entsteht $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$, das jedoch auch mit $^{91}\text{Zr}^+$ interferiert, falls Zirkonium in der Probe vorhanden ist. Durch die Verwendung eines vorgeschalteten Massenfilters lassen sich jedoch alle Ionen mit einem m/z -Verhältnis ungleich 75 abtrennen, sodass eine interferenzfreie Bestimmung von As als $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ bei $m/z = 91$ ermöglicht wird [159].

Bötting et al. haben außerdem gezeigt, dass unter bestimmten Voraussetzungen durch Sauerstoff als Reaktionsgas ein asymmetrischer Ladungstransfer von den Analytionen auf Sauerstoff eintritt (Gleichung 58), sodass die Quantifizierung reproduzierbar bei $m/z = 32$ ($^{16}\text{O}_2^+$) durchgeführt werden kann [160].



5.6 DETEKTION

Als Detektoren werde in der ICP-MS in den meisten Fällen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt. Diese können entweder aus einer einzelnen kontinuierlichen oder mehreren diskreten Dynoden aufgebaut sein, wobei letzterer Fall schematisch in Abbildung 16 gezeigt wird.

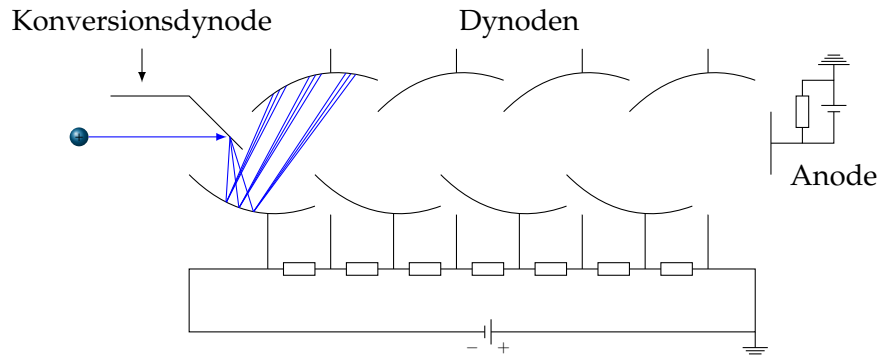


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers mit diskreten Dynoden [13].

Die Ionen treffen zunächst auf eine negativ geladene Konversionsdynode, bei der aufgrund des äußeren photoelektrischen Effekts als Sekundärelektronen bezeichnete Elektronen freigesetzt werden. Diese werden zu einer nachfolgenden Dynode hin beschleunigt und setzen beim Aufprall auf dieser ebenfalls Sekundärelektronen frei. Um zu jeder Dynode hin eine Beschleunigung zu erzielen, werden diese mithilfe einer Widerstandskette auf zunehmend positives Potential gebracht. Auf diese Weise resultiert bei bis zu 18 Dynoden ein Verstärkungsfaktor von 10^8 [13]. Die erzeugten Sekundärelektronen fließen anschließend an der Anode über einen Widerstand ab. Sind die Konzentrationen gering und damit auch die Totzeit des Detektors von geringer Bedeutung, können die einzelnen Spannungspulse registriert und zur Quantifizierung genutzt werden. Dieser Messmodus wird als Digital- oder *Pulse-Counting*-Modus bezeichnet. Im Analogmodus hingegen wird bei höheren Konzentrationen der Spannungsabfall über einem Widerstand gemessen. Beide Modi können gegeneinander kalibriert werden, sodass der lineare Arbeitsbereich des Detektors in diesem *Dual Mode* 9 Größenordnungen betragen kann [142].

Ein SEV mit kontinuierlicher Dynode (*Channeltron*) arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip und wurde vor allem in den Anfängen der Elementmassenspektrometrie eingesetzt. Dieser besteht aus einem hornförmigen Glasrohr, das mit einem Metall oder Halbleiter beschichtet ist. Ein Potentialgradient entlang des Rohrs sorgt dafür, dass die durch Kollision mit Ionen nach dem photoelektrischen Effekt freigesetzten Elektronen zum Ende des Rohrs hin beschleunigt werden. Die Elektronen fließen auch in diesem Fall über einen Widerstand an der Anode ab. Durch diese Art der Erzeugung von Sekundärelektronen ist die Empfindlichkeit gegenüber der Variante mit dis-

kreten Dynoden üblicherweise um 50 % bis 100 % reduziert [142]. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang Mikrokanalplatten (*Microchannel Plates*, MCP), bei denen es sich um *Arrays* von etwa 100 miniaturisierten SEVs mit kontinuierlicher Dynode handelt [161]. Durch diese Bauweise mit Durchmessern einzelner Röhren von wenigen Mikrometern werden Pulsbreiten von weniger als einer Nanosekunde erzielt, worunter die Breite eines ausgegebenen Signals verstanden wird. Diese sind nötig, um die schnelle Abfolge von auftreffenden Ionen bei ToF-MS-Systemen erfassen zu können. Aus diesem Grund werden diese Detektoren in modernen Systemen gegenüber SEVs bevorzugt, bei denen Pulsbreiten von lediglich 2 ns bis 5 ns erreicht werden [162].

Als weiterer Detektor kommt der Faraday-Becher zum Einsatz. Dieser besteht aus einer becherförmigen Metallplatte, auf die die Ionen auftreffen und über das Erdpotential und einen hohen Widerstand entladen werden. Der Spannungsabfall über dem Widerstand wird anschließend zur Quantifizierung genutzt. Der Detektor eignet sich lediglich für hohe Ionenströme und kann damit nicht in der Ultrapurenanalytik eingesetzt werden. Von besonderem Vorteil ist jedoch, dass eine extrem hohe Präzision und Langzeitstabilität mit internen Standardabweichungen von $< 0,02\%$ erreicht werden kann und den Detektor damit ideal für die präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen mittels MC-SF-ICP-MS macht [162].

6 | STATISTIK

In diesem Kapitel werden die statistischen Grundlagen beschrieben, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit relevant sind.

Um die statistische Sicherheit zu erhöhen, werden Messungen in der analytischen Chemie n -fach wiederholt. Aus diesen Messungen einer Größe x lässt sich der **Mittelwert** \bar{x} berechnen:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (59)$$

Die einzelnen Werte streuen um den Mittelwert. Das Ausmaß dieser Streuung lässt sich mithilfe der **Standardabweichung** $\sigma(x)$ berechnen:

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (60)$$

Die Normierung dieser Größe auf den entsprechenden Mittelwert liefert die **relative Standardabweichung** (*RSD*), die in Prozent angegeben wird und eine bessere Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messungen ermöglicht:

$$RSD = \frac{\sigma(x)}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (61)$$

Grundsätzlich wird jede analytische Messung von Fehlern beeinflusst. Dazu zählen **systematische Fehler**, die etwa durch falsch justierte Waagen oder defekte Pipetten entstehen und prinzipiell bei sorgfältiger Überwachung des Prozesses korrigierbar sind. **Statistische Fehler** hingegen sind nicht korrigierbar und beinhalten positive und negative Schwankungen der Messwerte aufgrund von Rauchbeiträgen einzelner Komponenten wie peristaltischen Pumpen, Massendurchflussregler oder RF-Generatoren. Um das Ausmaß dieser Beiträge zu reduzieren, kann die Anzahl an Wiederholungsmessungen erhöht werden. [163]

Systematische Fehler wirken sich auf die **Richtigkeit** der Methode aus. Darunter wird der Grad der Übereinstimmung eines Messergebnisses mit einem hypothetischen „wahren Wert“ μ verstanden, der häufig mithilfe der **Wiederfindungsrate** (*WFR*) angegeben wird (Gleichung 62). Der „wahre Wert“ ist naturgemäß unbekannt, da jede Messung fehlerbehaftet ist. Durch mehrfache Analyse von Proben in akkreditierten Prüflaboren mit mehreren allgemein akzeptierten Verfahren kann jedoch ein Referenzwert bestimmt werden, der näherungsweise als „wahrer Wert“ angesehen wird. Diese

zertifizierten Referenzmaterialien (*Certified Reference Materials* (CRM)) sind aufgrund eines hohen Aufwands bei der Probenvorbereitung und der Zertifizierung in der Regel sehr kostspielig.

$$WFR = \frac{\bar{x}}{\mu} \cdot 100 \% \quad (62)$$

Statistische Fehler hingegen beeinflussen die **Präzision** einer Methode, womit das Ausmaß der Streuung um den Mittelwert gemeint ist. Als Oberbegriff von Richtigkeit und Präzision wird die Genauigkeit verstanden, die durch die Abweichung eines einzelnen Messwerts vom „wahren Wert“ bestimmt wird [164].

6.1 KALIBRIERUNG

In der analytischen Chemie wird zwischen **Absolut- und Relativverfahren** unterschieden. Zu ersteren zählen beispielsweise Titrationen und die Gravimetrie, die sich dadurch auszeichnen, dass einzelne Messungen einen direkten Rückschluss auf die Konzentration zulassen. Bei Relativverfahren hingegen, worunter die ICP-MS und ICP-OES fallen, ist dazu eine Kalibrierung mit Kalibrierlösungen bekannter Konzentration nötig.

Zu den Kalibrierstrategien zählt die **externe Kalibrierung**. Dabei werden l Kalibrierlösungen der Konzentration x_i separat analysiert, wobei das Signal y_i erhalten wird. Ist der Verlauf der Kalibrierfunktion linear, wird danach entsprechend der Methode der kleinsten Quadrate eine Ausgleichsgerade erstellt, die durch den Ordinatenabschnitt a und die Steigung b bestimmt wird (Gleichung 63). Die Steigung gibt an, wie stark sich das Signal bei Konzentrationsänderung verändert und wird als **Empfindlichkeit** bezeichnet. Nachdem anschließend die Probe m -fach analysiert wurde, wird der entsprechende Mittelwert der Signale \bar{y}_0 berechnet. Die gesuchte Konzentration x_0 ergibt sich dann durch Umstellung der Geradengleichung, wobei Gleichung 64 erhalten wird.

$$y = a + b \cdot x \quad (63)$$

$$x_0 = \frac{\bar{y}_0 - a}{b} \quad (64)$$

Die Unsicherheit $u(x_0)$ der ermittelten Konzentration, die aus der Abweichung der Kalibrierfunktion von den Kalibrierpunkten resultiert, kann durch Gleichung 65 berechnet werden [165]. Die Gleichung beinhaltet

die Reststandardabweichung $s_{y/x}$, die entsprechend Gleichung 66 berechnet werden kann.

$$u(x_0) = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{l} + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i^l (x_i - \bar{x})^2}} \quad (65)$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i^l (\bar{y}_i - (a + b \cdot x_i))^2}{l - 2}} \quad (66)$$

Neben diesem Unsicherheitsbeitrag zur ermittelten Konzentration sind weitere Größen S_p im analytischen Verfahren mit einer gewissen Unsicherheit $u(S_p)$ behaftet. Dazu zählt beispielsweise das Volumen von Pipetten und Messkolben, die durch Wägung bestimmte Masse einer Substanz, die ermittelte Temperatur oder das tabellarische Atomgewicht. Zur Berücksichtigung aller P bekannten Quellen werden dazu die relativen Beiträge ermittelt und quadratisch aufsummiert. Durch Multiplikation mit der ermittelten Konzentration und einem *Coverage*-Faktor j wird so die erweiterte Unsicherheit $U(x_0)$ erhalten (siehe Gleichung 67). Bei dem häufig gewählten Faktor $j = 2$ wird erreicht, dass der „wahre“ Wert mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit innerhalb des Intervalls $x_0 \pm U(x_0)$ liegt [166].

$$U(x_0) = \sqrt{\sum_{p=1}^P \left(\frac{u(S_p)}{S_p} \right)^2} \cdot x_0 \cdot j \quad (67)$$

Das genannte Verfahren zur Bestimmung der Unsicherheit kommt aufgrund des hohen Aufwands in der Regel nur bei akkreditierten Prüflaboren im Rahmen der Zertifizierung von Referenzmaterialien zum Einsatz. Gerade im Zusammenhang mit der elektrothermischen Verdampfung wird in der Literatur auf dieses Verfahren verzichtet und stattdessen die Konzentration nach m Wiederholungsmessungen der Probe für jede einzelne Messung berechnet und der daraus resultierende Mittelwert zusammen mit der Standardabweichung angegeben. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird im Rahmen dieser Arbeit analog verfahren.

Als Erweiterung der externen Kalibrierstrategie kann die **Matrix-Matching-Calibration (MMC)** gesehen werden. Die externe Kalibrierung versagt, falls starke Matrixeffekte auftreten und diese nicht durch die Wahl geeigneter Betriebsbedingungen o.Ä. berücksichtigt werden können. Die MMC verfolgt den Ansatz, die Probenmatrix soweit möglich nachzubilden und den Kalibrierlösungen zuzusetzen. Bei der Analyse einer Rotweinprobe würde den Kalibrierlösungen beispielsweise unter Anwendung der MMC Ethanol, Zucker und Kalium-Natrium-Tartrat zugesetzt werden.

Falls diese Variante ebenfalls versagt, bietet sich die **Standardaddition** als weitere Kalibrierstrategie an. Dabei wird die Probe aliquotiert, mit einer de-

finierten Menge einer Standardlösung versetzt und auf dasselbe Volumen verdünnt. Die Analyse dieser aufgestockten Aliquote resultiert in einer Kalibrierfunktion, deren Schnittpunkt mit der x -Achse die gesuchte Konzentration liefert. Nachteilig erweist sich hier der hohe Zeitbedarf, der Routine-messungen ausschließt, sowie der hohe Probenbedarf. Der Blindwert muss zudem separat ermittelt werden.

6.2 NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZE

Der Messwert y_{LOD} , bei dem ein Analytsignal noch mit ausreichender statistischer Sicherheit vom Untergrundsignal und dessen Standardabweichung zu unterscheiden ist, wird als Messwert an der **Nachweisgrenze** (*Limit of Detection, LOD*) bezeichnet. Dafür muss das Analytsignal größer als der Mittelwert des Untergrundsignals (\bar{y}_B) und k -mal dessen Standardabweichung sein (Gleichung 68). Für k hat sich der von Kaiser vorgeschlagene Wert 3 [167] durchgesetzt, wobei in seltenen Fällen auch davon abweichende Werte anzutreffen sind. Bei einer angenommenen Gauß-Verteilung der Messwerte des Untergrunds überschreiten dadurch lediglich 0,13 % dieser Messwerte die Nachweisgrenze und werden fälschlicherweise nicht als Untergrund identifiziert [168]. Die Nachweisgrenze x_{LOD} berechnet sich schließlich gemäß Gleichung 69 aus der Geradengleichung und stellt ein wichtiges Kriterium bei der Bewertung von Methoden dar. Als Untergrundsignal wird das Signal einer Blindprobe verwendet, die alle Reagenzien und Lösemittel in derselben Zusammensetzung enthält.

$$y_{LOD} = \bar{y}_B + k \cdot \sigma(y_B) \quad (68)$$

$$x_{LOD} = \frac{\bar{y}_B - a + k \cdot \sigma(y_B)}{b} \quad (69)$$

Diese Beziehungen gelten für Messungen, bei denen Blindwert und Analytsignal separat und nacheinander bestimmt werden und keine simultane Korrektur der Werte durchgeführt wird (*Well-Known Blank* in der Nomenklatur von Currie [169], damit ist ein mehrfach gemessener und mit ausreichend statistischer Sicherheit bekannter Blindwert gemeint). In der AAS, AES, ICP-OES, Photometrie und weiteren Verfahren kommen jedoch häufig simultane Untergrundkorrekturverfahren zur Korrektur von spektralen Störungen zum Einsatz. Das Verfahren zur Bestimmung der Nachweisgrenze ist identisch, allerdings werden sowohl für die Analytsignale als auch für den Blindwert jeweils die korrigierten Signale genutzt (*Paired Observation* [169]). Durch die Korrektur des Blindwerts erhöht sich die Nachweisgrenze, da der korrigierende Beitrag ebenfalls einer Standardabweichung $\sigma(y_C)$ unterliegt. Mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung und der Annahme von identischen

Werten wird die Standardabweichung dieser Differenzmessung, $\sigma(y_{B'})$, um den Faktor $\sqrt{2}$ erweitert:

$$\sigma(y_B) = \sqrt{\sigma^2(y_{B'}) + \sigma^2(y_C)} = \sqrt{2 \cdot \sigma^2(y_{B'})} = \sqrt{2} \cdot \sigma(y_{B'}) \quad (70)$$

$$y_{LOD} = \bar{y}_B + k \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma(y_{B'}) \quad (71)$$

$$x_{LOD} = \frac{\bar{y}_B - a + k \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma(y_{B'})}{b} \quad (72)$$

Ehrlich und Danzer [170] weisen darauf hin, dass analog dazu die Standardabweichung um den Faktor $\sqrt{3}$ erweitert wird, falls eine zweifache Korrektur des Blindwerts durchgeführt werden würde.

Entsprechend der Definition der Nachweisgrenze wird zudem lediglich das Untergrundsignal als normalverteilt angenommen. Da auch von einer Normalverteilung des Analytsignals auszugehen ist und die Messwerte an der Nachweisgrenze in der Mitte der Verteilungskurve liegen, folgt daraus eine Wahrscheinlichkeit von 50 %, ein Analytsignal fälschlicherweise dem Untergrund zuzuordnen. Aus diesen Gründen wird die **Bestimmungsgrenze** (*Limit of Quantification, LOQ*) eingeführt, bei der der Faktor k in der Regel auf 10 erweitert wird (Gleichung 73 bzw. Gleichung 74) [163] und damit eine ausreichend niedrige Fehlerwahrscheinlichkeit sichergestellt werden kann.

$$x_{LOQ} = \bar{y}_B + 10 \cdot \sigma(y_B) \quad (73)$$

$$x_{LOQ} = \bar{y}_B + 10 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma(y_{B'}) \quad (74)$$

6.2.1 Das SNR-Konzept

Zur Optimierung einer Methode bezüglich ihres Nachweisvermögens können verschiedene Größen genutzt werden. Im Rahmen des SNR-Konzepts [171] wird dazu das **Signal-Rausch-Verhältnis** (*Signal-to-Noise Ratio, SNR*) als Quotient aus Nettosignal y_{netto} (berechnet durch Differenzbildung von Bruttosignal y_{brutto} und Untergrund y_B) und Standardabweichung des Untergrunds $\sigma(y_B)$ betrachtet (Gleichung 75).

$$SNR = \frac{y_{\text{netto}}}{\sigma(y_B)} \quad (75)$$

Um den Zusammenhang des Signal-Rausch-Verhältnisses mit der Nachweisgrenze zu verdeutlichen, wird zunächst Gleichung 69 zu Gleichung 76 umgeformt. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass \bar{y}_B und a identisch sind, was entweder für eine perfekte lineare Regression mit einem Korrelationsko-

effizienten von $R^2 = 1$ oder einer „Zwei-Punkt-Kalibrierung“ aus Blindwert und Messwert bei einer Konzentration x_0 gilt.

$$x_{LOD} = k \cdot \frac{\sigma(y_B)}{b} \quad (76)$$

Für die Empfindlichkeit b gilt:

$$b = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (77)$$

Im Fall einer Zwei-Punkt-Kalibrierung ergibt sich daraus:

$$b = \frac{y_{\text{brutto}} - y_B}{x_0 - 0} = \frac{y_{\text{netto}}}{x_0} \quad (78)$$

Daraus folgt durch Ersatz von b in Gleichung 76:

$$x_{LOD} = k \cdot \sigma(y_B) \cdot \frac{x_0}{y_{\text{netto}}} \quad (79)$$

Anschließend wird Gleichung 75 nach $\sigma(y_B)$ umgestellt und in Gleichung 79 eingesetzt. Dadurch wird folgender Zusammenhang zur Nachweisgrenze erhalten:

$$\boxed{x_{LOD} = k \cdot \frac{x_0}{SNR}} \quad (80)$$

Mithilfe des SNR -Konzepts ist es daher möglich, mit einer einzigen berechneten Größe die Nachweisgrenze der Methode abzuschätzen. Es lässt jedoch keine Rückschlüsse auf das Ausmaß der einzelnen Beiträge zu, die das Nachweisvermögen bestimmen. Dabei handelt es sich gemäß der Definition der Nachweisgrenze (Gleichung 72) einerseits um die Empfindlichkeit b und andererseits um die Rauschbeiträge, ausgedrückt durch die Standardabweichung des Blindwerts, $\sigma(y_B)$. Da der Einfluss der jeweiligen Beiträge nicht bekannt ist, kann dementsprechend keine gezielte Optimierung der Methode erfolgen. Aus diesen Gründen wurde das $SBR-RSD_B$ -Konzept entwickelt und soll im Folgenden kurz erläutert werden.

6.2.2 Das $SBR-RSD_B$ -Konzept

Ziel des Konzepts ist es, beide oben genannten Beiträge zur Nachweisgrenze, nämlich Empfindlichkeit und Rauschen, durch unterschiedliche Messgrößen observierbar zu machen und dementsprechend eine gezielte Optimierung sowie laufende Überwachung über einen weiten Zeitraum zu ermöglichen. Die Herleitung des alternativen Ansatzes beginnt bei Gleichung 79 und basiert auf den Ausführungen von Boumans [171, 172]. Dazu werden $\sigma(y_B)$

und y_{netto} durch y_B dividiert. Da y_{netto} im Nenner steht, ist diese Operation zulässig und entspricht daher formal einer Multiplikation mit 1.

$$x_{\text{LOD}} = k \cdot \frac{\sigma(y_B)}{y_B} \cdot \frac{x_0}{y_{\text{netto}}/y_B} \quad (81)$$

Anschließend werden zwei Parameter eingeführt: Die relative Standardabweichung des Untergrunds RSD_B und das **Signal-Untergrund-Verhältnis** (*Signal-to-Background Ratio*, SBR). Durch Ersatz dieser Größen in Gleichung 81 wird Gleichung 84 erhalten.

$$RSD_B = \frac{\sigma(y_B)}{y_B} \quad (82)$$

$$SBR = \frac{y_{\text{netto}}}{y_B} \quad (83)$$

$$\boxed{x_{\text{LOD}} = k \cdot RSD_B \cdot \frac{x_0}{SBR}} \quad (84)$$

In einer alternativen Formulierung wird häufig die **Untergrundäquivalenzkonzentration** (*Background Equivalent Concentration*, BEQ) genutzt (Gleichung 85). Anschaulich handelt es sich bei der Untergrundäquivalenzkonzentration um die notwendige Konzentration eines Elementes, die ein Analytsignal mit gleicher Intensität wie das Untergrundsignal erzeugt [126]. Die Untergrundäquivalenzkonzentration ist nicht identisch mit der Nachweisgrenze, aber proportional zu dieser (Gleichung 86) und in der Regel in derselben Größenordnung, sodass eine einfache Abschätzung ermöglicht wird.

$$BEQ = \frac{y_B}{y_{\text{netto}}} \cdot x_0 \quad (85)$$

$$\boxed{x_{\text{LOD}} = k \cdot RSD_B \cdot BEQ} \quad (86)$$

Die beiden Faktoren RSD_B und BEQ stehen dabei in definierter Weise für bestimmte instrumentelle Parameter. Die RSD_B -Funktion beschreibt die Rauschbeiträge des Systems, darunter zufällige Fluktuationen des Gasdrucks und der Generatorleistung oder die Pulsationen peristaltischer Pumpen [173]. Insbesondere stellen auch die in der Plasmaspektrometrie verwendeten Detektoren Quellen für Rauschen dar. So kann etwa bei ladungsgekoppelten Bauteilen aufgrund der ungerichteten thermischen Bewegung der Elektronen ein Zusammenstoß stattfinden, der eine Elektron-Loch-Paarbildung und damit einen Strom ermöglicht. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit wird dieses Phänomen als thermisches Rauschen bezeichnet. Die BEQ -Funktion hingegen beschreibt die Abhängigkeit von instrumentellen Parametern des Plasmas und des Spektrometers [170].

Ein Vergleich mit der Definition der Empfindlichkeit (Gleichung 78) zeigt außerdem, dass BEQ eine reziproke Empfindlichkeit enthält [126].

Das $SBR-RSD_B$ -Konzept erhöht daher die Flexibilität des Systems, da zielgerichtete Optimierungen bezüglich des Nachweisvermögens anhand von zwei Parametern durchgeführt werden können: RSD_B als Maß für die Rauschbeiträge und BEQ bzw. SBR als Maß für die Empfindlichkeit.

In der Forschung zur elektrothermischen Verdampfung kommt jedoch bis auf sehr wenige Ausnahmen keines der beiden Konzepte zur Methodenoptimierung zum Einsatz. Grund dafür ist die vergleichsweise geringe Reproduzierbarkeit von Messung zu Messung, sodass aufeinanderfolgende Messwerte unter Umständen auch um 20 % voneinander abweichen können. Aufgrund einer begrenzten Anzahl durchführbarer Wiederholungsmessungen ist diese zufällige Abweichung signifikant und überlagert die intrinsischen Rauschbeiträge des Systems in der Regel vollständig. Beide Konzepte setzen aber eine konstante Reproduzierbarkeit voraus, was für die Probenzuführung mittels pneumatischer Zerstäubung gegeben ist, und betrachten die Änderungen der Untergrund- und Rauschbeiträgen durch Änderung von optimierbaren Parametern. Die Signal-Rausch-Verhältnisse bei der ETV spiegeln jedoch vor allem die mangelnde Präzision wieder und sind für Optimierungen nicht geeignet. Da das Signal-Untergrund-Verhältnis als einzelne Größe nur den Absolutwert des Untergrunds berücksichtigt, wäre dieses besser geeignet. Es ermöglicht jedoch keinen direkten Rückschluss auf den wichtigen Parameter der Nachweisgrenze. Die Proportionalität zur Empfindlichkeit ist auch bei der Größe des Nettosignals gegeben, sodass dieser Parameter im Rahmen dieser Arbeit als Optimierungsgröße auch entsprechend der Literatur gewählt wurde.

6.3 DIXON'S Q-TEST

Insbesondere bei Systemen wie der elektrothermischen Verdampfung, die grundsätzlich nicht zu den präzisesten Techniken der Probenzuführung zählt, treten gelegentlich Messwerte mit hoher Abweichung zu anderen Wiederholungsmessungen auf. Um zu beurteilen, ob es sich bei diesen Werten um Ausreißer handelt und sie dementsprechend auszuschließen sind, wird Dixon's Q-Test durchgeführt. Falls der vermutete Ausreißer der kleinste Wert einer Messreihe mit N Punkten ist, wird der Datensatz anschließend nach aufsteigender Reihenfolge sortiert. Der umgekehrte Fall tritt für den größten Wert als vermuteten Ausreißer ein. Danach wird der Betrag der Differenz des vermuteten Ausreißers und des nächsten Werts der Messreihe („gap“) sowie die Differenz zwischen größtem und kleinstem Wert („range“) berechnet. Der Quotient beider Größen liefert die Testgröße Q (siehe Gleichung 87), die mit tabellierten Werten verglichen werden kann [174]. In Abhängigkeit des Signifikanzniveaus, das in der Regel 5 %

betragen soll, kann dadurch eine Entscheidung getroffen und der Messwert gegebenenfalls ausgeschlossen werden.

$$Q = \frac{|\mathit{gap}|}{\mathit{range}} = \frac{x_2 - x_1}{x_N - x_1} \quad (87)$$

Teil II

EXPERIMENTELLER TEIL

Der Experimentelle Teil beginnt mit einer Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Geräte, Chemikalien und Software. Danach wird der grundlegende Messaufbau der verwendeten W-ETV-Einheit sowie die jeweilige experimentelle Vorgehensweise beschrieben. Der Teil endet mit einer Beschreibung der Verfahren zur Kalibrierung der Durchflussregler und der Temperaturbestimmung im Inneren des Tiegels.

7 | GERÄTE, CHEMIKALIEN UND SOFTWARE

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräte sind in Kapitel 7 zusammengefasst. Die eingesetzten Chemikalien sowie die Software werden in Kapitel 7 und Kapitel 7 gezeigt.

Tabelle 2: In dieser Arbeit verwendete Geräte.

Gerät	Hersteller	Bezeichnung
Allgemeine Laborgeräte		
Achat-Mörser	IDL GmbH & Co. KG, Nidderau, Deutschland	Achat-Mörser 60 x 50 mm
Analysenwaage	Precisa AG, Dietikon, Schweiz	303 A
Analysenwaage	Mettler Toledo Inc., Columbus, USA	XSR105
elektronische Pipette	Biohit Oyj, Helsinki, Finnland	ePET
manuelle Pipetten	Eppendorf SE, Hamburg, Deutschland	Research plus
Mikroskop	Keyence Corporation, Osaka, Japan	VHX-600
Mikrowelle	MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland	ETHOS plus
Sieb	Retsch GmbH, Haan, Deutschland	Test Sieve 180 µm
Großgeräte		
ICP-MS	Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, USA	7500
ICP-MS	Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, USA	7800

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Gerät	Hersteller	Bezeichnung
ICP-OES	SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Deutschland	GENESIS
ICP-OES	SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Deutschland	ARCOS
ETV		
Netzteil	Pro Gamersware GmbH, Berlin, Deutschland	Kolink 700 W ATX 80PLUS
Massendurchflussregler	Bronkhorst High-Tech B.V., Ruurlo, Niederlande	EL-FLOW Select
Massendurchflussregler	MKS Instruments, Inc., Andover, USA	1179A und Kontrolleinheit PR4000
Microcontroller, Board	Arduino, Turin, Italien	ATMega2560, Arduino Mega 2560
Wolfram (Tiegel)	Polymet - Reine Metalle, Lüneburg, Deutschland	W-Elektrode 8 mm x 10 mm 99,95 %
Wolfram (Wendeln)	Electron Microscopy Sciences, Hatfield, USA	W-Drahtkorb A 99,9 %

Tabelle 3: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Gehalt/Reinheit
Ar	Nippon Gases, Tokio, Japan	99,9 %
Cellulose 20 µm	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	-
CRM 1568b <i>Rice Flour</i>	NIST, Gaithersburg, USA	-
CRM 3254b <i>Green Tea Leaves</i>	NIST, Gaithersburg, USA	-

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Chemikalie	Hersteller	Gehalt/Reinheit
CsCl	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	p.a.
Elementstandard As, Cd, K, Mn, Pb, Rb, Tl, Zn	SCP Science, Québec, Kanada	1000 mg kg ⁻¹
H ₂	Nippon Gases, Tokio, Japan	99,999 %
H ₂ O ₂	Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland	35 %
HNO ₃	Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA	70 %
8-Hydroxychinolin	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	p.a.
K ₂ CO ₃	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	reinst
KI	VWR International, Radnor, USA	<i>Analytical Reagent</i>
KNO ₃	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	≥ 99 %
LiCl	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	p.a.
NaCl	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	p.a.
NaF	Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA	99+%
PbCl ₂	Strem Chemicals Inc., Newburyport, USA	99 %
Si	ABC GmbH, Marquart- stein, Deutschland	Einkristall
Triton X-100	VWR International, Radnor, USA	<i>Proteomics Grade</i>
Zitronensäure	Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland	-

Tabelle 4: In dieser Arbeit verwendete Software.

Programm	Hersteller	Verwendung
Excel 2019	Microsoft Corporation, Redmond, USA	Auswertung von Messdaten
Fritzing 0.8.7	FH Potsdam, Deutschland	Erstellung von Schaltplänen
ICP Analyzer Pro 1.30.0053	SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Deutschland	Aufnahme von Messdaten (ICP-OES)
MassHunter B01.01	Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, USA	Aufnahme von Messdaten (ICP-MS)
Origin 2017	OriginLab, Northampton, USA	Visualisierung von Messdaten
PowerPoint 2019	Microsoft Corp., Redmond, USA	Präsentation von Messdaten

Im folgenden Kapitel wird der grundlegende Aufbau der genutzten W-ETV-Einheit beschrieben. Die Konstruktion erfolgte im Wesentlichen von Fels [32, 34], wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch an einigen Stellen entscheidend weiterentwickelt. Im ersten Teil wird zunächst eine Übersicht präsentiert und die Funktion der relevanten Bauteile näher erläutert, bevor die experimentelle Vorgehensweise vorgestellt wird. Im zweiten Teil werden anschließend die Hintergründe bezüglich des Designs von Wendel und Tiegel beschrieben und die Eignung des Materials für vielfache Wiederholungsmessungen anhand mikroskopischer Aufnahmen überprüft. Nachfolgend wird die elektronische Steuerung der Komponenten mittels *Microcontroller* unter Nutzung des zugehörigen Schaltplans erläutert. Das Kapitel endet mit der Beschreibung der Verfahren zur Kalibrierung der Massendurchflussregler und zur Temperaturbestimmung im Inneren des Tiegels.

8.1 ÜBERBLICK

Ein schematischer Überblick über den in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau ist in Abbildung 17 gezeigt. Die W-ETV-Einheit stellt die zentrale Komponente des Aufbaus dar und besteht aus einer Verdampfungszelle mit Wendel und Tiegel, einer Spannungsversorgung und Steuereinheit sowie Massendurchflussreglern. Das entstehende Aerosol wird mittels ICP-MS bzw. -OES analysiert. Photographische Aufnahmen der Wendel und der Zelle während des Verdampfungsschritts sind zur besseren Visualisierung in Abbildung 18 dargestellt.

Innerhalb der Verdampfungszelle aus Kieselglas befindet sich eine körbchenförmige Wolframwendel. Im Inneren der Wendel findet ein konischer Tiegel Platz, in den feste und flüssige Proben eingebracht werden können. Der Tiegel kann vor der Analyse entnommen und auf einer Waage platziert werden. Nach der Einwaage von bis zu 3 mg einer pulverförmigen Probe wird der Tiegel erneut in die Wendel eingesetzt und die Analyse begonnen. Dieser Aufbau bietet gegenüber literaturbekannten W-ETV-Systemen mit fixiertem Probenhalter den entscheidenden Vorteil, dass die Probe direkt ohne Wägehilfsmittel wie Wägeschiffchen, Trichter etc. eingewogen werden kann, wodurch die Gefahr der Probenkontamination und des Probenverlusts durch Anhaftungen am Wägehilfsmittel deutlich vermindert wird.

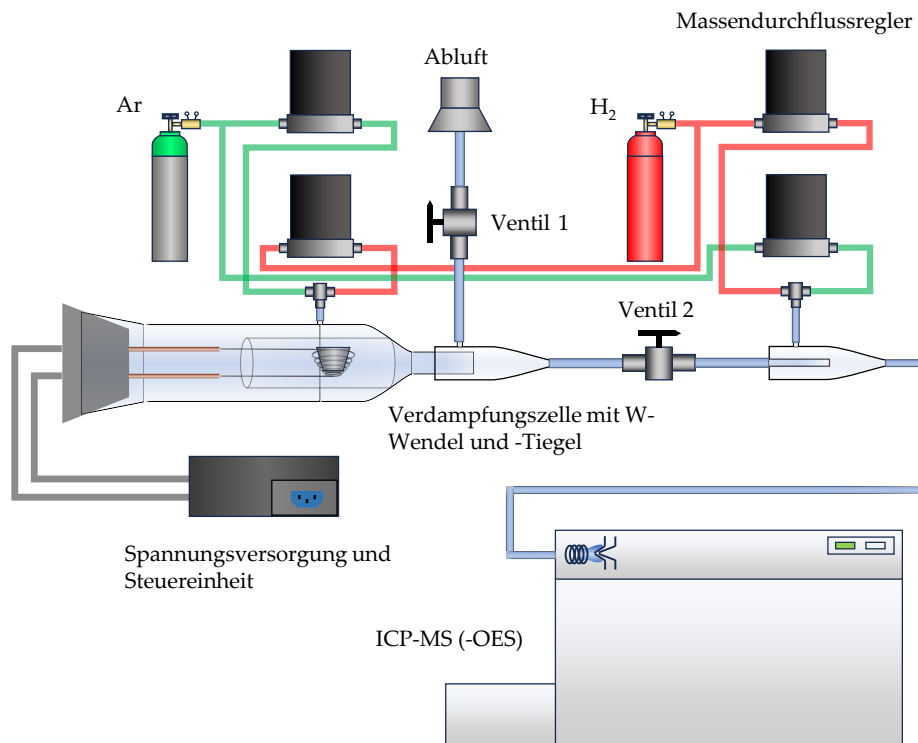


Abbildung 17: Schematischer Messaufbau bestehend aus W-ETV-Einheit, ICP-MS bzw. -OES, Massendurchflussreglern und Ventilen.

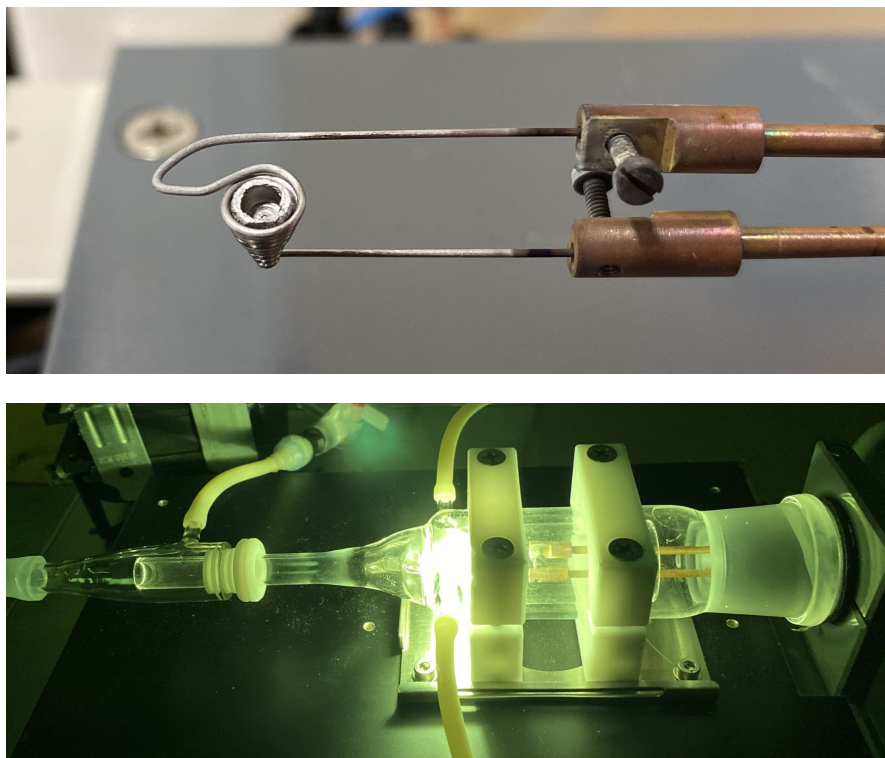


Abbildung 18: Photographische Aufnahme der Wendel mit kleinem Tiegel (oben) und der Verdampfungszelle während des Verdampfungsschritts [33].

