



UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Nr. 3/1998

Dissertation

**Untersuchungen zur
elektrothermischen Verdampfung
als Probenzuführungstechnik für die
induktiv gekoppelte Plasma-
Massenspektrometrie (ETV-ICP-MS)
unter besonderer Berücksichtigung
der Transportphänomene**

Karsten Grünke

ISSN 0948-9452

**Untersuchungen zur elektrothermischen Verdampfung als
Probenzuführungstechnik für die induktiv gekoppelte Plasma-
Massenspektrometrie (ETV-ICP-MS) unter besonderer
Berücksichtigung der Transportphänomene**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Karsten Grünke
aus Köthen

Archiv

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.M. Ortner

Mündliche Prüfung am: 22.01.1998

Der unermesslich reichen, stets sich erneuernden Natur gegenüber wird der Mensch, soweit er auch in der wissenschaftlichen Erkenntnis fortgeschritten sein mag, immer das sich wundernde Kind bleiben und muß sich stets auf neue Überraschungen gefaßt machen.

Max Planck

IV

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1995 bis November 1997 am UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Abteilung Anorganische Analytik der Sektion Analytik unter der fachlichen Betreuung von Herrn Dr. R. Wennrich angefertigt.

Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert danke ich ganz herzlich für die Möglichkeit zur freien Gestaltung der Arbeit und der immer gewährten Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H.M. Ortner von der TU Darmstadt möchte ich für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und die sehr hilfreichen Anregungen danken.

Weiterhin bedanke ich mich für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen bei allen Mitarbeitern der Sektion Analytik am UFZ. Insbesondere gilt hier mein Dank den Herren Dr. R. Wennrich und Dr. H.-J. Stärk, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Herrn Dipl.-Math. L. Brüggemann danke ich für freundliche Beratung im Zusammenhang mit Computer- und Statistikfragen.

Für die Auswahl der Zahnproben sowie die Arbeiten am Elektronenmikroskop EM 912 danke ich Herrn Dr. U. Franck von der Sektion Expositionsforschung/Epidemiologie am UFZ.

Darüber hinaus gilt mein Dank den Mitarbeitern im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.M. Ortner an der TU Darmstadt, die mir bei den Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde wertvolle Unterstützung gewährten.

Gleichfalls möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern der Forschungsgruppe Atomspektroskopie an der Universität Leipzig bedanken, insbesondere bei Frau Dr. A. Walther für die Durchsicht des Manuskripts.

Meinen Eltern und Freunden sei an dieser Stelle für die verständnisvolle Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion gedankt.

Mein besonderer Dank gilt schließlich der Studienstiftung des deutschen Volkes, die mir neben der Gewährung des Stipendiums auch die Teilnahme an internationalen Konferenzen in St. Petersburg und Melbourne ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1	Grundlagen und Anwendung der ICP-Massenspektrometrie	4
1.1	Entwicklung der ICP-MS	4
1.2	Vorteile und Besonderheiten gegenüber anderen analytischen Methoden	5
1.3	Das ICP als Ionenquelle	6
1.4	Ionentrennung und -nachweis im Massenspektrometer	9
1.5	Analysenstörungen in der ICP-MS	10
1.6	Probenezuführungstechniken	13
1.7	Wichtige Anwendungen der ICP-MS	15
2	Probenezuführung mit elektrothermischer Verdampfung (ETV)	18
2.1	Entwicklung von elektrothermischen Verdampfern für die Probenezuführung	18
2.2	Prinzip und Nutzen der ETV	19
2.3	Prozesse in der Verdampfungseinheit	21
2.4	Definition der Transporteffizienz	23
2.5	Theorie der Transportphänomene	24
2.6	Stand der Untersuchungen zum Einsatz von Transporthilfen	28
3	Apparative Voraussetzungen	36
3.1	Das ETV-System HGA-600MS	36
3.1.1	Aufbau und Wirkungsweise	36
3.1.2	Kopplung zum ICP-MS	37
3.2	Aufbau des ICP-Massenspektrometers SCIEX ELAN 5000	37
3.2.1	Probenezuführungssysteme für das ELAN 5000	37
3.2.2	Plasmabrenner und Induktionsspule	38
3.2.3	Interface-Bereich	38
3.2.4	Ionenoptik und Quadrupol-Massenspektrometer	39
3.2.5	Detektor und Signalauswertung	40
3.3	Aufbau und Prinzip des Elektronenmikroskopes EM 912	41
3.3.1	Allgemeine Prinzipien elektronenoptischer Abbildungen	41
3.3.2	Elektronenmikroskop EM 912	43
4	Untersuchungen zu apparativen Kriterien der ETV-Probenezuführung	45
4.1	Optimierung der ICP-MS-Bedingungen	45
4.1.1	Optimierung der MS-Parameter für ETV-Messungen	45
4.1.2	Optimierung der ICP-Parameter für ETV-Messungen	49
4.2	Optimierung des ETV-Programms	53

VI

4.2.1	Trocknungs- und Vorbehandlungsphase	54
4.2.2	Verdampfungsphase	55
4.3	Untersuchungen zum Transportweg	57
4.3.1	Einfluß der Länge	58
4.3.2	Einfluß von Durchmesser und Material	59
4.3.3	Vergleich der Transporteffizienz für PN- und ETV-Probenzuführung	62
4.4	Wasserabgabe und Korrosion von Graphitrohren	63
4.4.1	Auswahl geeigneter Monitorsignale	64
4.4.2	Vergleich beschichteter und unbeschichteter Graphitrohre	67
4.4.3	Einfluß auf analytische Signale	68
5	Untersuchungen zum Einsatz von Modifiern	71
5.1	Einfluß von Modifiern auf die Signalprofile	72
5.1.1	Palladiumhaltige Modifier	72
5.1.2	Vergleich chloridhaltiger Modifier	76
5.1.3	Weitere Modifier	77
5.2	Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Modifiern im Graphitrohr	79
5.2.1	Verdampfungscharakteristik der Modifier über das gesamte Temperaturprogramm	79
5.2.2	Vergleich von PdCl ₂ - und Pd(NO ₃) ₂ -Modifiern	80
5.2.3	Wirkung von IrCl ₃ -Modifiern	82
5.3	Einfluß von Modifiern auf die Analyseergebnisse	83
5.3.1	Untersuchungen des Mengeneinflusses	84
5.3.2	Vergleich der Wirkung verschiedener Modifier	90
5.3.3	Störungen infolge Modifiereinsatz	92
5.4	Schlußfolgerungen aus den Untersuchungen mit Modifiern	95
6	Untersuchungen zum Partikeltransport zwischen ETV und ICP-MS mit Elektronenmikroskopie	98
6.1	Stand der Untersuchungen zum partikulären Transport	99
6.2	Probenpräparation und ETV-Bedingungen für Partikelstudien	100
6.2.1	Cu-Netze mit Klebstoffbeschichtung	100
6.2.2	In-line Filterhalter	101
6.3	Ergebnisse	102
6.3.1	Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop DSM 940	102
6.3.2	Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop EM 912	102
6.3.3	Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde CAMEBAX SX 50	108
6.4	Schlußfolgerungen	111
7	Analyse von Zahnmaterialien mit der ICP-MS	113

7.1	Methodenentwicklung bei der ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung	114
7.1.1	Probenvorbereitung und Durchführung der Messung	114
7.1.2	Vergleich der Ergebnisse von TOTALQUANTII und QUANTITATIVER ANALYSE	115
7.1.3	Untersuchung von Matrixeinflüssen	116
7.1.3.1	Simulierte Matrix	117
7.1.3.2	Standardreferenzmaterial SRM 1486 (Bone meal)	118
7.1.3.3	Zusammenfassung zu Matrixeinflüssen mit pneumatischer Zerstäubung	121
7.1.4	Untersuchungen potentieller Kontaminationsquellen	121
7.1.5	Schlußfolgerungen	123
7.2	Methodenentwicklung bei der ICP-MS mit elektrothermischen Verdampfung	124
7.2.1	Probenvorbereitung	124
7.2.2	Optimierung des Temperaturprogramms	124
7.2.2.1	Trocknungs- und Vorbehandlungsphase	125
7.2.2.2	Verdampfungsphase	126
7.2.3	Untersuchung von Matrixeinflüssen	127
7.2.3.1	Simulierte Matrix	128
7.2.3.2	Standardreferenzmaterial SRM 1486 (Bone meal)	129
7.2.4	Anwendung von Modifiern	132
7.3	Vergleich der analytischen Verfahren	136
7.3.1	Nachweisgrenzen bei PN- und ETV-ICP-MS	137
7.3.2	Analyse von Standardreferenzmaterialien	137
7.3.3	Vergleich mit anderen Methoden	138
7.4	Ergebnisse	139
7.5	Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit der ICP-MS	142
7.5.1	Messungen mit PN-ICP-MS	143
7.5.2	Messungen mit ETV-ICP-MS	145
7.5.3	Ergebnisse	146
	Zusammenfassung	149
	Literatur	156
	Anhang	

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
amu	Atomare Masseneinheit
CEM	<i>channel electron multiplier</i> (Kanalelektronenvervielfacher)
cps	<i>counts per second</i> (Zählereignisse pro Sekunde)
CE	<i>capillary electrophoresis</i> (Kapillarzonenelektrophorese)
EPMA	<i>electron probe microanalysis</i> (Elektronenstrahlmikroanalyse)
ET-AAS	Elektrothermische Verdampfung-Atomabsorptionsspektrometrie
ETV	Elektrothermische Verdampfung
F-AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
FEP	Fluoriertes Ethylen-Propylen
FI	Fließinjektion
GC	Gaschromatographie
GF-AAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie
HF	Hochfrequenz
HGA	<i>heated graphite atomizer</i> (beheizter Graphitrohratomisator)
HHPN	<i>hydraulic high pressure nebulisation</i> (hydraulische Hochdruck-Zerstäubung)
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HR-	<i>high resolution</i> (Hochauflösung)
IC	Ionenchromatographie
ICP	<i>inductively coupled plasma</i> (induktiv gekoppeltes Plasma)
ID	<i>isotopic dilution</i> (Isotopenverdünnung)
LA	Laserablation
MIP	<i>microwave induced plasma</i> (mikrowelleninduziertes Plasma)
MS	Massenspektrometrie
NWG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PFA	Perfluoralkoxy
PN	Pneumatische Zerstäubung
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSD	Relative Standardabweichung
SRM	Standardreferenzmaterial
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
USN	<i>ultrasonic nebulisation</i> (Ultraschall-Zerstäubung)

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Analytische Chemie hat innerhalb der Chemie insbesondere in den letzten Jahrzehnten einen sehr hohen Stellenwert erreicht. Die Ursachen dafür liegen zum einen in der zunehmenden Sensibilisierung der Menschheit gegenüber den globalen Umweltproblemen und weiterhin in der Erkenntnis, daß zur Erreichung hoher Qualitätsstandards in der Industrie zuverlässige Analysen unbedingt erforderlich sind. Dies trifft in einem sehr hohen Maße auf die Elementbestimmungen zu. Dabei hat sich der Anforderungskatalog deutlich erweitert, was zu einer beschleunigten Entwicklung neuer Analysenmethoden und -verfahren geführt hat.

Gerade in der Umweltforschung gehören Multielementbestimmungen im Spuren- und Ultraspurenbereich inzwischen zum „Alltag“ des analytischen Chemikers. Diese erfordern Analysenverfahren, die sich durch exzellentes Nachweisvermögen, hohe Präzision und Routinetauglichkeit auszeichnen. Zusätzlich wird erwartet, daß sich die Kosten und der Zeitbedarf pro Analyse in einem akzeptablen Rahmen bewegen.

Nachdem Mitte der 80er Jahre die ersten Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) kommerziell erhältlich waren, konnten hiermit für Elementspurenbestimmungen wesentliche Leistungsparameter erfüllt werden. Die enormen technischen Fortschritte und deren praktische Realisierung in den Geräten, führten in den folgenden Jahren zu einer rasanten Verbreitung dieser neuen Methode. Dies dokumentiert sich in der stark steigenden Anzahl der weltweit installierten ICP-MS-Geräte ebenso, wie in der Quantität der wissenschaftlichen Publikationen zu dieser Thematik. Inzwischen wird von den Herstellern die dritte und vierte Gerätegeneration angeboten, die neue Maßstäbe hinsichtlich Empfindlichkeit und Robustheit setzen. Zusammen mit einer Reihe von variabel einsetzbaren Probenzuführungssystemen, eröffnet sich dem analytischen Chemiker ein Instrumentarium mit dem vielfältige und teilweise sehr unterschiedliche Problemstellungen gelöst werden können.

Bei allen erwähnten Vorzügen darf nicht außer acht gelassen werden, daß für einige Elemente und spezielle Aufgaben die konventionelle ICP-Quadrupol-MS mit pneumatischer Zerstäubung (PN) nicht geeignet ist. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens dieser Geräte, sind spektrale Störungen (z.B. $^{56}\text{Fe}^+$ durch $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ und $^{75}\text{As}^+$ durch $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$) nicht auszuschließen. Ebenso stößt diese Methode bei sehr kleinen Probemengen schnell an ihre Grenzen. Für diesen Problemkreis kann alternativ die Probenzuführung mit der elektrothermischen Verdampfung (ETV) ihre Stärken ausspielen. Neben den erreichbaren sehr guten absoluten Nachweisgrenzen (bis in den sub-fg-Bereich [1]) ist diese Technik weit weniger matrixanfällig und durch eine hohe Probenvariabilität gekennzeichnet.

Die ETV-ICP-MS fällt in die Kategorie der Zweistufentechniken. Die Probe wird in einer ersten Stufe thermisch behandelt und schließlich in ein transportfähiges Aerosol überführt. Die zweite Stufe umfaßt alle Prozesse im Plasma, die schließlich zur Ionisation der einzelnen Bestandteile führen. In der Regel wird das Aerosol über eine Schlauchverbindung in den Plasmabrenner transportiert. Prinzipbedingt werden alle Störungen, die bei der pneumatischen

Zerstäubung als Probenzuführung durch den hohen Wassergehalt des Plasmas hervorgerufen werden, wie z.B. Molekülinterferenzen durch Oxidspezies, zumindest drastisch reduziert. Im Gegensatz zum Terminus des „nassen“ Plasmas bei der PN-ICP-MS spricht man bei der ETV-Probenzuführung deshalb auch vom „trockenen“ Plasma.

Obzwar das Prinzip der elektrothermischen Verdampfung bereits seit einigen Jahrzehnten in der Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung (ET-AAS) verwendet wird und die ersten ETV-Kopplungen Anfang der 70er Jahre realisiert wurden, sind viele Details noch nicht ausreichend verstanden. Das betrifft insbesondere die Transportphänomene und die Mechanismen, die zur Bildung der Aerosole führen. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit sollte demzufolge die Aufklärung dieser Transportvorgänge sein. Dazu war es notwendig, ein ausreichendes Verständnis der im Verdampfersystem stattfindenden Nukleationsprozesse zu bekommen. Die theoretischen Vorbetrachtungen sollten anhand gezielter Experimente verifiziert werden. Die ETV-ICP-MS sollte deshalb auch im Sinne eines diagnostischen Werkzeuges eingesetzt werden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Anwendung von Modifiern für eine Reihe von praktischen Aufgabenstellungen mit der ETV-ICP-MS notwendig ist. Das Konzept der Matrixmodifizierung wurde ursprünglich für die ET-AAS entwickelt und wird dort mit dem Ziel angewandt, daß der Analyt möglichst störungsfrei und vollständig verdampft sowie atomisiert wird (EDIGER [2]). Für die ETV-Kopplungstechniken ergibt sich eine völlig andere Optimierungsstrategie. Ziel ist es hier, einen effizienten Transport des Analyten ins Plasma zu realisieren. In fast allen Fällen führt die „Transportform“ atomarer Dampf zu Analytverlusten, die insbesondere bei leichtflüchtigen Elementen dramatisch sein können. Der gezielte Einsatz von Modifiern kann hier Abhilfe schaffen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten sehr unterschiedliche anorganische Modifier untersucht werden. Mit Hilfe der Modifier sollten die analytischen Ergebnisse optimiert und weiterhin zur Wirkungsweise der Modifier für ETV-ICP-Kopplungen grundsätzliche Aussagen erhalten werden. Die ETV-ICP-MS eignet sich aufgrund ihrer Multielementfähigkeit und der prinzipbedingten Aufzeichnung transienter Meßsignale für diese Aufgabenstellung. In diesem Kontext sollten außerdem elektronenmikroskopische Untersuchungen mit REM, TEM und EPMA zur Beurteilung der Aerosolbildung durchgeführt werden. Dazu war es notwendig, einen zweckmäßigen Aufbau zur Probennahme zu realisieren.

Die Sektion Analytik ist am UFZ-UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE ein Querschnittsbereich, deren Forschungsaktivitäten in interdisziplinären Projekten eingebunden sind. Einen wichtigen Aspekt bildet darin auch die Beurteilung der Relevanz von Schadstoffwirkungen auf den menschlichen Organismus. Gemeinsam mit Wissenschaftlern der Sektion Expositionsforschung/Epidemiologie befaßt man sich u.a. mit der Bewertung chronischer Schwermetallbelastungen von Kindern in Bergbaufolgelandschaften. Es ist bekannt, daß Blei-Intoxikationen einen Einfluß auf die Intelligenzentwicklung von Kindern haben können.

Die Feststellung chronischer Belastungen erfordert geeignete Monitore, mit denen langfristige Expositionen nachgewiesen werden können. Zahnkompartimente erfüllen diesen

Zweck in hervorragender Weise, da die Akkumulation der Schwermetalle über den gesamten Lebenszyklus des Zahnes erfolgt. Im Unterschied dazu können Körperflüssigkeiten, wie Urin oder Blut, immer nur akute Belastungen widerspiegeln. Ein weiterer Vorzug der Analyse von Zahnmaterialien ergibt sich aus der Möglichkeit, Verteilungsaspekte zu berücksichtigen. So können beispielsweise unterschiedliche Konzentrationen im Zahnschmelz und im Dentin, Hinweise auf Anreicherungsmechanismen liefern.

Aufbauend auf den grundlegenden Erkenntnissen zur ETV-ICP-MS sollte ein Verfahren zur Bestimmung von Mn, Cu, Zn, Cd und Pb in Zahnkompartimenten definiert werden. Die ETV-ICP-MS sollte aufgrund der teilweise sehr kleinen Probenmengen (< 1 mg) und der geringen Konzentrationen zur Lösung der Aufgabe eingesetzt werden. Die Anwendung von Modifiern war ebenso zu untersuchen, wie die Richtigkeit der Analysen, was durch den Einsatz von Standardreferenzmaterialien und Referenzmethoden möglich war. Die Durchführung umfangreicher Matrixstudien sollte wiederum Aussagen über Transportprozesse ermöglichen.

Weiterhin sollten Bestimmungen von Isotopenverhältnissen für Blei in Zähnen durchgeführt werden. Über die Interpretation derartiger Isotopenmuster lassen sich beispielsweise Informationen über die Herkunft der Pb-Belastungen erhalten. Es war zu untersuchen, ob die ICP-MS mit elektrothermischer Verdampfung die Anforderungen solcher Aufgaben insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit erfüllen kann.

Schließlich soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag zum tieferen Verständnis der ETV-ICP-MS leisten. Dabei ist das Hauptaugenmerk auf die sehr wesentlichen Vorgänge im Zusammenhang mit den Transportphänomenen gerichtet. Die Untersuchungen zum Einsatz von Modifiern waren in diesem Sinne zu diskutieren. Gleichzeitig sollten die gewonnenen Erkenntnisse auf eine konkrete Probenmatrix angewendet werden. Im Rahmen eines Projektes am UFZ war hier die Analyse von Zahnkompartimenten zu realisieren.

1 Grundlagen und Anwendung der ICP-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) ist eine leistungsstarke und sich schnell entwickelnde Methode zur Element- und Isotopenbestimmung im Spurenen- und Ultraspurenbereich. Für die Mehrzahl der Elemente werden Nachweisgrenzen kleiner 0,01 µg/L erreicht. Das ICP dient hier als Ionenquelle und das Massenspektrometer als äußerst empfindlicher Detektor, der die direkte Aufzeichnung von einfachen Spektren erlaubt. Praktisch kann das „gesamte Periodensystem“ in einem Meßdurchgang bestimmt werden. Hervorzuheben sind weiterhin ein sehr großer dynamischer Arbeitsbereich der Kalibrationen und die Möglichkeit, durch Nutzung verschiedener Probenzuführungstechniken ein breites Anwendungsspektrum zu bedienen.

1.1 Entwicklung der ICP-MS

Bereits in den Anfängen der Massenspektrometrie wurden elektrische Entladungen zur Erzeugung von Ionen benutzt (THOMSON 1913). Das Konzept der ICP-MS wurde - aufbauend auf den Erfahrungen mit der ICP-OES - jedoch erst in den 70er Jahren von GRAY [3] entwickelt. Die ersten praktischen Arbeiten wurden in „Ames Laboratory - Iowa State University“ von HOUK durchgeführt [4]. Kommerzielle Geräte von SCIEX und VG INSTRUMENTS kamen erstmals 1983 auf den Markt [5]. Inzwischen hat sich die Zahl der Anbieter von ICP-MS-Geräten auf über ein halbes Dutzend erhöht. Allerdings standen der Etablierung dieser neuen Analysemethode zu Beginn eine Reihe technischer Schwierigkeiten im Wege.

Das größte praktische Problem bestand in der effektiven Extraktion der Ionen aus dem Plasma in das Massenspektrometer. Da das Hochtemperaturplasma unter Atmosphärendruckbedingungen arbeitet, die massenspektrometrische Detektion jedoch Hochvakuum erfordert, mußte eine Anordnung erdacht werden, die diesen Druckunterschied möglichst ohne hohe Analytverluste überbrücken kann. Die technische Lösung wurde zuerst von DOUGLAS und FRENCH [6] mit einem mikrowelleninduzierten Plasma (MIP) realisiert, indem schmale Lochblenden eingesetzt wurden. Später konnte auch das ICP über spezielle *Sampler-* und *Skimmer-*Konen mit dem Massenspektrometer gekoppelt werden [7-12]. In diesem *Interface-*Bereich wird mit Hilfe einer mechanischen Pumpe ein Vorvakuum (1 bis 2 Torr) erzeugt, so daß der Druckunterschied durch eine stufenweise Anordnung erreicht wird. Das Hochvakuum wird in der Regel durch Turbomolekularpumpen aufrechterhalten.