Auch flüssige Proben profitieren von diesem Aufbau. Diese können direkt in den Tiegel pipettiert werden und verbleiben während des anfänglichen Heizvorgangs vollständig darin. Häufig wird die flüssige Probe direkt auf eine dicht gewickelte Wendel pipettiert, wobei Proben auf eine Temperaturerhöhung mit einer Verringerung ihrer Viskosität reagieren und mitunter durch die Wendel auf den Boden der jeweiligen Verdampfungszelle fließen.

Die beiden Enden der Wendel sind mit Kupferelektroden verbunden, die wiederum mit der Steuereinheit und der Spannungsversorgung verbunden sind. Bei Letzterer handelt es sich um ein handelsübliches 700 W-Computernetzteil, das entscheidend zum kompakten Aufbau von W-ETV- gegenüber Graphitrohröfen-Systemen und der prinzipiellen Miniaturisierbarkeit beiträgt. Die geringe Leistung des Netzteils ermöglicht den Betrieb durch eine Haushaltssteckdose, während die kommerziell erhältliche GF-ETV „ETV-4000“ Dreiphasenwechselstrom benötigt [79]. Nach dem Prinzip der Widerstandsheizung wird in Abhängigkeit der angelegten Spannung eine Erhöhung der Temperatur in Wendel und Tiegel erzielt, wodurch ein mehrstufiges Temperaturprogramm, das in der Regel aus Schritten zur Trocknung, Pyrolyse, Verdampfung und Reinigung besteht, angewendet wird. Die elektronische Steuerung dazu wird von einem *Microcontroller* übernommen, dessen Funktion im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

Der *Microcontroller* übernimmt ebenfalls die Steuerung von zwei Massendurchflussreglern (*Mass Flow Controller*, MFC) für Argon und Wasserstoff, die mit der Verdampfungszelle über einen seitlichen Eingang verbunden sind und das im Folgenden als Zellgas bezeichnete Trägergas des Aerosoltransports bereitstellen. Das Zellgas soll die Bildung eines transportfähigen Aerosols ermöglichen und dieses in das Plasma transportieren. Eine Kombination aus zwei mechanisch zu bedienenden Ventilen sorgt dafür, dass die Pyrolysegase das Spektrometer nicht beschädigen und über einen Hüllgasadapter in die Abluft geleitet werden (Ventil 1: auf, Ventil 2: zu), während das Proben aerosol im Verdampfungsschritt ohne geöffneten Abluftkanal in das Plasma geleitet wird (Ventil 1: zu, Ventil 2: auf). Hinter Ventil 2 befindet sich über einen weiteren Hüllgasadapter ein Einlass für zwei zusätzliche Massendurchflussregler, die ebenfalls Argon und Wasserstoff bereitstellen und in dieser Arbeit eingeführt wurden. Der Regler für Wasserstoff wird mittels externer Steuereinheit betrieben, während für Argon ein Spektrometerinterner Regler genutzt wird. Beide Gasströme bilden das *Bypassgas*, das zur gegengleichen Optimierung der Zellgasflüsse genutzt wird und konstante Gasflussraten in das Plasma ermöglichen.

Danach schließt sich das Spektrometer an, bei dem es sich in dieser Arbeit entweder um ein ICP-MS oder -OES handelte.

8.2 EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE

Neben der bereits beschriebenen, als *Solid Sampling* bezeichneten direkten Einwaage von Feststoffen in den Tiegel ist auch das *Slurry Sampling* als Beprobungsstrategie zum Einsatz gekommen. Bei dieser musste die feste Probe zunächst zerkleinert und homogenisiert werden, bevor das Pulver zusammen mit dem Detergens „Triton-X-100“ in Wasser suspendiert wurde. Detergenzien sind Moleküle, die einen polaren und einen unpolaren Teil besitzen und es so ermöglichen, dass die Partikel aufgeschlämmt werden und sich nicht sofort am Boden absetzen. Die Behandlung im Ultraschallbad und stetiges Rühren bis zur Beprobung unterstützen diese Wirkung. Anschließend konnte mithilfe einer Pipette ein definiertes Volumen dieser Suspension entnommen und in den Tiegel eingetragen werden. Das Verfahren bietet den Vorteil, gegenüber dem *Solid Sampling* den zeitaufwendigen wiederholten Wägevorgang zu umgehen und zudem den hohen Wägefehler bei geringsten Einwaagen nicht berücksichtigen zu müssen. Nachteilig erweist sich die deutliche Verdünnung der Probe, die die Bildung einer stabilen Suspension nötig macht.

Nachdem die Probe in den Tiegel eingebracht wurde, wurden Wendel und Tiegel in der Verdampfungszelle platziert und diese mit einem Gummistopfen verschlossen. Danach wurde das Temperaturprogramm gestartet. Die Signalaufzeichnung am ICP-MS oder -OES begann, sofern nicht anders angegeben, wenige Sekunden vor der Verdampfung und endete kurz nachdem diese stattgefunden hat. Das erhaltene transiente Signal bei den jeweiligen m/z -Verhältnissen oder unter Nutzung der jeweiligen Spektrallinien wurde daraufhin integriert und im Falle des *Solid Samplings* die Signalfläche auf eine Einwaage von 1,0 mg normiert. In der Regel wurden drei Wiederholungsmessungen durchgeführt, der Mittelwert der drei Signalflächen gebildet und zusammen mit der Standardabweichung in die Diskussion einbezogen. Nach der Messung wurde der teilweise aufgetretene rußhaltige Rückstand innerhalb des Tiegels durch Aufklopfen oder durch Zuhilfenahme einer Membranpumpe unter vermindertem Druck entfernt. Die Methodenoptimierungen wurden univariat durchgeführt, d.h. jeder Parameter wurde nacheinander optimiert, während möglichst alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Nach jeder Optimierung wurde der optimierte Parameter in den darauffolgenden Messungen berücksichtigt. Dieser Vorgang erfolgte ggf. iterativ.

8.3 WOLFRAMWENDEL UND -TIEGEL

Die körbchenförmige Wolframwendel konnte käuflich erworben werden. Diese Form wurde gewählt, damit ein konischer Tiegel aus bereits genannten Gründen innerhalb dieser Platz findet. Um potentielle Freisetzungen

von Metallverunreinigungen der Wolframwendel während der Analyse einschätzen zu können, wurde mangels Herstellerangaben ein Teil einer Wendel offen aufgeschlossen und die Aufschlusslösung anschließend mittels ICP-MS analysiert. Dazu wurden 0,2 g der Wendel in einem PTFE-Aufschlussgefäß mit 10 mL H₂O₂ versetzt und das Gefäß im Wasserbad bei einer Innentemperatur von 60 °C 30 Minuten erhitzt, bis eine klare, gelbliche Lösung erhalten wurde. Diese wurde anschließend auf 50 mL verdünnt. Die Lösung wurde danach mithilfe der Standardadditions-Kalibrierstrategie unter Nutzung des Zerstäuber-/Sprühkammersystems hinsichtlich des Gehalts relevanter Metalle analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt und ergaben Metallverunreinigungen im unteren mg kg⁻¹-Bereich.

Die Tiegel wurden von der feinmechanischen Werkstatt der Johannes Gutenberg-Universität aus einer Wolfram-Stabelektrode gefertigt. Die Herstellerangaben zu deren Metallverunreinigungen sind ebenfalls in Tabelle 5 zusammengefasst und liegen analog zur Wendel im unteren mg kg⁻¹-Bereich.

Tabelle 5: Metallverunreinigungen von Wolframwendel und -tiegel, die durch offenen Aufschluss ermittelt oder Herstellerangaben entnommen wurden (n.n.: nicht nachweisbar).

Analyt	w (mg kg ⁻¹) Wendel Aufschluss	w (mg kg ⁻¹) Tiegel Hersteller [175]
⁵⁵ Mn ⁺	n.n.	keine Angabe
⁵⁹ Co ⁺	n.n.	keine Angabe
⁶⁰ Ni ⁺	40,4 ± 4,8	10
⁶³ Cu ⁺	11,1 ± 1,7	6
⁶⁶ Zn ⁺	6,7 ± 1,7	keine Angabe
⁸⁵ Rb ⁺	n.n.	keine Angabe
⁸⁸ Sr ⁺	n.n.	keine Angabe
¹¹¹ Cd ⁺	n.n.	keine Angabe
¹¹⁵ In ⁺	n.n.	keine Angabe
¹¹⁸ Sn ⁺	n.n.	keine Angabe
¹³³ Cs ⁺	n.n.	keine Angabe
¹³⁷ Ba ⁺	n.n.	keine Angabe
²⁰⁵ Tl ⁺	n.n.	keine Angabe
²⁰⁸ Pb ⁺	n.n.	1

Es wurden zwei konische Tiegel erprobt: Ein kleiner Tiegel, der einen oberen Durchmesser von 3,4 mm besitzt und 2,4 mm hoch ist sowie ein großer Tiegel mit einem oberen Durchmesser von 4,4 mm und einer Höhe von 3,9 mm. Der untere Durchmesser beider Tiegel beträgt 2,4 mm und die Wandstärke jeweils 0,7 mm. Der erstgenannte Tiegel fasst ein maximales Probenvolumen von ca. 3 µL, während in letzteren bis zu 10 µL einer flüssigen Probe eingetragen werden können. Aufgrund des geringeren Durchmessers des kleinen Tiegels ließen sich feste Proben nur erschwert direkt einwiegen; die maxima-

le Probenmasse betrug hier ca. 0,8 mg. Durch die Vergrößerung von Durchmesser und Höhe des Tiegels konnte die maximale Probenmasse auf ca. 3 mg erhöht und die Handhabung erleichtert werden. Die Leistungsfähigkeit des kleinen Tiegels zur Analyse von Proben mit komplexer Matrix konnte bereits in den vorangegangenen Arbeiten demonstriert werden [32–34].

Mikroskopische Aufnahmen des kleinen Tiegels nach ca. 2000 Verdampfungsschritten sind in Abbildung 19 gezeigt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Tiegel deformiert und an der Oberfläche kristallisiert war. Ursächlich hierfür könnte neben den häufigen Erhitzungen bis zur Weißglut auch der Einsatz fluorhaltiger Modifikatoren gewesen sein, die in vorangegangenen Arbeiten verwendet wurden und Wolfram abtragen. Bei den sichtbaren schwarzen Stellen im Inneren könnte es sich außerdem um Ruß gehandelt haben, der bei den Temperaturen der Verdampfung nicht flüchtig ist. Wenngleich durch die sich gebildeten Poren und Unebenheiten Einbußen in der analytischen Leistungsfähigkeit zu erwarten waren, konnten diese im Experiment insbesondere hinsichtlich verbreiteter Signale nicht beobachtet werden. Um diese mit Sicherheit auszuschließen, sollte der Tiegel jedoch regelmäßig ersetzt werden.

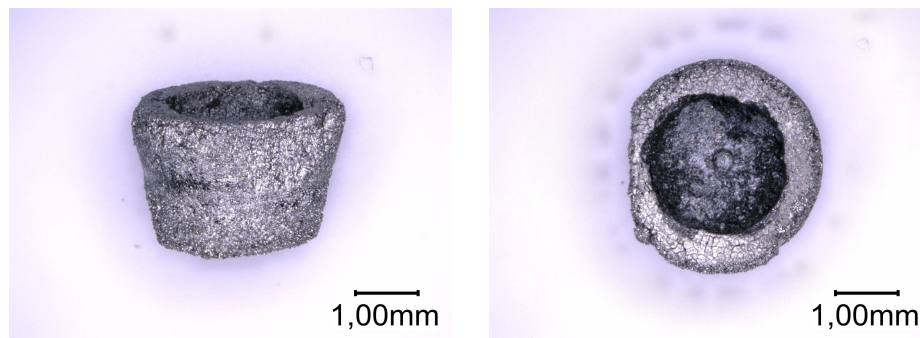


Abbildung 19: Mikroskopische Aufnahmen des kleinen Tiegels nach ca. 2000 Verdampfungsschritten (50-fache Vergrößerung).

Die mikroskopischen Aufnahmen des großen Tiegels nach 0, ca. 90 und ca. 1200 Verdampfungsschritten (Abbildung 20) zeigen ebenfalls eine Aufrauung vor allem der Oberfläche im Inneren, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß und ohne signifikante Kristallisation. Mögliche Rußbildung im Inneren ist auch in diesem Fall zu erkennen. Einbußen der analytischen Leistungsfähigkeit konnten hier jedoch ebenso wenig beobachtet werden. Ein regelmäßiger Austausch des Tiegels nach z.B. 1000 Verdampfungen könnte auch hier ratsam sein, um Ergebnisse gleichbleibender analytischer Güte zu gewährleisten.

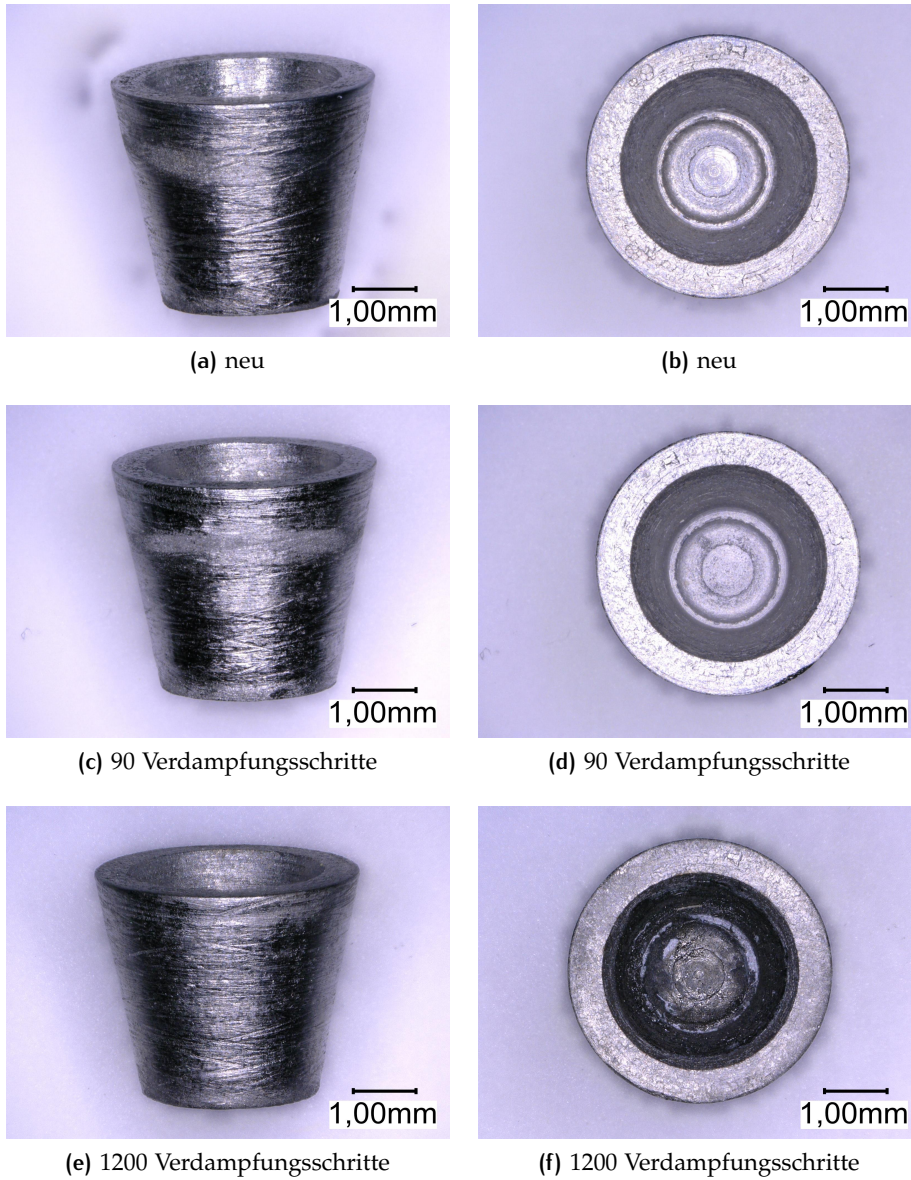


Abbildung 20: Mikroskopische Aufnahmen des großen Tiegels, im neuen Zustand sowie nach ca. 90 und ca. 1200 Verdampfungsschritten (50-fache Vergrößerung).

8.4 ELEKTRONISCHE STEUERUNG

Der zugrundeliegende Schaltplan des Systems ist in Abbildung 21 gezeigt und wird im Folgenden näher erläutert.

Um eine halbautomatische Steuerung des Analyseprozesses zu ermöglichen, wurde ein ATmega2560-Microcontroller verwendet. Dieser befindet sich auf einem Arduino Mega 2560-Board und besteht aus Prozessor, Speicher und verschiedenen Schnittstellen und stellt damit im Prinzip einen miniaturisierten Computer dar. Mithilfe des Boards sind die Ein- und Ausgänge des Controllers über Steckverbindungen leicht zugänglich, wobei die Spannungsversorgung von einem externen 5V-Netzteil übernommen wird. Der Prozessor kann Programmcodes verarbeiten und ausführen, beispielsweise eine Sequenz zur Aufheizung der Wendel auf die Pyrolysetemperatur unter Nutzung einer Temperaturregler. Diese Codes wurden dazu vorher in einer C/C++-ähnlichen Programmiersprache der Arduino-Plattform verfasst und via USB auf den Speicher übertragen. Auszüge des verwendeten Programmcodes auf Grundlage der Arbeiten von Fels werden im Anhang gezeigt.

Der Controller stellt jedoch lediglich digitale Ausgänge zur Verfügung und damit Signale, die entweder 0 oder 1, bzw. bei der einzig möglichen Spannung von 5V entweder 0V oder 5V liefern. Durchflussregler und Wendel, die nicht wie ein Lichtschalter nur „an“ oder „aus“ geschaltet werden sondern auch alle Zwischenzustände annehmen sollen, können so nicht direkt angesteuert werden. Hierzu kam das Prinzip der Pulsweitenmodulation (*Pulse Width Modulation*, PWM) zum Einsatz. Dieses wird von 15 der 54 digitalen Ein- und Ausgänge des Controllers unterstützt [176] und basiert auf der Erzeugung eines gepulsten digitalen Signals mit variabler Pulslänge und konstanter Periodendauer von je nach Ausgang 490 Hz oder 980 Hz. Der Anteil der Periode, in dem der Puls anliegt, wird prozentual ausgedrückt und als Tastgrad bezeichnet. Mithilfe des Programmcodes können die Pulslängen der Ausgänge zwischen 0 und 255 variiert werden („PWM-Wert“), wobei diese Grenzwerte den Tastgraden 0% und 100% entsprechen [177].

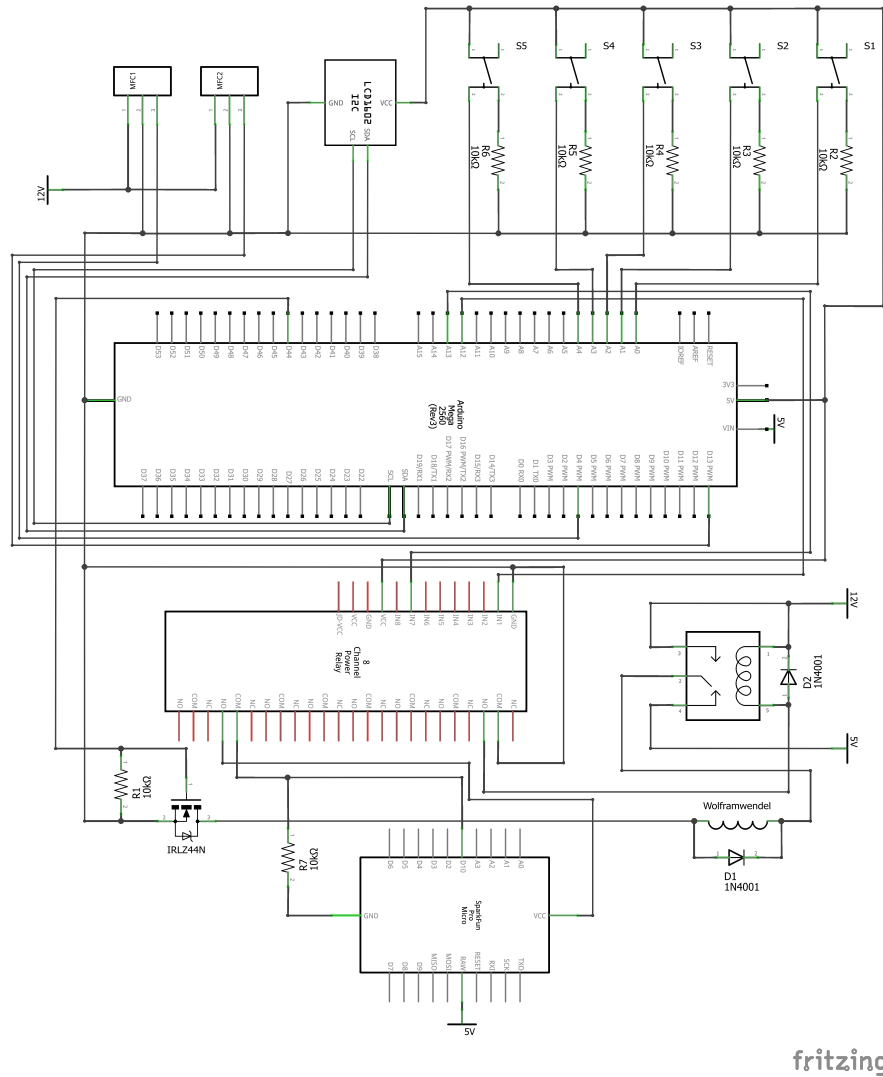


Abbildung 21: Schaltplan der entwickelten W-ETV-Einheit.

Die Durchflussregler sind zu träge, um den schnellen Pulsfrequenzen folgen zu können und reagieren so, als ob die mittlere Spannung als analoges Signal anliegen würde. Signale mit fünf verschiedenen Tastgraden sind exemplarisch in Abbildung 22 dargestellt, wobei beispielsweise ein Tastgrad von 50% einer mittleren Spannung von 2,5V entspricht und – sofern der Durchflussregler bei 5V den maximalen Gasfluss ermöglicht – der Gasfluss bei diesem Tastgrad somit 50% der maximalen Menge entsprechen würde. Die zur Einstellung der Gasflüsse (in mL min^{-1}) nötigen PWM-Werte mussten mittels eines Kalibrierverfahrens ermittelt werden, das im nachfolgenden Kapitel erläutert wird. Gegenüber vorangegangenen Arbeiten stellt diese Art der Ansteuerung die bedeutendste Weiterentwicklung dar. In diesen kamen Digital-Analog-Wandler vor den Durchflussreglern zum Einsatz, die das modulierte Signal in ein analoges Signal umgewandelt haben. Hierbei traten je-

doch häufig Ausfälle und Probleme bei der Reproduzierbarkeit auf und der zugängliche Bereich der Gasflussraten war eingeschränkt. Indem das Bauteil entfernt wurde, konnten diese Auswirkungen behoben werden.

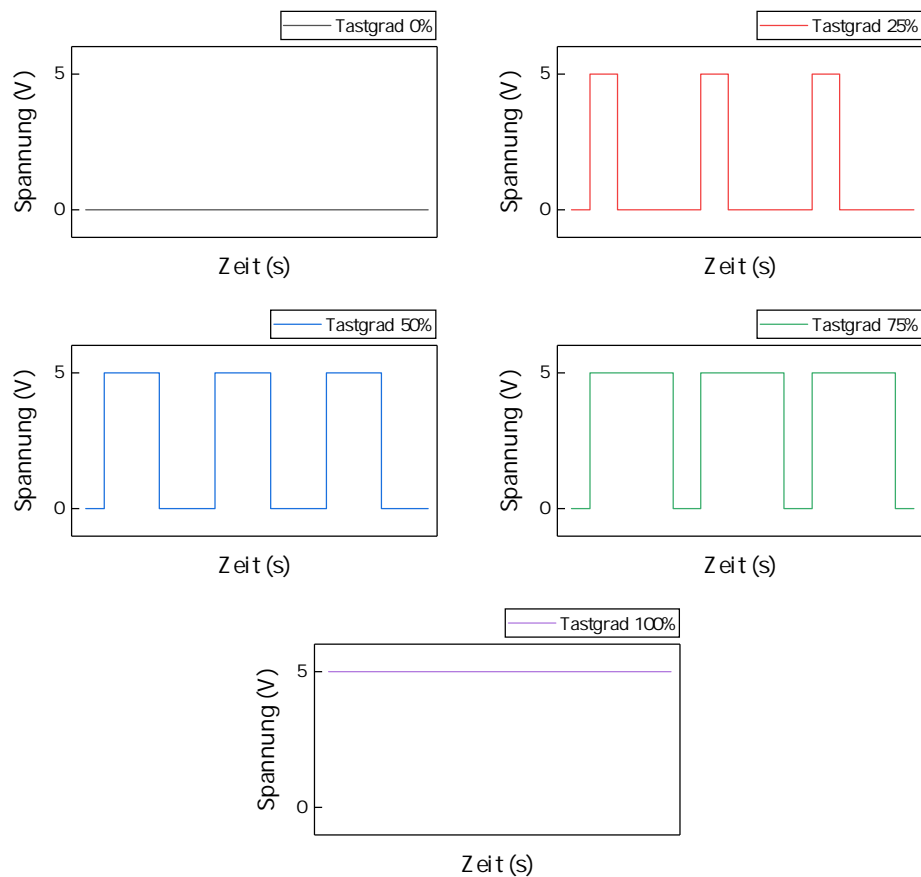


Abbildung 22: Darstellungen von modulierten Signalen mit konstanten Periodendauern und variablen Pulslängen im Zusammenhang mit der Pulsweitenmodulation.

Bei der Wendel mit insertiertem Tiegel kommt außerdem hinzu, dass für hohe Temperaturen nach dem Prinzip der Widerstandsheizung hohe Ströme in der Größenordnung von 25 A benötigt werden, während der *Microcontroller* lediglich wenige mA zur Verfügung stellt. Aus diesem Grund erfolgt die Spannungsversorgung der Wendel über das zusätzliche Computernetzteil. Um diese Spannung ebenfalls entsprechend der Vorgaben des Programmcodes zu modulieren, wurde ein MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor*) zwischen Wendel und Netzteil eingesetzt. Dieser dient als eine Art Schalter, der bei dessen Schaltung den Stromfluss von Netzteil zu Wendel ermöglicht und umgekehrt diesen wieder unterbricht. Die maximal mögliche Schaltfrequenz ist dabei erheblich größer als die Frequenz der Pulsweitenmodulation, sodass das modulierte Signal als Steuerung des Schalters eingesetzt werden kann und ein moduliertes digitales, quasi-analoges Signal mit größeren Strömen und - je nach Netzteil - höheren Spannungen für die Beheizung der Wendel zur Verfügung steht. Zur Umrechnung des PWM-

Werts in die Temperatur des Tiegelinneren war auch in diesem Fall eine Kalibrierung nötig, die in Abschnitt 8.6 beschrieben wird. Bei diesen hohen Strömen erwärmt sich der MOSFET im Betrieb erheblich, sodass diese Wärme mithilfe eines Radiators abgeleitet werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ansonsten baugleicher MOSFET genutzt, der jedoch nicht elektrisch isoliert ist und eine Unterseite aus Aluminium besitzt. Mithilfe von elektrisch isolierenden Glimmer-Plättchen und Wärmeleitpaste konnte dadurch eine verbesserte Wärmeabgabe an den Radiator realisiert und teilweise aufgetretene Defekte des Bauteils vermieden werden. Als weitere Bauteile wurden zwei optisch isolierte, magnetische Schalter (sogenannte *Relays*) verwendet, die das Umschalten zwischen den 5 V und den 12 V-Ausgängen des Netzteils ermöglichen. Bei höheren Spannungen wurden höhere Temperaturen erzielt, sodass die 5 V-Kanäle für Trocknung und Pyrolyse verwendet wurden, während die 12 V-Kanäle für Verdampfung und Reinigung zum Einsatz kamen.

Weiterhin ermöglicht das System die komfortable Einstellung der Betriebsparameter des Temperaturprogramms und der Gasflussraten mithilfe von fünf Tastern innerhalb einer umfangreichen und intuitiven Menüstruktur. Diese wird auf einem 20x4 Flüssigkristalldisplay dargestellt. Zudem werden dort Details des laufenden Programms, wie etwa die verbleibende Zeit während der Pyrolyse oder der gerade ausgegebene PWM-Wert angezeigt, sodass eine Bedienung selbst für unerfahrene Benutzer in kürzester Zeit zu erlernen ist.

Dem Komfort des Anwenders dient schließlich außerdem ein *Trigger*, der auf einem zusätzlichen ATmega32U4-Microcontroller basiert, mit dem Messcomputer verbunden ist und an der eingerichteten Stelle im Programmcode einen Mausklick auf dem Computer auslöst. Dieser Mausklick kann bei entsprechender Platzierung des Mauszeigers auf der Oberfläche des Bedienprogramms des Spektrometers die Messung starten und somit einen weiteren Teil des Verfahrens automatisieren.

8.5 KALIBRIERUNG DER DURCHFLUSSREGLER

Kalibrierverfahren wurden für beide Durchflussregler des Zellgases sowie für jenen des H_2 -*Bypass*gases benötigt und für dieses System erstmalig angewandt. Das Ar-*Bypass*gas wurde, wie bereits erwähnt, von dem im Spektrometer verbauten zusätzlichen Regler gesteuert und war bereits von dessen Hersteller kalibriert.

Zur Kalibrierung der Zellgas-MFCs wurde mithilfe eines Programmcodes ein variabler PWM-Wert vorgegeben und der freigesetzte Gasstrom in einem umgedrehten, mit Wasser gefüllten Messkolben aufgefangen, der sich mit der Öffnung in einem mit Wasser gefüllten Gefäß befand. Es wurde die Zeit gestoppt, bis der Gasstrom die Flüssigkeit aus dem Messkolben bis zur

Eichmarke verdrängt hat und dadurch auf das verdrängte Volumen pro Zeit geschlossen. Für jeden untersuchten PWM-Wert wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Abbildung 22 gezeigt werden. Das Vorgehen zur Kalibrierung des dritten MFCs unterschied sich in soweit, als dass dieser mit einer externen Kontrolleinheit angesteuert wurde und als Stellgröße die dort einzustellende Flussrate diente. Zudem wurde lediglich eine Einfachbestimmung durchgeführt.

Die jeweiligen Kalibrierfunktionen wurden dazu genutzt, um den vom Benutzer einzugebenden Gasfluss (in mL min^{-1}) in einen PWM-Wert umzurechnen und diesen an den MFC zu senden. Der händisch an der Kontrolleinheit einzustellende Wert zur Steuerung des H_2 -Bypassgases konnte einer erstellten Umrechnungstabelle entnommen werden.

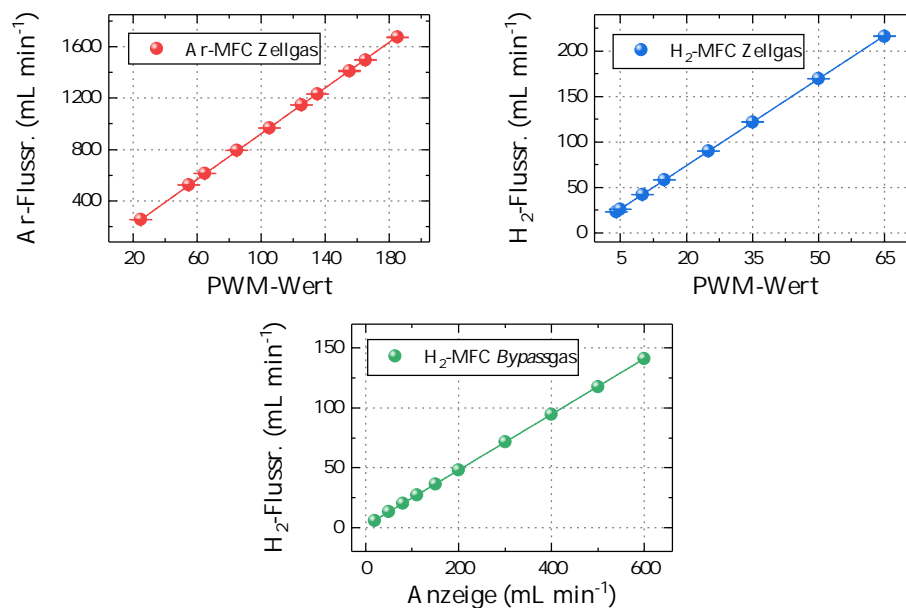


Abbildung 23: Flussraten in Abhängigkeit der PWM-Werte bzw. der Anzeige für drei MFCs zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen.

8.6 TEMPERATURBESTIMMUNG

Die Temperaturbestimmung der Tiegeloberfläche gestaltete sich herausfordernd. Für diese hohen Temperaturbereiche werden in der Regel Pyrometer eingesetzt, die über die Lage des Maximums der emittierten Infrarotstrahlung eine Temperaturbestimmung ermöglichen. Bei dem hier verwendeten Aufbau müsste die Strahlung jedoch zunächst das Kieselglas durchdringen, bevor es vom Pyrometer erfasst werden würde. Kieselglas hingegen ist nicht transparent für Infrarotstrahlung, sodass dieses Vorgehen nicht möglich ist. Zudem besteht zur Kalibrierung des Pyrometers die Notwendigkeit einer Referenz mit bekannter Temperatur, was sich im benötigten Temperaturbe-

reich als schwierig herausgestellt hat. Zu berücksichtigen sind außerdem Ablagerungen im Inneren der Kieselglasoberfläche, die bei jeder Messung in unterschiedlichem Umfang auftreten und die Gültigkeit dieser Kalibrierung infrage stellen würden.

Fels bestimmte die Temperaturen der Wendel mithilfe deren temperaturabhängigen Widerstands [34]. Dieser konnte für verschiedene Tastgrade durch Messung von Strom und Spannung erhalten und unter Nutzung des Kaltwiderstands in die Temperatur umgerechnet werden. Als problematisch stellte sich hierbei heraus, dass mit den handelsüblichen Multimetern Ströme und Spannungen über diesen weiten Bereich nicht mit ausreichend hoher Präzision bestimmt werden konnten. Dasselbe galt für den Kaltwiderstand, der im $\mu\Omega$ -Bereich liegt. Erschwerend kam hinzu, dass die Wendel nicht im Vakuum betrieben wurde, sondern im Gasstrom. Durch Konvektion ist anzunehmen, dass die reale Oberflächentemperatur deutlich unterhalb der berechneten Werte lag. Zudem wurde bei Analysen der Tiegel insertiert, dessen Oberflächentemperatur nicht ohne Weiteres von der berechneten Temperatur der Wendel abzuleiten war.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine indirekte Temperaturbestimmung anhand der Schmelzpunkte von Reinsubstanzen gewählt. Die in Tabelle 6 aufgeführten Substanzen wurden in den Tiegel eingefüllt und ein initialer 5 V- oder 12 V-Tastgrad gewählt, der noch nicht zu einem Schmelzen der Substanz geführt hat. Der Tastgrad wurde anschließend stufenweise erhöht und nach jeder Stufe das Tiegelinnere visuell durch die transparente Kieselglaskammer begutachtet. Falls ein Schmelzvorgang zu erkennen war, wurde der vorherige Tastgrad dem tabellierten Schmelzpunkt zugeordnet. Eine graphische Auftragung ist für beide Kanäle in Abbildung 24 gezeigt. Für den 12 V-Kanal fällt auf, dass unter Berücksichtigung einer hypothetischen Ausgleichsfunktion bei maximalem Tastgrad wahrscheinlich keine Temperaturen erzielt werden, die ca. $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ überschreiten. Netzteile mit höherer Spannung zur Erzielung höherer Temperaturen werden jedoch nicht in handelsüblichen Computern verbaut, sodass diese dem gewünschten preisgünstigen, einfachen und kompakten Aufbau entgegengestanden hätten. Eine Wiederholung der Experimente nach 200 Verdampfungsschritten zeigt außerdem, dass lediglich geringe Verschiebungen der Tastgrade auftreten und die Temperatur damit als konstant anzusehen ist.

Dieses beschriebene Vorgehen bot den Vorteil, näherungsweise die Temperatur zu bestimmen, die die Probe tatsächlich im Tiegelinneren erfährt. Als nachteilig erwies sich der limitierte Temperaturbereich: oberhalb von ca. $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ war die Reaktivität der glühenden Wolfram-Oberfläche offensichtlich sehr hoch, sodass eine chemische Reaktion anstelle des physikalischen Schmelzvorgangs eintrat. Gerade bei hochschmelzenden Oxiden, Sulfaten sowie reinen Metallen war nach Tastgraden im mittleren Bereich kein Rückstand mehr im Tiegel zu erkennen, sodass hier von einer Reduktion an der Metalloberfläche und/oder einer Legierungsbildung ausgegangen wurde.

Für den Bereich zwischen ca. 1000 °C und 1400 °C konnten ebenfalls keine Substanzen gefunden werden, die ohne Reaktion geschmolzen sind.

Das hier verwendete Verfahren erlaubt zumindest eine grobe Einschätzung der Temperatur im Tiegelinneren in Abhängigkeit des Tastgrads. Zur präzisen Angabe werden im Fortgang der Arbeit jedoch nur die genutzten Tastgrade des Temperaturprogramms angegeben und lediglich an ausgewählten Stellen eine Einordnung der Temperatur präsentiert.

Tabelle 6: Schmelzpunkte der zur Temperaturbestimmung genutzten Substanzen. Die Temperaturen wurden [178] und [76] entnommen.