Für die häufigsten analytischen Fragestellungen bei Elementbestimmungen ist die Auflösung des Quadrupol-Massenspektrometers vollkommen ausreichend. Daher wird diese verhältnismäßig preiswerte Variante insbesondere für Routineaufgaben wesentlich häufiger eingesetzt als die Sektorfeldgeräte. Einige Probleme lassen sich jedoch nur mit Hochauflösung ($R_p > 8000$) erfolgreich lösen, so daß zukünftig der Anteil dieser Geräte, bei geringer werdenden Kostenunterschieden, steigen wird. Dies gilt insbesondere für sensible Bereiche wie die Quali-

tätskontrolle in der Halbleiterindustrie oder auch Spurenbestimmungen in komplizierten Umweltmatrizes. Trotz stark verminderter Transmission bei hohen Auflösungen erreichen die HR-ICP-MS-Geräte hervorragende Nachweisgrenzen, da die Untergrundsignale sehr niedrig sind. Der Hersteller FINNIGAN MAT (Bremen) bietet mit dem HR-ICP-MS ELEMENT ein System an, das im niedrigauflösenden Modus vergleichbare Leistungsparameter wie ein Quadrupol-Gerät erzielt. Damit können auch diese Geräte für Routineaufgaben eingesetzt werden [13].

1.2 Vorteile und Besonderheiten gegenüber anderen analytischen Methoden

Die ICP-MS ist gekennzeichnet durch exzellente Nachweisgrenzen, insbesondere für schwere Elemente, hohe Präzision und die Möglichkeit, exakte Isotopenverhältnisse zu bestimmen [14]. Die Nachweisgrenzen für viele Elemente sind vergleichbar mit denen der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS), teilweise sogar besser. Gleichzeitig ist die ICP-MS eine Multielementmethode und durch Einsatz automatischer Probengeber kann ein hoher Automatisierungsgrad realisiert werden. Weiterhin ist der dynamische Meßbereich hoch und beträgt bei den heutigen Geräten oft bis zu neun Dekaden. Mit neuen Detektorsystemen können gleichzeitig auch einige Nebenbestandteile exakt bestimmt werden.

Tab. 1-1: Analytische Kriterien im Vergleich [15, 16]

Kriterium	F-AAS	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS
Methode	Einzelelement	Einzel- bzw. bedingt Multielement	Multielement	Multielement
Nachweisgrenzen	10-100 µg/L	0,01-1 µg/L	10-100 µg/L	0,01-1 µg/L
Spuren	•	•••	••	•••
Neben-, Hauptbestandteile	•••	•	••	••
Störungen	unspezifische Absorptionen	unspezifische Absorptionen	Linienüberlagerungen	isobare und Molekulationeninterferenzen
Feststoffe	nein	<i>Slurry</i> -Technik	<i>Slurry</i> , ETV; LA-Kopplung	<i>Slurry</i> , ETV; LA-Kopplung
Kosten	niedrig	mittel	mittel	hoch

• wenig geeignet; •• gut geeignet; ••• sehr gut geeignet

Daß die ICP-MS zu den atomspektrometrischen Methoden gezählt wird, hat eher ihre Ursachen in der geschichtlichen Entwicklung und in den analytischen Aufgabenstellungen, als im Analysenprinzip. Daher wurden häufig Begriffe der „klassischen“ atomspektrometrischen Methoden (AAS, OES u.a.) auf die ICP-MS übertragen. Als Beispiel seien hier die spektralen Interferenzen genannt, worunter u.a. isobare Überlagerungen (z.B. $^{114}\text{Cd}^+$ und $^{114}\text{Sn}^+$) im Mas-

senspektrum zu verstehen sind (ausführlicher in Abschnitt 1.5). Die Tab. 1-1 listet wichtige analytische Kriterien der ICP-MS auf und vergleicht diese mit denen anderer atomspektrometrischer Methoden. Die Möglichkeit der Bestimmung von Isotopenverhältnissen ist eine weitere Besonderheit im Vergleich mit den anderen atomspektrometrischen Methoden. Diese Option erlaubt gleichzeitig auch eine sehr genaue Kalibration über die Isotopenverdünnung.

1.3 Das ICP als Ionenquelle

Ein Plasma ist ein für seine Umgebung neutral wirkendes Gas, das zu einem bestimmten Anteil ionisiert ist. Die in der Atomspektrometrie eingesetzten Plasmen werden in der Regel durch Übertragung elektrischer Energie auf ein geeignetes Arbeitsgas erzeugt [17]. Das induktiv gekoppelte Plasma ist ein außerordentlich stabiles Plasma und stellt zweifellos die effizienteste elektrodenlose Ionenquelle für die Atomspektrometrie dar. Die Arbeitsweise des ICP in der Atomemissionsspektrometrie und die Bedeutung als Anregungsquelle wurden in der Literatur ausführlich beschrieben [18, 19]. Die Entwicklung der ICP-Fackel und der pneumatischen Zerstäubung in das Plasma basieren auf Arbeiten von GREENFIELD et al. [20] sowie von WENDT und FASSEL [21] Anfang der 60er Jahre. Die herausragenden Vorzüge des ICP liegen einerseits in der Bereitstellung einer ausreichend hohen Temperatur, die benötigt wird, um die Probe zu konditionieren und anzuregen, und andererseits in der Gewährleistung einer schnellen und kompletten Einführung der Probe in diese Umgebung, so daß die gewünschten Prozesse ablaufen können [22].

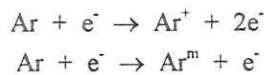
Das ICP-Plasma wird erzeugt, indem die Energie von einem hochfrequenten Wechselfeld auf das Arbeitsgas (in der Regel Argon) eingekoppelt wird. Die HF-Energie wird mit Hilfe einer Induktionsspule auf die in einem Quarzrohrsystem fließenden Gasströme übertragen. Durch einen kurzzeitigen Impuls (Tesla-Funken) wird die Ionisierung initiiert und es bildet sich ein weitgehend homogenes Plasma mit einer toroidalen Form. Im allgemeinen arbeitet man bei einer elektrischen Leistung zwischen 600 und 2000 W [23].

Über ein Trägergas werden durch Zerstäubung von Lösungen erhaltene Tröpfchen axial in den Plasmakern transportiert. Durch die hohe Beschleunigung entsteht eine Tunnelzone die kühler als die Umgebung ist. Die Temperatur beträgt dort ca. 6000 K und ist von HF-Leistung und Gasmenge abhängig. Wesentlichen Einfluß auf die Temperatur haben außerdem die Matrixbestandteile der Probe und der Wassergehalt des Aerosols [24].

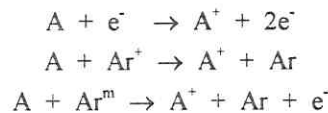
Folgende Prozesse laufen im Plasma ab:

- Trocknung des Aerosols,
- Verdampfung der Festpartikel,
- Atomisierung und Ionisation sowie
- Anregung von Atomen und Ionen.

Die Anregungs- und Ionisierungsprozesse des Argons können mit den nachfolgend aufgeführten Gleichungen beschrieben werden [23]:



Dabei besitzen die metastabilen Ar-Atome (Energie: 11,55 und 11,76 eV) eine verhältnismäßig lange Lebensdauer [25]. Die Ionisation der Analyten (A) erfolgt über Zusammenstöße mit energiereichen Elektronen, mit Ar-Ionen (Ladungs-Transfer-Reaktionen) und mit den metastabilen Ar-Atomen (Penning Ionisation).



In einem Plasma, das näherungsweise im lokal thermischen Gleichgewicht ist, läßt sich der Ionisierungsgrad mit Hilfe der SAHA-Gleichung (Gl. 1.1) berechnen [26].

$$\frac{M^+}{M^0} = \frac{1}{n_e} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Q^+}{Q^0} e^{-\frac{I}{k T_{\text{ion}}}} \quad (1.1)$$

(n_e - Elektronendichte im Plasma, m_e - Elektronenmasse, k - BOLTZMANN-Konstante, h - PLANCKSches Wirkungsquantum, Q^+ , Q^0 - Zustandssummen des Ions und des Neutralatoms, I - Ionisierungspotential, T_e - Temperatur der freien Elektronen, T_{ion} - Ionisationstemperatur)

Die meisten Berechnungen der Ionisierungsgrade im Plasma gehen vom Zustand des lokalen thermischen Gleichgewichtes aus. Hiermit werden bereits realistische Werte erhalten. Es wird allerdings allgemein anerkannt, daß im ICP Abweichungen vom lokalen thermischen Gleichgewicht auftreten, da der Energieaustausch zwischen den verschiedenen Spezies nur unvollständig stattfindet. GALLEY und HIEFTJE [27] stellten folgende Reihenfolge der Temperaturen im ICP auf:

$$T_{\text{ion}} > T_e > T_{\text{exc}} > T_g \cong T_{\text{rot}} \cong T_{\text{vib}}$$

(T_{ion} - Ionisations-, T_e - Elektronen-, T_{exc} - Anregungs-, T_g - Gas-, T_{rot} - Rotations- und T_{vib} - Vibrationstemperatur)

Diese Temperaturen können experimentell auf unterschiedliche Arten bestimmt werden. Die Ionisationstemperatur läßt sich z.B. über die STARK-Verbreiterung von Spektrallinien bestimmen, während die Temperatur der freien Elektronen über die THOMSON-Streuung von Laserstrahlung bestimmt werden kann [28]. Ebenfalls unter Anwendung von Lasern können - unter

Ausnutzung der RAYLEIGH-Streuung an Argonneutralteilchen - die Gastemperaturen ermittelt werden [29]. Allerdings variieren die in der Literatur publizierten Temperaturen. So erhielten einige Autoren von der oben beschriebenen Reihenfolge abweichende Ergebnisse. LONG und BROWNER [30] definierten drei unterschiedliche Temperaturen im ICP und erhielten diese Reihenfolge: $T_{\text{ion}} > T_{\text{exc}} > T_e$.

Weiterhin ist die Elektronendichte eine wichtige Größe zur Charakterisierung eines Plasmas. Sie wird häufig gemeinsam mit der entsprechenden Temperatur angegeben. Die Bestimmung kann z.B. über die Intensitätsverhältnisse der Ionen- und Atomlinien erfolgen [31]. MEEKS [32] nutzte den *ab initio* Formalismus, um Elektronendichten theoretisch zu ermitteln. Das Problem des Wassereinflusses auf die Elektronendichteverteilung im Plasma wurde und wird in der Literatur sehr ausführlich diskutiert [33, 34].

In Abb. 1-1 ist die Abhängigkeit des Ionisierungsgrades vom Ionisationspotential wiedergegeben. Erst oberhalb von 10 eV nimmt der Anteil nicht ionisierter Teilchen sehr stark zu,

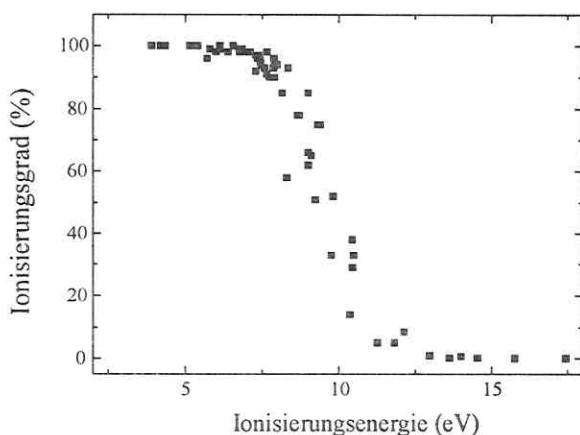


Abb. 1-1: Ionisierungsgrad in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie (nach [22])

so daß für die überwiegende Anzahl der Elemente das ICP eine ausgezeichnete Ionisierungsquelle darstellt. Für Elemente mit niedriger zweiter Ionisierungsenergie können auch zweifach geladene Ionen gebildet werden. Lediglich für Elemente mit sehr hohen Ionisierungsenergien wie z.B. As, Se, S und die Halogene sind die Ionisierungsgrade gering. Für diese Elemente ist Helium als alternatives Plasma-gas geeigneter. Allerdings sind die Betriebskosten

deutlich höher. Die praktischen Anwendungen sind daher sehr selten. Die Charakteristika eines He-ICP wurden u.a. von NAM et al. [35] untersucht. Andere Autoren beschrieben die Reduzierung von Molekülioneninterferenzen (siehe Abschnitt 1.5), indem sie verschiedene Mischgase einsetzten [36, 37]. Häufig werden Argon-Stickstoff-Plasmen verwendet.

Im Unterschied zur konventionellen ICP-OES wird das Plasma bei der ICP-MS nicht vertikal betrieben. Die Gründe dafür liegen in der verbesserten Wärmeabfuhr bei horizontalem Betrieb sowie in konstruktiven Merkmalen, die sich aus der Anordnung des Massenspektrometers ergeben.

1.4 Ionentrennung und -nachweis im Massenspektrometer

Da das ICP bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 6000 und 10000 K arbeitet, im massenspektrometrischen Teil jedoch ein Druck von ca. 10^{-5} Torr und weniger als 300 K erforderlich ist, muß ein *Interface*-Bereich verwendet werden, mit dem diese Bedingungen realisiert werden können. Dieses technische Problem wurde durch Verwendung von zwei Konen mit kleinen Öffnungen (0,3-1 mm) in der Mitte (*Sampler* und *Skimmer*) gelöst. Mit Hilfe von Ölrotations- oder Diffusionspumpen wird im Zwischenraum ein Druck von 1 bis 2 Torr erreicht. Turbomolekularpumpen gewährleisten in der zweiten Stufe das erforderliche Hochvakuum. Wesentliche Arbeiten zur Entwicklung des *Interface* wurden insbesondere von DOUGLAS und FRENCH [38, 39] geleistet.

Ein Ionenstrahl wird durch adiabatische Expansion (Jet-Effekt) durch die *Sampler*-Öffnung aus dem Plasma extrahiert und dort bereits auf 400-500 K abgekühlt. In dieser Region kommt es infolge von Zusammenstößen der Teilchen zur Bildung unerwünschter Molekül- und Oxidionen, die insbesondere im unteren Massenbereich spektrale Störungen verursachen können (siehe Abschnitt 1.5).

Nach dem *Skimmer*-Konus schließt sich die Ionenoptik an, die das Photonenrauschen weitestgehend eliminiert. Gleichzeitig kann der Anteil von Neutralteilchen reduziert und der Ionenstrahl fokussiert werden. Damit wird eine geringe Energiebandbreite erzielt, die für die effektive Trennung wichtig ist. Der Aufbau des Ionenlinsensystems bei den verschiedenen kommerziell erhältlichen ICP-MS-Geräten kann sehr unterschiedlich sein. Die Anordnung und Funktionsweise der Linsen wird - am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten ELAN 5000 Gerätes - im Abschnitt 3.2.4 erläutert.

Die Ionen werden entsprechend ihres Masse/Ladungsverhältnisses getrennt. Man unterscheidet prinzipiell zwischen dynamischer und statischer Trennung. Erstere wird im Quadrupol-Massenspektrometer realisiert, der aus vier äquidistant und parallel angeordneten Stäben aufgebaut ist. Die Ionen bewegen sich auf Spiralbahnen und nur diejenigen erreichen den Detektor, die ein der Spannungseinstellung entsprechendes Masse/Ladungsverhältnis aufweisen. Die Spannungsänderungen am Quadrupol können prinzipiell sehr schnell und in kleinen Schritten erfolgen, so daß sich erhebliche Vorteile gegenüber optomechanischen Bauteilen ergeben. Ein Durchlauf über den gesamten interessierenden Massenbereich ist in Bruchteilen einer Sekunde durchführbar. Typische Auflösungen von Quadrupol-Geräten liegen bei 0,5 bis 1 amu. Im „hochauflösenden“ Modus können maximal 0,3 amu erreicht werden. Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers wird allgemein definiert als [40]:

$$A = \frac{m}{\Delta m} \quad (1.2)$$

(A - Auflösungsvermögen, m - relative Masse einer Atomart, gekennzeichnet durch deren Peak, Δm - Abstand in relativen Masseneinheiten von der maximalen Peakhöhe zum Fuß des Peaks)

Somit liegt das Auflösungsvermögen von Quadrupol-Geräten bei 1 bis 300.

Zur Detektion der Ionen werden in der Regel Kanalelektronenvervielfacher (CEM - channel electron multiplier) eingesetzt. Der Einschlag der Ionen löst eine Elektronenlawine aus und die Signale werden nach dem Impulzzählverfahren registriert. Bei neueren ICP-MS-Gerätesystemen werden häufig dual arbeitende Detektoren verwendet. Diese ermöglichen eine quasi-simultane Bestimmung von Spuren- und Nebenbestandteilen in der Probe.

Magnetische Sektorfeldgeräte dagegen funktionieren nach dem Prinzip der statischen Trennung und können ein Auflösungsvermögen bis zu $R_p \cong 60000$ haben. Im ersten Teil des Spektrometers werden die Ionen in einem elektrostatischen Feld fokussiert und über einen Austrittsspalt in ein Magnetfeld überführt. Die Beschleunigung wird durch ein Potentialgefälle realisiert. Die Trennung der Ionen erfolgt im Analysator aufgrund der im Magnetfeld wirkenden LORENTZ-Kraft. Entsprechend ihres Masse/Ladungsverhältnisses bewegen sich die Ionen auf unterschiedlich gekrümmten Flugbahnen und können durch Variation der Magnetfeldstärke auf bestimmte Radien gezwungen werden. Das Magnetfeld wird in der Regel durch einen Elektromagneten bereitgestellt. Einige Hersteller bedienen sich der sogenannten reversen NIER-JOHNSON-Aufstellung, bei der das Magnetfeld vor dem elektrostatischen Analysator angeordnet ist. Im ICP-MS-Gerät ELEMENT der Fa. FINNIGAN MAT (Bremen) wird eine solche reverse Aufstellung verwendet.

1.5 Analysenstörungen in der ICP-MS

Spektrale Interferenzen. Die Einfachheit der Massenspektren im Vergleich zu den Atomemissionsspektren ist ein entscheidender Vorteil der ICP-MS gegenüber der ICP-OES. Dennoch beobachtet man auch hier eine Reihe von spektralen Interferenzen, die durch die begrenzte Auflösung der Quadrupol-Massenspektrometer hervorgerufen werden. Unter spektralen Interferenzen versteht man allgemein die Störungen durch Signale von Isotopen bzw. Molekülionen, die eine identische Masse wie die zu bestimmende Spezies aufweisen. Man kann prinzipiell vier Ursachen unterscheiden [41]:

- Untergrundsignale die aus der Anwesenheit von Wasser im Plasma herrühren,
- isobare Interferenzen,
- matrixinduzierte Molekülspezies und
- Oxid- und Hydroxidspezies.

Zur ersten Gruppe sind alle diejenigen Störungen zu zählen, die durch Signale von Verbindungen von Argon, Wasser und Luft gebildet werden können. Zwei der wichtigsten Interferenzen sind die von $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ auf $^{56}\text{Fe}^+$ und die von $^{40}\text{Ar}_2^+$ auf $^{80}\text{Se}^+$.

Analog zu den Linieninterferenzen in der ICP-OES treten in der ICP-MS isobare Interferenzen durch Isotope unterschiedlicher Elemente auf. So werden beispielsweise die Signale der häufigsten Isotope des Titans ($^{48}\text{Ti}^+$ durch das Signal von $^{48}\text{Ca}^+$) und des Cadmiums ($^{114}\text{Cd}^+$ durch das Signal von $^{114}\text{Sn}^+$) überlagert. Diese Art der Störung läßt sich meistens rela-

tiv einfach beseitigen, indem man entweder auf ein Isotop mit ungestörtem Signal ausweicht (allerdings mit Empfindlichkeitsverlusten verbunden) oder eine Korrekturgleichung einführt, die den Anteil der Störung vom Meßwert abzieht. Hierfür ist eine zusätzliche Messung der Intensität des Störelementes auf einem anderen Isotop notwendig. Es gilt die allgemeine Korrekturgleichung (Gl. 1.3).

$$I_{({}^{x}M_i)_{\text{kor.}}} = I_{({}^{x}M_i)} - \left[\frac{I_{({}^{y}M_j)} * A_{({}^{x}M_j)}}{A_{({}^{y}M_j)}} \right] \quad (1.3)$$

($I_{({}^{x}M_i)_{\text{kor.}}}$ - korrigierte Intensität, $I_{({}^{x}M_i)}$ - gemessene Intensität des zu bestimmenden Isotops, $A_{({}^{x}M_j)}$ - relative Häufigkeit des Störisotops, $A_{({}^{y}M_j)}$ - relative Häufigkeit des gemessenen Störisotops, $I_{({}^{y}M_j)}$ - Intensität des gemessenen Störisotops)

Größere Probleme bereiten dagegen Molekülionenstörungen, die unter Mitwirkung von Matrixbestandteilen hervorgerufen werden können. Die Bildung dieser Ionen findet vornehmlich im *Interface*-Bereich statt. TOGASHI et al. [42] schlußfolgerten dies aus Experimenten, bei denen sie über eine geeignete Anordnung verschiedene organische Gase in den *Interface*-Bereich einbrachten. Anhand der Änderung der Zählraten konnten sie nachweisen, daß hier ein Ionisierungsprozeß stattfindet. Untersuchungen von NONOSE et al. [43] zeigten, daß die Bildung von ArX^+ -Spezies durch eine kollisionsinduzierte Reaktion von Ar mit X^+ im *Interface* wahrscheinlicher ist, als die Ionisation von undissoziiertem ArX. Andererseits vermuten die Autoren für Oxid-Spezies einen anderen Mechanismus. Die Interpretation der Daten ergab, daß MO^+ -Spezies vorwiegend von undissoziierten MO im ICP herrührten. SAKATA und KAWABATA [44] bestätigen diese Aussagen, ohne spezifische Begründungen zu geben. Die Autoren schlußfolgerten aus ihren Messungen, daß Molekülionen sowohl im Plasma als auch hinter dem *Sampler*-Konus gebildet werden können. Um Informationen zur Bildung von Molekülionen zu erhalten, bestimmte TANNER [45] die kinetischen Energien von Ionen (sowohl Atomionen als auch zweiatomige Oxidionen) in Abhängigkeit von der Zerstäubergasströmung. Der Autor kommt zu dem Schluß, daß das Plasma ein dynamisch, turbulentes Gebilde ist, das zur Ausbildung von kälteren und heißeren Regionen führt. Mit diesem Modell läßt sich die bevorzugte Bildung von Molekülionen im Plasma erklären. Anhand der zitierten Publikationen wird deutlich, daß die Ursachen, die zur Entstehung von polyatomaren Störungen führen, noch nicht vollständig verstanden sind. Zur Minimierung von spektralen Interferenzen, sollte die Verwendung von HCl und H_2SO_4 in höheren Konzentrationen vermieden werden, da diese Säuren die Komplexität des spektralen Untergrundes beträchtlich erhöhen. Deshalb sollte vorwiegend HNO_3 als Lösungsmittel eingesetzt werden, da hier das Untergrundspektrum dem des Wassers sehr ähnlich ist.

Interferenzen durch Oxide oder Hydroxide können durch Plasmagase, Umgebungsluft, Matrixbestandteile und Lösungsmittel hervorgerufen werden. Praktisch alle Matrix- und Analytelemente bilden im ICP-MS-System Monoxid- und Hydroxidionen. VAUGHAN und HORLICK [46, 47] haben diese Interferenzen ausführlich beschrieben und diskutiert.

Die relative Bedeutung der hier aufgeführten spektralen Interferenzen ist sehr stark vom jeweiligen analytischen Problem abhängig und wird selbstverständlich von den Plasmabedingungen beeinflusst. Prinzipiell können diese Überlagerungen bei Einsatz der magnetischen Sektorfeldgeräte durch die deutlich höhere Auflösung vermieden werden. BEGEROW und DUNEMANN [48] untersuchten mit Hilfe der HR-ICP-MS das Auftreten spektraler Interferenzen bei der Bestimmung von Rh, Pd, Pt und Au in Blutproben. Sie fanden durchweg niedrigere Nachweisgrenzen als mit der Quadrupol-ICP-MS. Es muß allerdings hinzugefügt werden, daß die höhere Auflösung auch zu einer Verringerung der Transmission und damit auch der Empfindlichkeit führt [49].

Nichtspektrale Matrixeffekte. In Analogie zu den anderen atomspektrometrischen Methoden können Matrixeffekte die Intensität der Signale in der ICP-MS beeinflussen. Im allgemeinen führen hohe Matrixkonzentrationen zu Signaldepressionen bei den Analyten. Interessanterweise werden in einigen Fällen auch Signalerhöhungen beobachtet. Prinzipiell kann man zwischen reversiblen und nichtreversiblen Matrixeffekten unterscheiden. Letztere sind meistens durch hohe Salzkonzentrationen in den Probelösungen bedingt, die zu Ablagerungen von Salzen oder Oxiden auf dem *Sampler*-Konus führen. Dies beeinflusst die Extraktion der Ionen aus dem Plasma und damit die Signalintensität [50]. Die Auswirkungen einer bestimmten Matrix können für verschiedene Elemente sehr unterschiedlich sein. Einerseits kann die Matrix die zur Verfügung stehende Plasmaenergie reduzieren und damit insbesondere die Empfindlichkeit von Elementen mit hohem Ionisierungspotential erniedrigen. Andererseits beeinflussen Matrixbestandteile die Flugbahnen der Ionen im Spektrometerteil, die wiederum massenabhängig sind. Trotz der unterschiedlichen Wirkungsweisen können nachfolgende Aussagen festgehalten werden [51]:

- schwere Matrixelemente mit niedrigen Ionisierungspotentialen verursachen die größten Störungen,
- leichte Analytelemente mit hohen Ionisierungspotentialen werden am stärksten beeinflusst,
- Plasmabedingungen (insbesondere Leistung und Zerstäubergasstrom) haben einen großen Einfluß auf die Größenordnung dieser Effekte und
- Matrixeffekte sind abhängig von der absoluten Menge des Matrixelements und weniger vom Verhältnis Matrix/Analyt.

Der gezielte Einsatz von internen Standards kann bei der Minimierung von nichtspektralen Interferenzen erfolgreich sein. VANDECASTEELE und Mitarbeiter [52] fanden, daß höhere Konzentrationen an NaCl sich sehr ähnlich auf den Analyten $^{121}\text{Sb}^+$ und den internen Standard $^{115}\text{In}^+$ auswirken, womit die Störung gut korrigiert werden konnte. Jedoch kann es aufgrund

der oben beschriebenen Ambivalenz keinen universell einsetzbaren internen Standard geben. Weitere Störungen sind auf Gerätedriften zurückzuführen, die häufig durch Ablagerungen auf den Konen verursacht werden.

1.6 Probenzuführungstechniken

Ein wesentliches Kriterium für die Leistungsfähigkeit eines analytischen Verfahrens ist die Eignung für sehr unterschiedliche Probenarten. Dieses Kriterium wird in erster Linie durch die Variabilität und Effizienz der möglichen Probenzuführungstechniken bestimmt. Ein „ideales“ System zur Probenzuführung soll folgende Bedingungen erfüllen [53]:

- hohe Effizienz bei der Einführung der Probe ins Plasma,
- Möglichkeit der Analyse von kleinen Probenvolumina,
- Toleranz gegenüber komplexen Matrices und
- Reduzierung der Probenvorbereitung durch die Möglichkeit der Analyse von festen, flüssigen und gasförmigen Proben.

Es gibt für die Plasmaspektrometrie kein „ideales“ System, daß alle aufgeführten Eigenschaften gleich gut erfüllt. Allerdings kann man einen wichtigen Vorzug des ICP darin sehen, daß es mit einer Vielzahl alternativer Probenzuführungssysteme gekoppelt werden kann. Die Stabilität des Plasmas bei den verschiedensten Arten der Probenzuführung und die relativ problemlose Realisierung des apparativen Umbaus, sind für die praktische Arbeit hervorzuheben. Dadurch kann eine große Anzahl von sehr unterschiedlichen Anwendungen realisiert werden [54], wie im Abschnitt 1.7 diskutiert wird.

Die Einführung flüssiger Proben in das ICP ist die bevorzugte Art der Probeneinbringung. In Tab. 1-2 sind die wichtigsten Techniken aufgelistet. Die typische und am häufigsten eingesetzte Probenzuführung für die ICP-MS ist die pneumatische Zerstäubung (PN). Umfangreiche Untersuchungen zu verschiedenen Zerstäuber- und Sprühkammertechniken wurden von SHARP [56, 57] durchgeführt. Die Probelösung wird über einen Schlauch angesaugt und mit Hilfe eines Gases (Ar) zerstäubt. Das so erzeugte Flüssig-Aerosol passiert eine Sprühkammer, in der der größte Teil der großen Tropfen entfernt wird, und das anschließend in die Tunnelzone des ICP transportiert wird. Der Probenverbrauch liegt in der Größenordnung von 1 mL/min. Weiterhin werden sehr gute Reproduzierbarkeiten ($RSD < 1\%$) erreicht. Die bekanntesten pneumatischen Zerstäuber sind *Cross-flow*-Zerstäuber und Ringspalt-Zerstäuber wie der MEINHARD-Zerstäubertyp. Matrixbelastete Probenlösungen mit hohen Salzanteilen werden bevorzugt mit Zerstäubern vom BABINGTON-Typ analysiert. Zusätzlich kann durch Einsatz der Fließinjektion (FI) der Probenverbrauch minimiert werden [58]. Gleichzeitig können durch spezifische Prozeduren Matrixtrennungen oder andere *On-line* Probenvorbereitungen durchgeführt werden [59, 60]. Nachteilig ist bei der pneumatischen Zerstäubung die geringe Effizienz der Probenüberführung (typisch: 1-5 %).

Tab. 1-2: Techniken der Probenzuführung für die ICP-Atomspektrometrie [55]

Probentyp	Technik
Flüssigkeiten	Pneumatische Zerstäubung
	<i>Cross-flow</i> -Zerstäuber
	Konzentrische Zerstäuber
	<i>Babington</i> -Typ-Zerstäuber
	Hydraulische Hochdruck-Zerstäubung
	Ultraschall-Zerstäubung
	Thermospray-Zerstäubung
	Elektrothermische Verdampfung
Feststoffe	Hydrierzeugung
	<i>Slurry</i> -Techniken
	Elektrothermische Verdampfung
	Direkteinführung
	Bogen- und Funkenkammer
	Funkenverdampfung von Pulvern
	Laserverdampfung von Pulvern
Gase	Laserablation
	Direkteinführung über Injektionsrohr
	Hydrierzeugung

Eine Verbesserung kann durch Anwendung des Ultraschall-Zerstäubers (USN - **ultrasonic nebulization**), mit einer typischen Aerosolausbeute um 20 %, erreicht werden. Der hohe Wassergehalt wird mittels einer Desolvatisierungseinrichtung gesenkt. Bei geringen Matrixkonzentrationen in den Probenlösungen können die Nachweisgrenzen mit USN um eine Größenordnung gegenüber der PN verbessert werden [61]. Die Nachteile liegen in deutlich längeren Spülzeiten und dem Auftreten von *Memory*-Effekten.

Die hydraulische Hochdruck-Zerstäubung (HHPN - **hydraulic high-pressure nebulization**) wurde von BERNDT et al. [62] am Institut für Spektrochemie in Dortmund entwickelt. Die Lösung wird hier mit Hilfe einer HPLC-Pumpe einer Zerstäuberdüse zugeführt und unter einem Druck von 50 bis 400 bar in die Zerstäuberkammer eingespritzt. Die Autoren berichten von Aerosolausbeuten zwischen 30 und 60 %. Diese Probenzuführung ist bei einer Anwendung von kleineren Probenschleifen (5 bis 100 µL) auch für Mikromengen geeignet. Ähnlich wie bei der USN wird auch bei dieser Variante eine Desolvatisierung notwendig, um ein „Überladen“ des Plasmas zu verhindern.

Die direkte Analyse von Feststoffen gelingt durch die Kopplung der ICP-MS mit der Laserablation (LA) [63]. Die Besonderheiten dieser Technik werden u.a. von RICHNER et al. [64] dargestellt. Vorteilhaft bei dieser Probenzuführung ist insbesondere die Möglichkeit der Verteilungsanalyse im Feststoff. Die Probe wird durch Einkopplung der Laserenergie ver-

dampft und das erzeugte Aerosol wird über einen Transportschlauch ins Plasma überführt. Probleme bereiten bei dieser Technik vor allem die Kalibration, da geeignete Standardreferenzmaterialien nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.

Direkte Feststoffanalysen können auch mit der elektrothermischen Verdampfung durchgeführt werden [65-71]. Gleichzeitig ist mit dieser Technik auch die Bestimmung sehr kleiner Probenmengen möglich, und in Verbindung mit einem *Slurry*-Probengeber können Suspensionen analysiert werden [72]. Die Homogenisierung der aufgeschlammten Probenlösung wird hier mittels Ultraschall gewährleistet. Grundlegende Untersuchungen zu dieser Technik wurden von GRÉGOIRE et al. [73] und WALTHER [74] veröffentlicht. Die Probenzuführung mit der ETV wird im Abschnitt 2 ausführlicher dargestellt. Eine weitere Möglichkeit zur direkten Feststoffanalyse liegt im Einsatz von Glimmentladungen. Das ICP-MS-Gerät TS SOLA (Fa. FINNIGAN MAT) gestattet einen zügigen Umbau auf diese Anregungsquelle, die in diesem Fall sowohl für den Probenabbau als auch zur Ionisierung der Analyten dient [75].

Weitere Probenzuführungsmöglichkeiten sind die Hydriderzeugung und die direkte Einführung der Probe ins Plasma (DSI - direct sample insertion). Letztere Methode ist ebenso für Feststoffe geeignet und wird wie die Laserablation ohne Zerstäubungssystem angewendet [76]. Die Elemente, die flüchtige Hydride bilden, können nach entsprechender Probenvorbehandlung mit Hilfe von Natriumborhydrid oder Zinnchlorid entweder direkt ins Plasma überführt oder zuerst in einer ETV-Einheit angereichert werden. Diese Kopplung gelingt effizient, so daß sehr hohe Empfindlichkeiten erreicht werden [77-79]. Die Anwendung einer direkten Injektionszerstäubung (DIN - direct injection nebulization) ins Plasma wurde von POWELL et al. [80] zur Bestimmung von Hg beschrieben. Mit Hilfe dieses Systems konnten die aus der pneumatischen Zerstäubung bekannten *Memory*-Effekte für Hg drastisch reduziert werden.

In letzter Zeit werden häufig Kopplungen von chromatographischen Techniken mit der ICP-MS verwendet. Prinzipiell können diese Verfahren zur Anreicherung oder zur Abtrennung von Analyten dienen. Die Speziation von Hg- und Pb-Verbindungen wurde von SHUM et al. [81] mittels Flüssigchromatographie und anschließender direkter Zerstäubung ins ICP-MS realisiert. Verschiedene Trennmethoden und intermethodische Vergleiche wurden von CARUSO et al. [82] beschrieben. Das ICP-MS wird in diesen Fällen als hochempfindlicher Detektor eingesetzt. Diese Art der Kopplung gestattet die Speziationsanalyse, die im Hinblick auf toxikologische Fragestellungen heute sehr wichtig ist.

1.7 Wichtige Anwendungen der ICP-MS

Eine der ersten Anwendungen der ICP-MS waren Spurenelementbestimmungen in geologischen Proben [83, 84]. Besonders das ausgezeichnete Nachweisvermögen und die Multielementfähigkeit sind ideale Voraussetzungen für die Analyse von Gesteinen und Mineralien. Hervorzuheben sind die Bestimmung der Seltenen Erden, denen wachsendes Interesse entgegengebracht wird. Platingruppenelemente und Gold wurden von TOTLAND et al. [85] in Ge-

steinsproben mittels der ICP-MS mit *Slurry*-Zerstäubung bestimmt. Damit konnte eine deutliche Reduzierung der Probenvorbereitungszeit erreicht werden.

Der Bereich der Umweltproben ist ebenfalls ein geeignetes Feld für ICP-MS-Anwendungen. Für die Untersuchung anthropogener Einflüsse auf die Umwelt sind Elementbestimmungen in Luft, Wasser, Böden und lebender Materie die Grundlage [86]. Die Stärken der ICP-MS gegenüber der ICP-OES bei der Analyse von kontaminierten Bodenproben und Schlämmen wurden von SCHOLZE et al. [87] aufgezeigt. Durch Kopplung der ICP-MS mit der Laserverdampfung können schnelle Übersichtsanalysen ohne vorherigen Druckaufschluß durchgeführt werden. Ein besonderer Vorzug der ICP-MS ist die Möglichkeit der Bestimmung von Isotopenverhältnissen. KRAUSE et al. [88] bestimmten z.B. $^{206/207}\text{Pb}$ -Isotopenverhältnisse in marinen Aerosolen, um atmosphärische Transportvorgänge zu verfolgen. Da die Konzentrationen der meisten interessanten Metalle in atmosphärischen Niederschlägen sehr gering sind, ist die ICP-MS häufig die effektivste Methode für Multielementbestimmungen. JICKELLS et al. [89] berichten über die Bestimmung von Al, Cu, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb und Bi in Schneeproben und anderen Niederschlägen. Das Element Zn wurde in luftgetragenen Partikeln mit der ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung von KANECO et al. [90] bestimmt. Wie die Autoren berichteten lag unter optimierten Bedingungen die relative Standardabweichung unter 5 %.

Neben geologischen Proben ist auch die Spurenelementbestimmung in biologischen Proben relevant. Biologische Materialien kann man grundsätzlich in drei Klassen unterteilen:

1. Gewebe und Körperflüssigkeiten (Organe, Haare, Muskeln, Knochen, Zähne, Blut, Urin, Speichel etc.),
2. Pflanzenmaterialien und
3. Lebensmittel.

Probleme ergeben sich bei diesen Probenarten durch die häufig komplizierte Probennahme (Kontaminationsgefahr, Analytverluste) und den Probenaufschluß [91]. Umfassende Übersichtsartikel wurden von TAYLOR et al. [92, 93] publiziert. Eine der häufigsten Probenmatrices sind Blut und Urin [94-97]. Die Anwendung von Korrekturgleichungen ermöglichte die Bestimmung von Cr und Ni in Blut mit Hilfe der ICP-MS (ALIMONTI et al. [98]). STROH [99] bestimmte Pb und Cd im menschlichen Blut mit dem Verfahren der Isotopenverdünnung (ID-ICP-MS), womit im Vergleich zur externen Kalibration eine höhere Präzision erzielt wurde. Vergleichbare Resultate wurden von PASCHAL et al. [100] und MURPHY et al. [101] mit einer identischen Methode erhalten. VANHOE et al. [102] bestimmten elf Spurenelemente in Serumproben unter Anwendung von drei internen Standards. Es wurde gezeigt, daß nichtspektrale Interferenzen, die vorwiegend massenspezifisch wirkten, damit reduziert werden konnten. Aufgrund der Überlappung des $^{11}\text{B}^+$ -Peaks durch das Signal von $^{12}\text{C}^+$, hervorgerufen durch den hohen Kohlenstoffanteil im Serum, wurde für die Bor-Bestimmung auf m/z 10 ausgewichen [103].

Das Interesse bei der Auswertung der Meßergebnisse geht zunehmend in die Richtung einer Verknüpfung mit relevanten Umweltdaten. BORTOLI et al. [104] bestimmten verschiedene

Schwermetalle (u.a. Al, Cd, Pb) in menschlichen Haaren von Fischern der Region um Venedig und fanden teilweise deutlich erhöhte Konzentrationen an diesen Elementen. Parallel dazu wurden Umweltproben (Algen) analysiert. Seit einigen Jahren gewinnt insbesondere für biologische Probenarten die Speziationsanalyse an Interesse. Dies hat seine Ursache darin, daß für Toxizitätsbeurteilungen die Gesamtelementkonzentration häufig keine relevante Größe ist. VELA et al. [105] beschreiben unterschiedliche Trennmethode (HPLC, GC und SFC), die mit der ICP-MS gekoppelt wurden.

Die ICP-MS wird ebenfalls für zahlreiche industrielle Fragestellungen eingesetzt. Die Bestimmung von Spurenelementen in metallurgischen Proben ist deshalb wichtig, da selbst geringe Verunreinigungen die Eigenschaften von Legierungen verändern können. Ein Verfahren zur Bestimmung von Spuren in Stahlproben wurde von JAKUBOWSKI et al. [106] entwickelt. Hier wurde das ICP-MS mit einer Probenzuführung durch Funkenabtragung gekoppelt, womit ein Aufschluß der Probe vermieden werden konnte. Mittels ETV-ICP-MS wurden Schwefelverunreinigungen in Stählen von NAKA et al. [107] bestimmt. Ebenso ist die ICP-MS zur Analyse von Keramiken [108] geeignet. Wachsendes Interesse gewinnt die Ultraspurenbestimmung in Lösungen und Materialien für die Halbleiterindustrie [109-113]. Die Oberflächenanalyse von Si-Wafern mit ETV-ICP-MS wurde von HUB et al. [114] beschrieben. Mit der gleichen Methode bestimmte BERES [115] eine Reihe von Elementen in hochreiner Salzsäure, die in der Halbleiterindustrie verwendet wird.

Die Analyse von organischen Lösungsmitteln ist in der Regel schwierig, da hier bei einer direkten Zerstäubung Plasmaintabilitäten auftreten. Zusätzlich ergeben sich Probleme aus Kohlenstoffablagerungen am Injektionsrohr oder am *Sampler*-Konus. LOWE und STAHL [116] konnten die erwähnten Störungen beseitigen, indem ein zusätzlicher Sauerstoffgasstrom ins Plasma geleitet wurde. Das Plasma wurde dann mit 1,8 kW betrieben.

Diese Übersicht sollte zeigen, daß den Anwendungen der ICP-MS für Element- und Isotopenbestimmungen kaum Grenzen gesetzt sind. Die Kopplung mit unterschiedlichen Probenzuführungssystemen gewährleistet einen flexiblen Einsatz und kann häufig Störungen, die mit der konventionellen pneumatischen Zerstäubung auftreten, beseitigen oder zumindest reduzieren. Tendenziell wird die Bedeutung der ICP-MS innerhalb der atomspektrometrischen Methoden sogar noch zunehmen, ohne die anderen vollständig zu verdrängen. Dies geht einher mit sinkenden Anschaffungs- und Betriebskosten der ICP-MS-Geräte und den steigenden Anforderungen an die Analytik. Die Überlegenheit im Spuren- und Ultraspurenbereich für die meisten Anwendungen wurde in vielen Publikationen demonstriert. Die Einführung und Verbesserung der hochauflösenden ICP-MS verstärkt diesen Trend.

2 Probenzuführung mit elektrothermischer Verdampfung (ETV)

Die elektrothermische Verdampfung erlaubt als Technik zur Probenzuführung in das induktiv gekoppelte Plasma die Analyse von flüssigen und festen Mikroproben. Gleichzeitig wird die Leistungsfähigkeit der ICP-MS gesteigert, da die Bildung polyatomarer Ionen reduziert wird. Die erreichbaren absoluten Nachweisgrenzen liegen im Vergleich zu einer weiteren Mikromethode der Atomspektroskopie, der ET-AAS, für die meisten Elemente im selben Bereich oder sind sogar besser. Hervorzuheben ist unbedingt der Multielementcharakter der ETV-ICP-MS. Nachteile ergeben sich gegenüber der konventionellen ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung infolge etwas verschlechterter Reproduzierbarkeiten und des höheren Zeit- und Kostenaufwandes. Dieser ist jedoch insbesondere wegen der Möglichkeit einer direkten Analyse von Feststoffen (z.B. Sedimentproben) oft gerechtfertigt. Zukünftig wird die Kopplung mit einem *Slurry*-Probengeber gerade für diese Aufgabenstellungen an Bedeutung gewinnen [117, 118].

2.1 Entwicklung von elektrothermischen Verdampfern für die Probenzuführung

Die erste Publikation, die sich mit der Kopplung der ETV mit dem ICP befaßte, wurde 1974 von NIXON et al. veröffentlicht [119]. Dabei diente ein Tantalblech, das sich in einer Quarzglocke befand, als Verdampfungseinheit. TIKKANEN und NIEMCZYK [120] verwendeten ebenfalls dieses Metall und erzeugten transiente Signale. In weiteren Arbeiten verbesserten diese Autoren das System hinsichtlich der Peakflächenauswertung der Signale [121]. Damit waren Multielementbestimmungen von maximal 10 Elementen möglich. Schließlich wurde der Einfluß von Matrixkomponenten (Na-Salze) auf Pb, Mn und Fe untersucht [122]. KIRKBRIGHT et al. [123, 124] verwendeten einen Graphitstab (70 mm lang und 3 mm Durchmesser) zur Verdampfung der Probe. Das gesamte System wurde durch eine zylindrische Glasglocke abgeschlossen, und die verdampften Analyte wurden mit Hilfe von Ar-Trägergas über eine Polyethylen-Schlauchverbindung ins Plasma transportiert. NG und CARUSO [125] benutzten einen Graphitverdampfer, der mit einer Tantal-Beschichtung überzogen wurde. Mit diesem System konnten stark salzhaltige Proben [126] und ebenso organische Proben [127] direkt analysiert werden. Eine elektrochemische Zelle wurde von LONG und SNOOK [128] zur Voranreicherung von Spurenelementen genutzt und mit dem ICP-OES gekoppelt. Ein ähnliches System, wie es KIRKBRIGHT et al. [123] verwendeten, nutzten GRAY und DATE [11] und koppelten es mit dem ICP-MS. Damit war es möglich, auch Isotopenverhältnisse in Mikroproben zu bestimmen.