Substanz	Schmelzpunkt (°C)
8-Hydroxychinolin	76
Zitronensäure	153
Kaliumnitrat	334
Blei(II)-chlorid	498
Lithiumchlorid	610
Caesiumchlorid	646
Kaliumiodid	677
Natriumchlorid	801
Kaliumcarbonat	901
Natriumfluorid	995
Silicium	1414

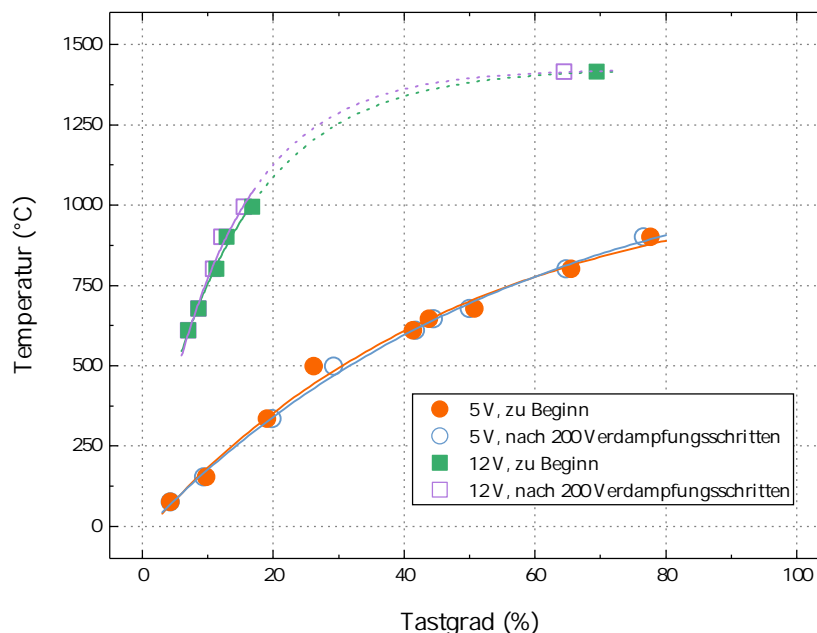


Abbildung 24: Näherungsweise Temperaturbestimmung des Tiegelinneren anhand des beobachteten Schmelzvorgangs ausgewählter Substanzen.

Teil III

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Dieser Teil befasst sich mit der Anwendung der W-ETV in Verbindung mit der ICP-MS oder -OES zur Analyse fester Proben. Als Proben kamen Reismehl und Grüntee zum Einsatz, die vergleichsweise häufig konsumiert werden und bei denen ein hoher Metallgehalt unter Umständen gesundheitliche Auswirkungen haben kann. Die Messdaten dieses Teils sind mitunter im Rahmen von unveröffentlichten Bachelorarbeiten oder Forschungsmodulberichten im Arbeitskreis von Prof. Dr. N. H. Bings unter Anleitung des Autors erarbeitet worden [179–181].

9

BESTIMMUNG VON METALLEN IN REISMEHL MITTELS W-ETV-ICP-MS

Das erste Kapitel des Teils „Ergebnisse und Diskussion“ befasst sich mit der Bestimmung von Metallen im Spurenbereich in Reismehl. Zunächst wurde untersucht, ob mithilfe der entwickelten W-ETV-Einheit in Verbindung mit der ICP-MS eine Bestimmung von Arsen möglich war. Arsen ist als Karzinogen der Kategorie 1 eingestuft und kann bei Exposition zu Lungen-, Blasen- und Hautkrebs führen und zudem Bluthochdruck, Diabetes und Frühgeburten verursachen [182]. Es wurde festgestellt, dass sich unter den anaeroben Bedingungen des Reisanbaus, d.h. bei Überflutung der Felder und Sauerstoffausschluss, Arsen-Spezies bilden, die besonders leicht in der Reis-pflanze akkumuliert werden [183]. Dadurch werden im später verzehrten Korn Konzentrationen erreicht, die eine potentielle Gesundheitsgefahr darstellen. Aus diesen Gründen besitzt die Überwachung des Arsen-Gehalts in Reis eine gesellschaftliche Relevanz und ist seit Langem Gegenstand der Forschung [184].

Im Anschluss an die Untersuchungen bezüglich Arsen wurden weitere Analyten hinsichtlich ihrer Eignung für die Bestimmung mittels W-ETV-ICP-MS überprüft und die zugehörige Methodenentwicklung anhand der Analyten Kalium, Mangan, Zink und Rubidium präsentiert. Die gesundheitlichen Auswirkungen einer zu hohen Mangan-Exposition wurden bereits in Kapitel 1 diskutiert. Auch Kalium und Zink können in hohen Dosen der Gesundheit schaden: Ein zu hoher Kaliumspiegel im Blut wird als „Hyperkaliämie“ bezeichnet und kann bei Betroffenen Herzklopfen, Übelkeit und Muskelschmerzen sowie im schlimmsten Fall lebensbedrohende Herzrhythmusstörungen verursachen [185]. Zink hingegen kann in hohen Dosen den Metabolismus anderer Spurenelemente beeinträchtigen, wodurch etwa die Aufnahme von Kupfer gestört wird [186]. Aus diesen Gründen werden vom Bundesinstitut für Risikobewertung Höchstmengen für die zusätzliche tägliche Aufnahme auch von Kalium und Zink empfohlen.

9.1 VORUNTERSUCHUNGEN ZU ARSEN

Zur Bestimmung von Arsen wurde zunächst das Verdampfungsverhalten des Analyten untersucht, wozu als Probe der NIST-Standard 1568b *Rice Flour* genutzt wurde. Aufgrund der niedrigen zertifizierten Arsen-Konzentration von $285 \mu\text{g kg}^{-1}$ [187] wurde dazu die *Solid Sampling*-Beprobungsstrategie gewählt. Da die Probe hierbei im Vergleich zur *Slurry Sampling*-Strategie nicht

verdünnt wird, waren niedrigere Nachweisgrenzen und eine potentielle Zugänglichkeit des Analyten Arsen zu erwarten.

Die initialen ICP-MS- und W-ETV-Parameter zeigt Tabelle 7. Als 5 V-Tastgrad der Pyrolyse wurde der niedrigste mögliche Wert gewählt, ab dem ein transientes Signal für $^{13}\text{C}^+$ bei Einwaage von ca. 0,5 mg des NIST-Standards beobachtet werden konnte und damit die Freisetzung der Matrix begann. Dieser Signalverlauf im Pyrolyseschritt wurde auf das Signalmaximum normiert und ist zusammen mit jenem von $^{75}\text{As}^+$ in Abbildung 25 links gezeigt. Dabei wird deutlich, dass beide Signale nahezu zeitgleich ansteigen und die Verdampfung von Arsen mit der Pyrolyse und Freisetzung der kohlenstoffhaltigen Matrix einhergeht. Es war auf diese Weise nicht möglich, einen zeitlichen Versatz herbeizuführen und somit die Kohlenstoffbeladung des Plasmas während der Verdampfung des Analyten zu verringern. Zu erwarten waren deshalb starke Matrixeffekte, was durch den zeitgleich aufgezeichneten Signalverlauf des Argon-Dimers $^{80}\text{Ar}_2^+$ (Abbildung 25 rechts) bestätigt werden konnte: Ein deutlicher Anstieg ist zu erkennen, wobei das Argon-Dimer als häufig eingesetzte „Sonde“ für Matrixeffekte diese durch Anstiege oder Einbrüche anzeigen kann [188].

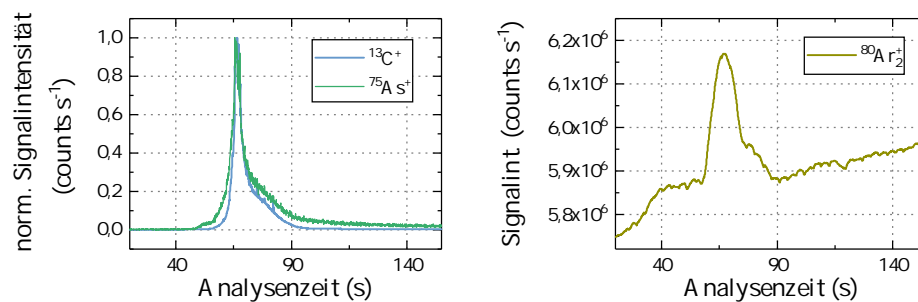


Abbildung 25: Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{13}\text{C}^+$, $^{75}\text{As}^+$ und $^{80}\text{Ar}_2^+$ bei einem 5 V-Tastgrad von 11,1%. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b.

Einer weiteren Voruntersuchung konnte zudem entnommen werden, dass die Signalfäche des transienten Signals für $^{75}\text{As}^+$ um ca. 400 % gegenüber jenem erhöht war, das bei der Analyse einer wässrigen Arsen-Einzelementstandardlösung derselben Analytmasse erhalten wurde. Dies belegt positive Matrixeffekte bei der Bestimmung von Arsen in kohlenstoffhaltiger Matrix, die in der Literatur bereits mehrfach beschrieben wurden [189–191]. Bei diesem Experiment zeigte sich außerdem, dass der wässrige Arsen-Standard bei diesen Pyrolysetemperaturen nicht flüchtig ist und der transiente Signalverlauf somit erst im Verdampfungsschritt bei deutlich höheren Temperaturen erhalten werden kann. Ein zeitlich versetzter Eintrag von Standard und Probe würde jedoch das Prinzip der Standardaddition konterkarieren, sodass diese alternative Kalibrierstrategie mit dem Ziel der Reduzierung von Matrixeffekten nicht angewendet werden kann. Es wurde daher eine gleichzeitige Verdampfung der

Tabelle 7: Initiale Parameter bei der Bestimmung von Metallen in Reismehl mittels W-ETV-ICP-MS.

Parameter	Wert	
ICP-MS		
Gerät	Agilent 7800	
Generatorleistung	1550 W	
Beprobungstiefe	8,0 mm	
Kühlgasflussrate	15,00 L min ⁻¹	
Hilfsgasflussrate	0,90 L min ⁻¹	
Integrationszeit	10 ms pro Isotop	
W-ETV		
Tiegel	klein	
Zellgas	100 % Ar	
Ar-Zellgasflussrate	500 mL min ⁻¹	
	<i>Tastgrad (%)</i>	<i>Haltezeit (s)</i>
Trocknung (bei wässrigen Lösungen)	5,3 (5 V)	30
Pyrolyse	11,1 (5 V)	60
Verdampfung	84,4 (12 V)	20
Reinigung	84,4 (12 V)	10

unterschiedlichen Arsen-Spezies angestrebt, wozu ein 12 V-Tastgrad von 77,7 % ohne vorherige Pyrolyse der Matrix nötig war. In Abbildung 26 ist zu erkennen, dass sich das Verdampfungsverhalten der Arsen-Spezies auch in diesem Fall unterscheidet: So verdampft die Spezies des Standards später, wodurch die Kohlenstoffbeladung des Plasmas nicht mehr der Beladung bei der zeitlich vorgelagerten Verdampfung der Probenspezies entspricht. Dieser Ansatz wurde daher verworfen.

Des Weiteren war zu beachten, dass auf derselben Nominalmasse wie Arsen im Falle chloridhaltiger Matrix $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ als polyatomare Interferenz in Erscheinung tritt. Der Quadrupol-Analysator stellt nicht das nötige Auflösungsvermögen von ca. 8000 (siehe Tabelle 1) zur Verfügung, um dieses interferierende Molekülion zu filtern. Um daher zu klären, ob das bei $m/z = 75$ aufgezeichnete Signal überhaupt Arsen zuzuordnen ist, wurde eine mathematische Herangehensweise gewählt: Im Falle einer signifikanten Interferenz von $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ist aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses von ^{35}Cl zu ^{37}Cl ein entsprechend berechenbares Signal bei $m/z = 77$ ($^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$) zu erwarten. Die reale Signalfläche des transienten Signals bei $m/z = 77$ ist jedoch erheblich kleiner (Abbildung 27), wodurch auszuschließen ist, dass diese polyatomare Interferenz einen signifikanten Beitrag leistet. Zu berücksichtigen ist zudem, dass Selen in einer Konzentration von $365 \mu\text{g kg}^{-1}$ enthalten ist. Zu dessen stabilen Isotopen zählt unter anderem ^{77}Se .

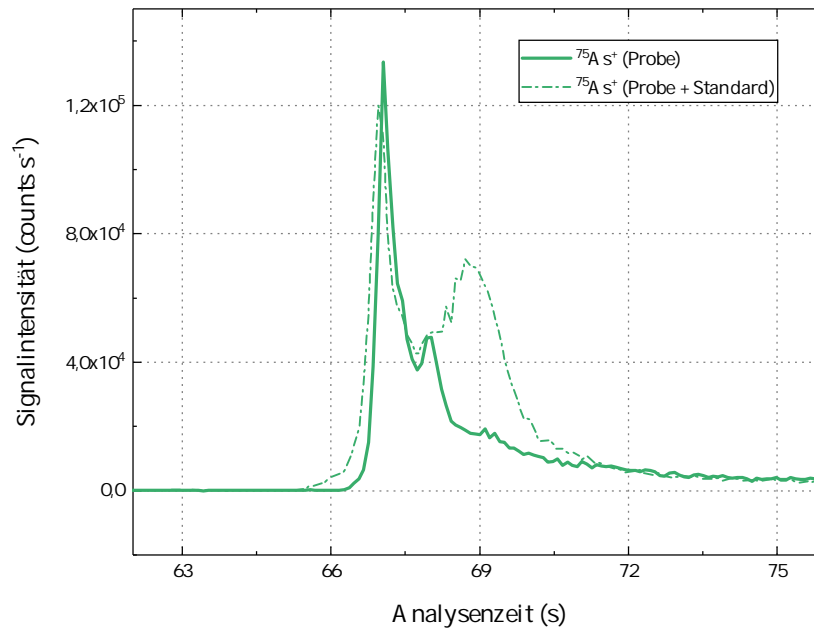


Abbildung 26: Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{75}\text{As}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 77,7% ohne vorherige Pyrolyse. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b mit Zusatz von 5 μL wässriger Arsen-Standardlösung derselben Analytmasse.

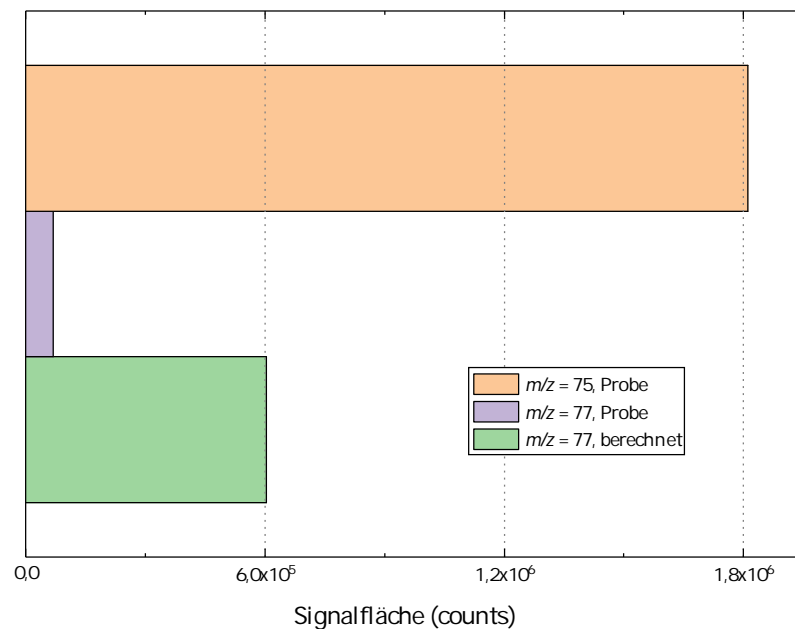


Abbildung 27: Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale bei $m/z = 75$ und 77 bei einem 5 V-Tastgrad von 11,1%. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b.

Wird ein zu Arsen analoges Verdampfungsverhalten angenommen, wäre der Anteil der Signalfäche bei $m/z = 77$, hervorgerufen durch $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, geringer. Da die resultierende Signalfäche bei $m/z = 77$ ohnehin zu klein ist, wird dadurch die Abwesenheit der möglichen polyatomaren Interferenz bestätigt.

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die zeitgleich mit Arsen erfolgte Freisetzung der kohlenstoffhaltigen Matrix zu erheblichen Matrixeffekten führt und sowohl externe Kalibrierung als auch Standardaddition als Kalibrierstrategien versagen. Aus diesen Gründen wurde Arsen als Analyt nicht weiter berücksichtigt.

9.2 VORUNTERSUCHUNGEN ZU WEITEREN ELEMENTEN

Um die grundsätzliche Eignung der W-ETV zur Analyse von Reismehl mittels ICP-MS festzustellen, sollten aufgrund der vorherigen Erkenntnisse lediglich Analyten berücksichtigt werden, deren Verdampfung von der Freisetzung der Matrix separiert werden kann. Unter den zertifizierten Analyten zeigte sich, dass dieses Verhalten auf Mangan und Zink zutrifft. Die entsprechenden Signalverläufe im Verdampfungsschritt nach vorheriger Pyrolyse sind in Abbildung 28 gezeigt.

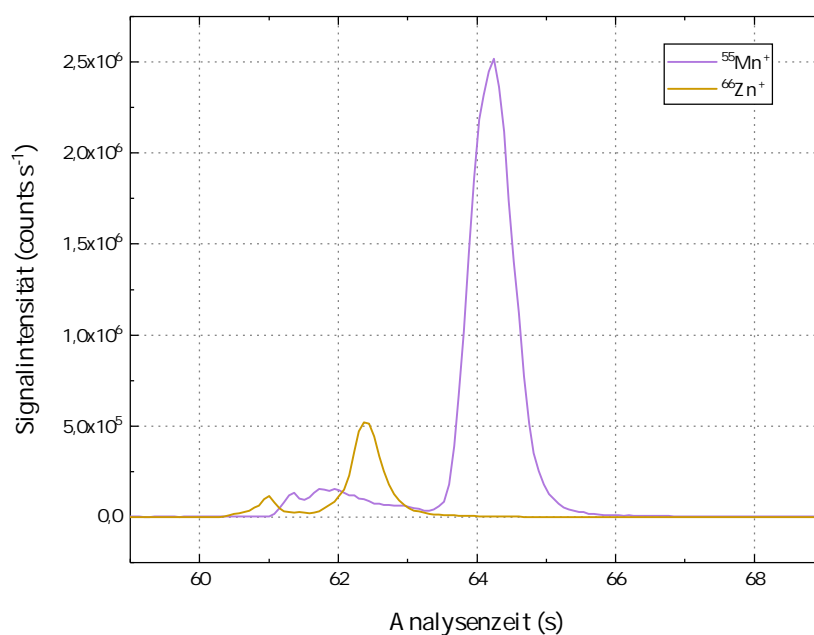


Abbildung 28: Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$ und $^{66}\text{Zn}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 77,7% nach vorheriger Pyrolyse (5 V-Tastgrad 18,7%). Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit Einwaagen von ca. 0,5 mg NIST 1568b.

Bei einer anschließend durchgeführten externen Kalibrierung mit wässrigen Einzelementstandardlösungen wurden Wiederfindungsraten von $(48,0 \pm 6,0)\%$ und $(150 \pm 38)\%$ erzielt (siehe Tabelle 8). Für die starken Abweichungen von 100% wird eine unvollständige Freisetzung der Matrix während der Pyrolyse verantwortlich gemacht, wodurch eine Restkohlenstoffmenge im Tiegel verblieb und während der anschließenden Verdampfung in das Plasma gelangen konnte. Diese Annahme wird durch entsprechend hohe transiente Signale für $^{13}\text{C}^+$ während der Verdampfung gestützt. Das gegenläufige Verhalten von Mangan und Zink könnte durch deren erste Ionisierungsenergien erklärt werden: Während Mangan eine um etwa 2 eV niedrigere erste Ionisierungsenergie als Zink besitzt und niedrige Wiederfindungsraten erzielt wurden, sind zu hohe Wiederfindungsraten im Falle von Zink erreicht worden. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei Analyten mit niedrigen Ionisierungsenergien durch einen erhöhten Kohlenstoffeintrag die Raumladungseffekte und damit negative Matrixeffekte dominieren, wohingegen bei hohen Ionisierungsenergien der zusätzliche Charge-Transfer-Ionisationsmechanismus mit C^+ relevant wird und positive Matrixeffekte resultieren (siehe Abschnitt 3.2). Höhere Ionisierungsenergien sind direkt mit dem Ionisationsgrad der Analyten verknüpft, sodass bei Zink von einer unvollständigen Ionisation im Plasma ausgegangen werden konnte und ein zusätzlicher Ionisationsmechanismus das Ionisationsgleichgewicht signifikant beeinflusst haben könnte.

Eine Möglichkeit, um beide Analyten dennoch zu bestimmen, könnte in der sequentiellen Analyse mit der jeweiligen Optimierung der Methode für Mangan und Zink und ggf. unter zusätzlicher Nutzung von internen Standards liegen. Da dies jedoch gegen das ideale Vorgehen mit der W-ETV-ICP-MS spricht, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt. Dasselbe gilt für den Zusatz von Sauerstoff zum Argon-Plasmagas, der häufig bei Störungen durch Kohlenstoff und seinen Verbindungen zum Einsatz kommt und diese oxidiert. Dazu wären jedoch Konen aus Platin nötig gewesen, die nicht zur Verfügung standen.

Tabelle 8: Gefundene im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen für die externe Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS zur Analyse von 0,8 mg NIST 1568b sowie erste Ionisierungsenergien [76]. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).

Analyt	w (mg kg^{-1})	RSD (%)	w (mg kg^{-1}) Referenz	WFR (%)	IE_1 (eV)
$^{55}\text{Mn}^+$	$9,22 \pm 0,75$	8,1	$19,2 \pm 1,8$	$48,0 \pm 6,0$	7,44
$^{66}\text{Zn}^+$	$29,2 \pm 7,3$	25	$19,42 \pm 0,26$	150 ± 38	9,39

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass eine Reduktion des Kohlenstoffeintrags in das Plasma während des Verdampfungsschritts zielführend ist. Aus diesem Grund wurde die *Slurry Sampling*-Beprobungsstrategie angewandt. Die Probe wird zwar verdünnt, was sich negativ auf die

Nachweisgrenzen auswirkt, jedoch wird die Konzentration der Probenmatrix ebenfalls reduziert, sodass Restkohlenstoffmengen und Matrixeffekte verringert werden könnten. Zur Herstellung der Suspension wurden 80 mg NIST 1568b zu 4 g einer HNO₃/Triton-X-100-Lösung (10%/2%, jeweils *m/v*) in ein Schnappdeckelglas gegeben und fünf Minuten kräftig mithilfe eines Magnetrührstabes gerührt. Das Schnappdeckelglas wurde anschließend fünf Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Die Suspension wurde daraufhin bis zur Entnahme von jeweils 5 µL für die Analyse weiter gerührt. Es wurde zunächst aufgrund der geringeren Matrixkonzentration eine niedrigere Pyrolysetemperatur gewählt (5 V-Tastgrad 7,5%) und weitere potentielle Analyten anhand eines quantifizierbaren transienten Signals im Verdampfungsschritt in Verbindung mit einer vorhandenen Zertifizierung ausgewählt. Dabei handelt es sich um ³⁴S⁺, ³⁹K⁺, ⁵⁵Mn⁺, ⁶⁶Zn⁺, ⁷⁵As⁺ und ⁸⁵Rb⁺ (siehe Abbildung 29). Diese Analyten wurden zu Beginn der nachfolgenden Methodenentwicklung berücksichtigt.

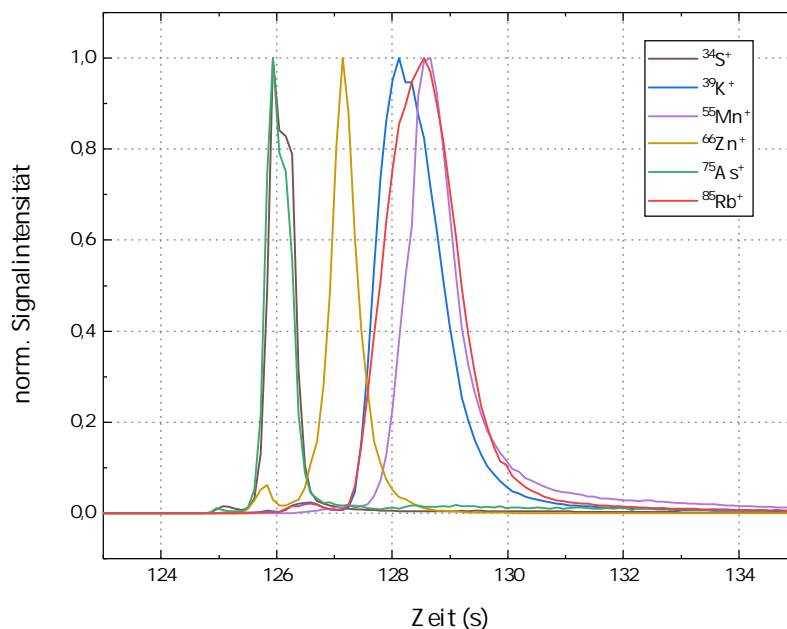


Abbildung 29: Auf das jeweilige Maximum normierte, transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für ³⁴S⁺, ³⁹K⁺, ⁵⁵Mn⁺, ⁶⁶Zn⁺, ⁷⁵As⁺ und ⁸⁵Rb⁺ bei einem 12 V-Tastgrad von 84,4% nach vorheriger Pyrolyse (5 V-Tastgrad 7,5%). Anwendung der *Slurry Sampling*-Strategie mit 5 µL einer NIST 1568b-Suspension.

9.3 METHODENENTWICKLUNG

Im Rahmen der Methodenentwicklung unter Nutzung der *Slurry Sampling*-Strategie wurde zunächst aufgrund der vorherigen Erkenntnisse die Pyrolysetemperatur als zentraler Parameter des Temperaturprogramms identifiziert und optimiert. Die Optimierungskriterien waren zum einen eine während des Verdampfungsschritts in das Plasma gelangende minimale Restkohlenstoffmenge und zum anderen maximale Signalflächen der transienten Analytsignale. Anschließend wurde unter Zuhilfenahme eines zusätzlichen *Bypass*-Gasstroms die Zellgasflussrate optimiert, wobei maximale Signalflächen erneut das Optimierungskriterium waren. Die Methode wurde danach anhand der Wiederfindungsraten der zertifizierten Analytkonzentrationen validiert und auf eine reale Reismehlprobe angewandt. Die Methodenentwicklung endete mit der Bestimmung der relativen und absoluten Nachweisgrenzen sowie einer Bewertung der Methode hinsichtlich der möglichen Überwachung gesundheitsschädlicher Metallkonzentrationen in Reismehl.

9.3.1 Optimierung der Pyrolysetemperatur

Zur Optimierung der Pyrolysetemperatur wurde der 5 V-Tastgrad von 7,5 % bis 33,0 % variiert, was ungefähren Temperaturen von 100 °C bis 600 °C entspricht.

Zunächst wurde eine Vorauswahl der Temperatur anhand der in das Plasma gelangenden Restkohlenstoffmenge während der Verdampfung getroffen. Dazu wurde der Signalverlauf von $^{13}\text{C}^+$ während Pyrolyse und Verdampfung aufgezeichnet und die beiden erhaltenen Signale integriert. In Abbildung 30 links ist dieser Signalverlauf für einen exemplarischen 5 V-Tastgrad zusammen mit den Integrationen der Signale während Pyrolyse (F_{Pyrolyse}) und Verdampfung ($F_{\text{Verdampfung}}$) gezeigt. Der anschließend berechnete Quotient $F_{\text{Verdampfung}}/F_{\text{Pyrolyse}}$ gibt an, wie vollständig die Freisetzung der organischen Matrixbestandteile erfolgt ist. Dessen Verlauf in Abbildung 30 rechts zeigt deutlich, dass erst ab 5 V-Tastgraden von 11,1 % signifikante Mengen Kohlenstoff während des Pyrolyseschritts freigesetzt werden. Aus dieser Perspektive sind daher Tastgrade größer als 11,1 % zielführend, wobei der höchste mögliche Tastgrad gewählt werden sollte.

Die Signalflächen der transienten Signale der jeweiligen Analyten sind für dieselbe Variation an 5 V-Tastgraden in Abbildung 31 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass ab 11,1 % ein signifikanter Analytverlust von $^{34}\text{S}^+$ und $^{75}\text{As}^+$ auftritt. Ab 18,7 % ist dies auch für $^{66}\text{Zn}^+$ der Fall. Bei diesen Analyten handelt es sich um Elemente, die bereitwillig Bindungen mit Kohlenstoff eingehen, wobei in der Regel Verbindungen mit hoher Volatilität entstehen. So sind zahlreiche Organozink- [192] und Organoarsen-Verbindungen [193] bekannt, während Schwefel ein häufig vorkommendes Heteroatom in der Organischen Chemie darstellt. Die Bildung von organischen Radikalen bei

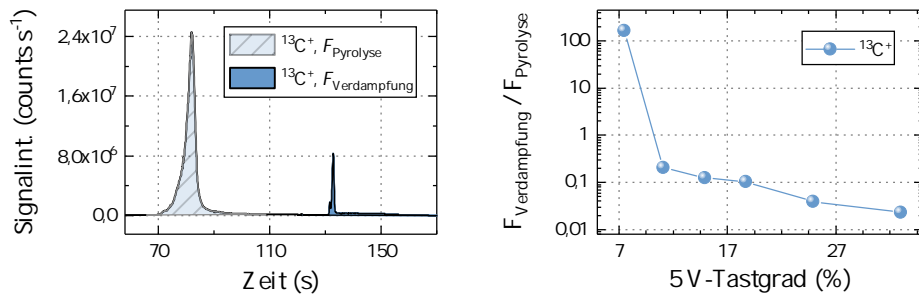


Abbildung 30: Links: Exemplarischer Signalverlauf der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für ¹³C⁺ während Pyrolyse und Verdampfung mit Integration der jeweiligen Signale. Rechts: Quotient der Signalflächen für verschiedene 5 V-Tastgrade.

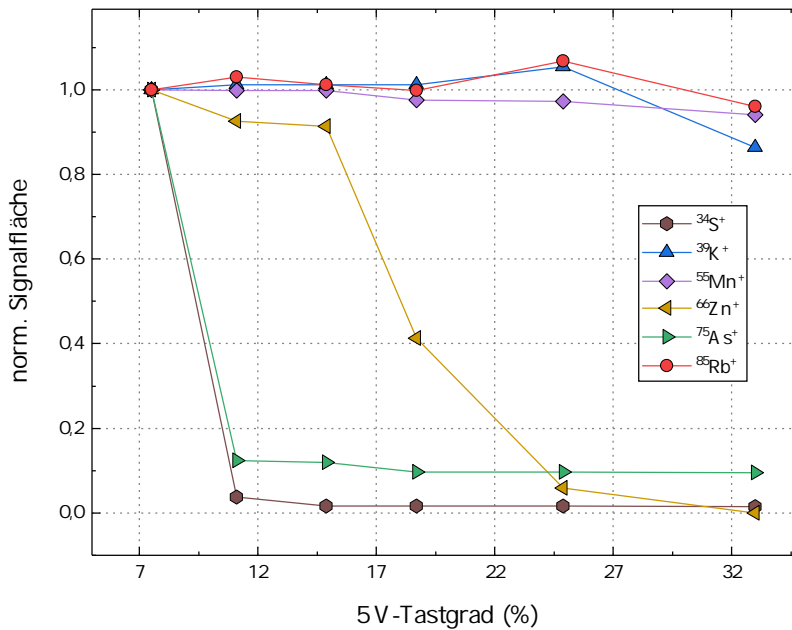


Abbildung 31: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale von ³⁴S⁺, ³⁹K⁺, ⁵⁵Mn⁺, ⁶⁶Zn⁺, ⁷⁵As⁺ und ⁸⁵Rb⁺ bei einem 12 V-Tastgrad von 84,4% nach vorheriger Pyrolyse bei variablen 5 V-Tastgraden ($n = 1$).

der Pyrolyse einer kohlenstoffhaltigen Matrix und anschließende Reaktion dieser hochreaktiven Spezies mit Analyten erscheint plausibel. Schwefel und Arsen weisen außerdem eine nicht zu vernachlässigende Affinität zu Wasserstoff unter Bildung der gasförmigen Verbindungen H_2S und AsH_3 auf. Insbesondere die Bildung von AsH_3 ist im Kontext der Marsh'schen Probe denkbar, bei der Arsen-Ionen unter Beteiligung von naszierendem Wasserstoff zu Arsenhydrid reagieren [194]. Die dortige Bildung von naszierendem Wasserstoff z.B. an einer Zink-Oberfläche durch Reduktion von Oxonium-Ionen ist auch durch Reduktion von wasserstoffhaltiger Matrix an der stark reduzierend wirkenden, erhitzten Wolfram-Oberfläche denkbar. Die reduzierende Wirkung wird vor allem durch die leichte Oxidation bei erhöhten Temperaturen deutlich, während bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfindet.

Da Zink als Analyt ebenfalls berücksichtigt werden sollte, musste die Pyrolyse daher schließlich zwischen 7,5 % und 14,9 % durchgeführt werden. Aufgrund der Erkenntnisse der Vorauswahl wurden Arsen und Schwefel als Analyten verworfen und der höchstmögliche Tastgrad von 14,9 % als optimal gewählt, was näherungsweise einer Temperatur von 280 °C entspricht.

9.3.2 Optimierung der Zellgasflussrate

Anschließend wurde die Zellgasflussrate optimiert. Als Zellgas wurde ausschließlich Argon gewählt, da zugesetzter Wasserstoff in vorangegangenen Arbeiten [33] keinen Mehrwert zeigte. Dabei wurde festgestellt, dass Wasserstoff zwar den Abtrag von Wolfram wahrscheinlich verringert, dadurch jedoch auch die Wirkung von Wolfram-Partikeln als physikalischer *Carrier* reduziert wird. Letzterer Effekt überwog, weshalb auf den Zusatz von Wasserstoff verzichtet wurde.

Die Ar-Zellgasflussrate wurde zunächst zwischen 500 mL min^{-1} und 1000 mL min^{-1} variiert (Abbildung 32), wobei die Signalflächen zu höheren Gasflüssen für alle Analyten ansteigen und ihr Maximum bei der höchsten Gasflussrate erreichen. Ursächlich hierfür könnte zum einen ein verbesserter Aerosoltransport von der Zelle in das Plasma sein, begünstigt durch eine geringere Übersättigung des Dampfes und eine Vermeidung zu großer Partikel (siehe Abschnitt 3.2.5). Zum anderen ändert sich die Gesamtflussrate in das Plasma, sodass auch plasmaseitige Effekte für diesen Verlauf verantwortlich sein können. Für keinen Analyten konnte eine signifikante Erhöhung des Untergrunds oder des Rauschens beobachtet werden.

Zur eindeutigen Zuordnung wurde ein zusätzliches Ar-Bypassgas nach der Zelle eingeführt (siehe Abbildung 17), mit dessen Hilfe die Gasflüsse gegengleich variiert werden und so die Gesamtflussrate in das Plasma konstant gehalten werden konnte. Die Ergebnisse dieses weiteren Optimierungsschritts sind in Abbildung 33 gezeigt. Der Verlauf der Signalflächen unter-

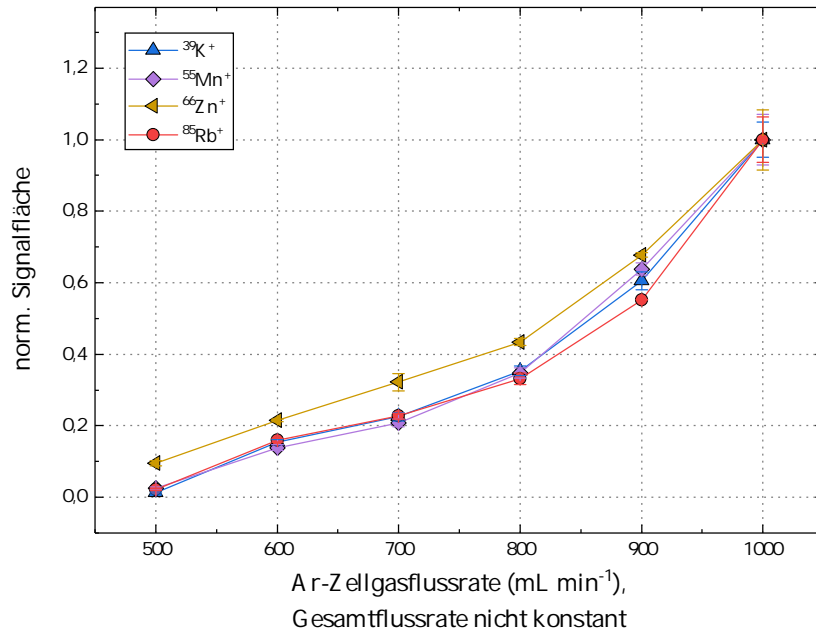


Abbildung 32: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale von $^{39}\text{K}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ und $^{85}\text{Rb}^+$ bei einem 12 V-Tastgrad von 84,4 % nach vorheriger Pyrolyse. Die Gesamtflussrate wurde nicht konstant gehalten. ($n = 3$).

scheidet sich erheblich und ist nahezu konstant, sodass plasmaseitige Effekte für den beschriebenen Verlauf verantwortlich gemacht werden können. Der Einfluss der Ar-Zellgasflussrate ist daher (bei gleichbleibender Gesamtflussrate) nicht signifikant. Da drei der vier Analyten jedoch bei 1000 mL min^{-1} die maximale Signalfläche ihrer transienten Signale erreichen, wurde diese Flussrate als optimal gewählt.

9.3.3 Methodvalidierung

Die Validierung der Methode erfolgte anhand der Bestimmung der Wiederfindungsraten des NIST 1568b-Standards. Dazu wurde die externe Kalibrierstrategie mit wässrigen Einzelelementstandardlösungen in Verbindung mit den optimierten Parametern des Temperaturprogramms und der Gasflüsse genutzt.