Weiterhin wurden ETV-Systeme mit folgenden Techniken gekoppelt:

- mikrowelleninduziertes Plasma mit Atomemissionsspektrometrie (MIP-OES) [129],
- mikrowelleninduziertes Plasma mit Massenspektrometrie (MIP-MS) [130],
- mikrowelleninduziertes Plasma mit Atomabsorptionsspektrometrie (MIP-AAS) [131],
- Gleichstrombogenplasma mit Atomemissionsspektrometrie (DCP-OES) [132] und

- kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma mit Atomemissionsspektrometrie (CMP-OES) [133].

In der Mehrzahl der Veröffentlichungen werden jedoch Anwendungen mit dem ICP beschrieben. Die Ursachen liegen einerseits darin, daß das ICP inzwischen die am häufigsten genutzte Quelle in der Atomspektrometrie ist und andererseits in der Einfachheit der Kopplung.

Nach MATUSIEWICZ [134] kann man drei prinzipiell verschiedene Verdampfungseinheiten unterscheiden:

- Graphitrohröfen,
- offene Verdampfer (Graphitstab, -topf, Metallblech, -wendel) und
- Metalldrähte innerhalb speziell gestalteter Glasrohre, die direkt zum Plasma führen.

Bei den häufigsten Anwendungen werden Graphitrohröfen benutzt, die teilweise nur geringe apparative Änderungen gegenüber den in der ET-AAS verwendeten Systemen aufweisen. Es wird in der Regel zusätzlich ein Ventil am Ausgang des Graphitrohrrofens angebracht, das unmittelbar vor der Verdampfungsphase geöffnet wird. Weiterhin müssen die Gasströme so geleitet werden, daß der Trägergasstrom die Probe ins Plasma überführen kann. Geeignete Systeme werden heute optional zu den entsprechenden ICP-OES- und ICP-MS-Geräten kommerziell angeboten und sind gekennzeichnet durch Robustheit und Kompatibilität sowohl von apparativer Seite als auch hinsichtlich der Softwaresteuerung.

Offene Verdampfungssysteme, die von einer Glasglocke umgeben sind, haben den Vorteil, daß Feststoffe besser dosiert und verdampft werden können. Häufig sind diese Systeme variabler einsetzbar, was auch die Nutzung verschiedenartiger Verdampfermaterialien einschließt. Nachteilig sind die längeren Analysenzeiten aufgrund fehlender Automatisierungseinrichtungen. GOLLOCH et al. [135, 136] beschrieben die Erfahrungen mit einem kommerziellen System, das je nach Probenart zwischen 1 und 50 mg Probemenge verdampfen kann.

2.2 Prinzip und Nutzen der ETV

Als Probenzuführungssystem eignet sich die ETV sowohl für Flüssigkeiten als auch für Feststoffe. In Kombination mit anderen Techniken, wie z.B. der Hydridtechnik, können aber auch gasförmige Proben zugeführt werden. Die Probe wird thermisch behandelt, wobei nach einem Trocknungsschritt meistens eine Vorbehandlungsphase angeschlossen wird. Die nachfolgende Verdampfung hat zum Ziel, daß möglichst ein Maximum der Absolutmenge an Analyten ins Plasma überführt wird.

Hier zeigt sich der gravierende Unterschied zur ET-AAS. Während für die Atomabsorptionsspektrometrie ein hoher Anteil an Analytatomen angestrebt wird, muß die ETV-Probenzuführung lediglich ein Aerosol erzeugen, daß effizient ins Plasma transportiert wird. Daher wird diese Kopplung auch zu den Zweistufentechniken gerechnet [137]. Wie später

noch detailliert gezeigt wird, ist der atomare Zustand nur äußerst selten die optimale Transportform (siehe Abschnitt 2.5).

Die Vorzüge der ETV gegenüber der pneumatischen Zerstäubung lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen [138-140]:

- Möglichkeit der Analyse von Mikroproben,
- höhere Transporteffizienz,
- Möglichkeit der Analyse von organischen Proben und von Proben mit hohen Salzkonzentrationen,
- direkte Feststoffanalyse,
- Spuren-Matrix-Trennung mit geeigneten Temperaturprogrammen und Modifiern,
- potentielle Reduzierung von spektralen Interferenzen,
- Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses und
- extrem niedrige absolute Nachweisgrenzen.

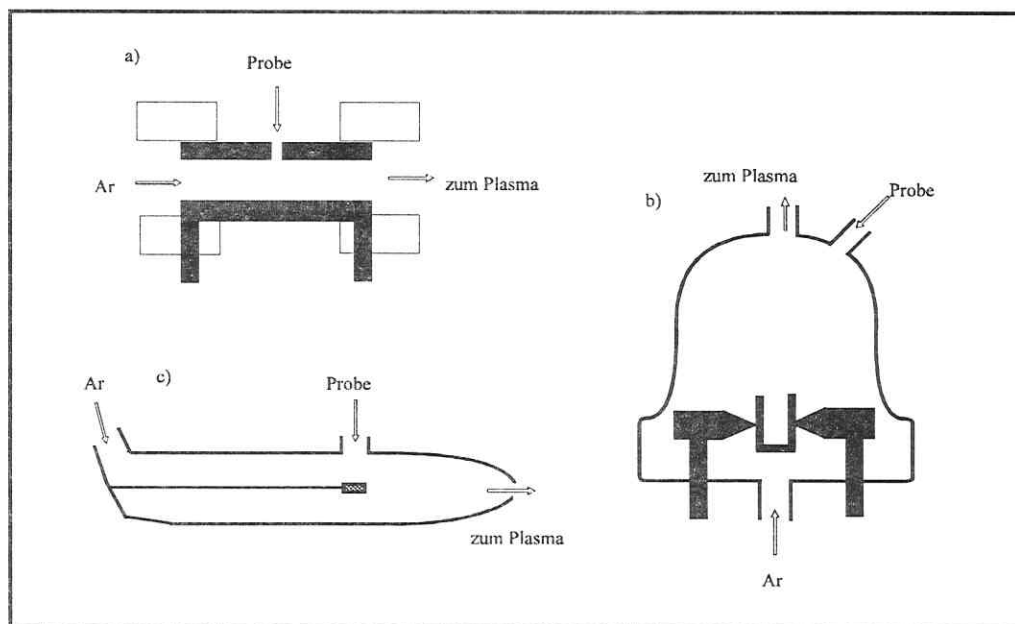


Abb. 2-1: Verschiedene Systeme zur elektrothermischen Verdampfung; a) Graphitrohrföfen, b) Offener Verdampfer und c) Metalldraht innerhalb eines Glasrohres (nach [134])

Insbesondere die Möglichkeit der Multielementbestimmung in Mikroproben macht die ETV zu einer gefragten Technik. Die oben aufgeführten Eigenschaften erweitern die Anwendungsmöglichkeiten der ICP-OES und der ICP-MS beträchtlich, wie an einigen Beispielen gezeigt werden soll. Die Bestimmung von Mo und W sowie von Tl in geologischen Proben mit Hilfe der

ETV-Probenzuführung wurde von PARK und HALL [141, 142] beschrieben. STURGEON et al. [143] bestimmten Ultraspuren von Schwermetallen in Schneeproben. Die direkte Analyse von Meerwasserproben wurde von CHAPPLE und BYRNE [144] publiziert. In der Halbleiterindustrie wurde die ETV-ICP-MS von HUB und AMPHLETT [145] zur simultanen Bestimmung von acht Elementen in ultrareinen Chemikalien eingesetzt. Eine weitere interessante Anwendung wurde von LÜDKE et al. [146] beschrieben. Hier wurden Umweltpartikel aus Autoabgasen auf Kohlenstoffträgern gesammelt, die anschließend in eine Graphitrohrofeneneinheit eingesetzt wurden. Verschiedene Feststoffproben (u.a. Flußsedimente, Klärschlämme) wurden von KURFÜRST et al. [147] mittels ETV in Verbindung mit der ICP-OES analysiert. Nach Anreicherung der Hydride bestimmten MARAWI et al. [148] As, Bi und Te. Die Hydride wurden im Graphitrohr mit metallischem Palladium gebunden. Die Liste der veröffentlichten Anwendungen läßt sich beliebig fortsetzen.

2.3 Prozesse in der Verdampfungseinheit

Der Prozeß der Probenzuführung läßt sich prinzipiell in vier Phasen unterteilen:

1. Trocknung
2. Vorbehandlung
3. Verdampfung
4. Aerosolbildung.

Entsprechend der Probenart und der zu bestimmenden Elemente wird versucht, diese Phasen durch geeignete Temperaturprogramme optimal zu gestalten. Da der Vorteil der Multielementfähigkeit mit dieser Probenzuführung beibehalten werden soll, handelt es sich bei den optimierten Programmen in der Regel um Kompromisse.

In der Trocknungsphase wird das Lösungsmittel möglichst vollständig entfernt. Es wird mit moderaten Heizraten gearbeitet, um ein Verspritzen der Probe zu verhindern. Die verwendeten Temperaturen liegen meistens nur geringfügig oberhalb des Siedepunktes, damit Analytverluste vermieden werden. Diese Phase ist für die Kopplung der ETV mit der Plasmaspektrometrie bei der überwiegenden Zahl der Elemente als relativ unkritisch anzusehen.

Die Vorbehandlungsphase zielt auf die Abtrennung der Matrixbestandteile, soweit diese flüchtiger als die zu bestimmenden Spezies sind und die Analyse stören können. Wenn leichtverdampfbare Elemente (z.B. Cd) bestimmt werden, darf die Temperatur in diesem Schritt keinesfalls zu hoch gewählt werden, da sonst Minderbefunde resultieren. Unter Umständen wird auf eine Abtrennung verzichtet, wenn die Matrix einen Beitrag zur Erhöhung der Transporteffizienz der Analyten leistet. Oftmals empfiehlt sich der Einsatz von Modifiern, die ähnlich ihrer Funktion in der ET-AAS, stabilisierenden Einfluß auf die Analytelemente haben können. Die größere Bedeutung der Modifier liegt jedoch in der Erhöhung der Transporteffizienz für viele Analyte. Im folgenden Abschnitt wird diese Wirkung ausführlicher dargestellt.

Während der Verdampfungsphase sollen die Analyte komplett verflüchtigt werden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zur ET-AAS keine Atomisierung angestrebt wird. Das wesentliche Ziel ist die effektive Bildung eines transportfähigen Aerosols. Wie später noch detailliert gezeigt wird, kann eine zu hohe Verdampfungstemperatur sogar negative Effekte haben, da eine Atomisierung der Analytelemente sich meistens störend auf den Transport auswirkt. Atomarer Analytdampf wird nämlich in der Regel leichter im Transportsystem adsorbiert und führt daher zu Transportverlusten. An dieser Stelle muß noch auf einen weiteren Unterschied zur ET-AAS hingewiesen werden. Obzwar häufig fast identische Graphitrohrsysteme für beide Verfahren verwendet werden (z.B. bei Geräten der Fa. PERKIN ELMER), herrschen in der Verdampfungsphase grundsätzlich andere Bedingungen vor. Während bei der ET-AAS überwiegend ein „Gasstopp“ angewendet wird, transportiert bei der ETV-Kopplung ein verhältnismäßig hoher Trägergasstrom (zwischen 1,0 bis 1,5 L/min) die Analyte aus dem Graphitrohr. Hier wird also durch das Ar-Gas ein Kühleffekt vermittelt. Dieser Effekt führt letztlich auch zu einer schnelleren Aerosolbildung.

Die Entstehung atmosphärischer Aerosole beschreibt man meistens anhand von drei unterschiedlichen Bildungsmechanismen, die zu einer trimodalen Volumenverteilung der Partikel führen. Man kann diese in folgende charakteristische Fraktionen unterteilen:

1. Nukleation: Partikelgröße im Nanometerbereich
2. Akkumulation: Partikelgröße um 0,1 μm
3. Dispersion: Partikelgröße von 1 bis 10 μm .

Die kleinsten Partikel bilden sich durch homogene Kondensation aus der Gasphase. Diese Teilchen können wiederum durch Koagulation wachsen. Diese tritt ein, wenn zwei kleinere Partikel innerhalb eines fluiden Mediums kollidieren und unter Ausbildung eines größeren Teilchens aneinanderhaften. Da die Kohäsionskräfte für sehr kleine Teilchen verhältnismäßig groß sind, ist die Wahrscheinlichkeit für ein „Zusammenbleiben“ nach der Kollision ebenfalls sehr groß. In der dritten Partikelfraktion sind die Teilchen deutlich größer, und sie sind in ihrer Bildung weitgehend unabhängig von den beiden erstgenannten Fraktionen. Mit zunehmender Größe der Partikel muß mit einer erhöhten Sedimentation gerechnet werden [149].

Die Größenverteilung für NaCl- und C-Partikeln, die aus dem Graphitrohr abgegeben werden, wurde von SPARKS et al. [150] mit Hilfe eines Laser-Partikelzählers untersucht. Dabei wurde eine bimodale Verteilung gefunden. Eine Erklärung dieser Beobachtung wurde auf ein Modell von BUCKLE et al. [151] zurückgeführt. Für die Kondensation von Magnesium aus der Dampfphase schlugen die Autoren zwei Mechanismen vor:

1. Partikelbildung durch direkte Kondensation des Dampfes
2. Abkühlen des Dampfes unter Bildung „flüssiger“ Tropfen, die anschließend weiter abkühlen und in den festen Aggregatzustand übergehen.

2.4 Definition der Transporteffizienz

Bevor die Prozesse, die zur Aerosolbildung beitragen, erläutert werden, soll eine Definition für die bereits mehrfach genannte Transporteffizienz gegeben werden. Grundsätzlich gibt es auch hier unterschiedliche Auffassungen, da die „Transportstrecke“ bei den diversen Probenzuführungssysteme nicht einheitlich betrachtet wird. Auf die praktischen Probleme bei der Bestimmung der Transporteffizienz und Vergleiche zwischen den Systemen wird im experimentellen Teil dieser Arbeit konkret eingegangen. Im folgenden orientiert sich die Definition der Transporteffizienz an der von ZARAY und KANTOR [152] sowie von LONG et al. [153]. Diese Autoren wiederum verwenden eine Definition wie sie durch IRVING et al. [154] beschrieben wurde. Die dort vorgeschlagene Begriffsbestimmung ist in sich konsistent und plausibel.

Nach LONG et al. [153] wird die Transporteffizienz ϵ_T definiert als das Verhältnis der Menge Analyt, die die Atomisierungszelle erreicht, zur Analytmenge, die beim Probenzuführungsprozeß verbraucht wird (Gl. 2.1).

$$\epsilon_T = \frac{m_{\text{ICP}}}{m_{\text{PE}}} \quad (2.1)$$

(m_{ICP} - Analytmenge im Plasma, m_{PE} - Analytmenge im Probenzuführungssystem)

Bei der hier betrachteten Kopplung ist das ICP die *Atomisierungszelle*. Die experimentelle Bestimmung der Transporteffizienz kann nach Gl. 2.1 sehr einfach gestaltet werden. Da die Effizienz bei der pneumatischen Zerstäubung für alle Elemente i.a. gleich ist, wird der Wert über das Verhältnis Zerstäuberauslauf zur Förderrate ermittelt. Bei der Probenzuführung mittels ETV kann am Ende des Transportschlauches der Analyt mit einer geeigneten Apparatur aufgefangen und anschließend über eine externe Kalibration bestimmt werden. Die erhaltene Konzentration wird auf die absolute Masse umgerechnet und zur ursprünglich verdampften Menge ins Verhältnis gesetzt. Diese Vorgehensweise wurde von einigen Autoren beschrieben (u.a. [155]). In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Verfahren nicht angewendet, da aufgrund ungünstiger Analysenbedingungen diese Werte nur begrenzt aussagekräftig sind. Im experimentellen Teil wird auf diese Frage detailliert eingegangen.

Für den Vergleich der Transporteffizienzen von pneumatischer Zerstäubung und ETV-Probenzuführung wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit eine Erweiterung definiert, um eine realistischere Beurteilung zu ermöglichen. Zur Unterscheidung wird diese Größe als „formale Transportverbesserung“ bezeichnet.

Aus der oben gegebenen Definition wird nicht klar, daß die Transporteffizienz nur indirekt mit dem Analytsignal zusammenhängt. Diese Aussage ist im Hinblick auf einen Vergleich unterschiedlicher Probenzuführungssysteme wichtig. Um die Verbesserung der Transporteffizienz der ETV-Probenzuführung im Vergleich zur PN aus den erhaltenen Meßwerten zu bestimmen, wurde die Definition erweitert. Der „Transportweg“ schließt demnach auch die Bereiche nach dem ICP bis zum Detektorsystem ein. Damit werden Änderungen in den Plasma-

bedingungen und im Ionenlinsensystem berücksichtigt. Der Rechenalgorithmus wird im folgenden dargestellt:

1. Pneumatische Zerstäubung

Die Teilchenanzahl (A_{TA}), die pro Zeiteinheit dem Probenzuführungssystem zugeführt wird, läßt sich nach Gl 2.2 berechnen als:

$$A_{TA} = A_A * P \quad (2.2)$$

(A_A - Teilchenanzahl für den Analyt in [Anzahl/L], P - Pumprate in [mL/min])

Die Anzahl der Analytteilchen in einem bestimmten Volumen ergibt sich aus der AVOGADRO-Konstante und der eingesetzten Analytkonzentration. Die Förderrate der Pumpe kann einfach ermittelt werden. Die Zählrate ergibt sich aus dem gemessenen Signal ($I_{A, PN}$ in [cps]). Die „formale Nachweiseffizienz“ (τ_{PN}) wird dann gegeben durch:

$$\tau_{PN} = \frac{I_{A,PN}}{A_{TA}} * 100 \% \quad (2.3)$$

2. Elektrothermische Verdampfung

Es kann die Teilchenanzahl (A_{abs}), die ins Graphitrohr dosiert wurde, aus der AVOGADRO-Konstante und der angewendeten Absolutmenge berechnet werden. Die integrierte Intensität: ($I_{A, ETV}$ in [counts]) wird gemessen. Damit ergibt sich die „formale Nachweiseffizienz“ (τ_{ETV}) durch:

$$\tau_{ETV} = \frac{I_{A,ETV}}{A_{abs}} * 100 \% \quad (2.4)$$

3. Vergleich von ETV- mit PN-ICP-MS

Die „formale Transportverbesserung“ (α) beim Übergang von PN auf ETV läßt sich dann er rechnen als:

$$\alpha = \frac{\tau_{ETV}}{\tau_{PN}} \quad (2.5)$$

2.5 Theorie der Transportphänomene

Die Vorgänge in der Verdampfungseinheit und der sich anschließende Transport der Analyten zum ICP über eine Transportverbindung werden bis heute nicht hinreichend verstanden. Die Optimierungsstrategien analytischer Aufgabenstellungen folgen daher fast ausschließlich empi-

rischen Überlegungen. Wesentliche Beiträge zum besseren Verständnis der Nukleationsprozesse nach einer elektrothermischen Verdampfung gehen auf KANTOR [137, 156, 157] zurück. Während eine Kondensation in der ET-AAS die Analysensignale negativ beeinflusst, ist diese bei der ETV in Verbindung mit der Plasmaspektrometrie sogar essentiell und „gewollt“. FRECH et al. [158] fanden, daß die Kondensation in Graphitrohren nicht nur für karbid- bzw. oxidbildende Elemente von Bedeutung ist, sondern ein generelles Phänomen darstellt. Weiterhin berichten sie, daß die Kondensation von Matrixdampf grundsätzlich in allen Typen von elektrothermischen Verdampfern beobachtet wird. Diese Kondensation findet nicht nur an den kälteren Graphitrohrenden statt, sondern tritt ebenfalls im Zentrum des Rohres (in der Nähe der Dosieröffnung) auf. Im folgenden werden die Einflußfaktoren auf die Aerosolbildung und die unterschiedlichen Nukleationsprozesse, die in Graphitrohrverdampfern relevant sind, besprochen.

Einflußfaktoren

- Eigenschaften der verdampften Substanz,
- Konzentration dieser Komponente in der Dampfphase (bestimmt durch Masse der Probe, Heizrate, Trägergasströmung) und
- Eigenschaften und Menge der Matrix, die zusammen mit den Analyten verdampft.

Diese Eigenschaften und Bedingungen wirken sich direkt auf die Aerosolbildung und den Transport aus und beeinflussen indirekt die analytische Empfindlichkeit, die Linearität der analytischen Funktionen und die Anfälligkeit gegenüber Matrixeffekten.

Aerosolbildung durch „physikalische Kondensation“ des Dampfes. Dieses geht auf ein Unterschreiten des Dampfdruckes durch Abkühlung des Dampfes bzw. der Dampf-Gasmischung zurück. Der einfachste Weg zu einer effizienten Kühlung ist die Mischung mit einem turbulenten kalten Gasstrom. Wenn die Kondensationskerne aus dem Dampf selbst gebildet werden, spricht man von einer homogenen Nukleation oder Selbstnukleation [159]. Durch Kollisionen der Spezies entstehen zuerst Cluster. Diese werden bereits unterhalb der Dampfsättigung gebildet. Mit ansteigendem Dampfdruck wird eine Übersättigung des Dampfes (Gl. 2.6) erreicht, die zur Ausbildung von Partikeln an den vorhandenen Clustern führt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Bildung von stabilen Kernen [160]. Das Tröpfchen- bzw. Partikelwachstum verläuft dagegen wesentlich schneller. In der klassischen Nukleationstheorie wird der kritische Tropfendurchmesser (d_p^*) angegeben als:

$$d_p^* = \frac{4\sigma V_m}{kT \ln S} \quad (2.6)$$

(σ - Oberflächenspannung des flüssigen Tropfens, V_m - Molvolumen der Gasspezies, k - BOLTZMANN-Konstante, T - Temperatur, S - Sättigungsverhältnis)

Aus der Gl. 2.6 wird klar, daß kleinere Partikeldurchmesser erhalten werden, wenn das Sättigungsverhältnis zunimmt. Dieses Verhältnis ist wie folgt definiert:

$$S = \frac{p_{\text{vap}}}{p_c(T)} \quad (2.7)$$

(S - Sättigungsverhältnis, p_{vap} - partieller Dampfdruck, $p_c(T)$ - Gleichgewichtsdampfdruck)

Wenn eine bekannte Menge unter dynamischen Bedingungen verdampft wird, kann man mit Hilfe der Gl. 2.8 für Graphitrohrsysteme den Partialdruck mit hinreichender Genauigkeit berechnen.

$$p_{\text{vap}} = \frac{N_s T_g R}{V_g t_v} \quad (2.8)$$

(N_s - verdampfte Stoffmenge, T_g - Temperatur des Trägergases, R - Gaskonstante, V_g - Trägergasströmung, t_v - mittlere Verdampfungszeit der Probe)

Aus Gl. 2.8 ist ersichtlich, daß bei einer gegebenen Probenmenge die gewählten Arbeitsbedingungen im Ofen den Partialdruck bestimmen. Gleichzeitig wird klar, daß für schwerer flüchtige Substanzen unter identischen Bedingungen im Ofen eine höhere Übersättigung erreicht wird, da der Gleichgewichtspartialdruck hier niedriger ist. An einem konkreten Beispiel soll dieser Sachverhalt veranschaulicht werden. Die Berechnungen des Sättigungsverhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur unter Berücksichtigung der ETV-Verhältnisse (siehe KANTOR in [156]) zeigen, daß bei $\text{CdCl}_{2(g)}$ das betrachtete Sättigungsverhältnis bereits bei einer höheren Temperatur als im Falle von reinem Cd-Dampf erhalten wird. Daraus folgt, daß ein höherer Nukleationsgrad und somit eine höhere Transporteffizienz für $\text{CdCl}_{2(g)}$ beobachtet werden müßte. Dies liegt daran, daß $\text{Cd}_{(g)}$ einen längeren Weg benötigt, um genügend abgekühlt zu werden und damit auch an kälteren Teilen des ETV-Systemes adsorbiert werden kann. Tatsächlich wurde diese Vermutung bereits durch EDIGER und BERES [161] bestätigt. In dieser Arbeit wird im Abschnitt 5 anhand eigener Untersuchungen auf dieses Phänomen eingegangen.

Weiterhin ist die Partikelgröße von der Übersättigung abhängig. Grundsätzlich gilt, daß die mittlere Partikelgröße um so geringer ist, je höher der Grad der Übersättigung zu Beginn ist [162]. Ein weiteres Partikelwachstum wird durch die BROWNSche Bewegung hervorgerufen, die zu Zusammenstößen und anschließender Adhäsion von Partikeln führt. Alle Prozesse die zum Partikelwachstum beitragen, können nach KANTOR in Gl. 2.9 zusammengefaßt werden [156].

$$d_p = k_s c_v^{0,4} \quad (2.9)$$

(d_p - Partikeldurchmesser, k_s - Konstante, c_v - Dampfkonzentration zu Beginn)

Das bedeutet, daß eine Änderung der Partikelgröße eine sehr große Änderung der Dampfkonzentration und damit der Probenmenge bedingt. Eine moderate Zunahme der Probenmasse führt also eher zu einer Erhöhung der Partikelkonzentration, als zu einer Vergrößerung der Partikeldurchmesser. Das bedeutet wiederum, daß die Transporteffizienz nicht signifikant zunimmt mit der Probenmasse. Allerdings ist diese Aussage nur gültig, wenn Nukleation und Kondensation sofort stattfinden, was insbesondere für schwerer verdampfbare Substanzen zutrifft.

Kondensation an Fremdpartikeln. Häufig haben die Analyten und Matrixkomponenten ähnliche Verdampfungseigenschaften und es findet eine zumindest partiell simultane Verdampfung im Rohr statt. Entsprechend den Gl. 2.7 und 2.8 bilden sich also zuerst stabile Kerne der Hauptkomponenten. Anschließend kommt es zur Kondensation des Analytdampfes an den Partikeln der Probenmatrix, die hier als Nukleationskeime dienen.

Der andere Grenzfall wäre die komplette Separation der Verdampfung von Analyt und Matrix. In diesem Fall hätte beispielsweise eine schwerverdampfbare Matrix auf den Transport eines leichtverdampfenden Analyten keinen Einfluß. Allerdings wird in der Regel im Verdampfungsschritt eine „superschnelle“ Aufheizung angewendet, deren Heizrate bei 2000 K/s liegt. Man kann davon ausgehen, daß unter diesen Bedingungen der Analyt zumindest einen Teil der Matrix „sieht“. Eine ausreichende Durchmischung vorausgesetzt, folgt daraus, daß selbst schwerer verdampfbare Matrixbestandteile die Transporteffizienz erhöhen können. Die typischen Signale weisen dann eine Schulter auf. Analog zur Kondensation an Matrixbestandteilen können bewußt eingesetzte Modifier (meistens anorganische Salze) die Aerosolbildung forcieren. Diese Thematik wird im Abschnitt 2.6 anhand von Literaturdaten ausführlich diskutiert.

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Verdampfungstemperaturen oberhalb 2000 °C eine nicht unerhebliche Korrosion des Graphitrohres auftritt [150, 163]. Die dabei emittierten Kohlenstoffpartikel können ebenfalls Kondensationskeime für Analytdampf sein und somit den Transportprozeß unterstützen. Eine analoge Aussage kann für metallische Verdampfer (z.B. Wolfram [164]) gemacht werden.

Ebenso können zusätzlich eingebrachte gasförmige organische Substanzen Cluster bilden, die zur Aerosolformation beitragen. Dieser Effekt wird beispielsweise für den Transport von Radionukliden in der Kernforschung ausgenutzt [165, 166]. Dort wird vornehmlich Ethylen eingesetzt. Bei Graphitrohren sind insbesondere die Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe gut geeignet, die infolge Pyrolyse stabile Nukleationskeime bilden. Verschiedene Autoren haben zur Erhöhung der Transporteffizienz derartige Gase in der ETV-ICP-MS verwendet [167, 168].

Generell gilt, daß die Kondensation von Analytdampf an Fremdpartikeln die in Graphitrohren am häufigsten auftretende Form der Kondensation ist. Mit wenigen Ausnahmen ist dieser Prozeß mit einer Erhöhung der Transporteffizienz verbunden, oder anders formuliert, ein positiver *Carrier*-Effekt wird beobachtet. Seltener werden Analytverluste festgestellt. Diese sind dann möglich, wenn die Partikel über einen kritischen Durchmesser hinauswachsen. Diese großen Partikel werden dann entsprechend der Gravitations- und Strömungskräfte während des Transportes abgelagert.

Aerosolbildung durch „chemische Kondensation“ des Dampfes. Im Unterschied zur Kondensation an Fremdpartikeln kommt es bei dieser Art zu einer vorgelagerten Gasphasenreaktion. Dabei wird eine schwerere flüchtige Verbindung gebildet. Ein typisches Beispiel ist die Bildung von Metalloxid (oder -hydroxid)-Aerosolen aus leichtflüchtigen Metallhalogeniden infolge einer homogenen Gasphasenhydrolyse. Da Wasser permanent aus Graphitrohren abgegeben wird, ist diese Reaktion wahrscheinlich. Weiterhin können Reaktionen zwischen dem Analytdampf und CO bzw. CO₂ eintreten, die ebenfalls im Rohr entstehen.

Aus den oben abgeleiteten Aussagen folgt, daß die Temperatur- und Strömungsverhältnisse im Verdampfungssystem einen entscheidenden Einfluß auf die Aerosolbildung haben. Demzufolge spielt die Konstruktion der Verdampfungseinheit und die sich unmittelbar anschließende Verbindung zum ICP eine wichtige Rolle. Kleinere Änderungen, wie z.B. die Anwendung eines zusätzlichen Kühlgases [169, 170] konnten hier auch bei kommerziellen Systemen erfolgreich angewendet werden.

Die für den Transportprozeß entscheidenden Parameter sind:

- Trägergasstrom,
- Heizrate und Endtemperatur im Verdampfungsschritt und
- Anwendung von Modifiern.

Während die Optimierung der Gasströme und des Temperaturprogramms relativ einfach durchzuführen sind, erfordert die Auswahl geeigneter Modifier umfangreichere Untersuchungen. Dabei ist insbesondere zu beachten, daß es keine universell einsetzbarer Modifiern gibt.

2.6 Stand der Untersuchungen zum Einsatz von Transporthilfen

In der ETV-ICP-MS ist die Anwendung von Transporthilfen für viele Problemstellungen notwendig. Umfangreiche Untersuchungen zur Bedeutung von chemischen Modifiern für den Transportprozeß wurden von EDIGER und BERES 1992 publiziert [161]. Sie untersuchten vier verschiedene Modifier (NaCl, Pd(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Te(NO₃)₄) in ihrer Wirkung auf 20 Elemente. Dabei konnten sie zeigen, daß die Wirkung sowohl von den thermischen Eigenschaften der Elemente als auch von den eingesetzten Modifiermengen abhängt. In Analogie zur Theorie von KANTOR (siehe Abschnitt 2.5), führten die Autoren den positiven Transporteffekt auf die

verbesserte Aerosolbildung der Analyten zurück. Der Terminus „physikalischer *Carrier*“ wurde erstmals von diesen Autoren benutzt.

In etwa einem Drittel der Publikationen über ETV-ICP-MS wird der Einsatz von Modifiern beschrieben. Dabei unterscheiden sich die Wirkmechanismen und Einsatzformen der Substanzen teilweise erheblich. Im folgenden soll eine systematische Einteilung der Modifier diesem Gesichtspunkt Rechnung tragen.

Anorganische Substanzen. Bereits in einer der ersten Arbeiten von KIRKBRIGHT et al. [124] zur ETV-ICP-OES wurde bei der Bestimmung von Cadmium Na_2SeO_4 zugesetzt. Die Autoren berichten, daß die beobachteten Transportverluste minimiert werden konnten und berechneten für Cd eine Transporteffizienz von 60 %. KANTOR und ZARAY [171] konnten durch Einsatz von Na_2SeO_3 ebenfalls die Intensitäten für Cd steigern, was sie mit der Bildung von CdSe erklärten. Ähnliche Verstärkungseffekte wurden bei der Zugabe von Tellurverbindungen als Modifier festgestellt. Diese können analog zur Bildung von CdTe führen und damit Transportverluste verringern.

TANAKA et al. [172] beobachteten Intensitätssteigerungen bis zu einem Faktor von 9,3 für 100 pg Cd, wenn sie einen Mixmodifier aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ verwendeten. So konnten für 14 Elemente die besten Ergebnisse erzielt werden. Insbesondere für leichtflüchtige Elemente wie Cd, Se und Zn waren die Verbesserungen erheblich. Die Anwendung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ allein brachte für Se einen Empfindlichkeitsanstieg um den Faktor 22,5. Da Pd- und Mg-Modifier in der GF-AAS bereits etabliert waren, lag es nahe, diese auch für ETV-ICP-Kopplungen einzusetzen. GRÉGOIRE et al. [173] fanden bei der ETV in Verbindung mit dem ICP-MS mit einem Mixmodifier aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ für Pb, Sn und Ag ebenfalls signifikante Empfindlichkeitsverbesserungen. Gleichzeitig wurden beim Einsatz der Modifier lineare Kalibrationen erhalten.

Bei einer komplexen Probenmatrix wie Schwebstoffen fanden WALTHER et al. [174], daß Pd-Modifier für die Elemente As, Bi, Cd, Li, Sb, Se, Sn und Zn sehr gut geeignet sind. Die Autoren berichten, daß neben der Erhöhung der Signalintensitäten auch die Reproduzierbarkeiten deutlich verbessert wurden (RSD-Werte: 1 bis 8 %). Weiterhin wurden Ir und Ru sowie ein Gemisch aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mit geringerem Erfolg als Modifier für diese Elementgruppe getestet. ULRICH et al. [175, 176] verwendeten ebenfalls diesen Mixmodifier bei der Bestimmung von V, Pb und Ni in Sandsteinproben sowie für As. Für letztgenanntes Element konnte damit die absolute Nachweisgrenze von 12,4 auf 2,0 pg gesenkt werden. Besonders für leichtverdampfbare Elemente (u.a. Cd und Sb) beobachteten BERRYMAN et al. [177] im Falle eines Gemisches aus $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und NaCl deutliche Intensitätsverbesserungen.

Bei der Bestimmung von Pd und As setzten HALL et al. [178] 1500 ng $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ als Modifier zu. Für Pd fanden die Autoren eine Intensitätserhöhung um einen Faktor 4 für 30 pg an Analyt. Der Modifier bewirkt, daß die Reduktion von Pd im Graphitrohr zurückgedrängt wird. Die Autoren berichten weiterhin, daß die ohne Modifiereinsatz beobachteten *Memory*-Effekte bei As deutlich reduziert werden konnten. Die Bestimmung von As ist aufgrund der

Interferenz auf m/z 75 ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$) mit PN-ICP-MS häufig sehr schwierig. Durch Einsatz der ETV konnten CAREY et al. [179] diese Störung reduzieren. Eine vollständige Beseitigung der Interferenz gelang jedoch nicht. Die Autoren konnten dies auf Chloridverunreinigungen im $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Modifier zurückführen. GRÉGOIRE [180] verwendete ebenfalls $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ für die Bestimmung der Elemente der Platingruppe in geologischen Proben. Die Intensitäten wurden bis zu Faktor 10 erhöht. Etwas geringere Effekte wurden mit CuCl_2 und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ beobachtet. Ein Vergleich der Intensitäten für 0,25 ng Os ergab für den Fall von Tellur als Modifier eine Verbesserung um einen Faktor 20 [181]. Weiterhin wurden in dieser Arbeit die Modifier NaCl, 8-Hydroxy-chinolin, Nickel und Selen untersucht. Die Effekte lagen jedoch deutlich unterhalb der mit Tellur beobachteten Ergebnisse.

Durch Zugabe von 100 ng NaCl als Modifier konnte die absolute Nachweisgrenze für Ag von 1,7 pg auf 0,23 pg herabgesetzt werden, wie es von LAMOUREUX et al. [182] berichtet wurde. Um den zugrundeliegenden Mechanismus aufzuklären, wurde ein elektrothermischer Verdampfer so modifiziert, daß eine simultane Messung von GF-AAS- und ETV-ICP-MS-Signalen möglich wurde. WANNER et al. [183] untersuchten verschiedene halogenhaltige Modifier (NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br , NaCl) hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung der schwerflüchtigen Elemente B, La und U. Für das Element B wurde gefunden, daß durch NH_4F als Modifier *Memory*-Effekte beseitigt werden können. Dies führten die Autoren auf die Bildung von BF_3 zurück. Bei der Bestimmung von La und U konnten nur mit gasförmigen Modifiern befriedigende Ergebnisse erreicht werden.

Der Meerwasserstandard NASS-3 (open ocean seawater) wurde von LAMOUREUX et al. [184], GRÉGOIRE et al. [185] und HUGHES et al. [186] als Modifier verwendet. In der letztgenannten Publikation wird die Wirkung der Hauptkomponenten des Standards (NaCl und MgCl_2) auf verschiedene Elementgruppen beschrieben. Der besondere Vorzug dieses Mixmodifiers besteht darin, daß die einzelnen Komponenten zu unterschiedlichen Zeiten verdampfen und damit auch für unterschiedlich flüchtige Analyten wirksam sind. Um Aussagen zum Mechanismus zu erhalten, wurden die Komponenten des Gemisches einzeln als Modifier untersucht. Für einige Elemente konnten dabei etwas höhere Empfindlichkeitssteigerungen erreicht werden. Beispielsweise wurden für 20 pg Cd mit MgCl_2 in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Verbesserungen bis zu Faktor 11,5 gefunden, während mit dem NASS-3 Modifier die Empfindlichkeit maximal um einen Faktor von 8,5 zunahm. Die besondere Eignung von MgCl_2 für leichtflüchtige Elemente wird auf die Hydrolyse zu MgO unter gleichzeitiger Bildung von HCl zurückgeführt. Anschließend können sich die entsprechenden Analytchloride bilden. Für schwerverdampfbare Analyte konnten jedoch auch mit NASS-3 als Modifier keine bzw. nur geringe Effekte beobachtet werden. Der gleiche Modifier wurde von HINDS et al. [187] für die Bestimmung von leichtverdampfenden Elementen in Nickellegierungen und von MCINTYRE et al. [188] für Ra und andere Erdalkalielemente eingesetzt.

GRAY et al. [189] bestimmten In, Sb, Sn und U, indem sie Ti als Modifier verwendeten. Für die genannten Elemente lagen die Empfindlichkeitserhöhungen um Faktor 2 bis 3. Der physikalisch-chemische Hintergrund für diesen Effekt konnte nicht geklärt werden, jedoch

vermuten die Autoren, daß Ti durch seine hohe Reaktivität den Verdampfungsprozeß im Graphitrohr katalysiert.

Organische Substanzen. Seltener werden in der ETV-ICP-MS organische Substanzen als Modifizier eingesetzt. Dennoch wurden bei einigen speziellen Anwendungen Erfolge erzielt. EDIGER und BERES [161] untersuchten für die Elemente Co, V und In den Einsatz von Zitronensäure. Für alle Analyten wurden bei einer Zugabe von Zitronensäure lineare Kalibrationskurven erhalten. In der Verdampfungsphase pyrolysiert die Zitronensäure und es entstehen Kohlenstoffpartikel, die dann als Nukleationskeime fungieren.

TAO et al. [190-192] beschrieben verschiedene *in situ* Alkylierungsmethoden bei der Bestimmung von Zn, Be und Ga mit ETV-ICP-OES. Diese Autoren fanden, daß die Überführung von Spuren dieser Elemente verbessert wird, wenn in einer vorgelagerten Reaktion die Alkylverbindungen der jeweiligen Elemente gebildet werden. Eine ähnliche Prozedur wird von TAO und KUMAMARU [193] für das Element Cd beschrieben. Hier wurde ein Aliquot einer Cd-Standardlösung (2 bis 30 µL) in eine Wolfram-Küvette pipettiert. Nach einer Trocknungsphase wurden 15 µL einer Ethylmagnesiumbromidlösung zugegeben. Im anschließenden Temperaturprogramm entsteht Alkylcadmium, welches sehr effizient ins Plasma transportiert werden kann. Die Autoren erreichten eine absolute Nachweisgrenze von 11 pg. Zur Bestimmung von Cr in Aluminiumlegierungen und in Steinproben benutzten die gleichen Autoren [194] die entsprechenden Oxinkomplexe.

Gase. Die Anwendung eines alternativen Gases, zusätzlich zum Transportgas Ar ist in der Praxis sehr einfach zu realisieren. Insbesondere für refraktäre Elemente zeigte sich, daß mit gasförmigen Modifiern die besten Resultate erreicht werden.

Der Einsatz von Freonen wird in der Literatur oft beschrieben. In der Gasphase bilden sich dabei die leichtflüchtigen Halogenidverbindungen, womit einerseits die Transporteffizienz verbessert und andererseits *Memory*-Effekte deutlich verringert werden. HALL et al. [141, 178] setzten Freon bei der Verdampfung von Mo und W ein. Die Karbidbildung beim W konnte damit entscheidend zurückgedrängt werden. Ebenfalls einen zusätzlichen Freon-Gasstrom (zwischen 0,1 bis 0,5 mL/min) verwendeten HULMSTON und HUTTON [195] bei der Bestimmung von U. Die Autoren erklären die positive Wirkung des Modifiers mit der bevorzugten Bildung des Fluorids in der Gasphase. Für U konnte so ein scharfes Peaksignal beobachtet werden, was ohne Zugabe des Modifiers nicht möglich war. Diese Beobachtungen werden von WANNER et al. [183] bestätigt. Die Autoren untersuchten verschiedene gasförmige und feste Modifizier für La und U. Sie fanden, daß mit Freonen Empfindlichkeitssteigerungen um Faktor 1000-5000 erzielt werden können. Die absoluten Nachweisgrenzen für La und U lagen bei etwa 10 fg. Nach einer Optimierung der Gasvolumenströme ergaben sich Modifizierkonzentrationen bei 0,25 % v/v für CHF₃ und bei 2,5 % v/v für CCl₂F₂. BERES et al. [196] erzielten für U bereits mit 0,05 % v/v an CHF₃ die besten Ergebnisse. Zur Bestimmung von Y und Seltenen Erden empfehlen GOLTZ et al. [197] den Einsatz von 0,3 % v/v an CHF₃. Die Peakbreiten

konnten deutlich verringert werden, was auch für diese Elemente eine verminderte Karbidbildung anzeigt. CCl_2F_2 wurde von ALARY et al. [198] bei der Bestimmung der Elemente Zn, Pb, Cd, Cr, Mn, V, Cu, Ti und Ca verwendet. Dabei handelte es sich um Zeolithproben, die als *Slurries* eingesetzt wurden. Es wurden signifikante Unterschiede im Verhalten der Karbid- und der Nichtkarbidbildner beobachtet. Während der Ti-Peak deutlich vergrößert und früher erscheint, wenn CCl_2F_2 benutzt wird, sind die Effekte für Cd nur marginal bzw. bewirken sogar eine Verkleinerung des Signales. Um Ca, Fe und Ti in SiC-Pulvern zu bestimmen, verwendeten ZARAY et al. [199] CCl_2F_2 . Die Bildung von SiCl_4 in der Gasphase ist dabei sehr wahrscheinlich.

KANTOR und ZARAY [171] fanden, daß CCl_4 als Modifier bei der Bestimmung von Cd sehr gut geeignet ist. In der Gasphase bilden sich zuerst Aerosolpartikel vom Modifiervgas und zusätzlich CdCl_2 -Dampf. Beide Prozesse erhöhen die Transporteffizienz für Cd. Die gleichen Autoren verwendeten CCl_4 auch bei der Bestimmung von Ti [200]. In einer weiteren Publikation dieser Autoren wurde Toluol dem Gasstrom zugesetzt [152]. Die positive Wirkung wurde auf zwei Prozesse zurückgeführt: (a) Regeneration der Pyroschicht im Graphitrohr durch Toluol und (b) Kondensation der Analyten an den Pyrolyseprodukten in der Gasphase.