Die Kalibrierfunktionen für die Analyten $^{39}\text{K}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ und $^{85}\text{Rb}^+$ sind in Abbildung 34 gezeigt. Dabei wird der lineare Verlauf der Kalibrierpunkte und die geringe Abweichung der Regressionsgeraden davon deutlich. Die in Tabelle 9 zusammengefassten Wiederfindungsraten liegen zwischen $(103,1 \pm 6,8)\%$ und $(114,4 \pm 4,5)\%$ und sind damit in einer akzeptablen Größenordnung. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Methode richtige Ergebnisse liefert und deshalb erfolgreich validiert wurde.

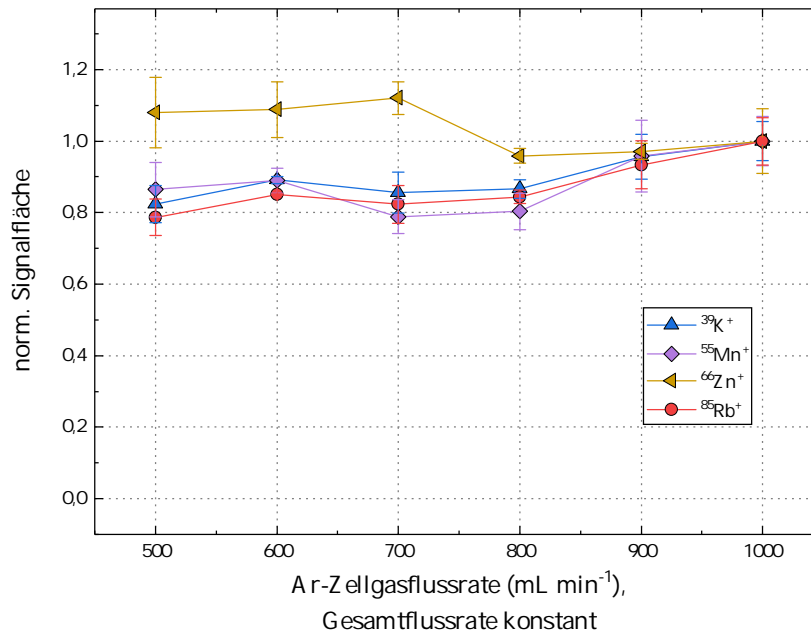


Abbildung 33: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale von ³⁹K⁺, ⁵⁵Mn⁺, ⁶⁶Zn⁺ und ⁸⁵Rb⁺ bei einem 12-V-Tastgrad von 84,4% nach vorheriger Pyrolyse. Die Gesamtflussrate wurde konstant gehalten. ($n = 3$).

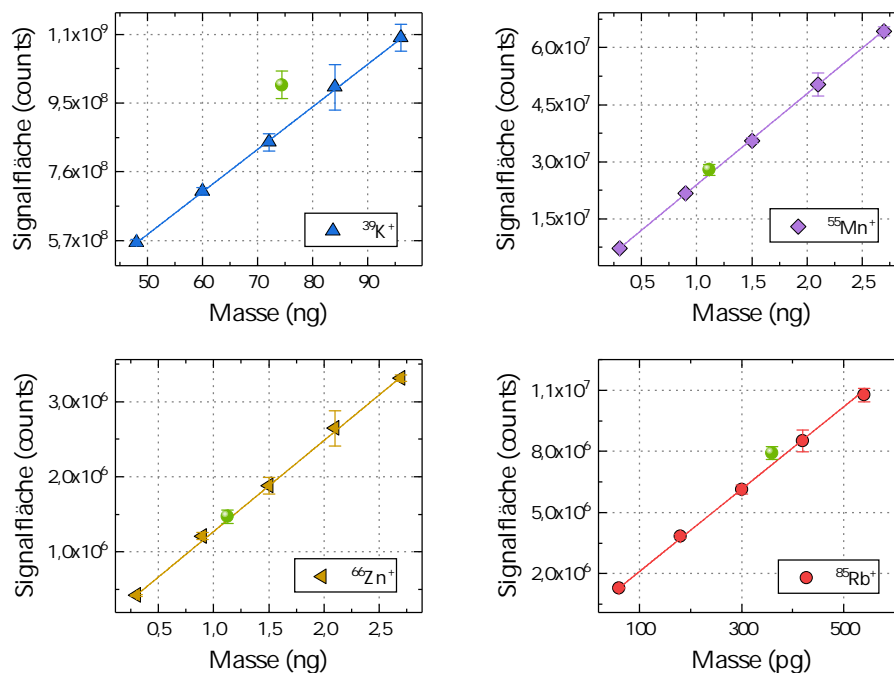


Abbildung 34: Kalibrierfunktionen für die Analyten ³⁹K⁺, ⁵⁵Mn⁺, ⁶⁶Zn⁺ und ⁸⁵Rb⁺ im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS zur Analyse einer NIST 1568b-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfäche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar.

Tabelle 9: Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 1568b-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).

Analyt	w (mg kg ⁻¹)	RSD (%)	w (mg kg ⁻¹) Referenz	WFR (%)
³⁹ K ⁺	1467 \pm 57	3,9	1282 \pm 11	114,4 \pm 4,5
⁵⁵ Mn ⁺	20,1 \pm 0,1	5,2	19,2 \pm 1,8	104 \pm 11
⁶⁶ Zn ⁺	20,0 \pm 1,3	6,5	19,42 \pm 0,26	103,1 \pm 6,8
⁸⁵ Rb ⁺	6,67 \pm 0,27	4,0	6,198 \pm 0,026	107,7 \pm 4,3

In einem weiteren Schritt wurde die circa 14%ige Abweichung von ³⁹K⁺ adressiert und eine weitere Verbesserung angestrebt. Die Abweichung könnte neben den Inhomogenitäten aufgrund der geringen Menge Feststoff sowie einer fehlerhaften Durchmischung und Flotation im Rahmen des *Slurry Samplings* auch von polyatomaren Interferenzen verursacht worden sein, von denen ³⁸Ar¹H⁺ als prominenteste zu nennen ist [195]. Um dies zu überprüfen wurde die Reaktions-/Kollisionszellentechnik mit Helium als Reaktions-/Kollisionsgas angewandt. Die Methodenentwicklung wurde mittels W-ETV und einer möglichst niedrigen Untergrundäquivalenzkonzentration als Zielparameter durchgeführt. Dazu wurden zwei Lösungen genutzt, wobei die erste Lösung („Blindlösung“) 3,4 mg L⁻¹ Na₂CO₃ enthielt, während der zweiten Lösung („Probenlösung“) zusätzlich wässriger Kalium-Einzelementstandard in der finalen Konzentration 5 mg L⁻¹ zugesetzt wurde. Beide Lösungen wurden in den Tiegel pipettiert und das Temperaturprogramm unter variierender He-Flussrate des Spektrometers gestartet. Durch die hohe Natriumcarbonat-Konzentration gelangen ca. 10 μ g Kohlenstoff in den Tiegel, die bei der thermischen Zersetzung unter Freisetzung von CO₂ das Plasma erreichen und damit den organischen Matrixeintrag simulieren. Kohlenstoff ist dafür bekannt, die Plasmatemperaturen und die Ionisationsbedingungen im Plasma zu verändern. Es erschien daher zielführend, den Matrixeintrag und damit eine möglicherweise erleichterte Bildung von ³⁸Ar¹H⁺ zu simulieren.

Die Untergrundäquivalenzkonzentration nimmt zu höheren He-Flussraten hin ab und erreicht ein Minimum bei 3 mL min⁻¹, wenngleich sie sich insgesamt auf einem niedrigen Niveau bewegt (Abbildung 35). Eine anschließend wiederholte Validierung unter Anwendung der Reaktions-/Kollisionszellentechnik mit einer Helium-Flussrate von 3 mL min⁻¹ bestätigte diese Beobachtung, da keine Verbesserung der Wiederfindungsrate für ³⁹K⁺ erzielt werden konnte.

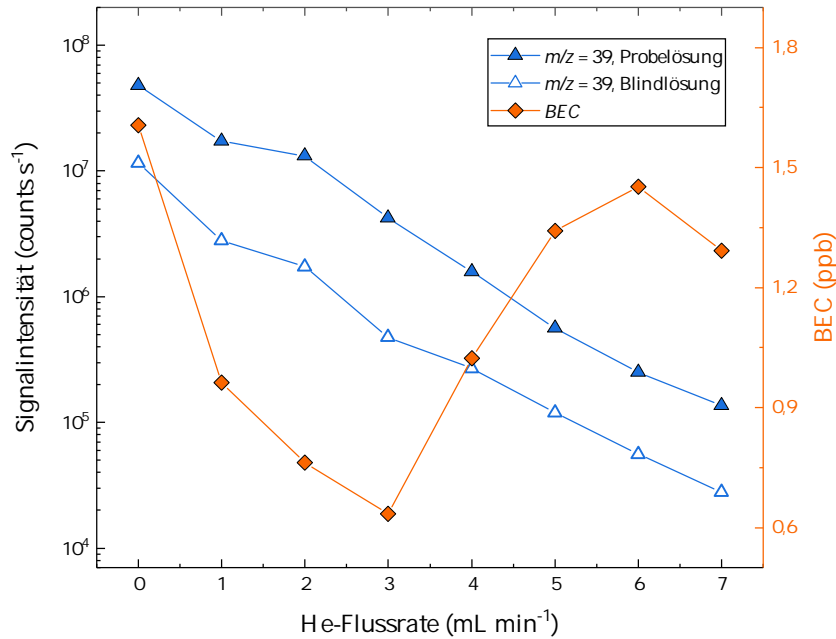


Abbildung 35: Gemittelte Intensitäten der ICP-MS-Signale bei $m/z = 39$ für Blind- und Probenlösung, von denen je Messpunkt $5 \mu\text{L}$ mittels *Liquid Sampling* zugeführt wurden. Des Weiteren daraus berechnete Untergrundäquivalenzkonzentrationen ($n = 1$).

9.3.4 Anwendung für eine Realprobe

Im Anschluss an die Validierung der Methode wurde diese auf eine Realprobe Reismehl angewandt. Als Probe für das *Slurry Sampling* kam der Reis eines lokalen Händlers zum Einsatz (ja! Langkorn-Spitzenreis, Transimpex GmbH, Lamsheim, Deutschland), der mithilfe eines Achat-Mörsers zerkleinert und homogenisiert wurde. Im Anschluss wurde das Pulver durch ein Sieb der Maschenweite $180 \mu\text{m}$ gesiebt und die Suspension entsprechend den Ausführungen der vergangenen Abschnitte hergestellt. Die Ergebnisse der anschließend analog durchgeführten Bestimmung werden in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Ermittelte Konzentrationen bei Anwendung der W-ETV-ICP-MS-Methode für eine Realprobe Reismehl. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).

Analyt	w ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD (%)
$^{39}\text{K}^+$	2440 \pm 110	4,5
$^{55}\text{Mn}^+$	20,02 \pm 0,54	2,7
$^{66}\text{Zn}^+$	15,0 \pm 2,3	15,3
$^{85}\text{Rb}^+$	1,295 \pm 0,090	6,9

9.3.5 Bestimmung der Nachweisgrenzen

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurde das „ 3σ “-Kriterium (siehe Gleichung 68) zugrunde gelegt. Als Blindprobe dienten 5 μL einer HNO_3 /Triton-X-100-Lösung (10 %/2 %, jeweils m/v), während die Konzentrationen der Kalibrierlösungen der Größenordnung der Nachweisgrenzen angepasst wurden. Die Ergebnisse sind als absolute und relative Größen in Tabelle 11 gezeigt. Alternative, in der Literatur beschriebene Verfahren zur Analyse von Reismehl mittels ICP-OES unter Anwendung des *Slurry Samplings* [196], mittels SS-GF-ETV-ICP-OES [197] und mittels ICP-MS in Verbindung mit Aufschlüssen [198] lieferten Nachweisgrenzen für Mangan, Zink und Rubidium, die in der Größenordnung identisch waren und für Kalium diese um eine Größenordnung unterschritten.

Um die Methode hinsichtlich der kontrollierbaren Einhaltung von Lebensmittelgrenzwerten zu bewerten, müssen diese mit den Nachweisgrenzen verglichen werden. Nur falls das methodische Nachweisvermögen die Grenzwerte überschreitet, kann das tatsächliche Vorliegen einer zu hohen Konzentration zuverlässig angezeigt werden. Für Kalium, Mangan und Zink liegen anstelle gesetzlich verbindlicher Grenzwerte lediglich Empfehlungen für Verzehrhöchstmengen vor, die bei 500 mg Kalium [199], 500 mg Mangan [9] und 6,5 mg Zink [200] pro Tag liegen. Bei Annahme der ermittelten Nachweisgrenzen als Analytkonzentrationen müssten zur Überschreitung dieser Werte täglich 770 kg, 254.000 kg bzw. 504 kg Reismehl verzehrt werden, was als unmöglich eingeschätzt wird. Die methodischen Nachweisgrenzen sind daher ausreichend niedrig, um potentielle negative gesundheitliche Auswirkungen von Reis durch zu hohe Kalium-, Mangan- und Zink-Gehalte festzustellen und zu überwachen. Für Rubidium wurden weder Grenzwerte festgelegt noch Empfehlungen ausgesprochen, sodass hier keine Einschätzung getroffen werden kann.

Tabelle 11: Anhand des „ 3σ “-Kriteriums berechnete absolute und relative Nachweisgrenzen der W-ETV-ICP-MS-Methode im Vergleich zu alternativen Verfahren der Literatur zur Analyse von Reismehl.

Analyt	NWG (pg) diese Arbeit	NWG ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
		diese Arbeit	ICP-OES, <i>Slurry Sampling</i> [196]	SS-GF-ETV-ICP-OES [197]	ICP-MS, Aufschluss [198]
$^{39}\text{K}^+$	38 \pm 14	650 \pm 250	50	-	-
$^{55}\text{Mn}^+$	0,115 \pm 0,030	1,97 \pm 0,51	10	1	-
$^{66}\text{Zn}^+$	0,75 \pm 0,46	12,9 \pm 8,0	50	4	-
$^{85}\text{Rb}^+$	0,78 \pm 0,23	13,5 \pm 3,9	-	-	5,5

9.4 ZWISCHENFAZIT

Im vorliegenden Kapitel wurde zunächst das Verdampfungsverhalten von Arsen untersucht, um die Eignung zur Bestimmung in Reismehl mittels W-ETV-ICP-MS zu ermitteln. Dabei wurde aufgrund des zu erwartenden höheren Nachweisvermögens die *Solid Sampling*-Strategie angewandt. Es zeigte sich, dass die Freisetzung der Matrix und die Verdampfung des Analyten nicht voneinander zu trennen sind, was zu starken Matrixeffekten führt und die Bestimmung ausschließt.

Weitere Untersuchungen wurden mit den Analyten Mangan und Zink durchgeführt, bei denen sich die Freisetzung der Matrix und die Verdampfung trennen lassen. Dabei traten erneut Matrixeffekte auf, wobei in diesem Fall eine unvollständige Freisetzung der Matrix während der Pyrolyse dafür verantwortlich gemacht werden. Da die im Tiegel verbliebene und während der anschließenden Verdampfung in das Plasma gelangte Restkohlenstoffmenge bei dieser Beprobungsstrategie zu hoch war, wurde die *Slurry Sampling*-Strategie in Betracht gezogen. Der Kreis der potentiellen Analyten wurde zudem um solche erweitert, die ein quantifizierbares transientes Signal verursachen und außerdem im NIST 1568b-Standard zertifiziert sind.

Die Methodenentwicklung wurde daraufhin für die Analyten Kalium, Mangan, Zink und Rubidium durchgeführt. Zunächst wurde die Pyrolysetemperatur optimiert, bei der eine minimale Restkohlenstoffmenge in Verbindung mit einer maximalen Signalfläche der transienten Signale während der Verdampfung die entscheidenden Optimierungskriterien waren. Anschließend wurde die Ar-Zellgasflussrate optimiert, wobei sich zeigt, dass deren Einfluss auf die Signalflächen der Analyten gering ist. Entscheidender ist hier die Gesamtflussrate in das Plasma, die mithilfe eines eingeführten Ar-*Bypass*gases konstant gehalten werden kann.

Die Methode wurde schließlich durch Bestimmung der Wiederfindungsraten anhand des NIST-Standards erfolgreich validiert und auf eine Realprobe Reismehl angewandt. Die weiterhin bestimmten Nachweisgrenzen liegen mit Ausnahme von Kalium in derselben Größenordnung wie jene aus alternativen Methoden der Literatur und sind zudem ausreichend niedrig, um gesundheitlich relevante Metallkonzentrationen in Reismehl festzustellen und zu kontrollieren.

Mithilfe der im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten W-ETV-Einheit war es damit erstmals möglich, in Verbindung mit der ICP-MS Metalle im Spurenbereich in einer festen Probe direkt zu bestimmen und zudem hinsichtlich der analytischen Güteziffern mit der Literatur vergleichbar zu sein.

In diesem Kapitel wird die Bestimmung von Mangan in Grüntee beschrieben. Tee wird häufiger als Kaffee, Bier, Wein und Softdrinks getrunken und ist nach Wasser das weltweit am meisten konsumierte Getränk [201]. In der Diskussion steht der sehr hohe Mangan-Gehalt, der einen Großteil des über die Nahrung zugeführten Mangans ausmachen kann [202]. Wie bereits in Kapitel 1 dargelegt, sind die gesundheitlichen Auswirkungen einer erhöhten Manganzufuhr nicht zu vernachlässigen, wodurch sich eine Relevanz für die Kontrolle des Mangan-Gehalts in Grüntee ergibt.

Für die nachfolgende Bestimmung wurde die optische Emissionsspektrometrie anstelle der Massenspektrometrie zur Kopplung mit der W-ETV gewählt, um die Auswirkungen von – aufgrund der Ergebnisse des vorherigen Kapitels zu erwartenden – Matrixeffekten weiter zu verringern und zudem den Kreis der erprobten Kopplungstechniken zu erweitern. Die Robustheit gegenüber Matrixeffekten ist bei dieser Technik grundsätzlich größer, jedoch wird dafür das Nachweisvermögen eingeschränkt. Der Verringerung von Matrixeffekten diene ebenfalls die angewandte *Slurry Sampling*-Beprobungsstrategie, die bereits im vorherigen Kapitel zum Einsatz kam und sich bewährte. Das Kapitel beginnt mit der zugrundeliegenden Linienauswahl, bevor die Methodenentwicklung detailliert beschrieben wird.

10.1 LINIENAUSWAHL

Zur Herstellung der Suspension für die bei der Linienauswahl und den nachfolgenden Messungen zum Einsatz gekommenen *Slurry Sampling*-Strategie wurde kommerziell erhältlicher Grüntee (TEEKANNE Fairtrade Grüntee, TEEKANNE GmbH & Co. KG, Düsseldorf, Deutschland) zunächst mithilfe eines Achatmörser zerkleinert und homogenisiert. Anschließend wurde der Tee durch ein Sieb der Maschenweite 180 μm gesiebt, wobei es sich um dieselbe Maschenweite handelt, die auch bei der Herstellung des entsprechenden NIST-Standards verwendet wurde [203]. 0,8 g davon wurden zu 4 g einer HNO_3 /Triton-X-100-Lösung (5%/1%, jeweils *m/v*) in ein Schnappdeckelglas gegeben und fünf Minuten kräftig mithilfe eines Magnetührstabes gerührt. Das Schnappdeckelglas wurde anschließend fünf Minuten in ein Ultraschallbad gestellt und die Suspension daraufhin bis zur Entnahme von

jeweils 5 μL für die Analyse weiter gerührt. Das Vorgehen orientierte sich an den Ausführungen von Mokgalaka et al. [204].

Um die geeigneten Mangan-Spektrallinien auszuwählen, wurden nach Vorauswahl durch die Spektrometer-Software *ICP Analyzer Pro* die transienten Signalverläufe im Verdampfungsschritt nach vorheriger Pyrolyse unter den initialen ICP-OES- und W-ETV-Betriebsbedingungen aus Tabelle 12 unter Verwendung von zehn verschiedenen Linien aufgezeichnet und bewertet. Zwei Linien stellten sich dabei als geeignet heraus, da hier quantifizierbare transiente Signale erhalten wurden: Die Mn (II) 259,373 nm Ionenlinie und die Mn (I) 403,076 nm Atomlinie (s. Abbildung 36). Unter Verwendung dieser Spektrallinien wurde die nachfolgende Methodenentwicklung durchgeführt. Im Rahmen von Vorversuchen wurde zudem festgestellt, dass Wasserstoff die Haltbarkeit der Wendel erhöht und außerdem die Reinigungsintervalle der Verdampfungszelle durch geringere Ablagerung von Wolframoxiden verlängert werden können. Aus diesem Grund wurde Wasserstoff als Teil des Trägergases für alle weiteren Messungen eingesetzt.

Tabelle 12: Initiale Betriebsbedingungen der W-ETV-ICP-OES bei der Bestimmung von Mangan in Grüntee.

Parameter	Wert	
ICP-OES		
Spektrometer	SPECTRO GENESIS	
Generatorleistung	1400 W	
Kühlgasflussrate	14,00 L min ⁻¹	
Hilfsgasflussrate	1,20 L min ⁻¹	
Integrationsintervall	100 ms	
Untergrundkorrektur	zwei Korrekturpunkte, Polynom 1. Grades	
W-ETV		
Tiegel	klein	
Zellgas	80 % Ar, 20 % H ₂	
Ar-Zellgasflussrate	0,80 L min ⁻¹	
H ₂ -Zellgasflussrate	0,20 L min ⁻¹	
<i>Bypass</i> gasflussrate	1,20 L min ⁻¹	
	<i>Tastgrad (%)</i>	<i>Haltezeit (s)</i>
Trocknung	5,3 (5 V)	20
Pyrolyse	14,9 (5 V)	60
Verdampfung	84,4 (12 V)	20
Reinigung	84,4 (12 V)	10

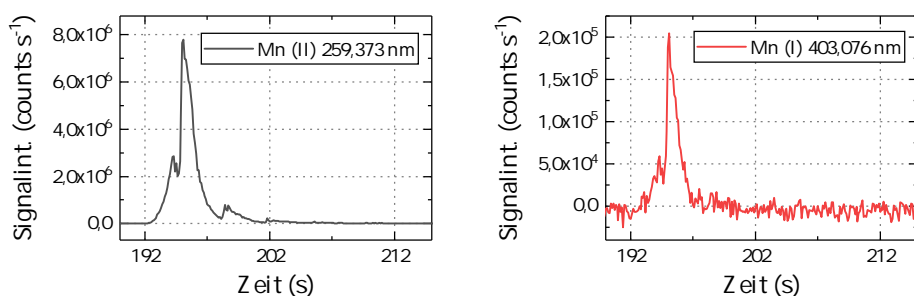


Abbildung 36: Transiente W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm. Anwendung der *Slurry Sampling*-Strategie mit 5 μL einer Suspension des TEEKANNE-Grüntees.

10.2 METHODENENTWICKLUNG

Das nachfolgende Kapitel zur Methodenentwicklung beginnt mit der Optimierung beider Zellgasflussraten (Ar , H_2) und der Gesamtflussrate. In beiden Fällen kam ein *Bypass*gasstrom zum Einsatz, um die Parameter gegeneinander ohne eine Änderung der Gesamtflussrate variieren zu können. Anschließend wurden Generatorleistung und Hilfsgasflussrate des ICPs optimiert, bevor schließlich Pyrolyse- und Verdampfungstemperatur des Temperaturprogramms betrachtet wurden. Falls nicht anders erwähnt, stellten eine maximale Signalfläche in Verbindung mit einer minimalen relativen Standardabweichung die Optimierungskriterien dar.

Nach der Optimierung wurde die Methode durch Bestimmung der Wiederfindungsraten anhand des NIST 3254-Standards *Green Tea Leaves* validiert und auf eine Realprobe angewandt. Die Entwicklung schloss mit der Bestimmung der Nachweisgrenzen entsprechend des „ 3σ “-Kriteriums, einer Einordnung in die Literatur und einer Bewertung der Methode hinsichtlich der Eignung zur Kontrolle potentiell gesundheitsschädlicher Mangan-Konzentrationen in Grüntee.

10.2.1 Optimierung der Ar-Zellgasflussrate

Zur Optimierung der Ar-Zellgasflussrate wurde diese von $0,80 \text{ L min}^{-1}$ bis $1,00 \text{ L min}^{-1}$ bei konstanter H_2 -Zellgasflussrate variiert. Um möglichst wenige Parameter gleichzeitig zu verändern und damit den Einfluss jedes Einzelnen besser beurteilen zu können, wurde unter Zuhilfenahme und Variation des *Bypass*gasstroms die Gesamtflussrate in das Plasma auf $2,00 \text{ L min}^{-1}$ konstant gehalten. Aufgrund einer Fehlfunktion der Durchflussregler in diesem technischen Entwicklungsstadium konnte der Optimierungsbereich nicht weiter ausgedehnt werden: Bei niedrigeren Ar-

Zellgasflussraten und damit höheren *Bypass*gasströmen konnte beobachtet werden, dass die Durchflussregler dem Gegendruck nicht standhalten und das entstehende Aerosol nicht in das Plasma gelangen konnte. Höhere Ar-Zellgasflussraten als $1,00 \text{ L min}^{-1}$ waren hingegen nicht zu erzielen.

Das Ergebnis dieser Optimierung wird in Abbildung 37 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass die Signalfächen zu höheren Ar-Zellgasflussraten hin ansteigen. Da jedoch in beiden Fällen die relative Standardabweichung bei $0,90 \text{ L min}^{-1}$ am kleinsten ist, wurde dieser Wert als Kompromiss zwischen maximaler Signalfäche und minimaler relativer Standardabweichung gewählt.

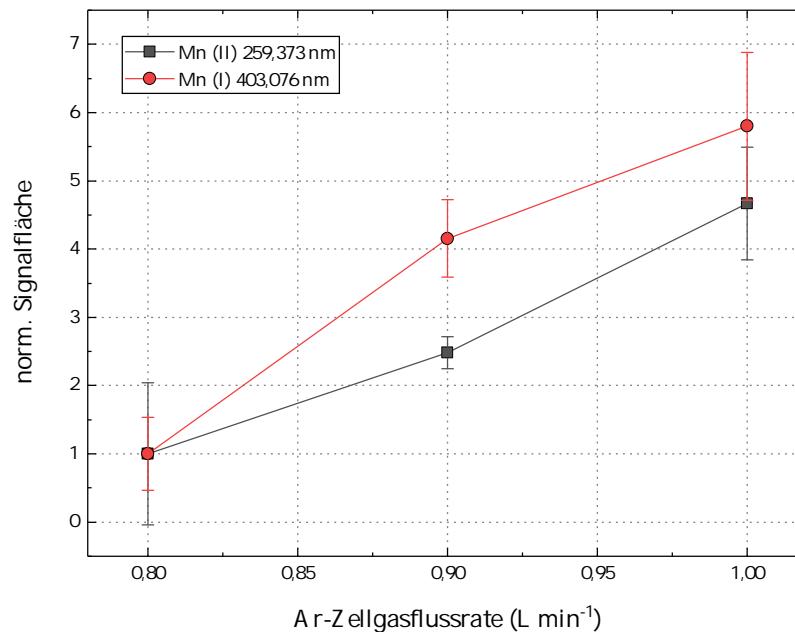


Abbildung 37: Normierte Signalfächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Ar-Zellgasflussrate ($n = 3$).

Der Anstieg der Signalfächen könnte, wie bereits in Abschnitt 9.3.2 ausgeführt und in geringerem Ausmaß im gleichen Flussratenbereich dort ebenfalls zu beobachten, auf eine geringere Übersättigung des Dampfes und damit auf eine Vermeidung zu großer Partikel zurückzuführen sein. Weiterhin ist zu beachten, dass sich zudem der relative Anteil von H_2 im Zellgas bei der Optimierung änderte, sodass auch der Aerosoltransport beeinflusst worden sein konnte. Sinkt der Anteil, nimmt der Wolfram-Abtrag zu, wodurch auch die postulierte Bildung von zusätzlichen Kondensationskeimen und damit die heterogene Kondensation zunehmen könnte [33]. Da der qualitative Verlauf in Abschnitt 9.3.2 ohne H_2 identisch ist, ist zumindest von keiner signifikanten gegenläufigen Überlagerung des erstgenannten Effekts auszugehen.

10.2.2 Optimierung der H₂-Zellgasflussrate

Die Optimierung der H₂-Zellgasflussrate wurde analog durchgeführt. Durch die gegengleiche Variation des *Ar-Bypass*gasstroms wurde hier ebenfalls eine konstante Gesamtflussrate in das Plasma erzielt. Der H₂-Anteil an der Gesamtflussrate änderte sich hingegen.

Der Verlauf der Signalflächen ist in Abbildung 38 gezeigt. Ein gegenläufiges Verhalten kann hier beobachtet werden: Während die Signalfläche des transienten Signals unter Verwendung der Spektrallinie Mn (II) 259,373 nm mit zunehmender H₂-Zellgasflussrate ansteigt, fällt sie unter Verwendung von Mn (I) 403,076 nm ab. Die veränderte Aerosolbildung durch den Einfluss von Wasserstoff, die im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, kann das divergierende Verhalten nicht erklären. Ursächlich könnte deshalb aufgrund des variierenden H₂-Anteil an der Gesamtflussrate die Erhöhung aller Plasmatemperaturen, insbesondere auch der Ionisationstemperatur, durch Wasserstoff im Plasma sein (siehe Abschnitt 4.1.3). Diese führt mit zunehmendem Wasserstoff-Anteil zu einer effizienteren Ionisation der Analyten, während der atomare Zustand seltener auftritt. Der erste Fall resultiert in größeren Signalflächen der transienten Signale im Falle von Ionenlinien wie Mn (II) 259,373 nm, während für Atomlinien wie Mn (I) 403,076 nm kleinere zu erwarten sind. Beide Verläufe sind in Abbildung 38 wiederzufinden.

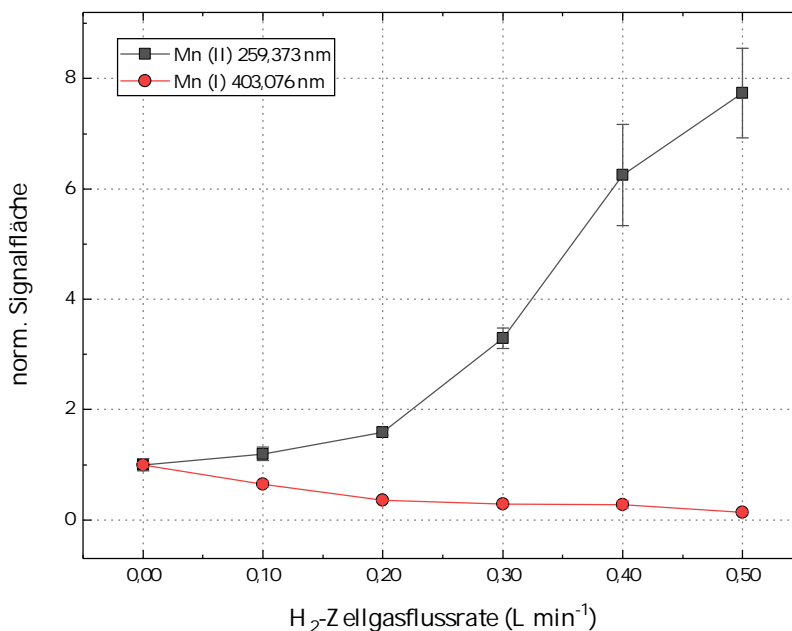


Abbildung 38: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender H₂-Zellgasflussrate ($n = 3$).

Als optimale H₂-Zellgasflussrate wurde 0,50 L min⁻¹ gewählt, da die Ionenlinie aufgrund des deutlich größeren Signal-Rausch-Verhältnisses gegenüber der Atomlinie (siehe Abbildung 36) priorisiert betrachtet wurde. Die als optimal zu bewertenden Zellgasflussraten sind damit 0,90 L min⁻¹ Ar und 0,50 L min⁻¹ H₂, was einer Zusammensetzung von etwa 65 % Ar und 35 % H₂ entspricht.

10.2.3 Optimierung der Gesamtflussrate

Mit den optimierten Zellgasflussraten wurde anschließend die Optimierung der Gesamtflussrate durchgeführt, wozu lediglich die *Bypass*gasflussrate variiert wurde. In Abbildung 39 ist zu erkennen, dass die Signalflächen der transienten Signale unter Verwendung beider Spektrallinien ihr Maximum bei 2,20 L min⁻¹ erreichen, sodass dieser Wert als optimal gewählt wurde.

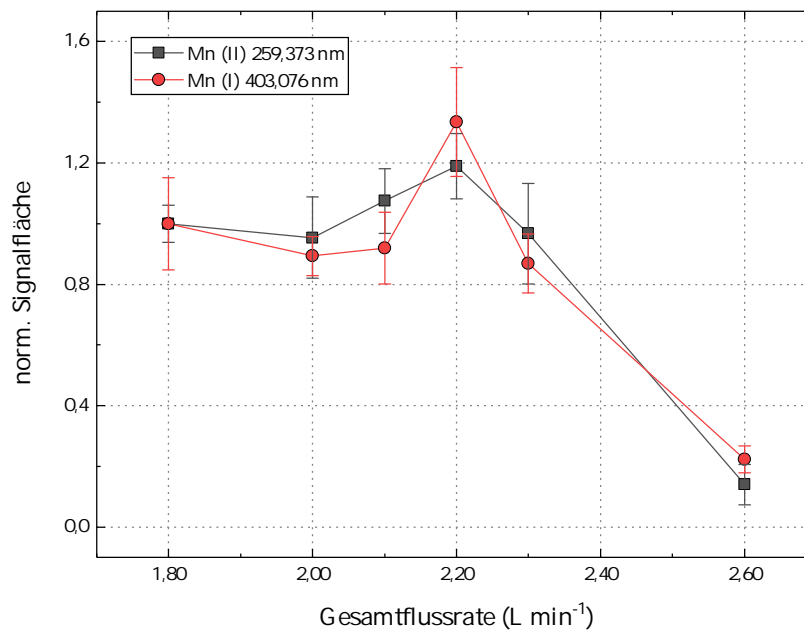


Abbildung 39: Normierte Signalfächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Gesamtflussrate ($n = 3$).

Der Einfluss der Gesamtflussrate ist vielfältig. So werden zum einen die Entladungsbedingungen im Plasma beeinflusst, was wiederum einen Effekt auf die verschiedenen Plasmatemperaturen hat. Zum anderen wird bei steigender Flussrate die Aufenthaltszeit der Analyten im Plasma reduziert, sodass Atomisierung und ggf. Ionisierung der Analyten unter Umständen zurückgedrängt werden. In der Massenspektrometrie stellen hohe Gasflussraten einen Baustein für *Cool-Plasma*-Bedingungen (Abschnitt 5.5.1) dar, bei denen Temperatur und Aufenthaltszeit so weit gesenkt werden sollen, damit die

Bildung polyatomarer Ionen erschwert wird. Des Weiteren beeinflusst die Gesamtflussrate Form und Position der Analytischen Zone, sodass bei fixierter Beobachtungshöhe abweichende Bereiche des Plasmas beprobt werden. Im vorliegenden Fall wurde durch Überlagerung dieser angenommenen und teils gegenläufigen Effekte ein Maximum der Signalflächen bei $2,20 \text{ L min}^{-1}$ erzielt.

10.2.4 Optimierung der Generatorleistung

Zur Optimierung der Generatorleistung wurde diese zwischen 1000 W und 1600 W variiert, wobei die graphische Auftragung in Abbildung 40 zu finden ist. Hierbei lässt sich erneut, wie bereits bei der Optimierung der H_2 -Zellgasflussrate der Fall, ein gegenläufiges Verhalten erkennen: Während mit zunehmender Generatorleistung die Signalfläche des transienten Signals unter Verwendung der Spektrallinie Mn (II) 259,373 nm deutlich ansteigt, ändert sie sich für die Spektrallinie Mn (I) 403,076 nm nicht signifikant. Die Erhöhung der Leistung führt zu einer Erhöhung der Plasmatemperaturen, insbesondere auch der Ionisationstemperatur. Analog zum Einfluss von Wasserstoff wird hier ebenfalls das unterschiedliche Verhalten der transienten Signale für Ionen- und Atomlinie deutlich.

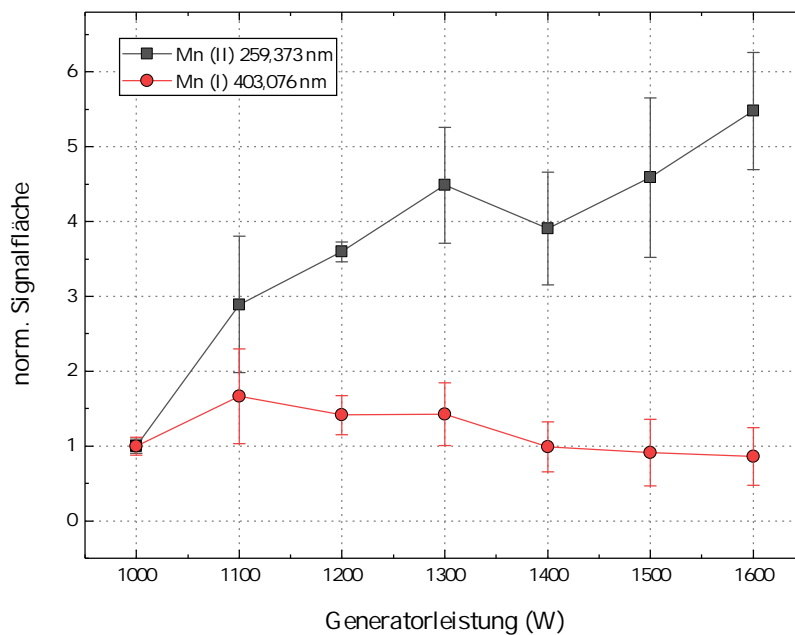


Abbildung 40: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Generatorleistung ($n = 3$).

Da, wie bereits erwähnt, dem transienten Signal unter Verwendung der Ionenlinie eine höhere Priorität im Rahmen der Methodenentwicklung ein-

geräumt wurde, wurde eine Generatorleistung von 1600 W als optimal gewählt.