Einen anderen Weg beschreiben WILDNER und WÜNSCH [201]. Zur besseren Abtrennung der Matrix (hochreine Nichtmetalle) wurde zuerst Wasserstoff eingebracht und danach zur Vermeidung der Karbidbildung CCl_2F_2 in den Gasstrom zugesetzt. Eine Erhöhung der Transporteffizienz für Pb, Mn, Mg und Cr durch Zugabe von H_2 beschrieben MATOUSEK und MERMET [202]. Die Autoren erklären die Verbesserung mit einer Reduzierung der Verdampfungstemperatur für die jeweiligen Elemente im Graphitrohr. SHIBATA et al. [203] setzen ebenfalls H_2 zum Transportgas zu und beobachteten eine Zunahme der Signale für In, Tl, Pb, Ag, Bi und Te. Allerdings begründen sie diesen Effekt ausschließlich mit einer Verbesserung der Ionisationsbedingungen im Plasma.

Sonstige. FONSECA et al. [204] beobachteten eine höhere Transporteffizienz für V, Ni, Cu und Pb, wenn diese in *Slurries* (NIST SRM 1548) bestimmt wurden. Die Verbesserungsfaktoren lagen für alle Elemente um 2. Die Autoren vermuten, daß die Matrix, im Sinne eines „physikalischen *Carriers*“, einen positiven Effekt bewirkt. Der Einsatz von PTFE-*Slurries* für ETV-ICP-OES-Messungen wurde von HU et al. [205, 206] beschrieben. Damit wurde zum einen für viele Elemente der Transport ins Plasma verbessert und weiterhin konnte für einige Elemente die Karbidbildung zurückgedrängt werden, da der Modifier gleichzeitig als Fluorierungsreagenz wirkt.

Zur Bestimmung von Spurenelementen in keramischen Pulvern nutzten NICKEL et al. [207-209] eine vorgelagerte Reaktion. Verschiedene Modifier wurden hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens mit SiC untersucht. Die besten Resultate wurden mit einem Gemisch aus BaO und CoF_2 (1:1) erhalten.

Potentielle Nachteile von Modifiern. Im Vorangegangenen wurde der erfolgreiche Einsatz von Modifiern für ETV in Verbindung mit der Plasmaspektrometrie beschrieben. Die Möglichkeiten und damit auch die Anwendungen dieser Technik konnten so stark erweitert werden. Dennoch ist die Verwendung von Modifiern nicht immer unkritisch. Insbesondere bei der ETV-ICP-MS müssen potentielle Nachteile berücksichtigt und diskutiert werden.

Der limitierende Faktor für die Nachweisgrenze ist bei vielen Problemstellungen nicht die apparative Leistungsfähigkeit respektive Empfindlichkeit des ICP-MS-Gerätes, sondern häufiger die Blindwertproblematik. Da die Wirksamkeit von Modifiern, aufgrund der in 2.5 dargelegten Prozesse, erst bei einem 100 bis 1000fachen Überschuß zum Tragen kommt, sind die Anforderungen an die Reinheit dieser Substanzen extrem hoch. EDIGER und BERES [161] wiesen darauf hin, daß die Kontaminationsprobleme durch Modifier für die ETV-ICP-MS deutlich höher zu bewerten sind als bei der ET-AAS. Aus diesem Grund sind die mit Modifiern erreichbaren relativen Nachweisgrenzen nur selten besser als die der PN-ICP-MS. Allerdings liegt die Stärke der ETV-Probenzuführung darin, extrem niedrige absolute Nachweisgrenzen zu erhalten.

Obwohl durch gezielte Matrixabtrennung mittels ETV-Probenzuführung prinzipiell nichtspektrale und spektrale Interferenzen reduziert werden können, führt die Verwendung von Modifiern unter Umständen zu neuen Störungen. Da die Modifier quasi zeitgleich mit den Analyten verdampfen, werden deren Anregungs- und Ionisationsbedingungen im Plasma beeinflusst. Daraus können Signaldepressionen resultieren, die in erster Linie bei Elementen mit hohem Ionisationspotential auftreten. PARK et al. [210] haben für jeweils 1 µg Matrixelement (Na, Cr, Ni, Ca und Se) den Einfluß auf 1 ng Analyt (As, Cd und Cu) untersucht. Um die Plasmaladungseffekte von den anderen Matrixeffekten zu separieren, mußten die Autoren ein Verdampfungssystem mit zwei identischen Drähten konstruieren. Es konnte gezeigt werden, daß die Plasmaladungseffekte den größten Anteil an der Signaldepression haben. Allerdings berücksichtigen die Autoren nicht, daß auch die Ionenbahnen im Massenspektrometer gestört werden, was ebenfalls zu Empfindlichkeitsänderungen führen kann. Generell kann man festhalten, daß sich Signaldepressionen infolge hoher Konzentrationen von Matrixmodifiern im Plasma und Signalerhöhungen durch verbesserten Transport überlagern. Auch aus diesem Grunde sollte man bestrebt sein, die eingesetzten Modifiernmengen so gering wie möglich zu halten. Ebenso muß die Auswahl der Modifier hinsichtlich möglicher spektraler Interferenzen optimiert werden.

Die durch verschiedene Modifier (Ascorbinsäure, NaCl, $Mg(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ und $Pd(NO_3)_2$) hervorgerufenen Untergrundstörungen wurden von GRÉGOIRE und STURGEON in [211] beschrieben. Die wichtigsten potentiellen spektralen Interferenzen sind in Tab. 2-1 aufgeführt.

Tab. 2-1: Potentielle Interferenzen durch ausgewählte Modifier [211]

<i>m/z</i>	Modifier	Ion	Analyt (Häufigkeit)
24	Ascorbinsäure	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	Mg (79 %)
47	NaCl	$^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}^+$	Ti (7,3 %)
48	Ascorbinsäure	$^{12}\text{C}^{36}\text{Ar}^+$	Ti (73,8 %)
49	NaCl	$^{37}\text{Cl}^{12}\text{C}^+$	Ti (5,5 %)
51	NaCl	$^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	V (99,7 %)
52	Ascorbinsäure	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$	Cr (83,8 %)
53	Ascorbinsäure, NaCl	$^{13}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	Cr (9,5 %)
63	NaCl	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$	Cu (69,2 %)
64	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2	$^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$	Ni (0,91 %), Zn (48,6 %)
65	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2	$^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$	Cu (30,8 %)
66	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2	$^{26}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$	Zn (27,9 %)
70	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$^{58}\text{Ni}^{12}\text{C}^+$	Zn (0,6 %), Ge (20,5 %)
72	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$^{60}\text{Ni}^{12}\text{C}^+$, $^{58}\text{Ni}^{14}\text{N}^+$	Ge (27,4 %)
75	NaCl	$^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}^+$	As (100 %)
77	NaCl	$^{37}\text{Cl}^{40}\text{Ar}^+$	Se (7,6 %)
98	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$^{58}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$	Mo (24,1 %), Ru (1,9 %)
100	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$	Mo (9,6 %), Ru (12,6 %)
114	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2	$^{102}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$	Cd (28,7 %), Sn (0,65 %)
116	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2	$^{104}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$	Cd (7,5 %), Sn (14,5 %)
118	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2	$^{106}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$	Sn (24,2 %)
120	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2	$^{108}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$, $^{106}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$	Sn (32,6 %)
142	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2	$^{102}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$	Ce (11,1 %), Nd (27,1 %)
148	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2	$^{108}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$	Nd (5,8 %), Sm (11,3 %)

Die häufigsten der in Tab. 2-1 genannten potentiellen Interferenzen rufen allerdings erst bei eingesetzten Modifizermengen von mehr als 10 μg signifikante Störungen hervor. Die Anwendung dieser hohen Mengen ist selten gerechtfertigt, zumal dadurch die Blindwerte entsprechend ansteigen. Prinzipiell ist die Unterscheidung zwischen spektralen Interferenzen und Blindwerten mit dem Quadrupol-MS schwierig und sie kann nur dann erfolgen, wenn auf ungestörte Massensignale ausgewichen werden kann. Um exakte Aussagen über den Anteil der spektralen Störungen bei Einsatz von Modifiern machen zu können, muß die HR-ICP-MS eingesetzt werden.

In der Tab. 2-2 sind die wichtigsten Modifier, die für die ETV in Verbindung mit der ICP-OES/MS verwendet wurden, aufgelistet. In der zweiten Spalte sind die Elemente genannt für die der Modifiereinsatz deutliche Verbesserungen bewirkte.

Tab. 2-2: Häufig verwendete Modifier für ETV-ICP-OES/MS

Modifier/Transporthilfe	Analyte	Referenz
Pd(NO ₃) ₂	Zn, Co, As, Se, Hg, Cd, Pb, Sn, Ag, Bi	161, 172, 173, 174, 175, 176, 212, 213
Mg(NO ₃) ₂	As, Mn, Al, V, Se, Ba	161, 172, 173, 174, 175, 177
Ni(NO ₃) ₂	Pd, As, Pt, Ir, Ru	178, 179, 180
Cu(NO ₃) ₂	Pd, Pt, Ir, Ru	180
NaCl	V, Pb, Ag, Se, Zn, As, Ba	161, 177, 182
Na ₂ SeO ₄ /Na ₂ SeO ₃	Cd	124, 171
NH ₄ F	B, La, U	183
Te(NO ₃) ₂	Os, Cd,	161, 181
Ascorbinsäure	Ti, Cr	211
Zitronensäure	Co, V, In	161
8-Hydroxy-chinolin	Cd, Os	181, 194
Freone	U, V, Mo, W, La, Y, Zn, Cr, Mn, Ti, Ti, Fe	141, 161, 178, 183, 195, 197, 198, 199, 201
CCl ₄	Cd, Ti	171, 200
Toluen	Cd	152, 171
H ₂	Pb, Mn, Mg, Cr, In, Tl, Ag, Bi, Te	201, 202, 203
NASS-3	Cd, As, Ra, Ba	184, 185, 186, 187, 188
SRM 1548	V, Ni, Cu, Pb	204
PTFE- <i>Slurry</i>	V, Ti, Cr, Y	205, 206
BaO/CoF ₂	Al, Cr, Cu, Fe, Mn, V, Ti	207, 208, 209

3 Apparative Voraussetzungen

In dieser Arbeit wurde ein Aufbau zur ETV-ICP-MS verwendet, wie er in Abb. 3-1 schematisch dargestellt ist. Es wurden das Quadrupol-ICP-MS ELAN 5000 und die elektrothermische Verdampfereinheit HGA-600MS (beides Fa. PERKIN ELMER) eingesetzt.

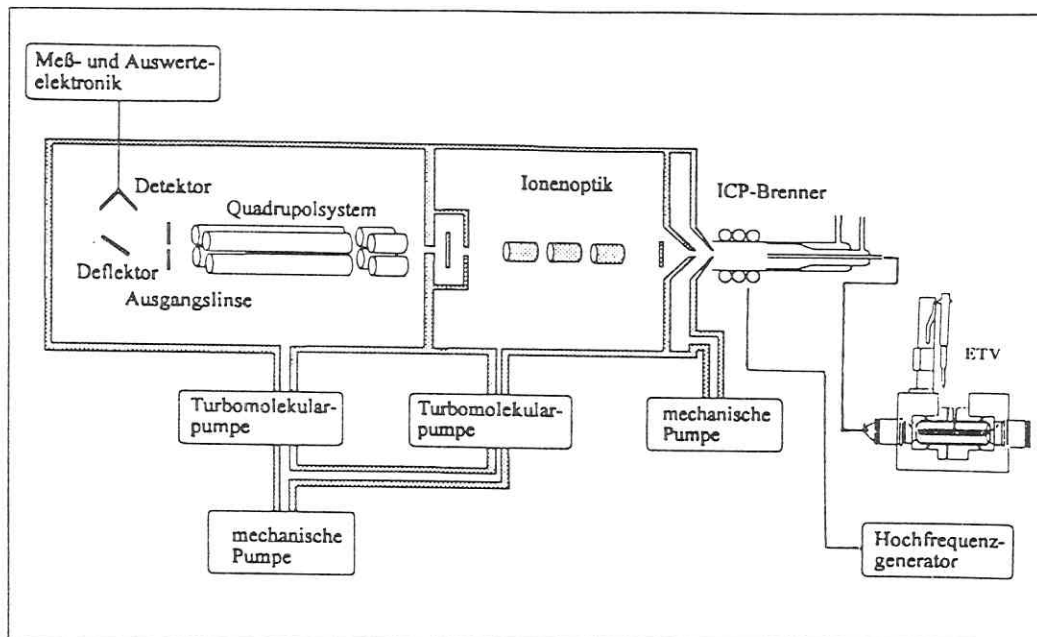


Abb. 3-1: Schema des ELAN 5000 mit HGA-600MS

3.1 Das ETV-System HGA-600MS

3.1.1 Aufbau und Wirkungsweise

Die ETV-Einheit HGA-600MS setzt sich aus dem HGA-600 Graphitrohrfen und dem Verbindungssystem zum ICP-MS zusammen. Die HGA ist nur geringfügig gegenüber den aus der GF-AAS bekannten Systemen modifiziert. Das Verbindungssystem erlaubt einen sehr schnellen und einfachen Wechsel zu anderen Probenzuführungssystemen für das ICP-MS. Die Dosierung ins Graphitrohr erfolgt wahlweise manuell oder über einen AS-60 Autosampler (Fa. PERKIN ELMER).

Die Energiezuführung wird über zwei Graphitkontaktzylinder, die das Rohr halten, realisiert. Prinzipiell können sowohl pyrolytisch beschichtete, unbeschichtete und Graphitrohre mit L'VOV Plattform verwendet werden. Die Temperaturprogrammierung erlaubt Einstellungen von Raumtemperatur (+ 20 °C) bis 2650 °C in Schritten zu 10 K und Aufheizzeiten von 0

bis 99 s. Die Widerstandsheizung wird mit Hilfe eines optischen Temperatursensors kontrolliert. Ein extern geführter Gasstrom (Ar) verhindert das Verbrennen des Graphits bei hohen Temperaturen. Optional kann ein interner Gasstrom (0 bis 300 mL/min) zugeschaltet werden, der in der Trocknungs- und Vorbehandlungsphase die verdampfte Probenmatrix durch die Graphitrohröffnung abführt. Die

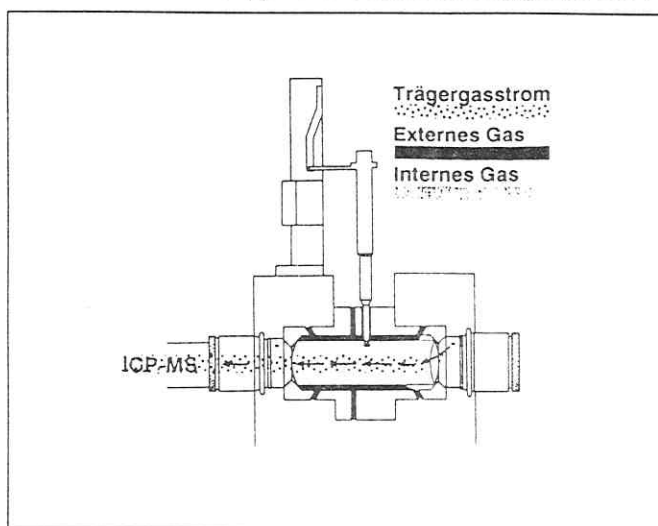


Abb. 3-2: Gasströme durch das Graphitrohr

Graphitrohröffnung abführt. Die Einstellung des Trägergasstromes erfolgt über den Zerstäubergasanschluß am ICP-MS.

In Abb. 3-2 sind die Gasströme im Graphitrohrfen während der Verdampfungs- (bzw. Verflüchtigungs-) phase eingezeichnet. Die Rohröffnung wird unmittelbar vor Beginn des Verdampfungsschrittes durch eine pneumatisch betätigte Graphitspitze verschlossen und das Ventil schaltet um, so daß der Gasstrom ins Plasma gelenkt wird.

3.1.2 Kopplung zum ICP-MS

Das während der Verdampfungsphase erzeugte Aerosol wird durch einen 1,0 m langen Transportschlauch (vorzugsweise aus PFA) ins Plasma geleitet. Zu diesem Zweck wird die Zerstäuberkammer vom ICP-MS entfernt und der Schlauch direkt mit dem Injektorrohr verbunden. Die Transportverbindung wird von Zeit zu Zeit gereinigt, da Kohlenstoffablagerungen zu Analysenstörungen führen können.

Weiterhin muß die Schlauchverbindung für das Trägergas zwischen dem Zerstäubergasausgang des ICP-MS und der ETV hergestellt werden. Beim Umbau muß darauf geachtet werden, daß die Positionierung der *Torch* nicht verändert wird, da die täglichen Optimierungen in der Regel unter Einsatz der pneumatischen Zerstäubung durchgeführt werden. Besonders eine Verschiebung in der z-Achse kann signifikante Änderungen der Empfindlichkeiten bewirken.

3.2 Aufbau des ICP-Massenspektrometers SCIEX ELAN 5000

3.2.1 Probenzuführungssysteme für das ELAN 5000

Das typische und gebräuchlichste Probenzuführungssystem für das ELAN 5000 ist ein pneumatischer *Cross-flow*-Zerstäuber, der in einer Sprühkammer (im SCOTT-Design) aus Ryton montiert ist. Dieses chemisch sehr inerte System gestattet es auch, Analysen von Proben mit höhe-

ren Säurekonzentrationen durchzuführen [214]. Der Wirkungsgrad dieser Anordnung liegt bei 2 bis 3 %. Eine deutlich höhere Effizienz kann mit dem Ultraschall-Zerstäuber der Fa. CETAC erreicht werden. Hierbei kann mittels eines Umlaufkühlsystems die Sprühkammer zusätzlich gekühlt werden. Für die direkte Feststoffanalyse kann der Laser-Sampler Modell 320 (Fa. PERKIN ELMER SCIEX) eingesetzt werden. Die Adaption erfolgt ebenso einfach, wie die Kopplung der ETV-Einheit [215]. Prinzipiell können optional weitere Probenzuführungssysteme betrieben werden, wie z.B. der mikrokonzentrische Zerstäuber (MCN - micro concentric nebulizer, Fa. CETAC) oder für Speziationsanalysen die entsprechenden chromatographischen Trennsysteme.

3.2.2 Plasmabrenner und Induktionsspule

Der Brenner setzt sich aus zwei - aus einem Stück gefertigten - konzentrischen Quarzrohren und einem Injektorrohr (Durchmesser: 1,5 mm; Aluminiumoxidkeramik) zusammen. Im äußeren Rohr strömt das äußere Gas (12-15 L/min), das gleichzeitig auch die Brennerrohre kühlen soll. Im mittleren Rohr wird ein Hilfgasstrom (0,75-1,0 L/min) eingespeist. Das Probenaerosol wird mit Hilfe des Zerstäubergasstromes (0,8-0,9 L/min) über das Injektorrohr in den zentralen Kanal des Plasmas transportiert.

Die Induktionsspule, die von einem hochfrequenten Wechselstrom durchflossen wird, befindet sich am Ende des Brenners. Die Leistung für das Plasma wird von einem freilaufenden RF-Generator (40,68 MHz) bereitgestellt und ist zwischen 700 und 1500 W frei wählbar. Der Generator wurde speziell für die Kopplung mit einem Massenspektrometer entwickelt und gewährleistet auch bei starker Änderung der Probenmatrix einen stabilen Betrieb.

Eine weitere Besonderheit ist die PLASMALOK™-Elektronik, die sicherstellt, daß zwischen der Induktionsspule und dem *Interface* keine elektrische Potentialdifferenz auftritt. Das führt zum einen dazu, daß die Lebensdauer der Ionen deutlich verlängert wird und es erleichtert zusätzlich die Optimierung des Instrumentes, da die Plasmaparameter weitestgehend unabhängig von der Ionenoptik eingestellt werden können. Für die Adaption der ETV können demzufolge die mit pneumatischer Zerstäubung optimierten Linseneinstellungen beibehalten werden.

3.2.3 *Interface*-Bereich

Das *Interface* gestattet den Übergang zwischen dem bei Atmosphärendruck arbeitenden ICP und dem Hochvakuumteil des Massenspektrometers. In Abb. 3-3 ist dieser Teil des ELAN 5000 schematisch dargestellt. Die Ionen werden aus Nickel gefertigt und erhalten jeweils an den Spitzen eine Platin-Beschichtung. Der Lochdurchmesser des *Sampler*-Konus beträgt 1,14 mm; die Öffnung des *Skimmer*-Konus ist mit 0,89 mm etwas kleiner.

Im *Interface*-Bereich beträgt die Gastemperatur etwa 400 bis 500 K [216] und der Druck wird mittels einer mechanischen Pumpe auf kleiner 4 Torr reduziert. Zwei Turbomolekularpumpen gestatten es, einen Arbeitsdruck von ca. 10^{-5} Torr im Massenspektrometer zu

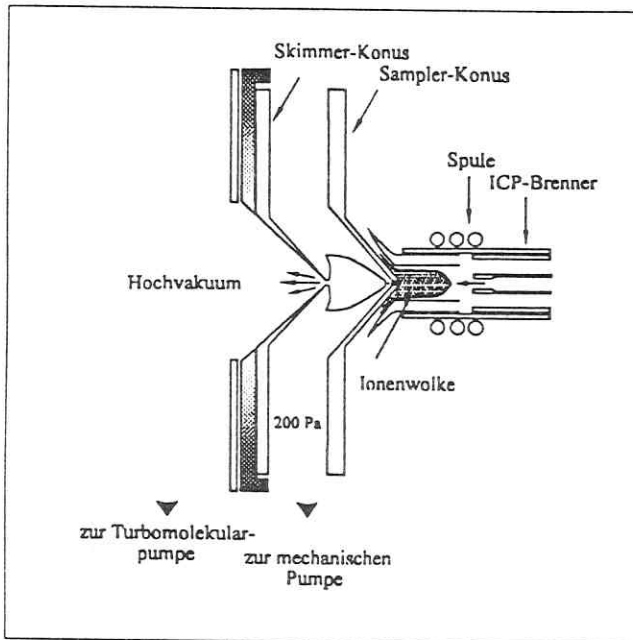


Abb. 3-3: Interface-Bereich

erreichen. Eine Verschlussbeinrichtung hinter dem *Skimmer-Konus* sorgt auch bei nicht gezündetem Plasma für die Aufrechterhaltung des Hochvakuums.

3.2.4 Ionenoptik und Quadrupol-Massenspektrometer

Die Fokussierung des Ionenstrahles und die Abtrennung von Photonen und Neutralteilchen wird beim ELAN 5000 über eine vier Komponenten umfassende Ionenoptik realisiert. Die einzelnen Linsen sind in Abb. 3-4 erkennbar. Der aus dem *Interface* austretende Ionenstrahl wird zunächst unter Verwendung von drei zylindrischen Metallringen (*Einzel-Linse*) fokussiert. Daran anschließend ist die sogenannte *Bessel-Box* angeordnet, die eine zylindrische und zwei Platten-Linsen enthält. In diesem Bereich werden Photonen abgetrennt. Die Einstellung der Ionenoptik erfolgt am ELAN 5000 über die E1-, S2-, B- und P-Linsen.