10.2.5 Optimierung der Hilfgasflussrate

Der als Hilfgas bezeichnete Gasfluss wird durch den mittleren Kanal der Plasmafackel geleitet und ist für die Höhenjustage des Plasmas verantwortlich (siehe Abbildung 7). Zudem ändern sich Form und Position der Analytischen Zone, sodass bei fixierter Beobachtungshöhe Auswirkungen auf die beprobten Bereiche des Plasmas zu erwarten sind. Diese konnten bei der Optimierung in einem Bereich von $0,50 \text{ L min}^{-1}$ bis $3,00 \text{ L min}^{-1}$ jedoch nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 41). Der Einfluss dieses Parameters ist daher zu vernachlässigen. Eine Hilfgasflussrate von $2,40 \text{ L min}^{-1}$ wurde ausgewählt, da in diesem Fall die relative Standardabweichung der Signalfläche des transienten Signals unter Verwendung der priorisierten Spektrallinie Mn (II) 259,373 nm minimal ist.

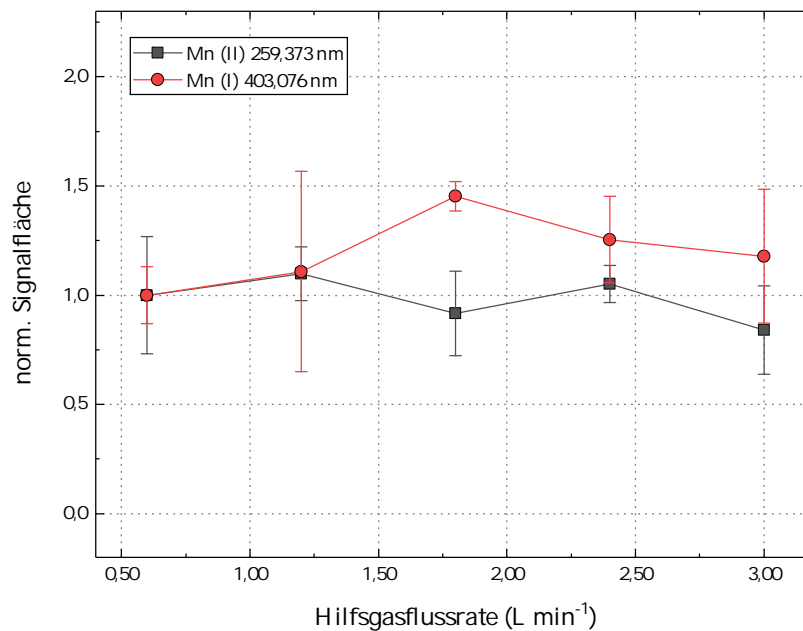


Abbildung 41: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Hilfgasflussrate ($n = 3$).

10.2.6 Optimierung der Pyrolysetemperatur

Die Optimierung der Pyrolysetemperatur und alle weiteren Messungen wurden aufgrund eines Gerätedefekts an einem Spektrometer des Typs ARCOS durchgeführt. Dieses unterscheidet sich vom Spektrometers des

Typs GENESIS im Wesentlichen nur durch eine umfangreichere und wassergekühlte Optik, wodurch höhere Auflösungen und niedrigere Nachweisgrenzen erzielt werden. Insbesondere Spule, Plasmafackel und Hochfrequenzgenerator sind typgleiche Bauteile, weshalb näherungsweise davon ausgegangen werden konnte, dass durch ein auf gleiche Weise zugeführtes Aerosol bei identischen Betriebsbedingungen des jeweiligen Geräts nahezu identische Signale erzeugt werden. Eine erneute, vollständige Optimierung erschien aus dieser Perspektive nicht notwendig. Aus diesem Grund wurde lediglich eine schnelle Optimierung ($n = 1$) der bereits betrachteten Parameter durchgeführt, die in folgenden Unterschieden resultierte: Ar-Trägergasflussrate $1,00 \text{ L min}^{-1}$, H_2 -Zellgasflussrate $0,20 \text{ L min}^{-1}$ und Hilfgasflussrate $0,60 \text{ L min}^{-1}$.

Zur Optimierung der Pyrolysetemperatur wurde der 5 V-Tastgrad zwischen 11,1 % und 33,0 % variiert, was ungefähren Temperaturen von 200°C bis 600°C entspricht. Analog zu Abschnitt 9.3.1 wurde ebenfalls eine Vorauswahl der Temperatur anhand der in das Plasma gelangenden Restkohlenstoffmenge getätigt. Dazu wurde zusätzlich der Signalverlauf für Kohlenstoff unter Nutzung von dessen Linie C (I) $247,856 \text{ nm}$ während Pyrolyse und Verdampfung aufgezeichnet, wobei ein exemplarischer Verlauf in Abbildung 42 links gezeigt ist. Beide Signale wurden integriert (F_{Pyrolyse} , $F_{\text{Verdampfung}}$) und der Quotient aus beiden für die verschiedenen Tastgrade gebildet. Der Verlauf dieses Quotienten ist in Abbildung 42 rechts dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich – im Vergleich zu Abbildung 30 – der Quotient insgesamt auf einem niedrigeren Niveau befindet und deutlich schwächer abfällt. Es gelangt daher selbst bei dem höchsten Tastgrad immer noch eine signifikante Menge Kohlenstoff in das Plasma und diese unterscheidet sich nicht erheblich von jener bei niedrigen Tastgraden. Um trotzdem die bereits bei der Analyse von Reismehl festgestellten und hier ebenfalls aufgrund der eingetragenen Restkohlenstoffmenge zu erwartenden Matrixeffekte zu reduzieren, sind Tastgrade größer als 24,9 % zu wählen, da hier der Kohlenstoffeintrag wenigstens um den Faktor Drei reduziert werden kann.

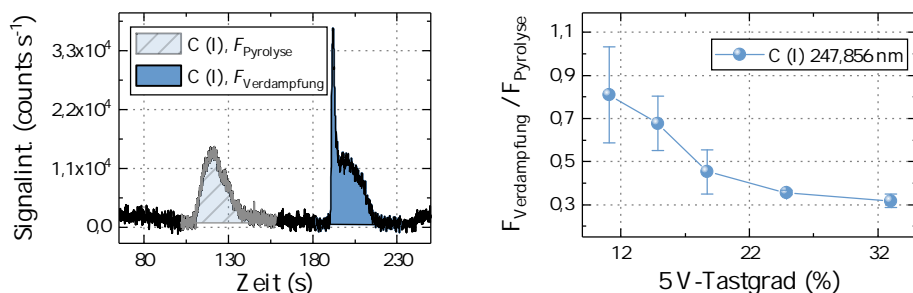


Abbildung 42: Links: Exemplarischer Signalverlauf der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinie C (I) $247,856 \text{ nm}$ während Pyrolyse und Verdampfung mit Integration der jeweiligen Signale. Rechts: Quotient der entsprechenden Signalflächen für verschiedene 5 V-Tastgrade.

Die entsprechenden Signalflächen der transienten Signale unter Verwendung der Linien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm sind für dieselben Tastgrade in Abbildung 43 gezeigt. Bei einem Tastgrad von 33,0 % sind deutliche Analytverluste zu erkennen, sodass niedrigere Temperaturen gewählt werden müssen. Die Abnahme der Signalfläche im Verlauf von 11,1 % bis 24,9 % wurde unter Berücksichtigung des Fehlers als nicht signifikant angesehen, sodass im Kontext der eingetragenen Restkohlenstoffmenge die höchstmögliche Pyrolysetemperatur (5 V-Tastgrad 24,9 %) gewählt wurde.

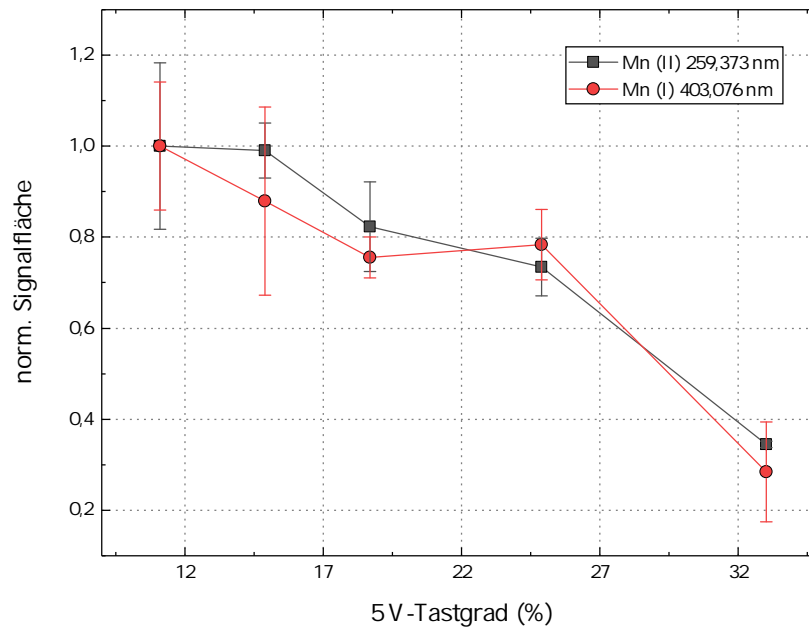


Abbildung 43: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierenden 5 V-Tastgraden ($n = 3$).

10.2.7 Optimierung der Verdampfungstemperatur

Anschließend wurde die Verdampfungstemperatur optimiert. Dazu wurde der 12 V-Tastgrad zwischen 67,8 % und 84,4 % variiert, wobei diese Werte außerhalb des näherungsweise mithilfe von Schmelzpunkten kalibrierten Temperaturbereichs bis 1410 °C liegen und daher nicht abgeschätzt werden können.

Der Verlauf der jeweiligen Signalflächen ist in Abbildung 44 gezeigt. Dabei wird deutlich, dass die Signalflächen der transienten Signale für die Linie Mn (I) 403,076 nm ab Tastgraden von 77,7 % stark abfallen, während für die Linie Mn (II) 259,373 nm keine signifikante Änderung zu erkennen ist. Für dieses Verhalten könnte die während der Verdampfung eingetragene Rest-

kohlenstoffmenge verantwortlich sein. Durch höhere Verdampfungstemperaturen sind innerhalb des Plasmas in einem kleineren Zeitintervall größere Konzentrationen der freigesetzten Matrixbestandteile zu erwarten, was in der Regel zu schmalen und höheren Signalen führt. Durch die größere Präsenz auch von C^+ kann das Ausmaß zusätzlicher Ionisationsmechanismen durch Charge-Transfer-Reaktionen erhöht werden, sodass atomare Spezies seltener auftreten. Das gleichzeitige Ausbleiben eines entsprechenden Anstiegs der Signalflächen der transienten Signale für die Ionenlinie könnte durch einen zweiten, überlagerten Effekt erklärt werden. Durch die gleichzeitige Verdampfung einer größeren Masse steigt die Übersättigung des Dampfes und die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung größerer Partikel, die an kühleren Gefäß- und Schlauchwänden kondensieren können. Dieser Effekt hätte mit zunehmender Verdampfungstemperatur einen grundsätzlich negativen Einfluss auf die Signalflächen.

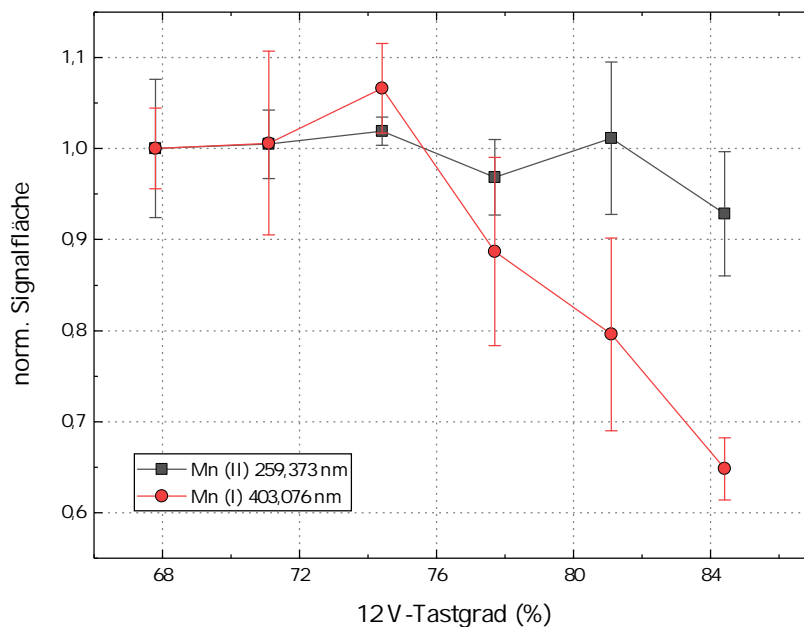


Abbildung 44: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-OES-Signale unter Verwendung der Spektrallinien Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierenden 12 V-Tastgraden ($n = 3$).

Unter Berücksichtigung einer möglichst kleinen relativen Standardabweichung und einer gleichzeitig möglichst großen Signalfläche wurde schließlich ein 12 V-Tastgrad von 74,4% gewählt.

10.2.8 Methodvalidierung

Zur Validierung der Methode wurden der NIST 3254-Standard als Probe für das *Slurry Sampling* eingesetzt und die Wiederfindungsraten bestimmt. Da-

zu kam als Kalibrierstrategie die externe Kalibrierung mit wässrigen Einzel-elementstandardlösungen in Verbindung mit den optimierten Parametern zum Einsatz.

Die jeweiligen Kalibrierfunktionen sind in Abbildung 45 gezeigt, während die ermittelten Konzentrationen zusammen mit den zertifizierten Konzentrationen und den Wiederfindungsraten in Tabelle 13 zusammengefasst sind. Der Verlauf aller Kalibrierpunkte ist linear und die Abweichung der Regressionsgeraden von diesen gering. Die Wiederfindungsraten liegen bei $(93,7 \pm 7,5)\%$ und $(130 \pm 12)\%$, wobei insbesondere für die Linie Mn (II) 259,373 nm eine akzeptable Größenordnung erzielt wird. Damit konnte gezeigt werden, dass die Methode unter Verwendung dieser Linie richtige Ergebnisse liefert und daher als validiert anzusehen ist.

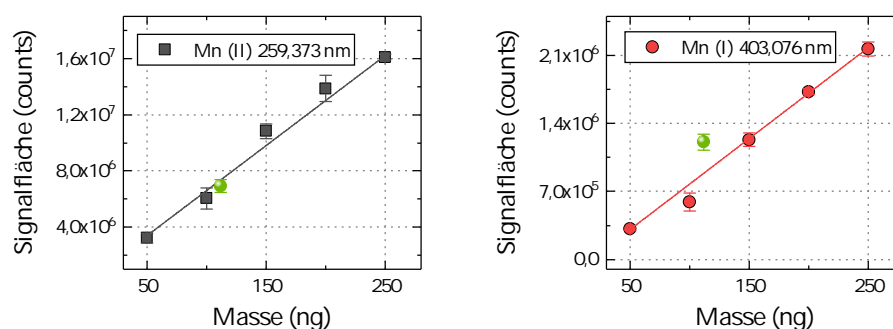


Abbildung 45: Kalibrierfunktionen im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-OES zur Analyse einer NIST 3254-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfäche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar.

Tabelle 13: Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 3254-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-OES. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).

Spektrallinie	w (mg kg^{-1})	RSD (%)	w (mg kg^{-1}) Referenz	WFR (%)
Mn (II) 259,373 nm	884 ± 62	7,0	943 ± 36	$93,7 \pm 7,5$
Mn (I) 403,076 nm	1230 ± 98	8,0	943 ± 36	130 ± 12

10.2.9 Anwendung für eine Realprobe

Die validierte Methode wurde anschließend für eine Realprobe Grüntee angewandt. Dazu wurde der Inhalt eines kommerziell erhältlichen Teebeutels (Eilles Grüntee Asia Superior, J.J. Darboven GmbH & Co. KG, Hamburg, Deutschland) mithilfe eines Achat-Mörsers zerkleinert und homogenisiert. Das Pulver wurde anschließend durch ein Sieb der Maschenweite $180 \mu\text{m}$ gesiebt und zur Herstellung einer Suspension entsprechend der Prozedur im vorigen Abschnitt genutzt. Die ebenfalls entsprechend des vorigen Ab-

schnitts durchgeführte Analyse ergab Mangan-Konzentrationen von $(750 \pm 190) \text{ mg kg}^{-1}$ bei Berücksichtigung der Linie Mn (II) 259,373 nm bzw. $(800 \pm 100) \text{ mg kg}^{-1}$ für die Linie Mn (I) 403,076 nm. Bei den Ergebnissen ist dieselbe Tendenz wie bei der Validierung zu erkennen, wonach die Analyse unter Verwendung der Atom- gegenüber der Ionenlinie zu höheren Konzentrationen führt. Da die Validierung für die Linie Mn (II) 259,373 nm erfolgt ist, wird dieser Wert als richtig angesehen.

10.2.10 Bestimmung der Nachweisgrenzen

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen wurde wie im vorangegangenen Kapitel anhand des „ 3σ “-Kriteriums durchgeführt, wobei als Blindprobe 5 μL einer HNO_3 /Triton-X-100-Lösung (5%/1%, jeweils *m/v*), welche im Rahmen des *Slurry Samplings* zum Einsatz kommt, genutzt wurden. Die Konzentrationen der wässrigen Kalibrierlösungen wurden so gewählt, dass sie in der Größenordnung der Nachweisgrenzen liegen. Ein Vergleich der relativen Nachweisgrenzen mit denen von literaturbekannten Methoden (siehe Tabelle 14) zeigt, dass die Methode zur Bestimmung von Mangan in Tee mittels W-ETV im Vergleich zur TXRF und F-AAS konkurrenzfähig ist.

Tabelle 14: Anhand des „ 3σ “-Kriteriums berechnete absolute und relative Nachweisgrenzen der W-ETV-ICP-OES-Methode im Vergleich zu alternativen Verfahren der Literatur.

Analyt	NWG (ng) diese Arbeit	NWG (mg kg^{-1})			
		diese Arbeit	ICP-OES, Aufschluss [205]	TXRF, <i>Slurry Sampling</i> [206]	F-AAS, Aufschluss [207]
Mn (II)	$0,33 \pm 0,11$	$0,40 \pm 0,13$	0,01	1	29
Mn (I)	$8,6 \pm 2,4$	$10,4 \pm 2,9$			

Um die Eignung zur Kontrolle von Lebensmittelgrenzwerten zu überprüfen, wurde der Grenzwert für Trinkwasser herangezogen, weil für Tee im Speziellen kein Grenzwert festgelegt ist. Da in der Regel deutlich größere Mengen Trinkwasser als Grüntee konsumiert werden, ist der Grenzwert von 50 μg Mangan pro Liter der deutschen Trinkwasserverordnung [7] für Tee aller Wahrscheinlichkeit nach zu streng, eignet sich aber trotzdem für eine Einschätzung. Für einen Liter Tee werden entsprechend der Zubereitungsempfehlung vier Teebeutel mit zusammen 10 g Teeblättern benötigt; eine vollständige Extraktion der Metalle während des Brühvorgangs wird angenommen. Daraus ergibt sich ein fiktiver Grenzwert von 5 mg kg^{-1} für Mangan in Teeblättern. Ein Vergleich mit den ermittelten Nachweisgrenzen zeigt, dass diese den Grenzwert bei Bestimmung unter Verwendung der Linie Mn (II) 259,373 nm unterschreiten und daher mit dieser Methode potentiell gesund-

heitliche Auswirkungen von Grüntee aufgrund zu hoher Mangan-Gehalte festgestellt werden können.

10.3 ZWISCHENFAZIT

Innerhalb des vorliegenden Kapitels wurde eine Methode zur Bestimmung von Mangan in Grüntee mittels W-ETV-ICP-OES entwickelt. Diese Entwicklung wurde anhand der transienten Signale für zwei verschiedene Mn-Spektrallinien (Mn (II) 259,373 nm und Mn (I) 403,076 nm) durchgeführt. Zunächst wurden die relevanten Gasflüsse hinsichtlich minimaler relativer Standardabweichung und maximaler Signalfläche der transienten Signale optimiert, wobei mithilfe eines *Bypass*gasstroms möglichst nur ein Parameter gleichzeitig variiert wurde. Dabei zeigt sich ein zum vorherigen Kapitel analoger qualitativer Verlauf für den Einfluss der Ar-Zellgasflussrate, während der erstmalig zum Einsatz gekommene Wasserstoff innerhalb des Zellgases einen für Atom- und Ionenlinie gegensätzlichen Effekt erkennen lässt. Dieser kann auch bei der Optimierung der Generatorleistung des ICPs und der Verdampfungstemperatur der W-ETV beobachtet werden. Verantwortlich dafür gemacht werden sich verändernde Ionisationstemperaturen und Charge-Transfer-Reaktionen mit C^+ als zusätzliche Anregungs- und Ionisationsmechanismen. Bei der Optimierung der Pyrolysetemperatur wurde erneut besonderen Wert auf die Minimierung der in das Plasma während der Verdampfung gelangenden Restkohlenstoffmenge gelegt, die für Matrixeffekte verantwortlich sein kann.

Die Methode konnte schließlich anhand der Wiederfindungsraten des NIST 3254-Standards validiert und auf eine Realprobe Grüntee angewandt werden. Die ermittelten Nachweisgrenzen zeigen eine Konkurrenzfähigkeit zu literaturbekannten Verfahren und sind ausreichend niedrig, um die Einhaltung von Grenzwerten zu überwachen.

In diesem Kapitel konnte somit die Leistungsfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit entscheidend weiterentwickelten W-ETV-Einheit erstmals auch in Verbindung mit der ICP-OES zur direkten Analyse einer festen Probe demonstriert werden.

Das abschließende Kapitel des Teils „Ergebnisse und Diskussion“ behandelt die Bestimmung von Schwermetallen in Grüntee. Nachdem im vorangehenden Kapitel die Eignung der W-ETV in Verbindung mit der ICP-OES zur Analyse dieser Probenmatrix belegt wurde, sollte der Kreis der zugänglichen Analyten schließlich erweitert werden, insbesondere auch um jene Schwermetalle mit erhöhter toxischer Wirkung auf den menschlichen Organismus. Zu nennen ist hier etwa Cadmium, das bereits in geringsten Dosen toxisch ist und Lungenödeme, Nierenschäden, Blutungen, und Anämien verursachen kann. Eine chronische Cadmium-Exposition kann zudem das Knochenmark zerstören und Knochenbrüche verursachen. Zu den Schwermetallen mit den höchsten Toxizitäten zählt außerdem Thallium, das sich in einer Vielzahl von Organen ablagert und die Blut-Hirn-Schranke überwinden kann. Eine erhöhte Exposition kann zu Kopfschmerzen, Muskelschwäche und Krämpfen führen und im schlimmsten Fall tödlich enden. Auch Blei lagert sich in einer Vielzahl von Organen ab und verursacht dort schwere Schäden, insbesondere kann es die Fortpflanzung beeinträchtigen und das Knochenskelett angreifen. [208, 209]

Aufgrund der zu erwartenden erheblich niedrigeren Konzentrationen dieser Elemente wurde hier die ICP-MS zusammen mit der ebenfalls nachweisstärkeren *Solid Sampling*-Beprobungsstrategie gewählt. Einer weiteren Steigerung des Nachweisvermögens diene außerdem der erstmalige Einsatz des großen Tiegels, in welchem Probenmassen von bis zu 3 mg eingewogen werden können (siehe Abschnitt 8.3). Um möglicherweise auftretende Matrixeffekte zu kompensieren, die bereits bei der Bestimmung von Metallen in der abweichenden Matrix Reismehl deutlich wurden, wurde zudem das *Matrix Matching* erprobt, bei dem der Matrixeintrag simuliert wird. Das Kapitel beginnt mit einem Screening der transienten Signale bei den m/z -Verhältnissen aller gängigen Metalle zur Auswahl der potentiell zugänglichen Analyten. Anschließend wird ein linearer Zusammenhang zwischen Probeneinwage und Signalfläche der transienten Signale überprüft, um die Auswahl der Analyten für die nachfolgende Methodenentwicklung weiter einzuschränken.

11.1 ERSTE AUSWAHL DER ANALYTEN

Für die bei der Auswahl der Analyten und den weiteren Messungen zum Einsatz gekommenen *Solid Sampling*-Strategie wurde ein kommerziell erhältlicher Tee (Eilles Grüntee Asia Superior, J.J. Darboven GmbH & Co. KG, Hamburg, Deutschland) zunächst mithilfe eines Achatmörser zerkleinert und homogenisiert. Der Tee wurde danach durch ein Sieb der Maschenweite 180 μm gesiebt und anschließend zur Analyse direkt in den Wolfram-Tiegel eingewogen. Die initialen Betriebsbedingungen für W-ETV und ICP-MS sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Initiale Betriebsbedingungen bei der Bestimmung von Schwermetallen in Grüntee mittels W-ETV-ICP-MS.

Parameter	Wert	
ICP-MS		
Spektrometer	Agilent 7500	
Generatorleistung	1600 W	
Beprobungstiefe	10,0 mm	
Kühlgasflussrate	15,00 L min ⁻¹	
Hilfsgasflussrate	0,90 L min ⁻¹	
Integrationszeit	40 ms pro Isotop	
W-ETV		
Tiegel	groß	
Zellgas	95 % Ar, 5 % H ₂	
Ar-Zellgasflussrate	0,76 L min ⁻¹	
H ₂ -Zellgasflussrate	0,04 L min ⁻¹	
Ar-Bypassgasflussrate	0,30 L min ⁻¹	
H ₂ -Bypassgasflussrate	0,00 L min ⁻¹	
	<i>Tastgrad (%)</i>	<i>Haltezeit (s)</i>
Trocknung	5,3 (5 V)	30
Pyrolyse	16,8 (5 V)	100
Verdampfung	84,4 (12 V)	20
Reinigung	91,0 (12 V)	20

Zur Auswahl der geeigneten Analyten wurden im ersten Schritt die transienten Signale der m/z -Verhältnisse aller gängigen Metalle während der Verdampfung von ca. 1,5 mg Tee nach vorheriger Pyrolyse aufgezeichnet, wobei für ⁵⁵Mn⁺, ⁵⁹Co⁺, ⁶⁰Ni⁺, ⁶⁶Zn⁺, ¹⁰⁷Ag⁺, ¹¹¹Cd⁺, ¹³³Cs⁺, ²⁰²Hg⁺, ²⁰⁵Tl⁺ und ²⁰⁸Pb⁺ quantifizierbare transiente Signale erhalten werden (Abbildung 46). Auffällig sind dabei die Signalverläufe von ⁵⁹Co⁺, ⁶⁰Ni⁺ und ¹³³Cs⁺, bei denen im zusätzlich aufgezeichneten Reinigungsschritt ab ca. 60 s ebenfalls transiente Signale zu erkennen sind.

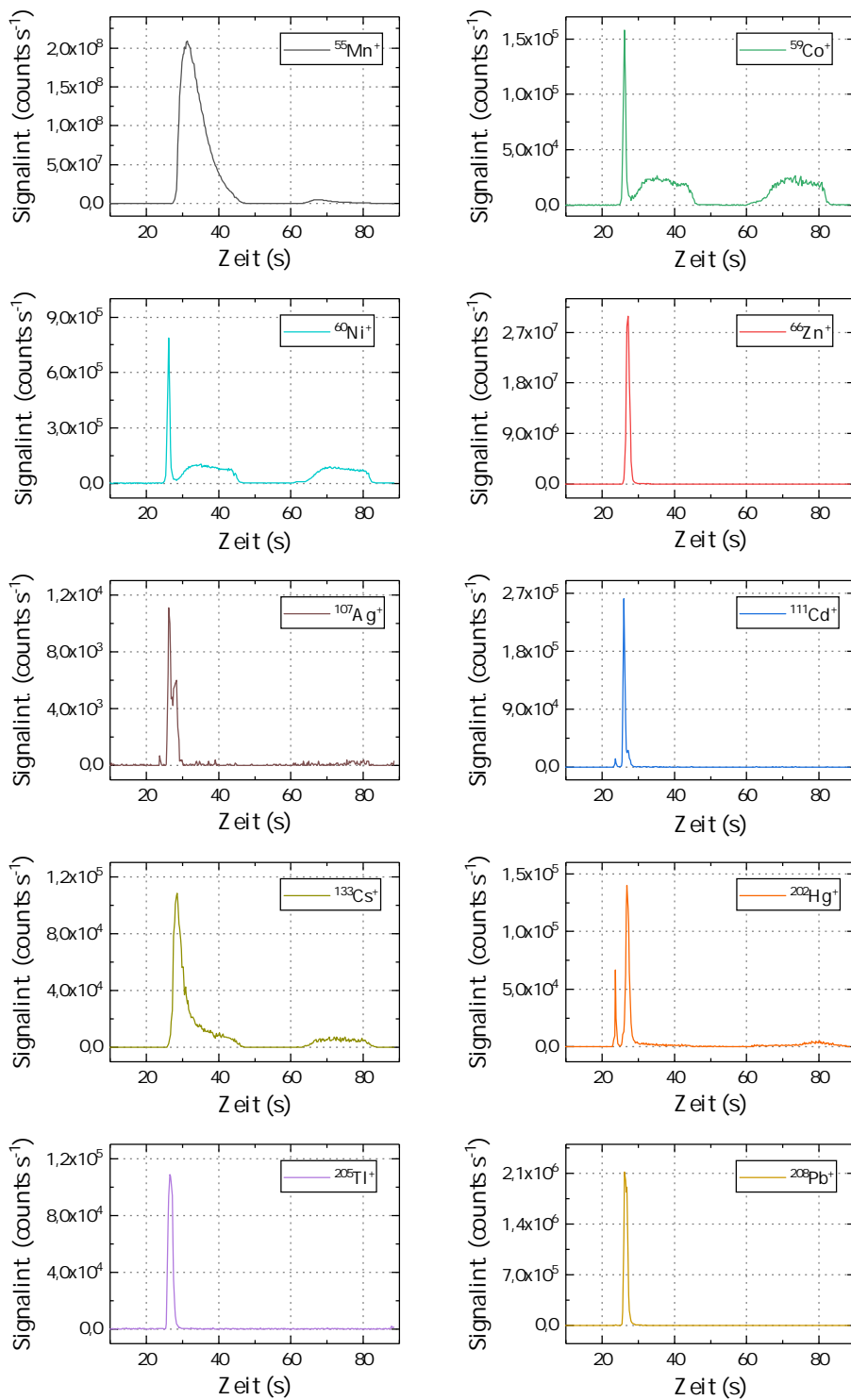


Abbildung 46: Transiente W-ETV-ICP-MS-Signale für $m/z = 55, 59, 60, 66, 107, 111, 133, 202, 205$ und 208 bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit ca. 1,5 mg des Eilles-Grüntees.

Freisetzungen aus Wendel und Tiegel werden dabei aufgrund der vom Hersteller angegebenen sowie eigenständig bestimmten Metall-Verunreinigungen des verwendeten Wolframs (siehe Tabelle 5) als unwahrscheinlich angesehen. Polyatomare Interferenzen erscheinen als Ursache ebenfalls unwahrscheinlich, da insbesondere im Falle von $^{133}\text{Cs}^+$ lediglich $^{101}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$ eine bekannte Interferenz darstellt [195]. Schließlich sind nur *Memory*-Effekte in Betracht zu ziehen, wobei hier keine schlüssige Erklärung gefunden werden konnte, wieso sich diese nur auf die genannten Analyten auswirken. Gerade bei Caesium und dessen Verbindungen als potentiell gebildete Spezies während Pyrolyse und Verdampfung handelt es sich um Substanzen mit relativ niedrigen Siedepunkten [76]. Insgesamt kann die Ursache des aufgetretenen Effekts daher nicht eindeutig lokalisiert werden.

11.2 WEITERE EINGRENZUNG DER ANALYTEN

Zur weiteren Eingrenzung der potentiell geeigneten Analyten wurde die Korrelation zwischen Probeneinwaage und Signalfläche untersucht. Ohne einen linearen Zusammenhang sind signifikante Matrixeffekte und/oder polyatomare Interferenzen zu erwarten, die beide die Quantifizierung erheblich erschweren. Selbst die Rechtfertigung der Mittelwertbildung einer dreifachen Wiederholungsmessung bei zwangsläufig verschiedenen Einwaagen wäre ohne einen linearen Zusammenhang nicht gegeben.

Dieser Zusammenhang besteht für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ und ist in Abbildung 47 dargestellt. Bei $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$ und $^{205}\text{Tl}^+$ ist ein Abflachen des Verlaufs zu hohen Einwaagen hin zu beobachten, was darauf hindeutet, dass hier das Ende des linearen Bereichs erreicht wird. Als Kompromiss zwischen maximaler Einwaage zur potentiellen Erzielung des maximalen Nachweisvermögens und minimaler Einwaage für minimale Matrixeffekte und einen möglichst geringen Probenverbrauch wurde in den nachfolgenden Messungen eine maximale Einwaage von 1,25 mg genutzt.

11.3 METHODENENTWICKLUNG

Die nachfolgende Methodenentwicklung wurde für Mangan, Zink, Cadmium, Thallium und Blei durchgeführt. Dazu wurden zunächst die Gasflussraten optimiert, bevor Pyrolyse- und Verdampfungstemperatur des W-ETV-Temperaturprogramms adressiert wurden. Sofern nicht anders angegeben, waren die Kriterien aller Optimierungen eine minimale relative Standardabweichung in Verbindung mit einer möglichst großen Signalfläche der transienten Signale. Danach wurden die ICP-Betriebsbedingungen Generatorleistung und Beprobungstiefe betrachtet sowie die Methode unter Nutzung der

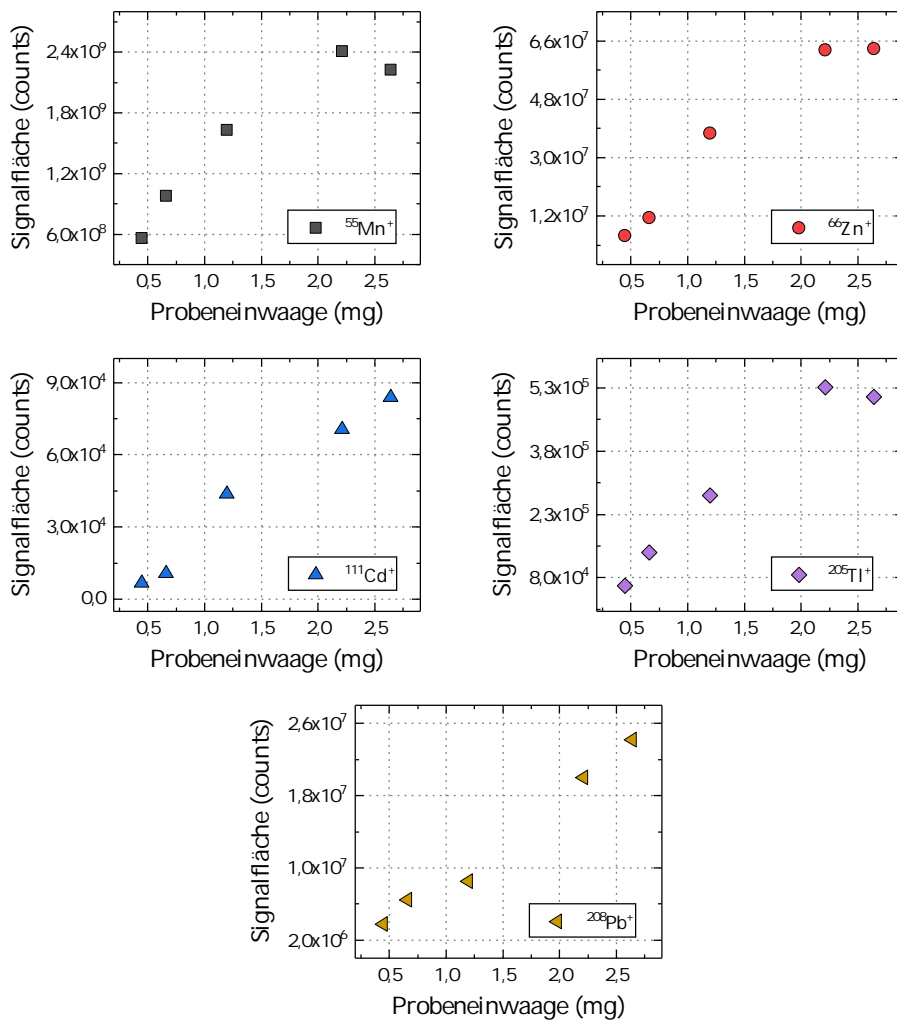


Abbildung 47: Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $m/z = 55$, 66 , 111 , 205 und 208 bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse. Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie mit verschiedenen Einwaagen.

optimierten Parameter durch Bestimmung der Wiederfindungsraten anhand des NIST 3254-Standards validiert. Nach Anwendung der Methode auf eine Realprobe wurden schließlich die Nachweisgrenzen bestimmt, in die Literatur eingeordnet und die Eignung der Methode zur Kontrolle von Lebensmittelgrenzwerten überprüft.

11.3.1 Optimierung der Zellgasflussrate

Zur Optimierung der Gasflüsse kam ein weiterer Durchflussregler zum Einsatz, der einen zusätzlichen Wasserstoff-Gasfluss über den Hüllgasadapter nach der Verdampfungszelle in das Plasma bereitstellt (siehe Abbildung 17). Anhand dieses als *H₂-Bypass*gasfluss bezeichneten Parameters ist es möglich, nicht nur die Gesamtflussrate in das Plasma als Summe der Gasflüsse von

Argon und Wasserstoff konstant zu halten, sondern zusätzlich auch deren Verhältnis zueinander. Dies ermöglicht die bessere Beurteilung jedes einzelnen Parameters und gegebenenfalls eine zielgerichtetere Optimierung.

Im Rahmen der Optimierung der Zellgasflussrate wurde diese bei konstantem H_2 -Anteil im Zellgas zwischen $0,6 \text{ L min}^{-1}$ und $1,3 \text{ L min}^{-1}$ variiert. Mithilfe des Ar- und des H_2 -*Bypass*gasflusses konnten zusätzlich die Ar- und H_2 -Gesamtflussraten in das Plasma konstant gehalten werden. In Abbildung 48 ist der Verlauf der Signalflächen der jeweiligen transienten Signale gezeigt.