Das Massenspektrometer setzt sich aus einem Eingangs- und dem eigentlichen Quadrupolmassenfilter zusammen. Im letzteren sind

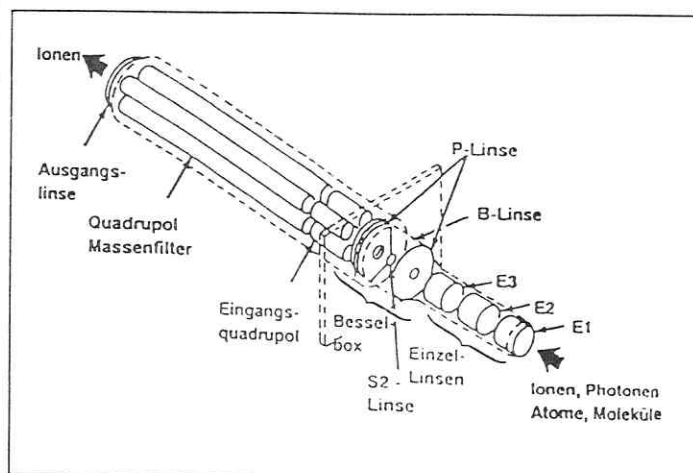


Abb. 3-4: Ionenoptik und Quadrupol-Massenfilter

vier Molybdänstäbe äquidistant und parallel um einen imaginären Kreis angeordnet. Infolge eines elektrisches Wechselfeldes im Innenraum werden zu einem gegebenen Zeitraum nur Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis die Austrittslinse passieren. Alle anderen Ionen werden abgebremst und verlassen den Quadrupol. Die Frequenz und die Auflösung wird beim ELAN in der Regel konstant gehalten, so daß die Feldeigenschaften innerhalb des Massenfilters nur durch Variation der Absolutspannungen erreicht werden. Da dies sehr schnell erfolgen kann, ist ein gesamter Massendurchlauf in wenigen Sekunden möglich.

Das ELAN 5000 verfügt zusätzlich über ein OMNIRANGE™-System, das es gestattet, die Empfindlichkeit für eine festgelegte Masse zu reduzieren. Damit sind neben der Bestimmung von Spurenbestandteilen simultan auch Bestimmungen von deutlich höheren Konzentrationen möglich.

3.2.5 Detektor und Signalauswertung

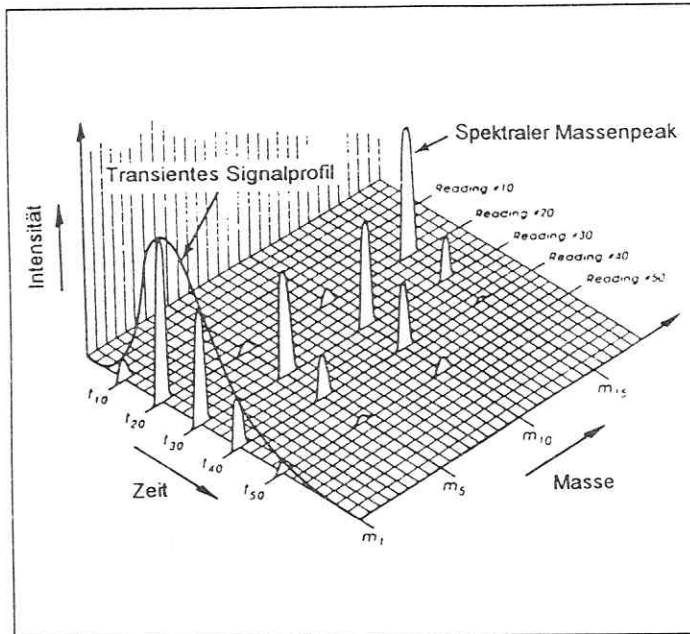
Zur Ionendetektion wird bei diesem Gerät ein Kanalelektronenvervielfacher (CEM - channel electron multiplier) eingesetzt, der hornartig ausgebildet ist. Dieser ist innen mit einer halbleitenden PbO₂-Schicht überzogen. Der Detektor funktioniert nach dem Pulszählprinzip, wobei durch jeden Ioneneinschlag etwa 10⁷ Elektronen freigesetzt werden. An der Spitze wird dann ein Strom „gemessen“, der aufgrund des sehr hohen negativen Potential des CEMs einen elektrischen Impuls erzeugt. Der Detektor ist gekennzeichnet durch einen sehr kleinen Dunkelstrom (< 1 Impuls pro s) und eine hohe Linearität (bis 10⁶ Impulse pro s). Zum Schutz vor kurzzeitigen Überlastungen des CEMs arbeitet das ELAN mit einer Detektorschutzschaltung, die bei Ionenzählraten über 3 * 10⁶ Ionen/Sekunde (cps - counts per second) wirksam wird.

Das ELAN ICP-Massenspektrometer arbeitet mit zwei internen System-Computern, die einerseits die Abläufe steuern und gleichzeitig alle wichtigen Komponenten überwachen. Die „Rohdaten“ der akkumulierten Meßpunkte werden an den externen Bedienungs-Computer (IBM PS/2 Modell 70) weitergegeben. Die ELAN-Software läuft unter dem Betriebssystem SCO-XENIX System V. Sämtliche Bedienungsfunktionen einschließlich der Steuerung der ETV-Einheit werden über diesen Computer kontrolliert.

Die ELAN-Software verfügt über fünf Module:

1. *Quantitative Analyse*: exakte Bestimmung von ausgewählten Elementen/Isotopen
2. *TotalQuantII*: schnelle Übersichtsanalysen (81 Elemente) ohne spezielle Kalibrierung
3. *Isotopenverhältnisanalyse*: ermittelt exakte Isotopenverhältnisse ausgewählter Elemente
4. *Isotopenverdünnungsanalyse*: quantitative Bestimmung basierend auf dem Vergleich von Isotopenverhältnissen vor und nach dem Zusatz einer definierten Menge eines angereicherten Isotopengemisches
5. *Grafik*: Signale können in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen werden; was insbesondere für die Optimierung des Instrumentes und zur Verfolgung der transienten Signale z.B. bei der ETV-Probenzuführung sinnvoll ist.

Bei der ETV in Verbindung mit der ICP-MS werden prinzipbedingt transiente Signale erhalten. Das hat Konsequenzen für die Auswahl der Parameter zur Datenerfassung und die Auswertung der Signale. In Abb. 3-5 wird die Erfassung der transienten Signale bei der ETV-ICP-MS gezeigt. Da ETV-Signale in der Regel nur wenige Sekunden lang sind (typisch: 1 bis 3 s), müssen die Verweilzeit (*Dwell-Zeit*) des Quadrupols auf einer Masse und die Anzahl der Auslesungen (*Readings*) optimal aufeinander abgestimmt werden. Um den Peakverlauf exakt zu erfassen,



müssen ausreichend Meßpunkte innerhalb einer Wiederholungsmessung (*Replicate*) aufgenommen werden. Da die *Dwell-Zeit* nicht beliebig kurz gewählt werden kann, bedeutet das, daß die Anzahl der in einem Massenscan bestimm- baren Elemente/Isotope be- grenzt ist. Typische ETV- Bestimmungen sollten deshalb auf maximal 5 bis 8 Elemente beschränkt bleiben. Die Inten- sitäten werden dann in den meisten Fällen über eine Integ- ration der Peakflächen er- mittelt.

Abb. 3-5: Signalerfassung mit dem ELAN

3.3 Aufbau und Prinzip des Elektronenmikroskopes EM 912

Zur Untersuchung der Partikel bei der ETV wurden elektronenoptische Verfahren eingesetzt. Am häufigsten wurde das Elektronenmikroskop EM 912 (Fa. ZEISS) verwendet. Dieses System ist in erster Linie ein Transmissionsgerät, das aber auch für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen verwendet werden kann. Im folgenden soll zunächst auf die bei diesem System ausgenutzten allgemeinen Prinzipien elektronenoptischer Verfahren eingegangen werden. Da die Nutzung dieser Methode nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit stand, wurde auf eine umfangreiche theoretische Darstellung verzichtet und auf die entsprechende Literatur verwiesen.

3.3.1 Allgemeine Prinzipien elektronenoptischer Abbildungen

Die elektronenoptischen Verfahren basieren auf den Wechselwirkungen zwischen einem Elektronenstrahl und der Materie. Dabei kann man das Elektron einerseits als geladenes Teilchen mit einer bestimmten Masse und andererseits als elektromagnetische Welle mit einer entspre-

chenden Wellenlänge betrachten. Die mit einem Material (Probe) stattfindenden Wechselwirkungen kann man grob in elastische und unelastische klassifizieren [217]. Alle Informationen, die durch Bestrahlen der Probe mit Elektronen zu gewinnen sind, finden sich in der aus der Probe wieder austretenden Elektronenstrahlung. Demzufolge besteht das Ziel der Elektronenmikroskopie in der Analyse dieser Strahlung. Elastisch gestreute Elektronen enthalten die wesentlichen Informationen über die räumliche Struktur der Probe und werden häufig zur Direktabbildung genutzt. Aus der Analyse der Energieverluste unelastisch gestreuter Elektronen lassen sich Aussagen über die Art der Probenatome erhalten [218].

Unelastische Prozesse. Die Wechselwirkung eines einfallenden Elektrons mit der Elektronenhülle eines Atoms ergibt eine unelastische Streuung. Hierbei wird die kinetische Energie der Primärelektronen teilweise auf den Festkörper übertragen. Die typischen Energieverluste betragen zwischen 20 und 100 eV. Die gestreuten Elektronen werden verlangsamt, was zu einer Vergrößerung der Wellenlänge der Elektronenstrahlung führt. Bei dieser Art der Wechselwirkung werden Sekundär- und Auger-Elektronen gebildet. Weiterhin werden charakteristische Röntgenstrahlen und kontinuierliche Bremsstrahlung beobachtet. Darüber hinaus werden Plasmonen und Phononen angeregt und längerwellige elektromagnetische Strahlung emittiert.

Die Sekundärelektronen aus dem Leitungsband des Festkörpers werden angeregt und haben in der Regel eine Energie, die unterhalb von 50 eV liegt. Diese Elektronen eignen sich für bildgebende Verfahren (REM - Rasterelektronenmikroskopie), bei denen Abbildungen von Oberflächen generiert werden (Sekundärelektronen-(SE)-Bilder). Die Entstehung von Auger-Elektronen ist auf einen strahlungslosen Vorgang, bei dem der Grundzustand durch Emission eines Elektrons erreicht wird, zurückzuführen. Da die Energie dieser Auger-Elektronen charakteristisch für das Element ist, kann dieses Prinzip zur Oberflächenanalyse (AES - Auger-Elektronenspektroskopie) eingesetzt werden. Energiereiche Primärelektronen können Elektronen aus den inneren Schalen des Atoms ausschlagen. Dieser angeregte Zustand ist nicht stabil und wird unter Aussendung der charakteristischen Röntgenstrahlung wieder verlassen. Diese Strahlung kann mit energie- oder wellenlängendispersen Analysatoren detektiert werden, womit eine orts aufgelöste Elementanalyse möglich wird.

Elastische Prozesse. Bei dieser Art der Wechselwirkung wird nahezu keine Energie übertragen, so daß auch die austretende Strahlung monoenergetisch bzw. monochromatisch ist. Hierzu sind die Elektronenbeugung und die elastische Streuung zu zählen. Elastische Streuung resultiert aus der elektrostatischen Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Kern. Das elastisch gestreute Elektron erfährt lediglich eine Änderung seiner Flugbahn, nicht aber seiner Geschwindigkeit. Aufgrund der Welleneigenschaften von Elektronen können diese entsprechend der BRAGGSchen Gleichung gebeugt werden. Anhand der Beugungsmuster können z.B. Aussagen über die Kristallstruktur erhalten werden. Die elastische Streuung an den Elektronenwolken um den Kern bildet u.a. die Basis für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von sehr dünnen Proben. Daneben können mehrfachgestreute Elektronen wieder aus

der Probe austreten. Diese sogenannten Rückstreuielektronen können wiederum zur Abbildung (Rückstreuielektronen-(BSE)-Bilder) der Oberfläche genutzt werden.

3.3.2 Elektronenmikroskop EM 912

Das EM 912 ist im eigentlichen Sinne ein Transmissionselektronenmikroskop, das aber ebenso für Rasteraufnahmen geeignet ist. Es zeichnet sich durch hervorragende Leistungsdaten bei gleichzeitig einfachster Bedienung aus. Das Gerät ist modular aufgebaut und gestattet die Ausrüstung mit allen derzeit bekannten Abbildungs- und Analysensystemen. Im EM 912 ist das Köhlersche Beleuchtungsprinzip verwirklicht, das eine homogene, parallele Beleuchtung und einen optimalen Schutz des Präparates vor Strahlenschäden gewährleistet. In Abb. 3-6 ist ein Prinzipaufbau des Systems wiedergegeben.

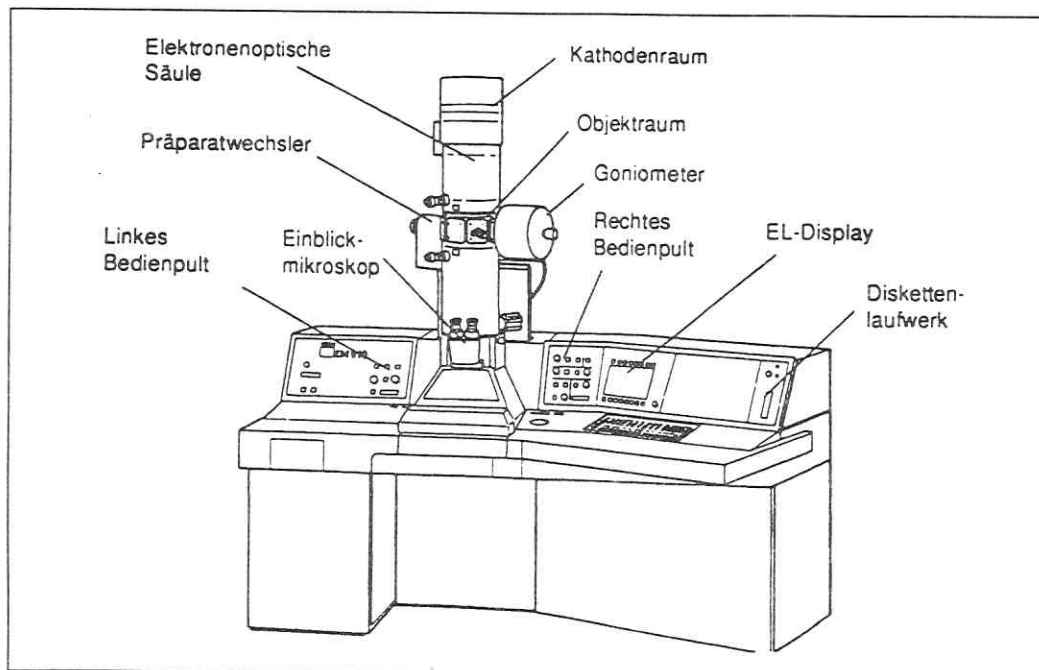


Abb. 3-6: Elektronenmikroskop EM 912

Als Elektronenquellen werden sowohl Wolfram- als auch LaB_6 -Kathoden eingesetzt. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 20 bis 120 kV variiert werden. Der Emissionsstrom beträgt bei 20 kV 200 μA und bei 120 kV 50 μA . Die Elektronenoptik setzt sich aus zwei Linsensystemen (Beleuchtungs- und Abbildungssystem) zusammen. Diese werden beim Wechsel von Vergrößerung, Beleuchtung oder Abbildungsart automatisch angepaßt. Die Vergrößerung kann in 41 Stufen von 50- bis 500.000fach eingestellt werden. Im TEM-Modus ist eine maximale Punktauflösung von 0,37 nm erreichbar. Die elektronenoptische Säule wird durch zwei

Hochvakuumpumpen evakuiert. Dabei wird der Objekt- und Kathodenraum permanent von einer Ionengetterpumpe gepumpt. Der untere Raum kann über ein pneumatisch gesteuertes Ventil abgeschlossen werden. Dieser Bereich wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Das Vorvakuum wird mittels einer zweistufigen Rotationspumpe aufrechterhalten. Ein nach dem Prinzip der Kryopumpe arbeitender Antikontaminator vermindert Verunreinigungen des Objektraums durch Restmoleküle und verbessert außerdem das Vakuum. Es können über das Goniometer jeweils zwei Proben parallel in den Präparaterraum eingebracht werden.

Für den Rasterbetrieb sind SE- BSE- und EDX (energy dispersive X-ray analysis)-Detektoren vorgesehen. Weiterhin ist für Abbildungen und Analysen im TEM-Betrieb ein Elektronenenergieverlust-Spektrometer (EELS - electron energy loss spectroscopy) integriert.

4 Untersuchungen zu apparativen Kriterien der ETV-Probenzuführung

4.1 Optimierung der ICP-MS-Bedingungen

Die ICP-MS-Parameter sollen so eingestellt werden, daß hinsichtlich einer vorgegebenen Zielgröße die maximale Leistungsfähigkeit erreicht wird. In der Regel wird hierfür die Nachweisgrenze ausgewählt. Diese steht wiederum in direkter Abhängigkeit zur Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Man kann dabei so vorgehen, daß entweder alle Parameter einzeln und sequentiell optimiert werden oder aber Optimierungsmethoden, wie etwa das „SIMPLEX“-Verfahren, anwenden. In dieser Arbeit sollte der Einfluß der verschiedenen Parameter insbesondere im Hinblick auf die Erklärung grundlegender Zusammenhänge bei der Probenzuführung untersucht werden. Deshalb wurden alle relevanten Parameter einzeln optimiert, wobei alle anderen konstant gehalten wurden.

Ein prinzipieller Vorzug der Kopplung von der ETV und der ICP-MS besteht darin, daß die Optimierung der ICP- und MS-Parameter weitgehend unabhängig von den ETV-Parametern betrieben werden kann [219]. Damit erhöhen sich die Freiheitsgrade für die jeweilige Methodenentwicklung und gestatten gleichzeitig die Anwendung von Standardeinstellungen für unterschiedliche Aufgaben. Aufgrund des patentierten PLASMALOK™-Verfahrens beim ELAN 5000 ist sogar eine Optimierung der MS-Bedingungen unabhängig von der Probenzuführung möglich [220]. Das bedeutet, daß die Anwendung der einfacher zu handhabenden pneumatischen Zerstäubung für die Ermittlung dieser Parameter genügen sollte. Jedoch kann man aufgrund der Andersartigkeit von Signalen und Plasmabedingungen bei PN- und ETV-Probenzuführung nicht alle Parameter kritiklos übernehmen. In den folgenden Abschnitten wird somit die Optimierung unter Berücksichtigung der Kopplung der ETV mit dem ICP-MS erläutert. Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, wurde die Optimierung unter „Multielementbedingungen“ für Mn, Cu, Zn, Cd und Pb vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde der speziell für die ICP-MS entwickelte Multielementstandard MerckVI (Fa. MERCK, Darmstadt) eingesetzt.

4.1.1 Optimierung der MS-Parameter für ETV-Messungen

Die Überprüfung der Spezifikation und die Einstellungen der Linsen erfolgte täglich und wurde mit PN-ICP-MS vorgenommen. Hierzu wurde eine *SETUP*-Lösung (Fa. SCIEX), die jeweils 10 µg/L an: Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb und Rh enthielt, eingesetzt.

Es wurde hinsichtlich hoher Empfindlichkeiten und gleichzeitig akzeptabler Reproduzierbarkeiten (< 3 %) optimiert. Die Oxidbildungsrate wurde anhand des CeO^+/Ce^+ -Verhältnisses überprüft und lag typischerweise zwischen 2 und 3 %. Die Messung des $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$ -Verhältnisses diente der Kontrolle des Anteiles doppelt geladener Ionen.

Alle weiteren Einstellungen wurden nach der Kopplung der ETV-Einheit mit dem ICP-MS vorgenommen. Zum besseren Verständnis ist es notwendig, die spezifischen ELAN-Begriffe kurz zu erläutern. In Tab. 4-1 sind die einstellbaren MS-Parameter beschrieben:

Tab. 4-1: MS-Parameter beim ELAN 5000

Parameter	Bedeutung
<i>Dwell-Zeit</i>	Entspricht der Zeit, die der Quadrupol während eines Meßdurchganges auf einer bestimmten Masse bleiben soll
<i>Sweeps/Reading</i>	Anzahl der Scans über den gesamten Massenbereich während eines Meßdurchganges
<i>Readings/Replicate</i>	Anzahl der Meßdurchgänge für einmalige Probenzufuhr
<i>Replicate Zeit</i>	Ergibt sich aus: <i>Dwell-Zeit</i> * <i>Sweeps/Reading</i> * <i>Readings/Replicate</i>
<i>Scanning Mode</i>	Bestimmt die Art und Weise mit der die Messung und Auswertung von Massenspektren erfolgen soll

Im Unterschied zum *steady-state* Signal bei der PN wird bei der Probenzuführung mittels ETV ein transientes Signal erzeugt. Um eine richtige Signalauswertung zu gewährleisten, muß der Peak exakt erfaßt werden. Folglich sollten möglichst kurze *Dwell-Zeiten* und viele *Readings* (Auslesungen) gewählt werden (vgl. auch Abschnitt 3.2.5). Andererseits bedeuten sehr kurze *Dwell-Zeiten* eine Verringerung der „reinen“ Meßzeit pro Masse bzw. Element, da für den Quadrupol jeweils eine Stabilisierungsphase von 5 bis 6 ms eingerechnet werden muß.