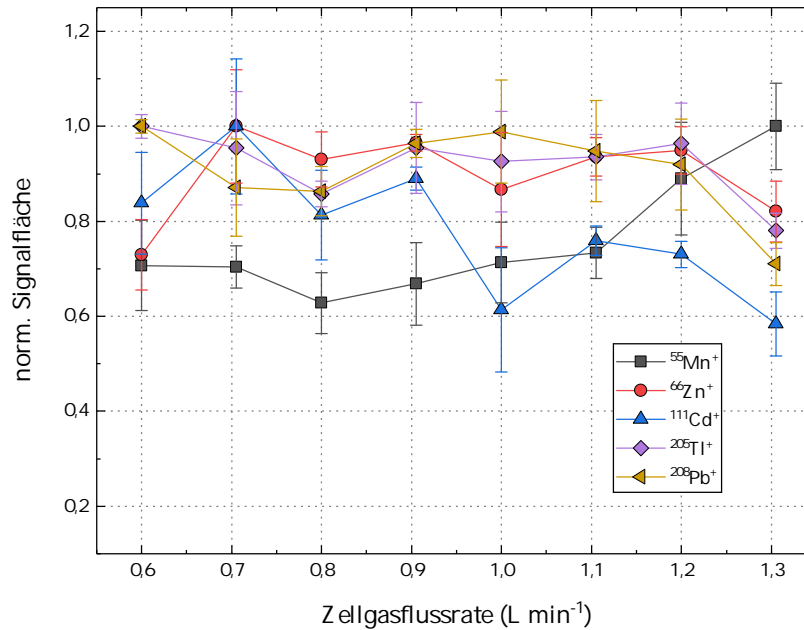


Abbildung 48: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Zellgasflussrate ($n = 3$).

Wie in den beiden vorherigen Kapiteln auch, ist ein leichter Anstieg der Signalflächen der transienten Signale für $^{55}\text{Mn}^+$ bei Flussraten zwischen $0,8 \text{ L min}^{-1}$ und $1,0 \text{ L min}^{-1}$ zu beobachten, wobei aufgrund der konstanten Parameter Gesamtflussraten in das Plasma und H_2 -Anteil im Zellgas der dort postulierte Zusammenhang zwischen Zellgasflussrate und Aerosoltransport ebenfalls angenommen werden kann. Zu noch höheren Zellgasflussraten steigen die Signalflächen stark an; der Effekt wirkt sich hier offensichtlich stärker aus. Die Signalflächen der transienten Signale der anderen Analyten zeigen diesen Verlauf hingegen nicht und ändern sich mit Ausnahme von $^{111}\text{Cd}^+$ unter Berücksichtigung des Fehlers nicht signifikant. Ursächlich hierfür könnte die hohe Konzentration von Mangan in der Probe sein, die bei der Applikation der Methode bestimmt wurde (siehe Abschnitt 11.3.11) und etwa um das Zwanzigfache über der nächstkleineren Konzentration liegt. Dadurch ist die Mangan-Konzentration im Dampf und

die Übersättigung deutlich größer als in den anderen Fällen, sodass hier die Koagulation der Partikel im Rahmen der homogenen Kondensation möglicherweise tatsächlich bereits auftritt und diese durch eine Verringerung der Übersättigung aufgrund einer höheren Zellgasflussrate zurückgedrängt werden kann.

Insgesamt jedoch wurde den Analyten Cadmium, Thallium und Blei aufgrund der höheren Toxizität eine größere analytische Bedeutung eingeräumt, sodass eine Zellgasflussrate von $0,7 \text{ L min}^{-1}$ als optimal gewählt wurde. Bei dieser Flussrate sind die Signalflächen der transienten Signale aller anderen Analyten im Mittel am höchsten.

11.3.2 Optimierung des H_2 -Anteils im Trägergas

Die Optimierung des H_2 -Anteils im Trägergas wurde analog durchgeführt, während zusätzlich die optimierte Zellgasflussrate von $0,7 \text{ L min}^{-1}$ durch gegengleiche Anpassung der Ar-Zellgasflussrate konstant gehalten wurde. Der H_2 -Anteil wurde zwischen 0 % und 15 % variiert, wobei der Verlauf der resultierenden Signalflächen in Abbildung 49 gezeigt ist. Höhere H_2 -Anteile konnten nicht erzielt werden, da bei diesen die Plasmaentladung instabil wurde und das Plasma regelmäßig erlosch. In der Auftragung ist zu erkennen, dass für alle Analyten die Maxima der Signalflächen ihrer transienten Signale bei dem höchsten H_2 -Anteil erhalten werden, weshalb der Anteil von 15 % als optimal gewählt wurde.

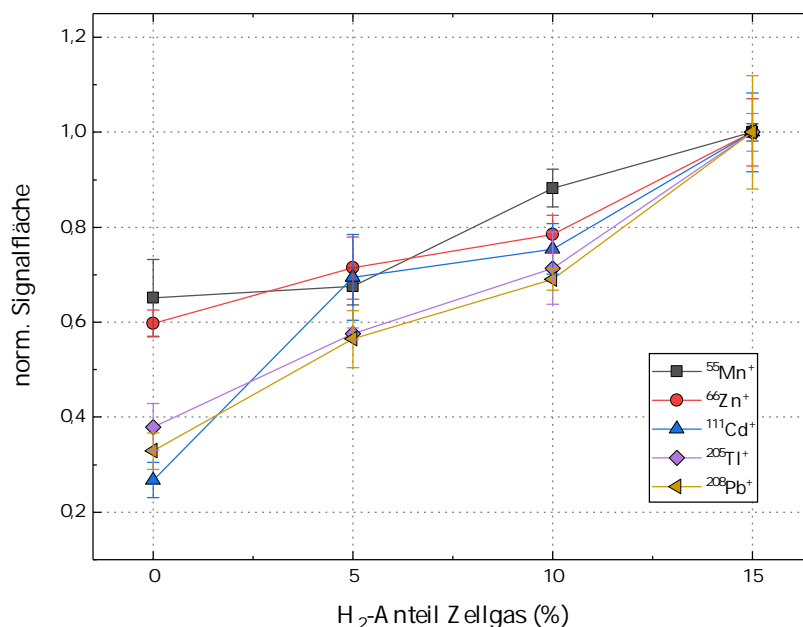


Abbildung 49: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierendem H_2 -Anteil im Zellgas ($n = 3$).

Aufgrund der konstant gehaltenen Parameter ist lediglich von einer Beeinflussung des Aerosoltransports durch Wasserstoff auszugehen. Im Gegensatz zur vorangegangenen Optimierung der Zellgasflussrate wird hier die heterogene Kondensation an Wolfram-Partikeln zur Bildung eines transportfähigen Aerosols adressiert. Dieser Einfluss wurde bereits in Abschnitt 10.2.1 beschrieben, wobei dieser dort mit sinkendem H_2 -Anteil als positiv bzw. nicht signifikant negativ hinsichtlich der Optimierungskriterien beurteilt wurde. Der hier eindeutig negative Effekt mit sinkendem H_2 -Anteil könnte mit der Beprobungsstrategie im Zusammenhang stehen: Während im vorherigen Kapitel die *Slurry Sampling*-Strategie zum Einsatz gekommen ist, war es in diesem Kapitel die *Solid Sampling*-Strategie. Dabei gelangt eine deutlich größere Masse während der Verdampfung in die Gasphase, sodass mutmaßlich viele Partikel zur Verfügung stehen. Die Abscheidung der Partikel aufgrund zu starker heterogener Kondensation könnte durch einen erhöhten Wasserstoff-Anteil im Trägergas zurückgedrängt werden.

11.3.3 Optimierung der Gesamtflussrate

Zur Optimierung der Gesamtflussrate wurde diese von $1,05 \text{ L min}^{-1}$ bis $1,90 \text{ L min}^{-1}$ variiert. Dabei wurden die bereits optimierten Zellgasflussraten sowie der H_2 -Anteil im *Bypass*gas konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 gezeigt, wobei ein Maximum der Signalflächen der transienten Signale aller Analyten bei $1,70 \text{ L min}^{-1}$ erreicht wird. Dafür verantwortlich gemacht werden die zahlreichen Effekte der Gesamtflussrate, wobei vor allem die mit höherer Gesamtflussrate abnehmende Aufenthaltsdauer der Analyten im Plasma und die Verringerung der Diffusion innerhalb der Ionenwolke mit konträrem Resultat zu nennen sind. Aufgrund der Überlagerung beider Effekte erscheint die Ausbildung eines Maximums plausibel.

11.3.4 Optimierung des H_2 -Anteils im *Bypass*gas

Als letzter Gasfluss wurde die H_2 -*Bypass*gasflussrate optimiert. Diese wurde eingeführt, um während den vorangegangenen Optimierungen einen konstanten H_2 -Anteil im Plasma zu gewährleisten. Die resultierenden Signalflächen der transienten Signale sind für alle Analyten bei H_2 -Anteilen zwischen 0 % und 6,5 % in Abbildung 51 gezeigt, wobei im Mittel die größten Signalflächen bei einem Anteil von 0 % erhalten werden. Bei den bereits beschriebenen Einflüssen einer erhöhten Wasserstoff-Flussrate in das Argon-Plasma scheint in diesem Fall die verringerte Aufenthaltszeit der Analyten im Plasma gegenüber den erhöhten Plasmatemperaturen zu dominieren, wodurch ein bezüglich der Optimierungskriterien negativer Einfluss deutlich wird. Infolgedessen wurde ein H_2 -Anteil von 0 % gewählt.

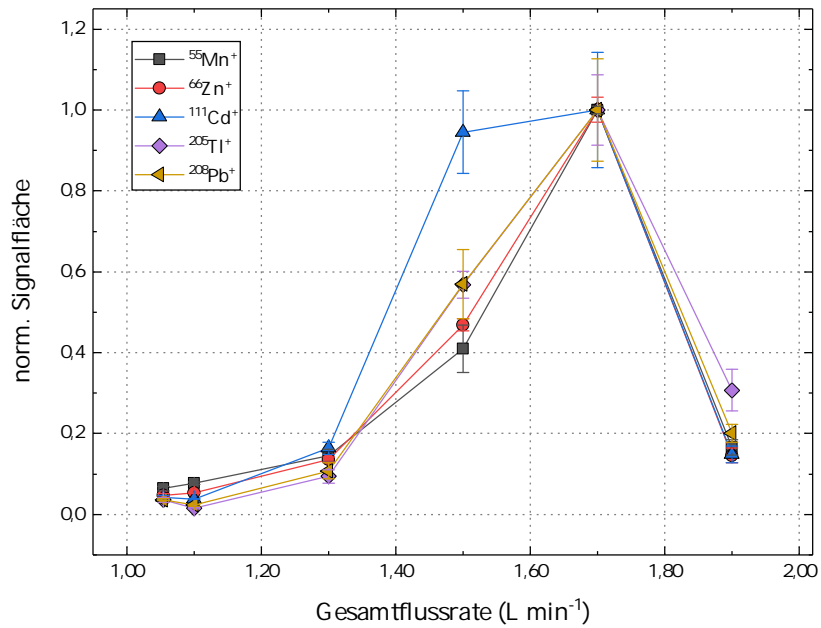


Abbildung 50: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Gesamtflussrate ($n = 3$).

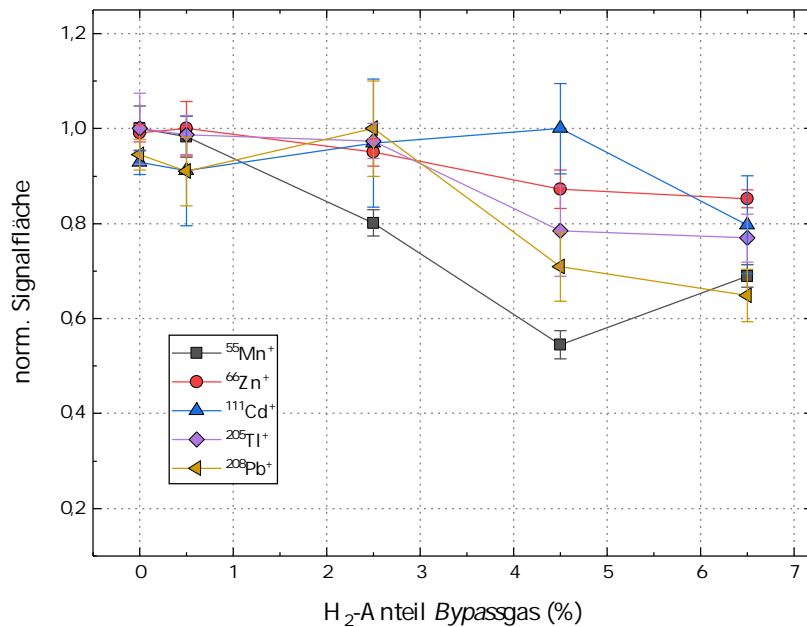


Abbildung 51: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierendem H₂-Anteils im *Bypassgas* ($n = 3$).

11.3.5 Optimierung der Pyrolysetemperatur

In einer initialen Optimierung der Pyrolysetemperatur wurde der 5V-Tastgrad zunächst in einem weiten Bereich zwischen 3,7% und 43,9% variiert, was ungefähren Temperaturen zwischen 50 °C und 700 °C entspricht. Die während der anschließenden Verdampfung erhaltenen Signalfächen der transienten Signale sind für alle Analyten in Abbildung 52 zusammengefasst. Die Maxima dieser Verläufe liegen für alle Analyten zwischen 14,9% und 24,9%, sodass es zielführend erschien, eine finale Optimierung mit geringeren Schrittweiten innerhalb dieses Bereichs durchzuführen.

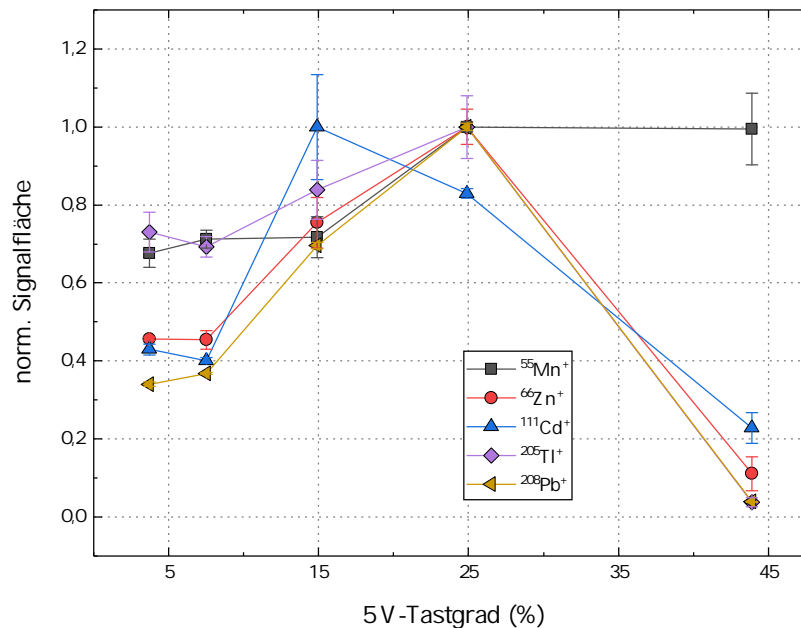


Abbildung 52: Normierte Signalfächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5V-Tastgrad ($n = 3$). Initiale Optimierung über einen weiten Bereich.

Der Verlauf dieser Optimierung ist in Abbildung 53 dargestellt. Es wurde schließlich ein Tastgrad von 18,7% gewählt, da hier die Signalfächen der transienten Signale für alle Analyten einen hohen Wert erreichen. Aufgrund des starken Abfalls für $^{111}\text{Cd}^+$ zu hohen Tastgraden hin konnten diese nicht gewählt werden.

Analog zu den vorherigen Kapiteln wurde außerdem die in das Plasma während der Verdampfung eingetragene Restkohlenstoffmenge betrachtet. Da durch die *Solid Sampling*-Strategie die Masse der Matrixbestandteile deutlich erhöht wird, wurde zur Schonung der Komponenten des Massenspektrometers auf eine Aufzeichnung des Signalverlaufs für $^{13}\text{C}^+$ während der Pyrolyse verzichtet. Aus diesem Grund kann der aus den vorherigen Ka-

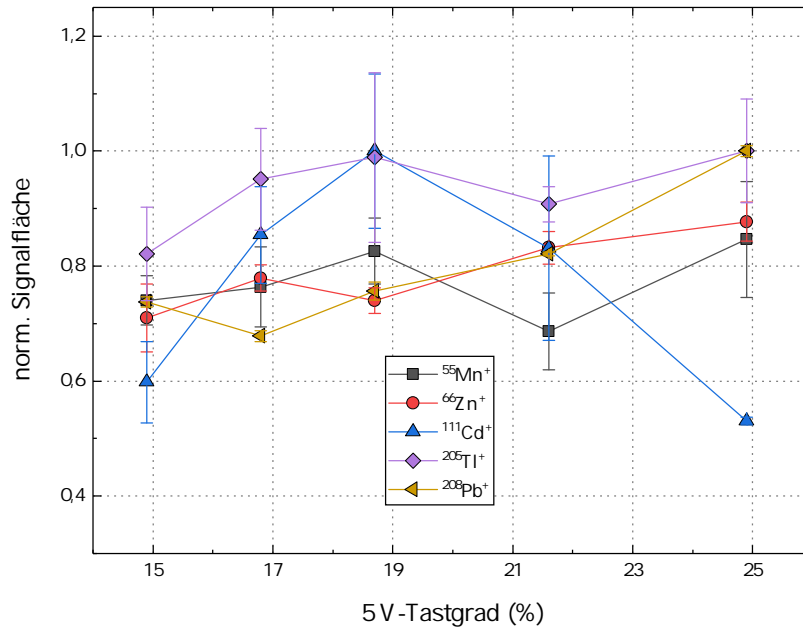


Abbildung 53: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5 V-Tastgrad ($n = 3$). Finale Optimierung in einem engen Bereich.

piteln bekannte Quotient $F_{\text{Verdampfung}}/F_{\text{Pyrolyse}}$ nicht berechnet werden. Es wurden daher lediglich die transienten Signale, die während der anschließenden Verdampfung erhalten wurden, integriert und in Abbildung 54 links dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass ein signifikanter Einbruch der Signalfläche erst ab 43,9 % eintritt und selbst dort nicht einmal um die Hälfte. Der normierte Signalverlauf für drei exemplarische Tastgrade (Abbildung 54 rechts) zeigt zudem, dass die Signale zu höheren Tastgraden hin kompakter werden. Es ist daher davon auszugehen, dass die Pyrolyse der Matrix innerhalb dieses Temperaturbereichs durchaus stattfindet, die kohlenstoffhaltigen Matrixbestandteile jedoch größtenteils nicht freigesetzt werden.

11.3.6 Optimierung der Verdampfungstemperatur

Die Verdampfungstemperatur wurde anschließend zwischen 12 V-Tastgraden von 64,5% und 91,0% optimiert. Aus Abbildung 55 ist ersichtlich, dass der Einfluss dieser Temperatur auf die Signalflächen der transienten Signale für die toxischen Schwermetalle gering ist. Bei $^{55}\text{Mn}^+$ und $^{66}\text{Zn}^+$ hingegen kann ein divergierendes Verhalten beobachtet werden, wonach sich höhere Verdampfungstemperaturen für $^{55}\text{Mn}^+$ positiv hinsichtlich der Optimierungskriterien auswirken, während im Fall von $^{66}\text{Zn}^+$ der gegenteilige Effekt eintritt. In Abschnitt 10.2.7 trat bereits ein abweichendes Verhalten der Signalflächen auf Atom- und Ionenlinie bei

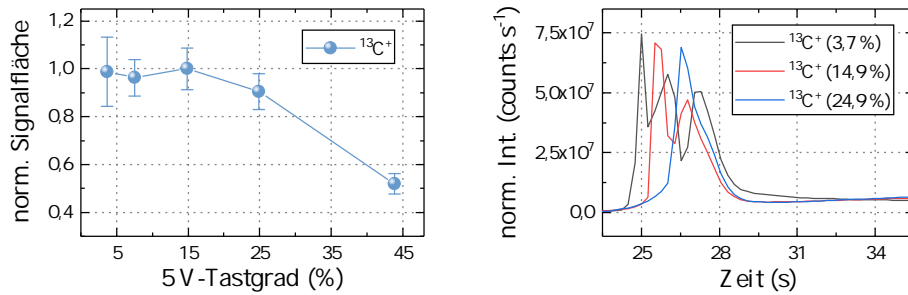


Abbildung 54: Links: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{13}\text{C}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5 V-Tastgrad ($n = 3$). Rechts: Auf 1,0 mg Einwaage normierte Signalintensitäten für $^{13}\text{C}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse bei variierendem 5 V-Tastgrad.

Variation der Verdampfungstemperatur auf, wobei aufgrund der dort beschriebenen Effekte hier ein umgekehrter Verlauf zu erwarten gewesen wäre. Zu berücksichtigen ist jedoch die deutlich größere Restkohlenstoff- und Analytmenge, die durch Anwendung der *Solid Sampling*-Strategie das Plasma erreicht. Insgesamt konnte für dieses Verhalten keine schlüssige Erklärung gefunden werden.

Da für $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ als Analyten mit besonderer Relevanz bei 71,1% im Mittel die größten Signalflächen der transienten Signale erhalten werden, wurde diese Temperatur als optimal gewählt.

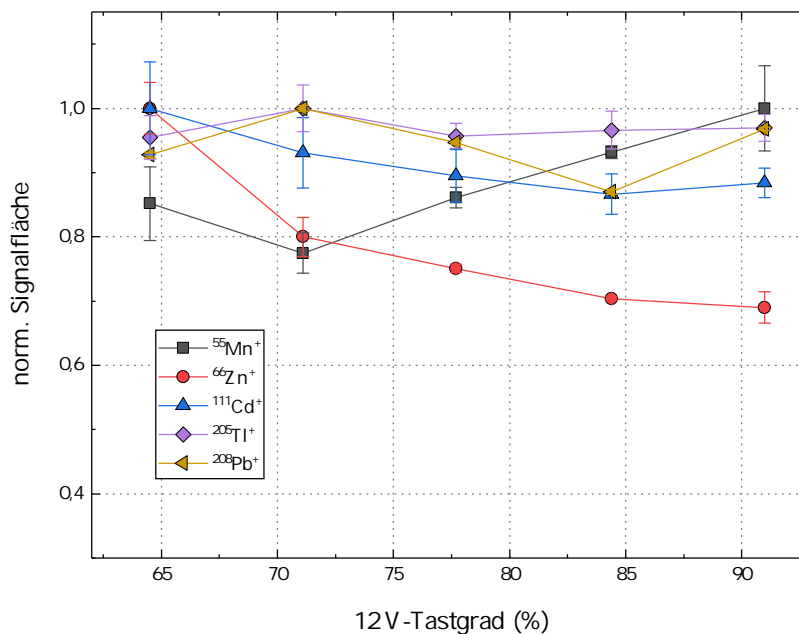


Abbildung 55: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung unter variierendem 12 V-Tastgrad nach vorheriger Pyrolyse ($n = 3$).

11.3.7 Optimierung der Beprobungstiefe

Die Auswirkungen der Beprobungstiefe auf die Messung sind vielfältig und im Wesentlichen mit denen der Gesamtflussrate in das Plasma vergleichbar. Niedrigere Beprobungstiefen führen zu einer verringerten Aufenthaltszeit der Spezies im Plasma, sodass die Zeit zur vollständigen Atomisierung und Ionisierung unter Umständen nicht ausreicht. Gleichzeitig nimmt die Gefahr der zweifachen Ionisierung jedoch ab, was sich wiederum positiv auf die Empfindlichkeit auswirkt. Zudem werden die Diffusion des Ionenstrahls und die Coulomb'sche Abstoßung zwischen den gebildeten Ionen reduziert, die sich beide ebenfalls negativ auf die Empfindlichkeit auswirken. Aufgrund dieser gegenläufigen Effekte ist auch im Fall der Beprobungstiefe ein Maximum der Signalflächen der transienten Signale zu erwarten. Dieses liegt in Abhängigkeit der jeweiligen Analyten bei 10 mm und 12 mm und ist in Abbildung 56 gezeigt. Da die Signalflächen im Mittel bei 10 mm größer sind, wurde dieser Wert als optimal gewählt.

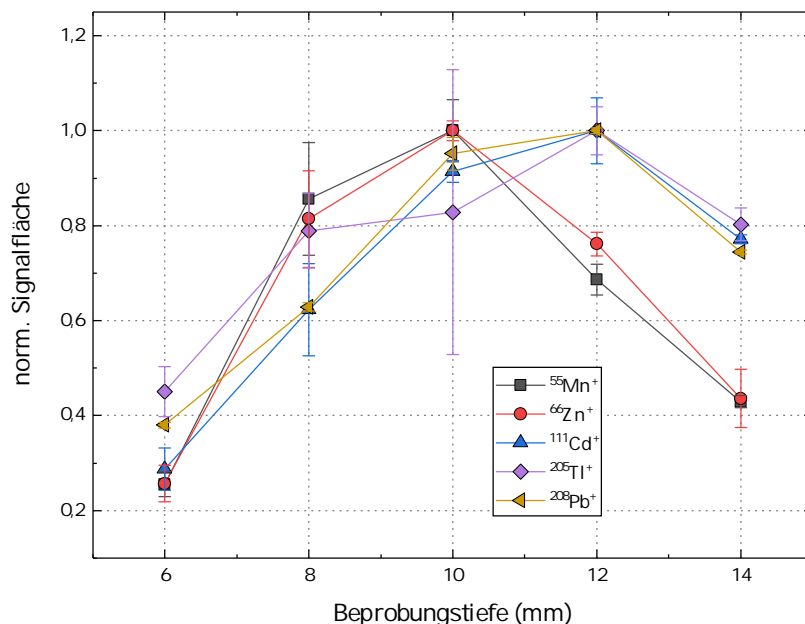


Abbildung 56: Normierte Signalflächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Beprobungstiefe ($n = 3$).

11.3.8 Optimierung der Generatorleistung

Innerhalb der Betriebsbedingungen des ICPs wurde ebenfalls die Generatorleistung zwischen 1200 W und 1600 W optimiert. Wie bereits erwähnt, führt eine höhere Generatorleistung zu höheren Plasmatemperaturen, dabei insbesondere zu einer höheren Ionisationstemperatur. Demgegenüber steht

eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Bildung mehrfach ionisierter Atome. Der erstgenannte Effekt scheint hier zu überwiegen, da die Signalfächen der transienten Signale für alle Analyten kontinuierlich ansteigen (Abbildung 57) und bei der maximal möglichen Generatorleistung von 1600 W ihr Maximum erreichen. Infolgedessen wurde dieser Wert als optimal gewählt.

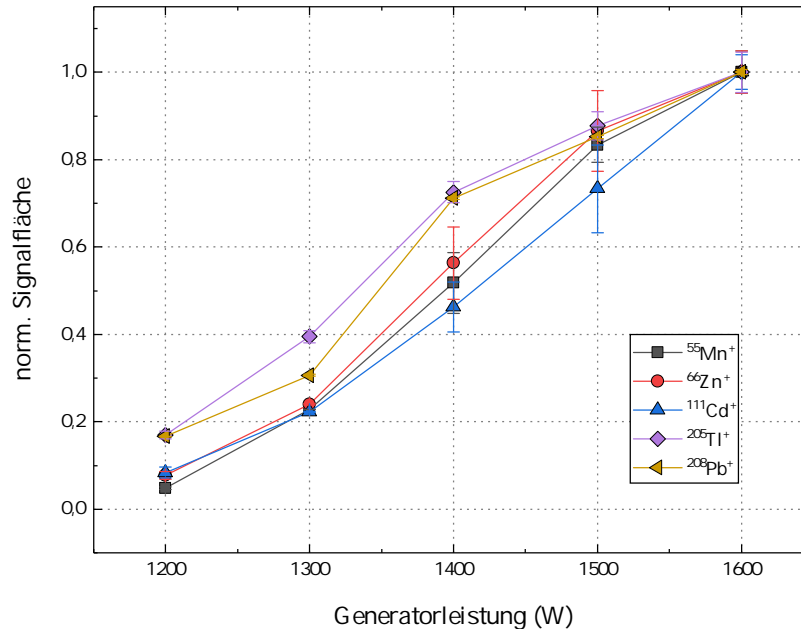


Abbildung 57: Normierte Signalfächen der transienten W-ETV-ICP-MS-Signale für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ bei der Verdampfung nach vorheriger Pyrolyse und variierender Generatorleistung ($n = 3$).

11.3.9 Optimierung weiterer Parameter

Im letzten Optimierungsschritt wurden weitere spektrometerseitige Parameter aus dem Bereich der Ionenoptik, des Quadrupol-Analysators, der Octopol-Reaktions-/Kollisionszelle sowie des Detektors betrachtet. Aufgrund der komplexen Abhängigkeit der Parameter untereinander wurde deren Optimierung mittels *Autotune* der Spektrometer-Software *ICP-MS MassHunter* mit maximaler Empfindlichkeit als Optimierungskriterium automatisiert durchgeführt. Dies wurde mit wässrigen Einzelelementstandardlösungen der Elemente Zink, Cadmium und Thallium (jeweils $\beta = 1 \text{ mg L}^{-1}$) realisiert, die einen großen Massenbereich der relevanten Analyten abdecken und mittels Zerstäuber-/Sprühkammersystem in das Plasma eingetragen wurden. Die Parameter sind zusammen mit ihren Werten vor und nach der automatisierten Optimierung in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ionenlinsen-, Quadrupol-, Octopol- und Detektor-Parameter vor und nach der Optimierung mittels *Autotune* der Software *ICP-MS MassHunter*.

Parameter	Wert vor der Optimierung (V)	Wert nach der Optimierung (V)
Ionenlinsen		
Extract 1	4,0	1,4
Extract 2	-140	-136
Omega Bias-ce	-30	-30
Omega Lens-ce	2,0	2,8
Cell Entrance	-26	-20
Cell Exit	-30	-34
Quadrupol		
QP Focus	2	1
QP Bias	-3	-3
Octopol		
OctP RF	150	144
OctP Bias	-6,0	-10,4
Detektor		
Discriminator	0,008	0,008
Analog HV	1822	1760
Pulse HV	1380	1380

11.3.10 Methodenvalidierung

Im Rahmen der Validierung der Methode kam die externe Kalibrierstrategie mit wässrigen Einzelelementstandardlösungen zum Einsatz. Diese wurde dazu genutzt, um die Wiederfindungsraten anhand des NIST 3254-Standards zu bestimmen. Zur externen Kalibrierung wurden 5 µL der entsprechenden Kalibrierlösung direkt in den Tiegel pipettiert und die Analyse mit dem zur Probe identischen Temperaturprogramm durchgeführt. Eine Ausnahme stellte die Trocknungstemperatur dar, die auf einen 5 V-Tastgrad von 3,7% verringert wurde bei gleichzeitiger Erhöhung der Haltedauer auf 60 s, um Siedeverzüge des Wassers zu vermeiden.

Die Kalibrierfunktionen für die Analyten $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ sind in Abbildung 58 gezeigt, während die ermittelten zusammen mit den zertifizierten Konzentrationen und den Wiederfindungsraten in Tabelle 17 zusammengefasst sind. Alle Kalibrierfunktionen weisen geringe Abweichungen von den jeweiligen Kalibrierpunkten auf.

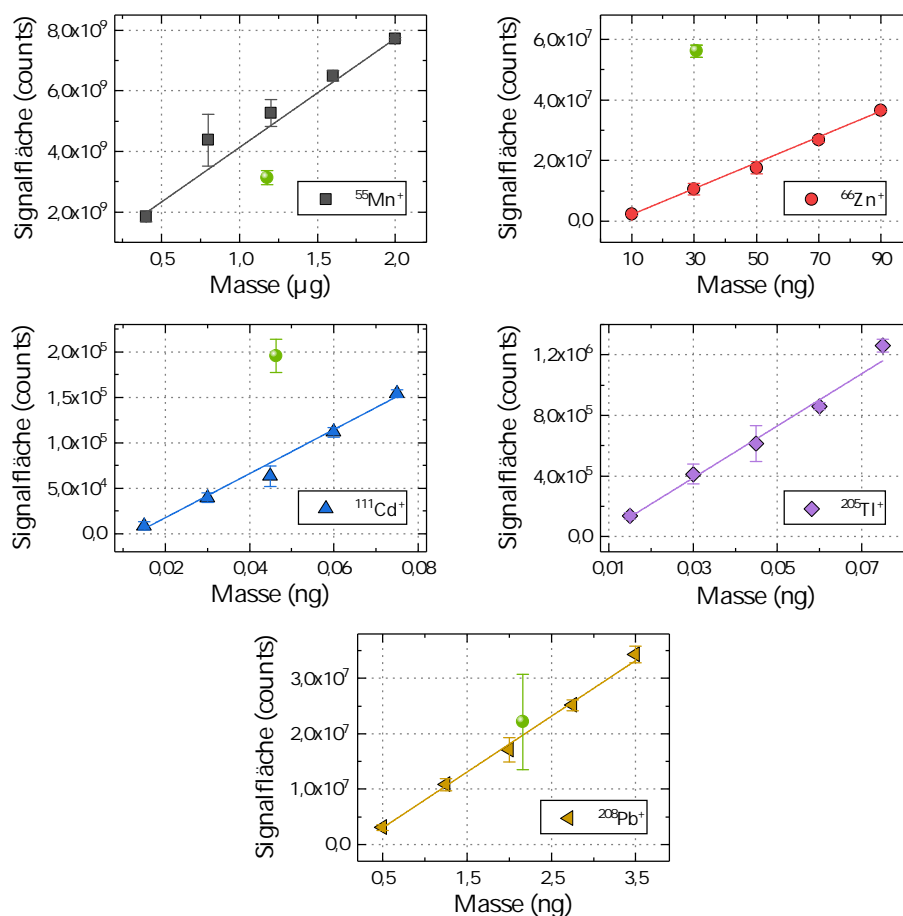


Abbildung 58: Kalibrierfunktionen für die Analyten $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS zur Analyse einer NIST 3254-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfäche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar. Für Thallium ist keine Zertifizierung vorhanden.

Tabelle 17: Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 3254-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS (n.b.: nicht bestimmbar). Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).

Analyt	w ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	RSD (%)	w ($\mu\text{g kg}^{-1}$) Referenz	WFR (%)
$^{55}\text{Mn}^+$	579000 \pm 52000	9,0	943000 \pm 3600	61,4 \pm 6,0
$^{66}\text{Zn}^+$	109100 \pm 3700	3,4	24700 \pm 1200	442 \pm 26
$^{111}\text{Cd}^+$	74,8 \pm 6,1	8,1	37 \pm 2	202 \pm 20
$^{205}\text{Tl}^+$	48,9 \pm 2,6	5,3	nicht zert.	n.b.
$^{208}\text{Pb}^+$	1990 \pm 270	13,6	1730 \pm 190	115 \pm 20

Die Wiederfindungsraten weichen jedoch, mit Ausnahme von $^{208}\text{Pb}^+$, deutlich von 100 % ab, was auf das Vorhandensein starker Matrixeffekte hindeutet. Da $^{205}\text{Tl}^+$ nicht zertifiziert ist, kann für diesen Analyt keine Aussage getroffen werden.

Zur Kompensation dieser Matrixeffekte wurde ein *Matrix Matching* durchgeführt (siehe Abschnitt 6.1). Im Zusammenhang mit der elektrothermischen Verdampfung ist dafür Cellulosepulver in der Literatur beschrieben [197, 210–212], das gleichzeitig mit der wässrigen Standardlösung verdampft wird und somit den Kohlenstoffeintrag der Probe in das Plasma simuliert. In diesem Fall wurden für jede Kalibriermessung ca. 1,5 mg Cellulosepulver in den Tiegel eingewogen, anschließend die wässrige Standardlösung zugegeben und die Analyse analog durchgeführt. In Voruntersuchungen wurde die Pyrolysetemperatur auf einen 5 V-Tastgrad von 13,0 % verringert, damit die Signalflächen der transienten Signale bei $^{13}\text{C}^+$ für Probe und Standard nur geringfügig voneinander abweichen. Durch ähnlich hohe Signalflächen kann näherungsweise darauf geschlossen werden, dass die eingetragene Kohlenstoffmenge ebenfalls ähnlich hoch und das *Matrix Matching* zur Simulation der Probenmatrix erfolgreich ist.

Um weiterhin aufgrund der fehlenden Zertifizierung auch eine Einordnung der Eignung von $^{205}\text{Tl}^+$ als Analyt treffen zu können, wurde dessen Konzentration stattdessen in einer realen Grünteeprobe (Eilles Grüntee Asia Superior, J.J. Darboven GmbH & Co. KG, Hamburg, Deutschland) bestimmt und der Referenzwert mittels mikrowellenassistiertem Druckaufschluss ermittelt. Dazu wurden jeweils 300 mg Tee in drei PTFE-Aufschlussgefäße eingewogen und mit 6 mL HNO_3 und 4 mL H_2O_2 sowie 100 μL eines wässrigen Holmium-Einzelementstandards der Konzentration $\beta = 20 \text{ mg L}^{-1}$ als internem Standard versetzt. Die Gefäße wurden daraufhin druckverschlossen, in der Mikrowelle platziert und der Aufschluss mit dem in Tabelle 18 gezeigten Programm durchgeführt. Es wurden farblose, klare Lösungen erhalten, die im Messkolben auf 25 mL verdünnt und mittels ICP-MS (Agilent 7800 ICP-MS) und dem Zerstäuber-/Sprühkammersystem in Verbindung mit der externen Kalibrierung analysiert wurden.

Tabelle 18: Mikrowellenprogramm für den Aufschluss der realen Grünteeprobe.

Stufe	Starttemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)	Zeit (min)	Leistung (W)
1	25	170	10	700
2	170	170	5	700
3	170	240	10	1000
4	240	240	15	1000

Die Kalibrierfunktionen für alle Analyten unter Nutzung des *Matrix Matchings* sind in Abbildung 59 gezeigt. Hierbei ist auffällig, dass die Abweichungen der Funktionen von den Kalibrierpunkten sowie die relative Standardabweichung insbesondere für $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ zugenommen haben. Ursächlich hierfür könnte der Wägefehler bei der Einwaage des Cellulosepulvers sein, der gerade in sehr niedrigen Wägebereichen die Güte der Wägung verschlechtert. Die Wiederfindungsraten (Tabelle 19) zeigen jedoch für alle Analyten mit Ausnahme von $^{66}\text{Zn}^+$ lediglich geringe Differenzen zu 100 %. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass die Matrixeffekte nicht vollständig mittels *Matrix Matching* kompensiert werden können oder zusätzlich polyatomare Interferenzen auftreten. Die Methode liefert daher für $^{55}\text{Mn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ richtige Ergebnisse und wurde erfolgreich validiert.

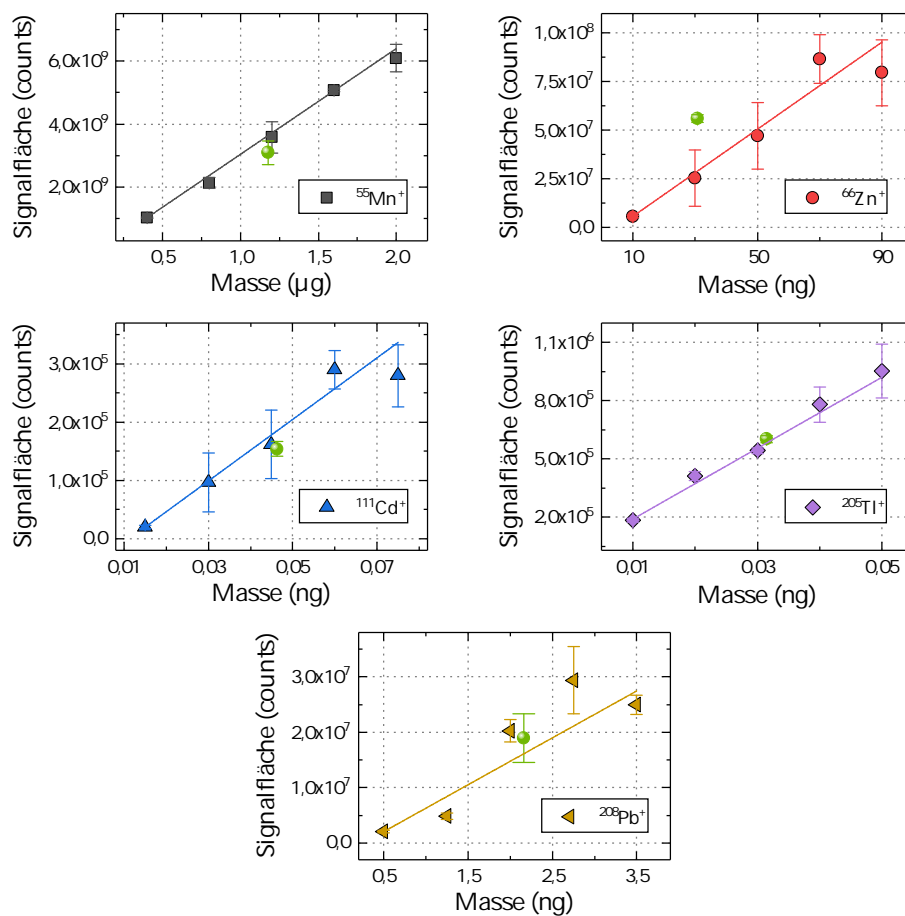


Abbildung 59: Kalibrierfunktionen für die Analyten $^{55}\text{Mn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{111}\text{Cd}^+$, $^{205}\text{Tl}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS und *Matrix Matching* zur Analyse einer NIST 3254-Probe ($n = 3$). Der grüne Punkt stellt die Signalfäche der Probe in Verbindung mit deren Soll-Masse dar.

Tabelle 19: Ermittelte im Vergleich zu zertifizierten Konzentrationen des NIST 3254-Standards im Rahmen der externen Kalibrierung mittels W-ETV-ICP-MS und *Matrix Matching*. Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung. Die Werte für $^{205}\text{Tl}^+$ wurden anhand einer Realprobe Grüntee bestimmt ($n = 3$).

Analyt	w ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		RSD (%)	w ($\mu\text{g kg}^{-1}$) Referenz		WFR (%)
$^{55}\text{Mn}^+$	813000	± 90000	11,1	943000	± 3600	86 \pm 10
$^{66}\text{Zn}^+$	43800	± 1900	4,3	24700	± 1200	177 \pm 12
$^{111}\text{Cd}^+$	32,3	$\pm 2,0$	6,1	37	± 2	87,4 \pm 7,1
$^{205}\text{Tl}^+$	26,04	$\pm 0,81$	3,1	25,23	$\pm 0,56$	103,2 \pm 3,9
$^{208}\text{Pb}^+$	2000	± 410	20,5	1730	± 190	116 \pm 27

11.3.11 Anwendung für eine Realprobe

Die Methode wurde anschließend für eine Realprobe Grüntee (Eilles Grüntee Asia Superior, J.J. Darboven GmbH & Co. KG, Hamburg, Deutschland) angewandt, wobei das Vorgehen dabei analog zu jenem bei der Methodenvalidierung unter Nutzung des *Matrix Matchings* war. Die ermittelten Konzentrationen werden in Tabelle 20 aufgeführt. Ein Vergleich mit der mittels W-ETV-ICP-OES bestimmten Mn-Konzentration von $(750 \pm 190) \text{ mg kg}^{-1}$ in dieser Probe (siehe Abschnitt 10.2.9) liefert einen zusätzlichen Beleg für die Richtigkeit der Methode.

Tabelle 20: Ermittelte Konzentrationen im Rahmen der Anwendung der W-ETV-ICP-MS-Methode für eine Realprobe Grüntee (EILLES Grüntee Asia Superior). Angaben als Mittelwert \pm Standardabweichung ($n = 3$).

Analyt	w ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		RSD (%)
$^{55}\text{Mn}^+$	764000	± 26000	3,4
$^{66}\text{Zn}^+$	63500	± 1900	3,0
$^{111}\text{Cd}^+$	33,5	$\pm 1,4$	4,1
$^{205}\text{Tl}^+$	26,04	$\pm 0,81$	3,1
$^{208}\text{Pb}^+$	2760	± 440	15,9

11.3.12 Bestimmung der Nachweisgrenzen

Die Methodenentwicklung wurde mit der Bestimmung der Nachweisgrenzen abgeschlossen. Dieser wurde, wie bereits in den vorherigen Kapiteln der Fall, das „ 3σ “-Kriterium zugrunde gelegt. Als Blindprobe dienten 1,5 mg Cellulosepulver in Verbindung mit 5 μL 2%iger HNO_3 -Lösung. Die Ergebnisse sind in Form absoluter sowie relativer Nachweisgrenzen in Tabelle 21 zusammengefasst. Dort ebenfalls aufgeführte Nachweisgrenzen aus der Literatur zeigen, dass für die Analyten Cadmium, Thallium und Blei, die zudem aufgrund der hohen Toxizität eine große Relevanz besitzen, gleiche Größen-

ordnungen (Cadmium, Blei) oder eine Verbesserung um mehrere Größenordnungen (Thallium) erzielt werden können und das System damit leistungsfähig ist. Mangan und Zink hingegen weisen im Vergleich höhere Nachweisgrenzen auf.

Tabelle 21: Anhand des „ 3σ “-Kriteriums berechnete absolute und relative Nachweisgrenzen der W-ETV-ICP-MS-Methode im Vergleich zu alternativen Verfahren der Literatur zur Analyse von Grüntee.

Analyt	NWG (pg)		NWG ($\mu\text{g kg}^{-1}$)				
	diese Arbeit		diese Arbeit		ICP-OES, Aufschluss [205]	GF-ETV-ICP-MS <i>Slurry Sampling</i> [213]	F-AAS Extraktion [214]
$^{55}\text{Mn}^+$	12800	± 4100	8500	± 2700	10	-	-
$^{66}\text{Zn}^+$	350	± 170	230	± 110	6	-	-
$^{111}\text{Cd}^+$	$0,152 \pm 0,063$		$0,101 \pm 0,042$		3	0,3	-
$^{205}\text{Tl}^+$	$0,267 \pm 0,090$		$0,178 \pm 0,060$		-	-	60
$^{208}\text{Pb}^+$	$1,58 \pm 0,71$		$1,05 \pm 0,47$		40	0,6	-

Analog zu Abschnitt 10.2.10 werden zur Bewertung der Nachweisgrenzen ebenfalls die Grenzwerte für Trinkwasser herangezogen, die pro Liter bei $50 \mu\text{g}$ Mangan, $3 \mu\text{g}$ Cadmium und $10 \mu\text{g}$ Blei entsprechend der deutschen Trinkwasserverordnung [7] und bei $2 \mu\text{g}$ Thallium nach den Verordnungen des US-amerikanischen Umweltschutzbehörde [215] liegen. Daraus ergeben sich fiktive Grenzwerte von $5000 \mu\text{g kg}^{-1}$ für Mangan, $300 \mu\text{g kg}^{-1}$ für Cadmium, $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ für Blei bzw. $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ für Thallium. Für Cadmium, Blei und Thallium werden diese Grenzwerte von den ermittelten Nachweisgrenzen um mehrere Größenordnungen unterschritten, sodass eine effektive Kontrolle von Grüntee mittels der hier entwickelten Methode zur Vermeidung gesundheitsschädigender Auswirkungen auf den Konsumenten zielführend erscheint. Bei Mangan hingegen kann dieses Ziel nicht erreicht werden, da die Nachweisgrenze die Grenzwerte überschreitet.

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 9.3.5 wird ebenfalls eine Einschätzung der Nachweisgrenzen für Zink anhand der Verzehrempfehlung des Bundesinstituts für Risikobewertung vorgenommen. Mit der Empfehlung des Instituts für eine maximale zusätzliche Zufuhr von $6,5 \text{ mg}$ Zink, einem Teebeutel-Gewicht von $2,5 \text{ g}$ und der Annahme einer vollständigen Extraktion während des Brühvorgangs müssten täglich 11.300 Tassen Tee getrunken werden, um diese Werte zu überschreiten. Dies wird als unmöglich angesehen.

Insgesamt liegen die ermittelten Nachweisgrenzen daher in einem Bereich, der eine effektive Kontrolle von Grüntee hinsichtlich gesundheitlich relevanter Belastung von Zink, Cadmium, Thallium und Blei ermöglicht.

11.4 ZWISCHENFAZIT

In diesem abschließenden Kapitel des Teils „Ergebnisse und Diskussion“ wurde eine Methode zur Bestimmung von Schwermetallen in Grüntee mittels W-ETV-ICP-MS entwickelt. Die Auswahl der Analyten erfolgte im ersten Schritt aufgrund des Auftretens quantifizierbarer transienter Signale und wurde daraufhin anhand des Vorhandenseins eines linearen Zusammenhangs zwischen Signalfläche des transienten Signals und Probeneinwaage weiter eingegrenzt. Der Kreis zugänglicher Analyten konnte aufgrund der signifikant nachweisstärkeren ICP-MS gegenüber dem vorherigen Kapitel um die Schwermetalle Zink, Cadmium, Thallium und Blei erweitert werden.

Im Rahmen der darauffolgenden Methodenentwicklung wurden zunächst die relevanten Gasflussparameter optimiert, bevor schließlich Temperaturprogramm und Betriebsbedingungen des ICPs optimiert wurden. Die Validierung der Methode unter Anwendung des *Matrix Matchings* zur Simulation der Probenmatrix ergab gute Wiederfindungsraten der zertifizierten Konzentrationen des NIST-Standards mit Ausnahme von Zink. In diesem Fall ist anzunehmen, dass das *Matrix Matching* die aufgetretenen Matrixeffekte nicht ausreichend kompensieren kann oder polyatomare Interferenzen auftreten. Die Methode wurde daraufhin erfolgreich für eine Realprobe Grüntee angewandt. Abschließend wurden die Nachweisgrenzen der Methode betrachtet, wobei diese im Kontext der Lebensmittelgrenzwerte von Trinkwasser sowie der Verzehrempfehlungen des Bundesinstituts für Risikobewertung ausreichend niedrig sind, um eine Kontrolle von Grüntee hinsichtlich gesundheitlich relevanter Schwermetallkonzentrationen zu ermöglichen. Aufgrund des Fehlens spezifischer Grenzwerte für Grüntee wurden diese alternativen Vorgaben für eine Einschätzung herangezogen.

Das Kapitel hat gezeigt, dass die entwickelte W-ETV-Einheit in Verbindung mit einem massenspektrometrischen System zur Kontrolle von Lebensmittelgrenzwerten geeignet und für die toxischen Schwermetalle Cadmium und Blei auch hinsichtlich der analytischen Güteziffern gegenüber Systemen der Literatur leistungsfähig ist. Hinzu kommen die hinlänglich beschriebenen apparativen Vorzüge, sodass eine weitere Verbreitung der W-ETV und ein häufigerer Einsatz zur Analyse von festen Proben zielführend erscheint.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Weiterentwicklung einer elektrothermischen Verdampfungseinheit mit beheizbarer Wolframwendel und inseriertem Tiegel vorgestellt, die eine direkte Zufuhr fester und flüssiger, komplexer Proben und deren Analyse mittels induktiv gekoppelter Plasmaspektrometrie ermöglicht. Die elektrothermische Verdampfung stellt eine alternative Probenzuführungstechnik dar, die gegenüber dem in der Regel für diese Probenarten notwendigen Aufschluss zeitsparend, kostenarm und nachhaltig ist und insbesondere die Gefahr von Kontaminationen und Analytverlusten reduziert. Sie basiert auf der Beheizung eines Probenträgers nach dem Prinzip der Widerstandsheizung und erlaubt unter Nutzung eines mehrstufigen Temperaturprogramms die gezielte Trennung der Pyrolyse und Freisetzung der Probenmatrix von der Verdampfung der jeweiligen Analyten. Neben reduzierten Matrixeffekten und Ablagerungen auf den Verbindungsleitungen zu den Bauteilen der Spektrometer können dadurch auch die analytischen Güteziffern aufgrund eines effizienteren Aerosoltransports und verringerten Untergrund-Beiträgen verbessert werden. Im Gegensatz zu etablierten ETV-Systemen mit Graphitrohrtechnik bietet die entwickelte W-ETV-Einheit dabei Vorteile aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wolframs. Dadurch ist es unter anderem möglich, das Gerät mit Haushaltsstrom zu betreiben und Miniaturisierungen potentiell zugänglich zu machen. Die zentrale Besonderheit dieses Aufbaus ist zudem der Tiegel, der in die körbchenförmige Wendel inseriert wird und durch Entnahme die direkte Einwaage von Feststoffproben ohne zusätzliche Wägehilfsmittel ermöglicht. Flüssige Proben profitieren ebenfalls von diesem Aufbau, da es im Vergleich zu literaturbekannten Systemen ohne Tiegel und damit einer Probenaufgabe direkt auf die Wendel nicht möglich ist, dass diese bei erhöhten Temperaturen aufgrund veränderter Viskosität der Analyse entzogen werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das System erstmalig detailliert und unter Zuhilfenahme einer Schaltskizze beschrieben. Bei den zahlreichen technischen Weiterentwicklungen ist insbesondere die veränderte elektronische Ansteuerung der Durchflussregler hervorzuheben, aufgrund derer die Gasflüsse zuverlässig und über einen vergrößerten Bereich eingestellt werden können. Mithilfe eines einfach zu reproduzierenden Verfahrens wurde es zudem ermöglicht, die Durchflussregler für weitere Gase zu kalibrieren und damit universell nutzbar zu machen. Ein weiteres entwickeltes Verfah-

ren erlaubt es außerdem, die Temperaturen im Tiegelinneren anhand der bekannten Schmelztemperaturen von Referenzsubstanzen näherungsweise abzuschätzen und darüber hinaus die Temperaturkonstanz nach einer Vielzahl von Heizzyklen zu belegen. Des Weiteren wurde der Tiegel modifiziert, wobei ein zusätzlicher Tiegel mit größerem Volumen angefertigt und ebenso wie der kleinere Tiegel für die Analysen eingesetzt wurde. Der große Tiegel eignet sich insbesondere für Untersuchungen mithilfe der *Solid Sampling*-Beprobungsstrategie, wozu die Probe vor der Analyse zerkleinert und gesiebt und ohne weitere Bearbeitung in den Tiegel eingebracht wird. Eine direkte Einwaage der Probe in den kleinen Tiegel ist hingegen aufgrund des kleinen Durchmessers nur erschwert möglich, sodass hier die *Slurry Sampling*-Strategie bevorzugt wird, die eine Suspension der zerkleinerten und gesiebten Probe in Wasser unter Zugabe eines Detergens nutzt.

Die W-ETV-Einheit wurde zunächst in Verbindung mit der ICP-MS für die Bestimmung von Arsen in Reismehl erprobt. Arsen schädigt den menschlichen Organismus und weist zudem eine erhöhte Akkumulation in Pflanzen unter anaeroben Anbaubedingungen auf, wozu der Reisanbau zählt. In Voruntersuchen hat sich gezeigt, dass bei der Bestimmung starke Matrixeffekte, hervorgerufen durch die zeitgleiche Verdampfung des Analyten und der organischen Probenmatrix, auftreten. Diese konnten weder bei Kalibration mittels externer Kalibrierung noch mittels Standardaddition ausreichend adressiert werden, sodass Arsen als Analyt nicht berücksichtigt werden konnte. Nach weiteren Voruntersuchungen wurden Kalium, Mangan, Zink und Rubidium, die teilweise ebenfalls bei übermäßiger Zufuhr für gesundheitlich negative Auswirkungen verantwortlich gemacht werden, aufgrund ihres Verdampfungsverhaltens als geeignete Analyten identifiziert. Zur Bestimmung dieser Elemente wurde eine umfangreiche Methodenentwicklung unter Nutzung der *Slurry Sampling*-Beprobungsstrategie mit kleinem Tiegel und der externen Kalibrierung durchgeführt. Diese beinhaltete neben der Optimierung der relevanten Betriebsbedingungen der W-ETV und des ICPs die Validierung mithilfe von zertifizierten Referenzmaterialien. Dabei konnten Wiederfindungsraten zwischen $(103,1 \pm 6,8)\%$ und $(114,4 \pm 4,5)\%$ erzielt werden, sodass die Methode als validiert betrachtet wird. Nach der erfolgreichen Anwendung der Methode für eine Realprobe wurden die Nachweisgrenzen bestimmt, die zwischen $(1,97 \pm 0,51) \mu\text{g kg}^{-1}$ für Mangan und $(650 \pm 250) \mu\text{g kg}^{-1}$ für Kalium liegen. Im Vergleich zu alternativen, in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Analyse von Reismehl liegen diese Nachweisgrenzen in derselben Größenordnung oder eine Größenordnung darunter. Sie sind zudem ausreichend niedrig, um potentiell gesundheitsschädliche Gehalte an Kalium, Mangan und Zink in Reismehl, basierend auf Empfehlungen für Verzehrhöchstmengen, zu kontrollieren.

Im Anschluss daran erfolgte die Kopplung des Systems mit der ICP-OES zur Bestimmung von Mangan in Grüntee. Die Methodenentwicklung erfolgte analog unter Nutzung der *Slurry Sampling*-Beprobungsstrategie mit klei-

nem Tiegel und der externen Kalibrierung. Diese wurde für zwei verschiedene Linien durchgeführt, die in Voruntersuchungen identifiziert wurden: Die Mn (II) 259,373 nm Ionenlinie und die Mn (I) 403,076 nm Atomlinie. Für Erstere wurde im Rahmen der Validierung anhand eines zertifizierten Referenzmaterials eine Wiederfindungsrate von $(93,7 \pm 7,5)\%$ erzielt, während für Letztere $(130 \pm 12)\%$ erreicht wurden. Aus diesem Grund ist die Bestimmung unter Nutzung der Linie Mn (II) 259,373 nm durchzuführen. Die Nachweisgrenze liegt bei $(0,40 \pm 0,13) \text{ mg kg}^{-1}$ und damit je nach vergleichendem Verfahren entweder in einer Größenordnung unter oder über den dort ermittelten Nachweisgrenzen. Die hier bestimmte Nachweisgrenze ist außerdem niedrig genug, um den anhand der deutschen Trinkwasserverordnung näherungsweise bestimmten Grenzwert von 5 mg kg^{-1} Mangan in Teeblättern zu überwachen.

Um weitere Metalle in dieser Probenmatrix zu bestimmen, die eine höhere Toxizität aufweisen und in deutlich niedrigeren Konzentrationen auftreten, wurde die Analyse daraufhin unter Kopplung der W-ETV mit der ICP-MS durchgeführt. Des Weiteren kam dabei die *Solid Sampling*-Strategie in Verbindung mit dem erstmalig erprobten großen Tiegel zum Einsatz, wodurch ein höheres methodisches Nachweisvermögen zu erwarten ist. Im Rahmen der Methodenentwicklung zur Bestimmung der Metalle Mangan, Zink, Cadmium, Thallium und Blei zeigte sich, dass starke Matrixeffekte auftreten und durch ein *Matrix Matching* mithilfe von Cellulosepulver kompensiert werden können. Dieses war mit Ausnahme von Zink für alle Analyten erfolgreich, wobei bei der Validierung Wiederfindungsraten zwischen $(86 \pm 10)\%$ und $(116 \pm 27)\%$ erzielt wurden. Die Wiederfindungsrate von Zink liegt mit $(177 \pm 12)\%$ hingegen deutlich zu hoch, weshalb eine nicht ausreichende Kompensation der Matrixeffekte durch das *Matrix Matching* angenommen werden kann. Die ermittelten Nachweisgrenzen im Bereich zwischen $(0,101 \pm 0,042) \mu\text{g kg}^{-1}$ für Thallium und $(8500 \pm 2700) \mu\text{g kg}^{-1}$ für Mangan liegen in vergleichbaren Größenordnungen von denen literaturbekannter Verfahren oder unterschreiten diese in einigen Fällen um mehrere Größenordnungen. Ein Vergleich mit näherungsweise berechneten Grenzwerten der Metalle in Grüntee zeigt zudem, dass eine effektive Kontrolle von Grüntee hinsichtlich gesundheitlich relevanter Konzentrationen für Zink, Cadmium, Thallium und Blei mit dieser Methode möglich ist.

Die Erprobungen für verschiedene Matrices und verschiedene Verfahren der Elementanalytik zeigen insgesamt, dass die in dieser Arbeit entscheidend weiterentwickelte W-ETV-Einheit zur direkten Probenzuführung geeignet ist und die Anwendung bis auf wenige Ausnahmen in konkurrenzfähigen methodischen Nachweisgrenzen resultiert. Zudem konnte das Ziel der Feststellung und Kontrolle von potentiell gesundheitsschädigenden Metallgehalten unter Anwendung des ausgearbeiteten Direktverfahrens erreicht werden.

Zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der W-ETV könnten sich entweder unter Nutzung des bestehenden Systems auf eine Kopplung mit miniaturisierten Plasmaquellen und Spektrometern konzentrieren oder neue Probenmatrizes in Betracht ziehen. Weiterhin sind apparative Weiterentwicklungen denkbar, die sich auf das Netzteil, das Design der Verdampfungszelle sowie das Tiegelmateriale konzentrieren könnten.

Miniaturisierung

Handelsübliche ICP-OES- und ICP-MS-Geräte sind in der Regel zu groß und schwer, haben einen zu hohen Argon-Verbrauch und benötigen mindestens einen Drehstromanschluss in Kombination mit einer leistungsstarken Abluftanlage. Auf diese Weise kommt der Vorteil der Miniaturisierbarkeit der W-ETV im Rahmen einer potentiellen Feldgängigkeit nicht vollständig zum Tragen. Die Miniaturisierung beschränkt sich mit dem Aufbau in der vorliegenden Arbeit auf die schnelle Kopplung zu verschiedenen Geräten und ggf. zu verschiedenen Laboren. Zur Feldgängigkeit bieten sich miniaturisierte Plasmaquellen an, die in Verbindung mit miniaturisierten Spektrometern eine Portabilität aufweisen. Dabei kann es sich beispielsweise um die *halo-FAPA* (*Flowing Atmospheric Pressure Afterglow*) handeln, die auf der Glimmentladung zwischen zwei konzentrischen Kapillaren in einer He-Atmosphäre basiert. In vorherigen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass die *halo-FAPA-OES* neben der Molekül- auch für die Elementanalytik geeignet ist [216, 217]. Eine Weiterführung dieser Experimente könnte in einem portablen System zur direkten Analyse von Feststoffproben resultieren (*W-ETV-halo-FAPA-OES*).

Auswahl neuer Probenmatrizes

Nachdem im Rahmen dieser Arbeit die Leistungsfähigkeit des Systems zur direkten Analyse von Lebensmittelproben und zur Überprüfung der Einhaltung von problematischen Metallkonzentrationen demonstriert wurde, könnte in weiteren Schritten die Vielfalt untersuchter Probenmatrizes erweitert werden. Denkbar wäre hier etwa die Analyse von Cannabis, das im Lichte der in Deutschland im April 2024 erfolgten Legalisierung mit Einschränkungen große gesellschaftliche Aufmerksamkeit erfährt. Allen verschiede-

nen Cannabisspezies ist gemein, dass sie zur Anreicherung von Schwermetallen wie As, Cd, Hg und Pb neigen und damit eine potentielle zusätzliche Gesundheitsgefahr für den Konsumenten darstellen [218]. Trotz der immer weiter voranschreitenden Legalisierung auch in anderen Teilen der Welt ist Cannabis vergleichsweise selten Gegenstand der aktuellen Forschung aus dem Bereich der Elementanalytik [219–222]. Insbesondere konnte nur eine Veröffentlichung gefunden werden, in der Direktverfahren (LA-ICP-MS und LIBS) genutzt wurden [223]. Die W-ETV könnte hier einen Beitrag leisten und die Überwachung von Cannabis hinsichtlich gesundheitsschädigender Elementgehalte mit allen Vorteilen eines Direktverfahrens im Allgemeinen und der W-ETV-Technik im Speziellen ermöglichen. Weiterhin könnte unter Einbezug weiterer Elemente eine Provenienzbestimmung durchgeführt werden, die beispielsweise helfen könnte, die Herkunft von beschlagnahmtem Cannabis zu klären.

Apparative Weiterentwicklung: Leistungsstärkeres Netzteil

Aufgrund der Anforderung eines kompakten und preisgünstigen Aufbaus erfolgte die Spannungsversorgung der W-ETV mithilfe eines handelsüblichen Computernetzteils. Dadurch wurden jedoch nur Temperaturen erreicht, die deutlich unter 2000 °C lagen. Der prinzipielle Vorteil der W- gegenüber der GF-ETV bezüglich der bis zu 400 °C höheren maximalen Temperatur konnte deshalb nicht ausgeschöpft werden. Die höhere Temperatur würde die Zugänglichkeit von refraktären Analyten verbessern und die Analyse von Proben mit besonders hochsiedender Matrix ermöglichen. Zusätzlich ist entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.2.5 ein verbesserter Aerosoltransport zu erwarten sowie aufgrund von Signalen mit geringerer Halbwertsbreite eine Verbesserung des Signal-Untergrund-Verhältnisses denkbar. Eine Möglichkeit könnte daher sein, dass bestehende Netzteil gegen ein leistungsstärkeres auszutauschen. In ersten Versuchen wurde dazu ein Labornetzteil eingesetzt, das bis zu 24 V bei einer maximalen Stromstärke von 24,5 A zur Verfügung stellen kann. Die Untersuchungen zielten darauf ab, die Auswirkungen von höheren Leistungen auf das Verdampfermaterial zu überprüfen und damit die grundsätzliche Eignung festzustellen. Dazu wurden eine fabrikneue Wendel mit Tiegel 20 Verdampfungsschritten unter maximal zu erzielender Leistung des Labornetzteils (380 W bei 15,5 V und 24,5 A) ausgesetzt und mit einer weiteren Wendel verglichen, die bei den Bedingungen des Computernetzteils (195 W bei 9,5 V und 20,5 A) 20 Mal betrieben wurde. Mikroskopische Aufnahmen beider Wendeln sind in Abbildung 60 gezeigt. Ein Unterschied zwischen den Wendeln ist nicht zu erkennen, sodass aus dieser Perspektive der Einsatz eines neuen Netzteils möglich erscheint.

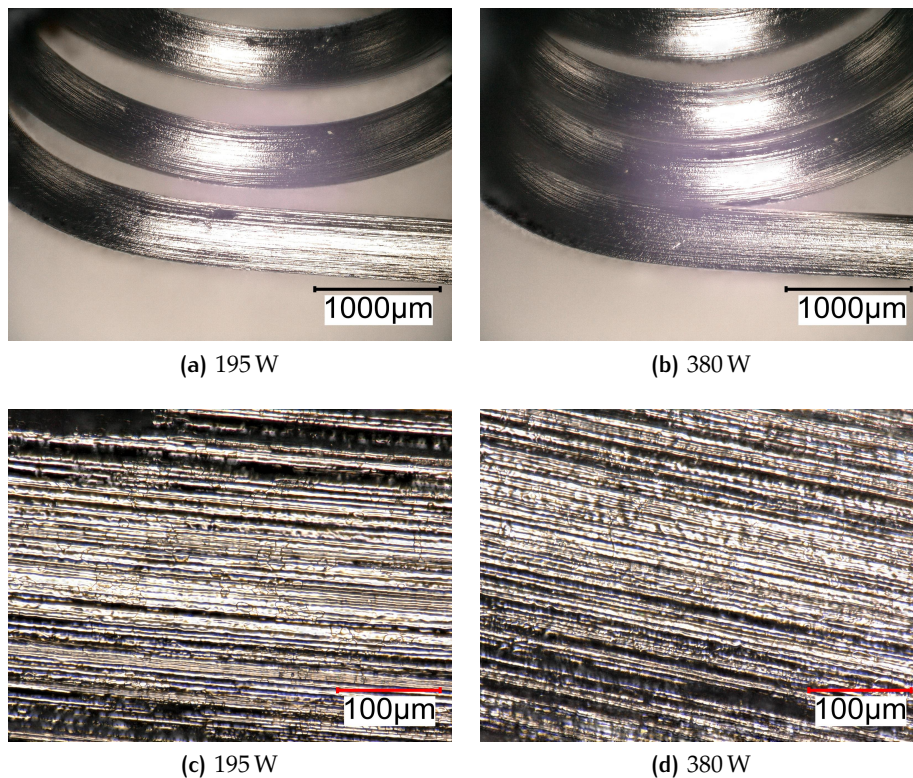


Abbildung 60: Mikroskopische Aufnahmen zweier Wendeln nach jeweils 20 Verdampfungsschritten bei unterschiedlichen Leistungen unter den Zellgasflussparametern aus Kapitel 11. (a) und (b): 100-fache Vergrößerung, (c) und (d): 800-fache Vergrößerung.

Weiterhin wurden die transienten Signale der exemplarischen Analyten $^{55}\text{Mn}^+$ und $^{208}\text{Pb}^+$ während der Verdampfung aufgezeichnet. Dazu wurden jeweils $5\ \mu\text{L}$ einer mangan- und bleihaltigen Lösung der Konzentration $5\ \text{mg kg}^{-1}$ in den Tiegel pipettiert und die Messung mit niedriger oder hoher Leistung gestartet. Die entsprechenden Signalverläufe sind in Abbildung 61 gezeigt und weisen zunächst einen zeitlichen Versatz in Abhängigkeit der Leistung auf, der durch die höhere und schneller erreichte Temperatur erklärt werden kann. Des Weiteren ist im Falle von $^{55}\text{Mn}^+$ ein Signal mit deutlich geringerer Halbwertsbreite bei hohen Leistungen zu erkennen, während für $^{208}\text{Pb}^+$ der Einfluss der Leistung nicht signifikant ist. Dadurch ist von einer geringen Flüchtigkeit der vorliegenden Mangan- gegenüber der Blei-Spezies auszugehen, wodurch sich höhere Temperaturen direkt auf das Verdampfungsverhalten auswirken.

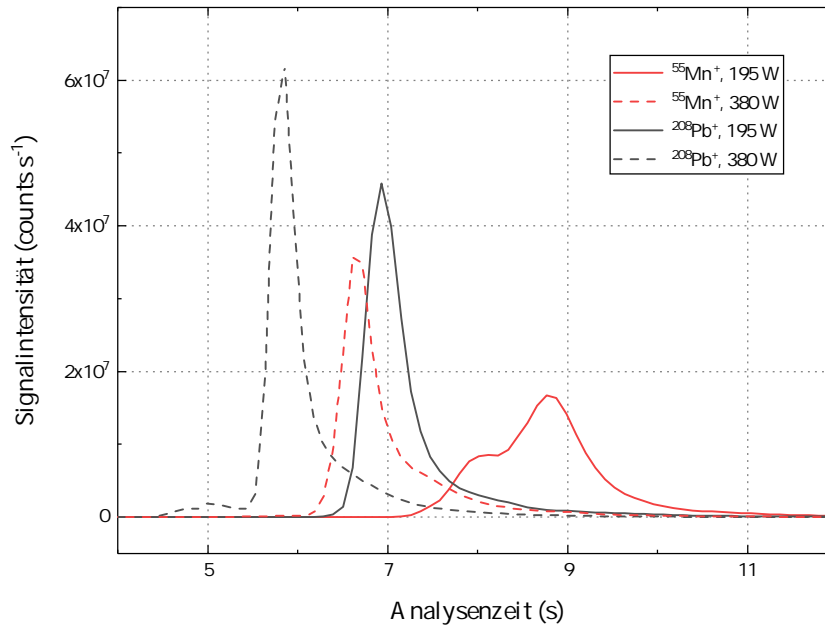


Abbildung 61: Signalverläufe bei Verdampfung von 5 µL einer mangan- und bleihaltigen Lösung der Konzentration 5 mg kg⁻¹ bei verschiedenen Leistungen.

Um den Effekt bewerten zu können, müssen darüber hinaus die jeweiligen Untergrundsignale berücksichtigt werden. Diese wurden während der Verdampfung bei unterschiedlichen Leistungen und einem leeren Tiegel aufgezeichnet und sind in Abbildung 62 gezeigt. Während das mittlere Untergrundsignal für ⁵⁵Mn⁺ mit höherer Leistung abnimmt, kann das gegenteilige Verhalten für ²⁰⁸Pb⁺ beobachtet werden. Wie bereits ausgeführt, kann eine höhere Verdampfungstemperatur neben der vermehrten Freisetzung von Verunreinigungen der beteiligten Komponenten auch den Aerosoltransport beeinflussen. Das unterschiedliche Verhalten spiegelt sich auch im Signal-Untergrund-Verhältnis wieder, das eine Abschätzung der relativen Empfindlichkeit ermöglicht: Während sich dieses für ⁵⁵Mn⁺ von 393 ± 48 bei 195 W auf 954 ± 70 bei 380 W erhöht, nimmt es für ²⁰⁸Pb⁺ von 45600 ± 4100 auf 8600 ± 1900 ab. Dabei wurden drei Wiederholungsmessungen durchgeführt und die Integrationsgrenzen der jeweiligen Signalbreite angepasst. Auch bei für beide Leistungen identischen Integrationsintervallen über Teilbereiche des Signals konnten diese Befunde bestätigt werden.

Diese ersten Versuche haben gezeigt, dass sich höhere Leistungen in Abhängigkeit des jeweiligen Analyten sowohl positiv als auch negativ auf die Empfindlichkeit auswirken können. Da zudem eine höhere Leistung die Wendel nicht beschädigt, erscheint der Einsatz eines leistungsstärkeren Netzteils sinnvoll, um das Potential der höheren Temperaturen gegenüber der GF-ETV nutzen zu können.

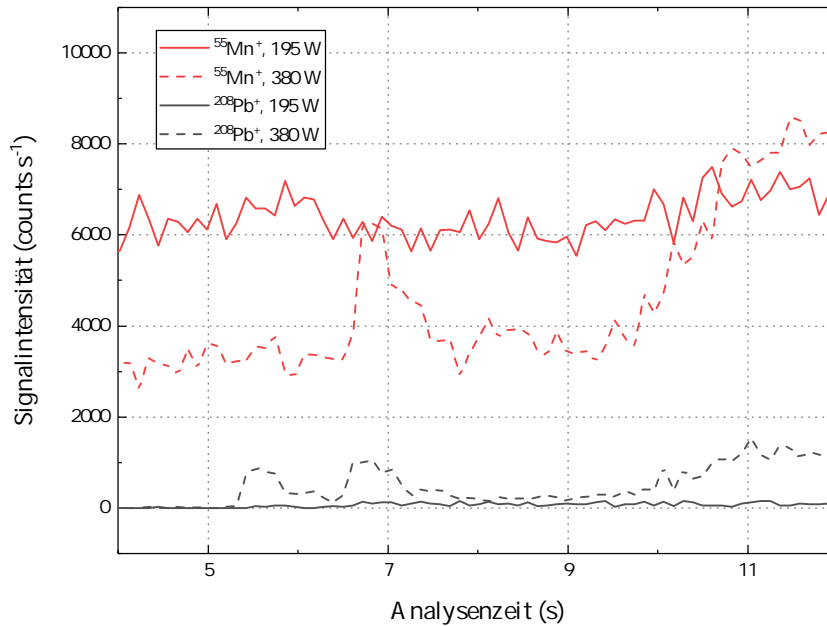


Abbildung 62: Signalverläufe bei Verdampfungen mit einem leeren Tiegel bei verschiedenen Leistungen.

Apparative Weiterentwicklung: Neues Design der Verdampfungszelle

Auch die Verdampfungszelle könnte das Ziel weiterer Entwicklungen sein. Diese könnte im Design so verändert werden, dass ein Fenster beispielsweise aus Germanium Platz findet. Bei Germanium handelt es sich um ein Element, das eine besonders hohe Transparenz gegenüber Infrarotstrahlung aufweist [224]. Dadurch könnte ein neues Verfahren zur Bestimmung der Temperatur im Tiegelinneren entwickelt werden, wenngleich das Problem der Ablagerungen am Fensterinneren und damit der Veränderung der Transparenz nicht behoben wird. Bei einem neuen Design könnten außerdem Strömungssimulationen zum Einsatz kommen, durch die ein verbesserter Aerosoltransport bei möglichst geringem Totvolumen erreicht werden könnte.

Apparative Weiterentwicklung: Neues Tiegelmaterial

Abschließend bietet der Tiegel ebenfalls Möglichkeiten für zukünftige Projekte. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit von Wolfram ist dieses als Tiegelmaterial nicht ideal, da es mit der Wendel in Kontakt steht und ggf. eine elektrische Überbrückung zwischen einzelnen Windungen der Wendel verursacht. Falls der Tiegel entnommen wird, kann beim Wiedereinsetzen unter Umständen die Kontaktfläche mit der Wendel leicht abweichen, sodass sich der Stromfluss verändert und die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt wird. Aus diesem Grund wäre ein Isolator etwa aus dem Bereich der Keramiken ein besser geeignetes Material. Versuche könnten hier beispiels-

weise mit SiC durchgeführt werden, das sich zwar bereits ab etwa 2550 °C zersetzt und damit lediglich niedrigere Temperaturen ermöglichen würde [225]. Gleichzeitig besitzt SiC einen spezifischen elektrischen Widerstand von $10^3 \Omega \text{ cm}$ bis $10^5 \Omega \text{ cm}$ in Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung [226]. Das Material würde sich daher prinzipiell als Tiegelmaterial eignen. Mit einer Mohs-Härte von 9–9,5 zählt es jedoch zu den am schwierigsten zu bearbeitenden Werkstoffen [227]. Abhilfe könnte hier die Fertigung unter Nutzung eines Lasers schaffen. Bei einem weiteren Material, das in Betracht gezogen werden könnte, handelt es sich um glasartigen Kohlenstoff. Dieser ist bis 3000 °C temperaturbeständig und weist mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $45 \Omega \text{ cm}$ eine moderate elektrische Leitfähigkeit auf [228]. Als herausfordernd hat sich hier bereits ebenfalls die mechanische Bearbeitung herausgestellt, da das Material sehr spröde ist.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Bödeker und S. Moebus, *Präv. Gesundheitsf.*, 2023.
- [2] C. Reilly, *Metal Contamination of Food: Its Significance for Food Quality and Human Health*, John Wiley & Sons, Hoboken, 3. Aufl., 2008.
- [3] P. Pohl, *Trends Anal. Chem.*, 2007, **26**, 941–949.
- [4] B. Sachse, A. E. Kolbaum, R. Ziegenhagen, S. Andres, K. Berg, B. Dusemund, K. I. Hirsch-Ernst, O. Kappenstein, F. Müller, C. Röhl, O. Lindtner, A. Lampen und B. Schäfer, *Mol. Nutr. Food Res.*, 2019, **63**, 1900065.
- [5] R. Vanderschueren, D. Argüello, H. Blommaert, D. Montalvo, F. Baraza, L. Maurice, E. Schreck, R. Schulin, C. Lewis, J. L. Vazquez, P. Umaharan, E. Chavez, G. Sarret und E. Smolders, *Sci. Total Environ.*, 2021, **781**, 146779.
- [6] World Health Organization, *Exposure to Cadmium: A Major Public Health Concern*, 2019, <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/329480/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.3-eng.pdf> (besucht am 08.02.2024).
- [7] Bundesministerium für Gesundheit, *Verordnung BGBl. I Nr. 159: Zweite Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung*.
- [8] Europäische Kommission, *Verordnung (EU) 2023/915 der Kommission über Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln*.
- [9] Bundesinstitut für Risikobewertung, *Höchstmengenvorschläge für Mangan in Lebensmitteln inklusive Nahrungsergänzungsmitteln*, 2021, <https://www.bfr.bund.de/cm/343/hoechstmengenvorschlaege-fuer-mangan-in-lebensmitteln-inklusive-nahrungsergaenzungsmitteln.pdf> (besucht am 12.01.2024).
- [10] D. A. Skoog, *Instrumentelle Analytik*, Springer, Berlin und Heidelberg, 1996.
- [11] C. M. Beck, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 224A–239A.
- [12] G. Schwedt, T. C. Schmidt und O. J. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH, Weinheim und Ipswich, 3. Aufl., 2017.
- [13] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin und Heidelberg, 2013.
- [14] G. Schlemmer, L. Balcaen, M. W. Hinds und J. L. Todolí, *Elemental Analysis: An Introduction to Modern Spectrometric Techniques*, De Gruyter, Berlin und Boston, 1. Aufl., 2019.

- [15] R. Thomas, *Spectroscopy*, 2023, **38**, 8–13.
- [16] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim und Ipswich, 4. Aufl., 2023.
- [17] S. Tao und T. Kumamaru, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 111.
- [18] Y. Okamoto, R. Kikkawa, Y. Kobayashi und T. Fujiwara, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 96–98.
- [19] P. F. Rodríguez, J. M. Marchante-Gayón und A. Sanz-Medel, *Talanta*, 2006, **68**, 869–875.
- [20] A. C. Davis, C. P. Calloway und B. T. Jones, *Talanta*, 2007, **71**, 1144–1149.
- [21] J. S. Silva, G. M. Heidrich, B. O. Poletto, J. N. G. Paniz, V. L. Dressler und E. M. M. Flores, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2023, **38**, 1000–1006.
- [22] Y. Zhang, X. Mao, J. Liu, M. Wang, Y. Qian, C. Gao und Y. Qi, *Spectrochim. Acta B*, 2016, **118**, 119–126.
- [23] P. Barth, S. Hauptkorn und V. Krivan, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1351–1358.
- [24] M. Lucic und V. Krivan, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **363**, 64–72.
- [25] K. Nakata, B. Hashimoto, H. Uchihara, Y. Okamoto, S. Ishizaka und T. Fujiwara, *Talanta*, 2015, **138**, 279–284.
- [26] K. Cammann, *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*, Spektrum, Heidelberg, 1. Aufl., 2010.
- [27] S. N. Hanna und B. T. Jones, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2011, **46**, 624–635.
- [28] M. Sajid, *Trends Environ. Anal. Chem.*, 2022, **36**, e00175.
- [29] N. Shibata, N. Fudagawa und M. Kubota, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 636–640.
- [30] S. Hauptkorn, V. Krivan, B. Gercken und J. Pavel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 421–428.
- [31] P. Barth, J. Hassler, I. Kudrik und V. Krivan, *Spectrochim. Acta B*, 2007, **62**, 924–932.
- [32] A. Fels, unveröffentlichte Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2017.
- [33] R. Klauer, unveröffentlichte Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2021.
- [34] A. Fels, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, in Bearbeitung.
- [35] V. Sandroni und C. M. Smith, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **468**, 335–344.
- [36] S. P. Dolan und S. G. Capar, *J. Food Compos. Anal.*, 2002, **15**, 593–615.
- [37] V. Balaram und T. Gnaneshwar Rao, *At. Spectrosc.*, 2003, **24**, 206–212.

- [38] E. Schweda, G. Jander und E. Blasius, *Jander/Blasius, Anorganische Chemie I*, Hirzel, Stuttgart, 17. Aufl., 2012.
- [39] V. F. Taylor, A. Toms und H. P. Longrich, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 360–365.
- [40] MLS GmbH Mikrowellen-Laborsysteme, *Mikrowellensystem ETHOS1*, 2009.
- [41] C. A. Bizzi, J. A. Nóbrega und J. S. Barin, in *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Hrsg. É. M. d. M. Flores, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [42] R. Bock, *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*, Wiley-VCH, Weinheim und Ipswich, 2005.
- [43] D. Monticelli, A. Castelletti, D. Civati, S. Recchia und C. Dossi, *Int. J. Anal. Chem.*, 2019, **2019**, 5180610.
- [44] X. Hou und B. T. Jones, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Hrsg. R. A. Meyers, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [45] N. H. Bings, J. O. Orlandini von Niessen und J. N. Schaper, *Spectrochim. Acta B*, 2014, **100**, 14–37.
- [46] J. R. Dean, *Practical inductively coupled plasma spectrometry*, Wiley, Hoboken, 2. Aufl., 2019.
- [47] G. Schaldach, L. Berger, I. Razilov und H. Berndt, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 334–344.
- [48] T. D. Hettipathirana und D. E. Davey, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 483–488.
- [49] J. O. Orlandini v. Niessen, J. N. Schaper, J. H. Petersen und N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1781.
- [50] J. N. Schaper, K. P. Pfeuffer, J. T. Shelley, N. H. Bings und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 9246–9252.
- [51] J. O. O. v. Niessen, J. H. Petersen, J. N. Schaper und N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1234.
- [52] J. O. Orlandini v. Niessen, K. M. Krone und N. H. Bings, *Spectrochim. Acta B*, 2014, **92**, 51–59.
- [53] A. Canals, M. Á. Aguirre und M. Ahmadi, *Analytical Nebulizers*, Elsevier, Amsterdam, 1. Aufl., 2023.
- [54] D. Paszek, unveröffentlichte Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2021.
- [55] D. Paszek, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, in Bearbeitung.
- [56] R. E. Sturgeon und J. W. Lam, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 785–791.

- [57] R. Serrano, G. Grindlay, L. Gras und J. Mora, *Spectrochim. Acta B*, 2021, **177**, 106070.
- [58] S. Liu, Z. Han, X. Kong, J. Zhang, Z. Lv und G. Yuan, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2021, 1–29.
- [59] Spectral Systems Peter R. Perzl, *ETV-4000c Demo 2017*, 2017, <https://www.youtube.com/watch?v=oEY3EgdiFTU> (besucht am 29.02.2024).
- [60] M. Aramendía, M. Resano und F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **648**, 23–44.
- [61] G. D. Liveing und J. Dewar, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1883, **34**, 119–122.
- [62] A. S. King, *Astrophys. J.*, 1905, **21**, 236–257.
- [63] A. S. King, *Astrophys. J.*, 1908, **27**, 353–362.
- [64] R. E. Sturgeon, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 425–432.
- [65] B. V. L'vov, *Inzh. Fiz. Zh.*, 1958, **2**, 56–62.
- [66] B. V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 1961, **17**, 761–770.
- [67] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 1955, **7**, 108–117.
- [68] D. E. Nixon, V. A. Fassel und R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 210–213.
- [69] D. C. Grégoire, in *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*, Hrsg. D. Beauchemin und C. L. Wilson, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [70] A. M. Gunn, D. L. Millard und G. F. Kirkbright, *Analyst*, 1978, **103**, 1066–1073.
- [71] K. C. Ng und J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 2032–2036.
- [72] A. L. Gray und A. R. Date, *Analyst*, 1983, **108**, 1033–1050.
- [73] K. Dittrich, H. Berndt, J. A. C. Broekaert, G. Schaldach und G. Tölg, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 1105–1110.
- [74] M. Williams und E. H. Piepmeier, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 1342–1344.
- [75] D. M. Goltz und E. D. Salin, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1175–1180.
- [76] A. F. Holleman, N. Wiberg und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin und New York, 102. Aufl., 2007.
- [77] X. Hou und B. T. Jones, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57**, 659–688.
- [78] N. H. Bings und Z. Stefánka, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1088–1096.
- [79] Spectral Systems Peter R. Perzl, *Electrothermal Vaporisator ETV-4000*, 2007, <http://spectral-systems.de/english/prod01.htm> (besucht am 16.01.2024).
- [80] D. Grégoire und R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta B*, 1993, **48**, 1347–1364.

- [81] N. V. Sidgwick, *Chemical Elements And Their Compounds*, Oxford University Press, Oxford, 1950.
- [82] R. Tsukahara und M. Kubota, *Spectrochim. Acta B*, 1990, **45**, 779–787.
- [83] Y. Okamoto, H. Murata, M. Yamamoto und T. Kumamaru, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **239**, 139–143.
- [84] Y. Okamoto, H. Kataoka, S. Tsukahara und T. Fujiwara, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 383.
- [85] B. Wang, L. Feng, X. Mao, J. Liu, C. Yu, L. Ding, S. Li, C. Zheng und Y. Qian, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, **33**, 1209–1216.
- [86] L. Feng und J. Liu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 1072.
- [87] M. Atasoy, *ACS Omega*, 2023, **8**, 22866–22875.
- [88] D. Yildiz, M. Atasoy und Y. Arslan, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2022, 1–13.
- [89] M. Atasoy und İ. Kula, *Food Chem.*, 2022, **369**, 130938.
- [90] O. Alp und N. Ertaş, *Microchem. J.*, 2016, **128**, 108–112.
- [91] R. Liu, P. Wu, K. Xu, Y. Lv und X. Hou, *Spectrochim. Acta B*, 2008, **63**, 704–709.
- [92] C. Hommel, M. Laabs, T. Vogt, C. Vogt, S. Guhl und B. Meyer, *Fuel*, 2022, **316**, 123292.
- [93] L. Huang und D. Beauchemin, in *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*, Hrsg. D. Beauchemin, Elsevier, Amsterdam, 2020.
- [94] D. Grégoire und R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta B*, 1999, **54**, 773–786.
- [95] K. C. Friese, U. Wätjen und K. H. Grobecker, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **370**, 843–849.
- [96] T. Kántor und Ş. Güçer, *Spectrochim. Acta B*, 1999, **54**, 763–772.
- [97] T. Kántor, *Spectrochim. Acta B*, 1988, **43**, 1299–1320.
- [98] T. Kántor und L. Bezúr, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, **1**, 9–17.
- [99] K. T. Wojciechowski und A. Małecki, *Thermochim. Acta*, 1999, **331**, 73–77.
- [100] G. D. Robertson, D. M. Mason und W. H. Corcoran, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 683–690.
- [101] W. Slavin, G. R. Carnrick und D. C. Manning, *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 621–624.
- [102] A. B. Volynskii, *J. Anal. Chem.*, 2003, **58**, 905–921.
- [103] A. B. Volynskii, *J. Anal. Chem.*, 2004, **59**, 502–520.
- [104] C. G. Bruhn, J. Y. Neira, G. D. Valenzuela und J. A. Nóbrega, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 29–35.

- [105] C. G. Bruhn, J. Y. Neira, G. D. Valenzuela und J. A. Nóbrega, *Talanta*, 1999, **48**, 537–549.
- [106] C. G. Bruhn, C. J. Bustos, K. L. Sáez, J. Y. Neira und S. E. Alvarez, *Talanta*, 2007, **71**, 81–89.
- [107] J. A. Nóbrega, J. Rust, C. P. Calloway und B. T. Jones, *Spectrochim. Acta B*, 2004, **59**, 1337–1345.
- [108] M. He, B. Hu und Z. Jiang, *Anal. Chim. Acta*, 2005, **530**, 105–112.
- [109] P. W. Atkins, C. A. Trapp, J. de Paula, M. P. Cady, C. Giunta und A. Höpfner, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 5. Aufl., 2013.
- [110] R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez und S. S. Mao, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1072–1075.
- [111] R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez und S. S. Mao, *Talanta*, 2002, **57**, 425–451.
- [112] P. K. Diwakar, S. S. Harilal, N. L. LaHaye, A. Hassanein und P. Kulkarni, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1420–1429.
- [113] B. Zhang, M. He, W. Hang und B. Huang, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 4507–4511.
- [114] G. Gauglitz und D. S. Moore, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley, Ipswich, 2014.
- [115] N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 759–767.
- [116] F. Kuczelinis, J. H. Petersen, P. Weis und N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**, 1922–1931.
- [117] D. P. Bishop, D. Clases, F. Fryer, E. Williams, S. Wilkins, D. J. Hare, N. Cole, U. Karst und P. A. Doble, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 197–202.
- [118] S. Greenfield, I. L. Jones und C. T. Berry, *Analyst*, 1964, **89**, 713–720.
- [119] R. H. Wendt und V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 920–922.
- [120] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray und C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 2283–2289.
- [121] S. Greenfield und A. Montaser, in *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, Hrsg. A. Montaser und D. W. Golightly, Wiley-VCH, New York, 1992.
- [122] M. I. Boulos, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 1321–1352.
- [123] S. J. Hill, *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*, Blackwell, Oxford, 2. Aufl., 2006.
- [124] L. Ebdon und P. Goodall, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 1111–1116.
- [125] N. N. Sesí, A. Mackenzie, K. E. Shanks, P. Yang und G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta B*, 1994, **49**, 1259–1282.

- [126] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*, John Wiley & Sons, Newark, 2. Aufl., 2021.
- [127] P. Boumans und J. Vrakking, *Spectrochim. Acta B*, 1986, **41**, 1235–1275.
- [128] D. R. Demers, *Appl. Spectrosc.*, 1979, **33**, 584–591.
- [129] Agilent Technologies, Inc., *Dedicated axial or radial plasma view for superior speed and performance: Technical overview*, 2012, https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/Public/5991-0842EN_Tech0view_700_OneView.pdf (besucht am 10.03.2022).
- [130] SPECTRO Analytical Instruments GmbH, *Comparing ICP-OES Analyzers' Plasma Interfaces: Axial, Radial, Dual, MultiView, and New Dual Side-On*, 2019, <https://www.spectro.com/landingpages/icp-oes-wp-comparing-icp-oes-analyzers-plasma-views> (besucht am 09.06.2022).
- [131] Agilent Technologies, Inc., *Agilent 5110 ICP-OES: Dual View ICP-OES*, 2016, <https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-6855DEE.pdf> (besucht am 09.06.2022).
- [132] SPECTRO Analytical Instruments GmbH, *Seeing the Plasma in a Whole New Light: Advantages of DSOI Technology*, 2019, <https://www.spectro.com/landingpages/icp-oes-spectrogreen-wp-advantages-of-dual-side-on-interface-technology> (besucht am 09.06.2022).
- [133] C. Palmer, *Diffraction Grating Handbook*, MKS Instruments, Inc., Andover, 8. Aufl., 2020.
- [134] A. Walsh, *Nature*, 1951, **167**, 810–811.
- [135] W. Demtröder, *Mechanik und Wärme*, Springer, Berlin, 9. Aufl., 2021.
- [136] SPECTRO Analytical Instruments GmbH, *Welche Spektrometer-Optiktechnologie bietet die bessere Leistung - Echelle oder ORCA?*, 2017, <https://extranet.spectro.com/-/media/41665EEC-DA0E-4F76-A0E3-2BA09B75F772.pdf> (besucht am 13.02.2023).
- [137] SPECTRO Analytical Instruments GmbH, *PMT vs. CMOS: The Paradigm Shift in Metal Analyzer Detector Technologies*, 2019, <https://extranet.spectro.com/-/media/6674A966-CA55-4627-8985-516C1B2E668E.pdf> (besucht am 23.01.2024).
- [138] D. Litwiller, *Photonics Spectra*, 2001, **25**.
- [139] M. G. Lawrence, A. Greig, K. D. Collerson und B. S. Kamber, *Appl. Geochem.*, 2006, **21**, 839–848.
- [140] G. M. Hieftje, *Spectroscopy*, 2020, **35**, 24–27.
- [141] H. Niu und R. S. Houk, *Spectrochim. Acta B*, 1996, **51**, 779–815.
- [142] R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS*, Dekker, New York, 2004.

- [143] D. Günther, H. P. Longerich, S. E. Jackson und L. Forsythe, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 771–773.
- [144] D. J. Douglas und J. B. French, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 743–747.
- [145] P. E. Miller und M. B. Denton, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 617.
- [146] D. Clases, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2023, **38**, 2518–2527.
- [147] M. Resano, F. Vanhaecke und M. T. C. de Loos-Vollebregt, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 1450.
- [148] TOFWERK AG, *icpTOF*, 2022, <https://www.tofwerk.com/wp-content/uploads/2022/08/TOFWERK-icpTOF-Brochure-Web.pdf> (besucht am 19.03.2024).
- [149] M. Moldovan, E. M. Krupp, A. E. Holliday und O. F. X. Donard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 815–822.
- [150] N. Jakubowski, T. Prohaska, L. Rottmann und F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 693–726.
- [151] S. J. Jiang, R. S. Houk und M. A. Stevens, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 1217–1221.
- [152] K. Sakata und K. Kawabata, *Spectrochim. Acta B*, 1994, **49**, 1027–1038.
- [153] Agilent Technologies, Inc., *Ultra trace measurement of potassium and other elements in ultrapure water using the Agilent 8800 ICP-QQQ in cool plasma reaction cell mode: Application Note*, 2014, https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5372EN_AppNote8800_ICP-QQQ-ultrapure-water-semicon.pdf (besucht am 10.03.2022).
- [154] S. D. Tanner, V. I. Baranov und D. R. Bandura, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57**, 1361–1452.
- [155] S. D. Tanner und V. I. Baranov, *At. Spectrosc.*, 1999, **20**, 45–76.
- [156] D. R. Bandura, V. I. Baranov und S. D. Tanner, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **370**, 454–470.
- [157] N. Yamada, *Spectrochim. Acta B*, 2015, **110**, 31–44.
- [158] Agilent Technologies, Inc., *Handbook of ICP-QQQ Applications using the Agilent 8800 and 8900*, 2020, https://www.agilent.com/cs/library/applications/appcompendium_icp-qqq-5991-2802en-us-agilent.pdf (besucht am 11.03.2022).
- [159] Agilent Technologies, Inc., *Benefits of the Agilent 8900 ICP-QQQ with MS/MS operation for routine food analysis: Application Note*, 2017, <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6943EN.pdf> (besucht am 11.03.2022).
- [160] K. Böting, S. Treu, P. Leonhard, C. Heiß und N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 578–582.
- [161] J. Ladislav Wiza, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 1979, **162**, 587–601.

- [162] *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*, Hrsg. S. M. Nelms, Blackwell, Oxford, 2005.
- [163] D. C. Harris, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg, 8. Aufl., 2014.
- [164] M. Zappa, *Messtechnische Begriffe und ihre Bedeutung, Teil 1: Richtigkeit, Präzision und Genauigkeit*, 2009, https://www.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge1/TA_UserCom_29D_S01_07.pdf (besucht am 07.01.2021).
- [165] J. N. Miller und J. C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Prentice Hall, Harlow, 6. Aufl., 2010.
- [166] S. L. R. Ellison und A. Williams, *Quantifying uncertainty in analytical measurement*, Eurachem, London, 3. Aufl., 2012.
- [167] H. Kaiser, *Z. Anal. Chem.*, 1965, **209**, 1–18.
- [168] G. L. Long und J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 712A–724A.
- [169] L. A. Currie, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 586–593.
- [170] G. Ehrlich und K. Danzer, *Nachweisvermögen von Analysenverfahren: Objektive Bewertung und Ergebnisinterpretation*, Springer, Berlin, 2006.
- [171] P. Boumans, *Spectrochim. Acta B*, 1990, **45**, 799–813.
- [172] P. Boumans, *Spectrochim. Acta B*, 1991, **46**, 431–445.
- [173] J. Greffin, N. H. Bings, N. Jakubowski und F. Rickert, *GIT Fachz. Lab.*, 2009, **53**, 32–34.
- [174] W. J. Dixon, *Biometrics*, 1953, **9**, 74–89.
- [175] Polymet - Reine Metalle e.K., *Wolfram-Elektrode Ø 8 mm x 100 mm, W 99,95*, <https://polymet.de/elemente-aluminium-zirconium-wolfram/53/wolfram-elektrode-oe-8-mm-x-100-mm-w-99-95> (besucht am 14.12.2023).
- [176] Arduino, *Arduino Mega 2560 Rev3*, <https://store.arduino.cc/products/arduino-mega-2560-rev3> (besucht am 17.01.2024).
- [177] Arduino, *Basics of PWM (Pulse Width Modulation)*, <https://docs.arduino.cc/learn/microcontrollers/analog-output/> (besucht am 17.01.2024).
- [178] M. N. Soares, E. F. Moscardini, L. P. Mercuri und I. A. Bagatin, *Mater. Sci. Eng. C*, 2013, **33**, 2213–2220.
- [179] N. Eckert, unveröffentlichte Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2022.
- [180] A. Harfert, unveröffentlichte Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2023.
- [181] N. Eckert, unveröffentlicher Forschungsmodulbericht, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2024.

- [182] A. A. Meharg und F.-J. Zhao, *Arsenic & Rice*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012.
- [183] X. Y. Xu, S. P. McGrath, A. A. Meharg und F. J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 5574–5579.
- [184] Y.-G. Zhu, P. N. Williams und A. A. Meharg, *Environ. Pollut.*, 2008, **154**, 169–171.
- [185] A. Lehnhardt und M. J. Kemper, *Pediatr. Nephrol.*, 2011, **26**, 377–384.
- [186] A. Mehri, *Int. J. Prev. Med.*, 2020, **11**, 2.
- [187] National Institute of Standards & Technology, *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1568b (Rice Flour)*, 2021.
- [188] F. Vanhaecke, G. Galbács, S. Boonen, L. Moens und R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 1047–1052.
- [189] P. Allain, L. Jaunault, Y. Maurus, J. M. Mermet und T. Delaporte, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 1497–1498.
- [190] G. Grindlay, L. Gras, J. Mora und M. de Loos-Vollebregt, *Spectrochim. Acta B*, 2008, **63**, 234–243.
- [191] G. Grindlay, J. Mora, M. de Loos-Vollebregt und F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta B*, 2013, **86**, 42–49.
- [192] Z. Rappoport und I. Marek, *The chemistry of organozinc compounds: R-Zn*, Wiley, Chichester, 2006.
- [193] L. K. Krannich und C. L. Watkins, in *Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry*, Hrsg. R. A. Scott, Wiley, Chichester, 2012.
- [194] W. R. Jensen, *Bull. Hist. Chem.*, 1990, **6**, 26–36.
- [195] T. W. May und R. H. Wiedmeyer, *At. Spectrosc.*, 1998, **19**, 150–155.
- [196] G. L. Scheffler, V. L. Dressler und D. Pozebon, *Food Anal. Methods*, 2014, **7**, 1415–1423.
- [197] P. Masson, *Talanta*, 2007, **71**, 1399–1404.
- [198] L. Suchecki Barnett, G. Harumi Yamashita, M. J. Anzanello und D. Pozebon, *Food Chem.*, 2023, **402**, 134208.
- [199] Bundesinstitut für Risikobewertung, *Höchstmengenvorschläge für Kalium in Lebensmitteln inklusive Nahrungsergänzungsmitteln*, 2021, <https://www.bfr.bund.de/cm/343/hoechstmengenvorschlaege-fuer-kalium-in-lebensmitteln-inklusive-nahrungsergaenzungsmitteln.pdf> (besucht am 07.03.2024).
- [200] Bundesinstitut für Risikobewertung, *Höchstmengenvorschläge für Zink in Lebensmitteln inklusive Nahrungsergänzungsmitteln*, 2021, <https://www.bfr.bund.de/cm/343/hoechstmengenvorschlaege-fuer-zink-in-lebensmitteln-inklusive-nahrungsergaenzungsmitteln.pdf> (besucht am 12.01.2024).

- [201] V. R. Sinija und H. N. Mishra, *J. Nutr. Environ. Med.*, 2008, **17**, 232–242.
- [202] J. J. Powell, T. J. Burden und R. P. Thompson, *Analyst*, 1998, **123**, 1721–1724.
- [203] National Institute of Standards & Technology, *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 3254 (Green Tea Leaves)*, 2018.
- [204] N. S. Mokgalaka, R. I. McCrindle und B. M. Botha, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1375.
- [205] M. Salahinejad und F. Aflaki, *Biol. Trace Elem. Res.*, 2010, **134**, 109–117.
- [206] A. S. Maltsev, E. V. Chuparina, G. V. Pashkova, J. V. Sokol'nikova, O. V. Zarubina und A. N. Shuliumova, *Food Chem.*, 2021, **343**, 128502.
- [207] M. Yemane, B. Chandravanshi und T. Wondimu, *Food Chem.*, 2007, **107**, 1236–1243.
- [208] A. Heintz und G. Reinhardt, *Chemie und Umwelt*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 1990.
- [209] E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer und D. Robert, *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling*, Springer, Cham, 2013, Bd. 4.
- [210] P. Masson, M. Dauthieu, F. Trolard und L. Denaix, *Spectrochim. Acta B*, 2007, **62**, 224–230.
- [211] P. Masson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1290–1293.
- [212] P. Masson, *Spectrochim. Acta B*, 2014, **102**, 24–27.
- [213] G. Lan, X. Li, J. Yao, X. Yu, Q. Liu, C. Qiu und X. Mao, *Front. Nutr.*, 2023, **10**, 1201801.
- [214] W. H. Evans, P. J. Brooke und B. E. Lucas, *Anal. Chim. Acta*, 1983, **148**, 203–210.
- [215] U.S. Environmental Protection Agency, *Ambient Water Quality Value for Protection of Sources of Potable Water*, 1998, https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/ny_hh_255_w_09241998.pdf (besucht am 12. 01. 2024).
- [216] J. Heidke, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2022.
- [217] S. Winkler, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2023.
- [218] S. Altmaier, *Cannabis Sci. Technol.*, 2021, **4**, 24–29.
- [219] C. B. Craven, N. Wawryk, P. Jiang, Z. Liu und X.-F. Li, *J. Environ. Sci.*, 2019, **85**, 82–93.
- [220] J. J. Wakshlag, S. Cital, S. J. Eaton, R. Prussin und C. Hudalla, *Vet. Med.*, 2020, **11**, 45–55.
- [221] E. Zafeiraki, K. M. Kasiotis, P. Nisianakis und K. Machera, *Front. Chem.*, 2021, **9**, 654308.

- [222] H. Gardener, C. Wallin und J. Bowen, *Sci. Total Environ.*, 2022, **851**, 158110.
- [223] M. M. El-Deftar, J. Robertson, S. Foster und C. Lennard, *Forensic Sci. Int.*, 2015, **251**, 95–106.
- [224] D. Marris-Morini, V. Vakarin, J. M. Ramirez, Q. Liu, A. Ballabio, J. Frigerio, M. Montesinos, C. Alonso-Ramos, X. Le Roux, S. Serna, D. Benedikovic, D. Chrastina, L. Vivien und G. Isella, *Nanophotonics*, 2018, **7**, 1781–1793.
- [225] K. Daviau und K. Lee, *Crystals*, 2018, **8**, 217.
- [226] N. Cai, D. Guo, G. Wu, F. Xie, S. Tan, N. Jiang und H. Li, *Materials*, 2020, **13**, 3568–3578.
- [227] Y. Zhang, H. Chen, D. Liu und H. Deng, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **525**, 146532.
- [228] Final Advanced Materials GmbH, *Technisches Datenblatt: Gesinterter glasartiger Kohlenstoff*, 2023, https://www.final-materials.com/de/index.php?controller=attachment&id_attachment=289 (besucht am 29.09.2024).

ANHANG

In diesem Kapitel werden Teile des verwendeten Programmcodes auszugsweise wiedergegeben. Dabei handelt es sich um die entsprechenden exemplarischen Programmbausteine für die Einbindung von Bibliotheken und der Variablendefinition, die Einstellung der Verdampfungstemperatur unter Nutzung des LCD-Displays und der Taster, die Anwendung einer Gasflussrampe sowie die Durchführung des Verdampfungsschritts. Der Programmcode ist an einigen Stellen mit Kommentaren versehen, um die Verständlichkeit zu erhöhen und soll das zugrundeliegende Prinzip der elektronischen Steuerung verdeutlichen.

Einbindung von Bibliotheken und Variablendefinitionen:

```
/*
Code fuer die Ansteuerung der im Rahmen der Doktorarbeit von Alexander Fels
entwickelten und von Rene Klauer modifizierten und erweiterten elektrothermischen
Verdampfungseinheit auf Basis eines Wolframverdampfers im
Arbeitskreis Prof. Dr. N. H. Bings der JGU Mainz.
*/

#include <Wire.h> // Wire Bibliothek
#include <LiquidCrystal_I2C.h> // LiquidCrystal_I2C Bibliothek
// DAT(SDA=A4); CLK(SCL=A5)
LiquidCrystal_I2C lcd(0x27, 20, 4); // I2C Code, 20 Zeichen, 4 Zeilen

int array12v[12][2] = {{36 , 1}, // Kalibrierung von Fels,
                      {124 , 3}, // nachtraegliche Umrechnung
                      {271 , 5},
                      {370 , 7},
                      {468 , 10},
                      {576 , 15},
                      {692 , 20},
                      {785 , 25},
                      {848 , 30},
                      {929 , 40},
                      {3400 ,250},
                      {3422 ,255}};

int rechts = 0; // Zaehlervariable Rechts

const int tasterechts = A1; // Signalpin Taste "Auswahl"
const int tasteoben = A4; // Signalpin Taste "Oben"
const int tasteunten = A2; // Signalpin Taste "Unten"

const int pwm12v = 44; // Signalpin der pwm Frequenz fuer die
```

```

// Temperaturreglung
const int pwmmfc1 = 4;           // PWM-Pin fuer MFC1 (980 Hz)
const int pwmmfc2 = 13;        // PWM-Pin fuer MFC2 (980 Hz)

unsigned long vap = 1;         // Variable Verdampfungsschritt
unsigned long vaptemp = 300;   // Variable Verdampfungstemperatur
unsigned long vaprampe = 25;   // Variable Heizrampe Verdampfung
unsigned long vapzeit = 30;    // Variable Haltezeit Verdampfung

int pwmVap = 0;               // Hilfsvariable fuer die Rampen-
                              // steuerung des Verdampfungsschrittes
int pwmVapmax = 0;           // Hilfsvariable fuer die Rampen-
                              // steuerung des Verdampfungsschrittes

float mfc1a = 30.90;          // Ar Achsenabschnitt (Kalibrierung)
float mfc1b = 8.92;          // Ar Steigung (Kalibrierung)
float mfc1float = 0;
int mfc1int = 0;

float mfc2a = 10.42;         // H2 Achsenabschnitt (Kalibrierung)
float mfc2b = 3.18;         // H2 Steigung (Kalibrierung)
float mfc2float = 0;
int mfc2int = 0;

int FlussrateH2 = 105;       // Variable der Wasserstoffflussrate
int Argonflussrate = 600;    // Variable der Argonflussrate

long j=0;                    // Universelle Hilfsvariable j
long m=0;                    // Universelle Hilfsvariable m

```

Einstellung der Verdampfungstemperatur:

```

rechts = digitalRead(tasterechts);
lcd.setCursor(1, 0 );
lcd.print("Verdampfung      ");
lcd.setCursor(1, 1);
lcd.print("Temperatur ");
lcd.print(vaptemp);
lcd.print(" \337C ");
lcd.setCursor(1, 2);
lcd.print("Rampe ");
lcd.print(vaprampe);
lcd.print(" \337C");
lcd.print("/s      ");
lcd.setCursor(1, 3);
lcd.print("Zeit ");
lcd.print(vapzeit);
lcd.print(" s      ");

if (rechts == HIGH)
{
    vap = vap +1;
    delay(50);
}

```

```

}
if (vap == 4)
{
    vap = 1;
}
switch(vap)
{
    case 1:
        oben = digitalRead(tasteoben);
        if (oben == HIGH)
        {
            vaptmp = vaptmp +50;
            lcd.setCursor(1, 1);
            lcd.print("          ");
            delay(100);
        }
        unten = digitalRead(tasteunten);
        if (unten == HIGH)
        {
            vaptmp = vaptmp -50;
            lcd.setCursor(1, 1);
            lcd.print("          ");
            delay(100);
        }
    }
}
break;

```

Anwendung der Gasflussrampe:

```

analogWrite(pwmf1,3); // Geringer Ar-Gasfluss notwendig,
                    // sonst Gegendruck durch
                    // Bypassgas und Erlischen des Plasmas

analogWrite(pwmf2,0);
mfc1float = (Argonflussrate - mfc1a)/mfc1b;
mfc1int = round(mfc1float);
mfc2float = (FlussrateH2 - mfc2a)/mfc2b;
mfc2int = round(mfc2float);

delay(5000);

j = 1;
for (long j = 3; j <= 6; j++){
    analogWrite(pwmf1,j);

    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("Gasfluss-Rampe ");
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("PWM-Variable ");
    lcd.setCursor(0, 2);
    lcd.print(j);
    lcd.print(" von ");
    lcd.print(mfc1int);
    lcd.print(" (Ar)");

```

```

    delay(2000);
};

delay(20000);

j = 1;
for (long j = 7; j <= mfc1int; j++){
    analogWrite(pwmMfc1,j);

    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("Gasfluss-Rampe    ");
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("PWM-Variable    ");
    lcd.setCursor(0, 2);
    lcd.print(j);
    lcd.print(" von ");
    lcd.print(mfc1int);
    lcd.print(" (Ar)");

    delay(500);
};

j = 1;
for (long j = 0; j <= mfc2int; j++){
    analogWrite(pwmMfc2,j);

    lcd.setCursor(0, 3);
    lcd.print(j);
    lcd.print(" von ");
    lcd.print(mfc2int);
    lcd.print(" (H2)");

    delay(800);
}

```

Durchführung des Verdampfungsschritts:

```

byte i = 0;
while (i < 12 && vaptemp > array12v[i][0]) {i++;}
pwmVapmax = (((array12v[i][1] - array12v[i-1][1]) * ( vaptemp -
    array12v[i-1][0] )) / (array12v[i][0] - array12v[i-1][0] )) +
    array12v[i-1][1];

pwmVap = 0;
for(pwmVap=0; pwmVap<=pwmVapmax; pwmVap = pwmVap + 20)
{
    analogWrite(pwm12v,pwmVap);
    unsigned long verzogerung;
    verzogerung=(((vaptemp*1000)/vaprampe)/pwmVapmax);
    j = 0;
    for (long j=0; j<verzogerung; j++)
    {

```

```
    delay(20);
  };
  {
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("Verdampfung      ");
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("PWM-Variable      ");
    lcd.setCursor(0, 2);
    lcd.print("                    ");
    lcd.setCursor(0, 2);
    lcd.print(pwmVap);
    lcd.setCursor(0, 3);
    lcd.print("Relais 12 Volt      ");
  }
}
analogWrite(pwm12v,pwmVapmax);
lcd.setCursor(0, 2);
lcd.print(pwmVapmax);

m = vapzeit * 1000;
delay(m);

analogWrite(pwm12v,0);
```