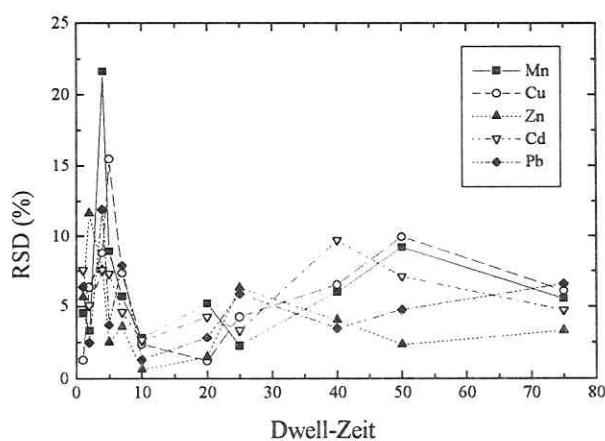


Abb. 4-1: Abhängigkeit der relativen Standardabweichung (RSD) von der *Dwell-Zeit*

Die Abhängigkeit der Standardabweichung von der *Dwell-Zeit* wurde im Bereich von 1 bis 75 ms für jeweils 250 pg Absolutmenge an Analyt (Zn: 2,5 ng) untersucht. Es wurden jeweils 5 Wiederholmessungen durchgeführt. In Abb. 4-1 ist dieser Zusammenhang wiedergegeben. Es zeigt sich, daß für alle untersuchten Elemente ein Minimum der RSD-Werte (typisch < 3 %) um 10 ms zu finden ist. Die deutlich schlechteren Werte bei sehr

kurzen *Dwell*-Zeiten resultieren aus Überlagerungen im hochfrequenten Rauschen und der niedrigen Gesamtmeßzeit pro Masse. Die RSD-Werte nehmen für höhere *Dwell*-Zeiten wieder zu, da die Peaksignale dann nicht mehr genau erfaßt werden. Eine einfache Rechnung soll diese Aussage bestätigen. Nimmt man eine Peakbreite von genau 1 s an, so ergeben sich bei einer *Dwell*-Zeit von 50 ms maximal vier Meßpunkte pro Peak (fünf Elemente). Zusätzlich führt eine hohe *Dwell*-Zeit zu einer sehr schlechten Momentaufnahme, da sich das Signal zeitlich ändert. Aus den oben gemachten Aussagen ergibt sich, daß für die Simultanbestimmung von fünf Elementen eine *Dwell*-Zeit von 10 ms optimal ist. Prinzipiell ist es möglich, auch mehr Elemente simultan zu bestimmen, jedoch sollte dann eine niedrigere *Dwell*-Zeit gewählt werden. Höhere Standardabweichungen müssen dann akzeptiert werden.

Weiterhin wurde untersucht, ob eine Erhöhung der Anzahl der Massendurchläufe pro Meßdurchgang zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit führt. Dieses bewahrheitete sich nicht, so daß die besten RSD-Werte für transiente Signale mit einem *Sweep/Reading* erreicht wurden.

Die Auswahl der zu messenden Isotope ist immer dann von Bedeutung, wenn Störungen auf den entsprechenden Massen zu erwarten sind. In der Regel wird man das häufigste Isotop nutzen. Für die hier untersuchten Elemente wurde bei Zn auf m/z 66 ($^{64}\text{Zn}^+$ durch $^{64}\text{Ni}^+$ gestört) und bei Cd auf m/z 111 ($^{114}\text{Cd}^+$ durch $^{114}\text{Sn}^+$ gestört) ausgewichen. Prinzipiell können diese isobaren Störungen über Korrekturgleichungen erfaßt werden. Dazu wird das jeweilige Störelement auf einer interferenzfreien Masse bestimmt und unter Berücksichtigung des Isotopenverhältnisses der Anteil der spektralen Interferenz auf dem Analytelement ermittelt. Auf dieses Vorgehen wurde jedoch verzichtet, da dies die zusätzliche Messung von zwei Isotopen erfordert. Wie aber bereits weiter oben ausgeführt wurde, würde dadurch die Meßstatistik für alle Elemente wieder verschlechtert werden.

Analog zur ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung gab und gibt es Versuche zur internen Standardisierung. Das Ziel bestand vorwiegend darin, nichtspektrale Matrixeffekte auszugleichen. HOFFMANN et al. [221] verwendeten zur Bestimmung von Pb und Cd jeweils das andere Element als internen Standard. Die Autoren begründeten ihre Auswahl mit den ähnlichen Verdampfungseigenschaften der beiden Analyte. Eigene Untersuchungen ergaben allerdings, daß gerade diese Kombination keine Verbesserungen bewirkt. Insbesondere bei der Analyse von realen Proben mit wechselnden Matrixanteilen ist die Anwendung dieser Art von internen Standards kontraproduktiv. Die Ursachen liegen - wie später ausführlich gezeigt wird - an der unterschiedlichen Wirkung der Matrix auf die beiden Analyte. Der elementspezifische Einfluß auf die Transporteffizienz ist wesentlich höher als die Störung durch nichtspektrale Matrixeffekte. D.h. lediglich für matrixfreie Standardlösungen kann ein anderes Element als interner Standard eingesetzt werden, womit jedoch der eigentliche Zweck *ad absurdum* geführt ist. Möglicherweise spielen Transporteffekte bei der zitierten Arbeit eine geringere Rolle, da in diesem Fall das Graphitrohrsystem direkt an das ICP-MS gekoppelt wurde.

Das Element In wurde von BECKER und HIRNER [222] als interner Standard bei der Bestimmung von Mn, Zn, Cu, Cd und Pb eingesetzt. Die Autoren beobachteten nichtlineare

Kalibrationskurven und konnten diese auch durch Anwendung des internen Standards nicht verbessern. Es wurden mit internem Standard allerdings bessere Reproduzierbarkeiten ermittelt. Dies wurde darauf zurückgeführt, da infolge manueller Dosierung der Proben RSD-Werte bis zu 45 % erhalten wurden. Durch Anwendung des internen Standards konnte dieser Dosierfehler ausgeglichen werden. Bereits 1983 setzten HARTENSTEIN et al. [223] verschiedene interne Standards (Cd, Si, Ca, Ba, Ag, Fe, Cu, Mn und Ni) bei der Bestimmung von 14 Elementen mit der ETV-ICP-OES ein. Auch hier sollten weniger die spektralen Interferenzen als vielmehr Änderungen in der Gasströmung, der Beobachtungshöhe und der Beobachtungszeit korrigiert werden. Da bei der Anwendung der ICP-OES in der Regel deutlich höhere Absolutmengen eingesetzt werden, spielt die Änderung der Transporteffizienz eine geringere Rolle, womit für diese Zwecke der Einsatz des internen Standards unter Umständen sinnvoller sein kann.

Das Argon-Dimer $^{80}\text{Ar}_2^+$ wurde von VANHAECKE et al. [224] zur internen Standardisierung bei der Analyse von Feststoffproben eingesetzt. Dieses Signal ändert sich invers mit dem Matrixanteil der Probe. Es gilt jedoch hier in besonderem Maße, daß keinerlei Einfluß auf die Transporteffizienz beobachtet oder gar korrigiert werden kann. Die Nutzung des $^{80}\text{Ar}_2^+$ -Signals als interner Standard kann also nur erfolgreich sein, wenn die Matrix im interessierenden Konzentrationsbereich die Transporteffizienz des betrachteten Analyten nicht beeinflusst. Als diagnostisches Element zur Feststellung von nichtspektralen Interferenzen, deren Ursachen im Plasma liegen, eignet sich die Betrachtung von Untergrundspektren. Weiterhin können u.U. spektrale Interferenzen aufgeklärt werden. Wie diese Beispiele zeigen, ist die Anwendung von internen Standards in der ETV-ICP-MS nur sehr begrenzt möglich und an verschiedene Bedingungen geknüpft. Das wesentlichste Kriterium für den sinnvollen Einsatz ist die Forderung, daß Analyt und interner Standard bei veränderter Matrixzusammensetzung gleiche Transporteffizienzen aufweisen müssen. Streng genommen gilt das nur für Isotope des gleichen Elementes. Das bedeutet jedoch, daß man mindestens die Signale von zwei Isotopen eines Elementes messen muß, was zu einer Einschränkung der Gesamtzahl der bestimmbar Elemente führt. Außerdem müßten definierte Mengen der angereicherten Isotope dosiert werden. Dieses Verfahren ist umständlich und kostenintensiv. Aus den festgestellten Tatsachen ist zu ersehen, daß die Anwendung von internen Standards für die ETV-Probenzuführung nicht zu empfehlen ist.

In der Tab. 4-2 sind die optimierten MS-Parameter für die ICP-MS in Verbindung mit der ETV zusammengefaßt.

Tab. 4-2: MS-Parameter für ETV-ICP-MS

MS-Parameter	Quantitative Analyse mit ETV-ICP-MS
<i>Dwell-Zeit</i>	10 ms
<i>Sweeps/Reading</i>	1
<i>Readings/Replicate</i>	100
Anzahl der <i>Replicates</i>	3 bzw. 5
<i>Replicate Zeit</i>	1000 ms
Gesamtmeßzeit/ <i>Replicate</i>	0:07 min
Auflösung	variabler Modus
<i>Scanning Mode</i>	<i>Peak Hop Transient</i>
Elemente (Isotope)	Mn (55), Cu (63), Zn (66), Cd (111), Pb (208)

4.1.2 Optimierung der ICP-Parameter für ETV-Messungen

Die Plasmaeigenschaften werden im wesentlichen durch fünf variabel einstellbare Parameter bestimmt: (1) äußerer Gasstrom, (2) mittlerer Gasstrom, (3) Zerstäuber- oder Trägergasstrom, (4) HF-Leistung und (5) Abstand von Spule bzw. Brenner zum *Sampler*. Wie umfangreiche Parameterstudien gezeigt haben, sind die kritischen Parameter insbesondere die HF-Leistung und der Trägergasstrom [225-228]. Deshalb wurden für detaillierte Optimierungen nur diese beiden Parameter ausgewählt. Als Problem erwies sich, daß der Abstand von Spule bzw. Brenner zum *Sampler* (z-Achse) am ELAN 5000 nicht definiert einstellbar ist.

Wie im Abschnitt 2 bereits erläutert, unterscheiden sich die Plasmabedingungen bei pneumatischer Probenzuführung und bei ETV aufgrund des unterschiedlichen Wassergehaltes

im Proben aerosol. Daraus resultieren zwangsläufig unterschiedliche Temperaturen und Elektronendichten im Plasmakanal. Dies führt konsequenterweise auch zu unterschiedlichen Leistungs- und Gasstromoptima.

Die Leistung wurde zwischen 900 und 1350 W in Schritten von 50 W variiert und jeweils die Intensität für 100 pg Analyt (Zn: 1 ng) bestimmt. In Abb. 4-2 sind die Ergebnisse wiedergegeben. Die Intensitätsmaxima liegen

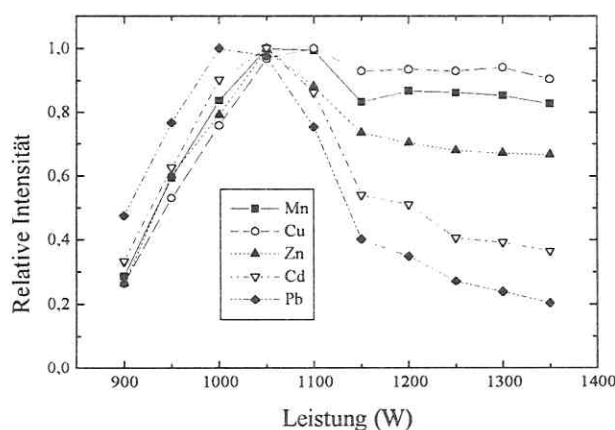


Abb. 4-2: Abhängigkeit der normierten Signale der ETV-ICP-MS von der HF-Leistung

bei 1000 bis 1050 W. Es zeigte sich auch, daß die einzelnen Elemente unterschiedlich stark beeinflußt werden. Beispielsweise ergibt sich für Pb nur ein schmales Plateau, während bei Mn eine weitere Erhöhung der HF-Leistung über 1000 W hinaus nur geringe Signaldepressionen bewirkt. Ähnlich verhält sich Cu. Entscheidend hierfür ist, daß sich bei Variation der HF-Leistung einerseits die Plasmaform und andererseits auch die Anhebungsbedingungen verändern. Damit kommt es zu einer Verschiebung der optimalen *Sampling*-Zonen, die für die einzelnen Elemente unterschiedlich sind. Für die hier untersuchten Elemente scheint es so zu sein, daß mit zunehmender Masse des betrachteten Analyten die optimale *Sampling*-Zone schmaler wird. Das heißt, daß die Unterschiede in den Ionisierungsenergien im Vergleich zu den Massendifferenzen von geringerer Bedeutung sind. Einen ähnlichen Einfluß auf diese Zonen hat der Zerstäuber- bzw. Trägergasstrom. Diese Abhängigkeit kann bei der PN-ICP-MS sehr gut beobachtet werden.

In der Abb. 4-3 ist dieses Modell schematisch dargestellt. Die maximale Signalintensität wird genau dann erreicht, wenn im Zentrum der M^+ -Zone die Ionen aus dem Plasma extrahiert werden. Für das aufgezeichnete Beispiel sieht man, daß die optimale Zone für das schwerere Element (U) näher am *Sampler*-Konus liegt. Eine Erhöhung des Zerstäubergasstromes würde also zu einer Verringerung der Intensität führen, während für das leichtere Element (Li) noch ein entsprechender „Spielraum“ vorhanden ist. Dieses hier beschriebene „Zonen-Modell“ basiert auf einer Arbeit von VANHAECKE et al. [229].

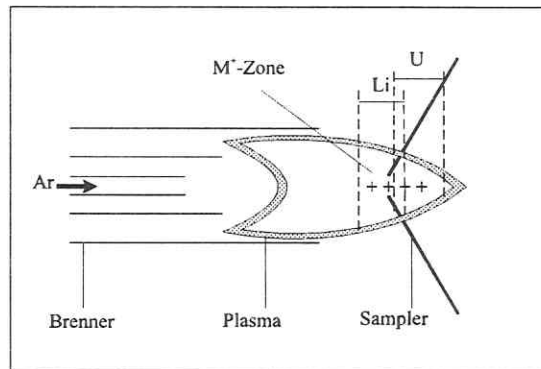


Abb. 4-3: Schematische Darstellung des „Zonen-Modells“ (nach VANHAECKE et al. [229])

In der zitierten Publikation geht es vorwiegend darum, nichtspektrale Matrixeffekte zu erklären. Die Autoren reduzieren den Einfluß des Zerstäubergasstromes ausschließlich auf die Verschiebung der M^+ -Zonen im Plasma. Wie bereits angedeutet, wurden die Unterschiede in den Ionisierungsenergien der Analyte dabei vernachlässigt. Diese Annahme ist aber insbesondere bei starken Matrixeinflüssen zweifelhaft. Für Elemente mit hoher erster Ionisierungsenergie (z.B. Zn) werden bei Studien zur Matrixabhängigkeit in der Regel abweichende Ergebnisse erhalten. Eine Korrektur mit Hilfe eines internen Standards ähnlicher Masse (aber unterschiedlicher Ionisierungsenergie) führt daher nicht zum Ziel. Dennoch ist der grundsätzliche Ansatz des „Zonen-Modells“ vertretbar, wenn die genannten Einschränkungen berücksichtigt werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß dem Transport der Analyte durchs Plasma (mit dem Trägergas) die Diffusion der Teilchen senkrecht dazu überlagert ist. Da leichtere Ionen einen höheren Diffusionskoeffizienten ($D \sim m^{-1}$) haben, liegt die optimale *Sampling*-Zone näher am Brenner als bei schwereren Ionen. Daraus folgt, daß für schwerere Elemente maximale Intensitäten bei niedrigeren Zerstäubergasströmen er-

reicht werden. Der Ausbildung der M^+ -Zone liegt die Idee zugrunde, daß es eine Überlappungszone gibt, die durch Ionisation (Erhöhung der Ionendichte) und Diffusion (Verringerung der Ionendichte) definiert wird.

Es stellt sich nun die Frage, ob ein massenabhängiger Effekt (vergleichbare Ionisierungsenergien vorausgesetzt) auch bei der ETV-Probenzuführung in das ICP-MS beobachtet

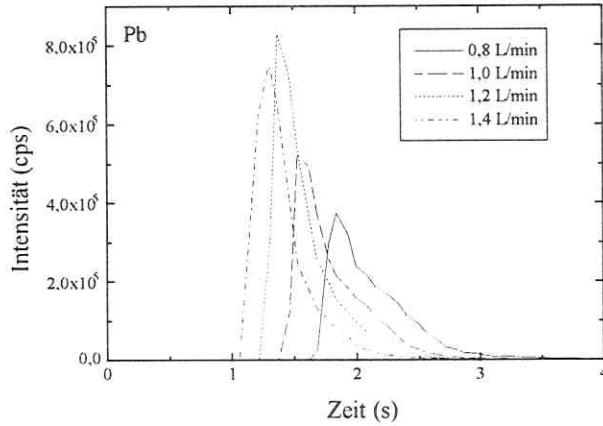


Abb. 4-4: Einfluß des Trägergasstromes auf die Signale für Pb (100 pg) bei der ETV-ICP-MS

werden kann. Diese Frage muß grundsätzlich verneint werden, wenn man die Überlegungen aus den Abschnitten 2.3 und 2.5 berücksichtigt. Im Graphitrohr wird der Abtransport der verdampften Analyte und Matrix wesentlich durch den eingestellten Trägergasstrom bestimmt. Zusätzlich ist die Bildung des Aerosols von dieser Strömung abhängig. Man kann davon ausgehen, daß diese Einflüsse dominierend sind. Prinzipiell ist zu erwarten, daß mit Erhöhung des Trägergasstromes die Breite der Signale abnimmt und das Signal zeitlich früher erscheint.

Die Abb. 4-4 belegt am Beispiel von Pb diese These. Für alle anderen Elemente können adäquate Aussagen getroffen werden. Die Erhöhung von 0,8 auf 1,4 L/min bewirkt eine Verschiebung des Signals um etwa 0,6 s. Gleichzeitig nimmt die Signalthöhe zu und die Breite ab. Unter der Voraussetzung, daß keine Analytverluste auftreten und weitere Effekte vernachlässigbar sind, sollte die Integration der Flächen jeweils gleiche Intensitäten ergeben.

Wie in Abb. 4-5 jedoch gezeigt wird, gibt es für alle Elemente ein Maximum,

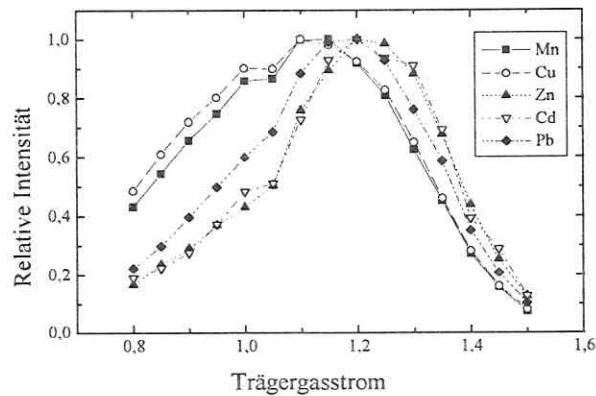


Abb. 4-5: Einfluß des Trägergasstromes auf die relativen Intensitäten für Analyten bei der ETV-ICP-MS

das zwischen 1,1 und 1,3 L/min liegt. Für diese Untersuchungen wurde der Trägergasstrom bei gleichbleibender Leistung (1000 W) sukzessive in Schritten zu 0,05 L/min verändert und die Intensität für jeweils 100 pg Analyt (Zn: 1 ng) gemessen. Prinzipiell zeigt sich für alle Analyte ein ähnliches Bild. Eine Erhöhung des Trägergasstromes von 0,8 bis 1,1 L/min führt zunächst zu einer Zunahme der Intensitäten. (In Abb. 4-5 sind die relativen Intensitäten dargestellt, wobei der höchste Wert gleich eins gesetzt wurde.) Dennoch wird auch hier wiederum deutlich, daß die Anstiege unterschiedlich sind. Mn und Cu zeigen einen nahezu parallelen Verlauf und erreichen das Intensitätsmaximum bei 1,1 L/min, während für Zn und Cd ein verhältnismäßig scharfes Maximum auftritt, das erst bei 1,25 L/min erreicht wird. Für das Element Pb liegt das Optimum ungefähr in der Mitte der Werte für die beiden Gruppen.

Die Ergebnisse bestätigen die theoretischen Überlegungen in Abschnitt 2.5. Mit zunehmender Turbulenz der Strömung im Graphitrohr wird die Partikelbildung begünstigt. Es kommt zu einer effektiveren Durchmischung von Analytdampf und Trägergas. Gleichzeitig erhöht sich die Abkühlung durch das Ar-Gas. SPARKS et al. [230] untersuchten die Temperatur des Argons in Abhängigkeit von der Heizrate und zusätzlich von der Position im Transportsystem. Für den hier interessierenden Bereich wurde festgestellt, daß eine maximale Temperatur von 400 °C erreicht werden kann (bei einer Temperatur im Graphitrohr von 2400 °C nach ungefähr 10 s). Für die meisten Metalle ist unter diesen Bedingungen der Dampfdruck vernachlässigbar, so daß die Bildung von Partikeln wahrscheinlich ist. Insbesondere für die Elemente, deren Transporteffizienz grundsätzlich niedrig ist (Cd, Zn), nahmen die Intensitäten infolge des Kühleffekts deutlich zu. Andererseits führt eine Erhöhung des Gasstromes auch zu einem schnelleren Abtransport des Analytdampfes. Demzufolge nimmt die Konzentration des Dampfes in der Gasphase ab. Insgesamt wird somit die Effizienz der Partikelbildung abnehmen. Die-

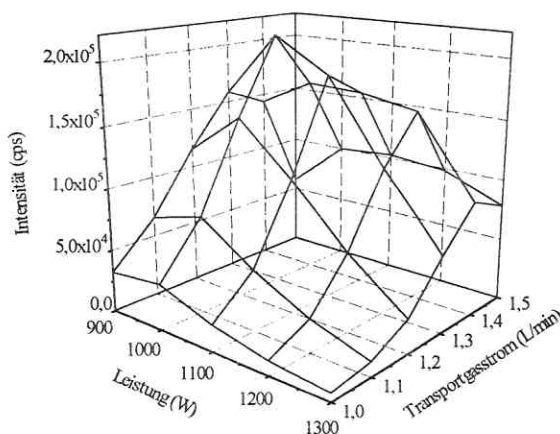


Abb. 4-6: Einfluß des Trägergasstromes und der Generatorleistung auf die Intensität für Pb (100 pg)

se beiden entgegengesetzt wirkenden Prozesse führen zur Ausbildung eines Maximums bei den Ergebnissen in Abb. 4-5, ebenso wie in Abb.4-6. Anhand dieser Grafiken wird außerdem deutlich, daß für die ETV-ICP-MS das „Zonen-Modell“ zur Erklärung von nichtspektralen Interferenzen nicht geeignet ist.

Der Einfluß des Trägergasstromes und der Generatorleistung auf die Intensität der Analytsignale ist am Beispiel von Blei in Abb. 4-6 dargestellt. Dabei wurden die

Messungen bei konstanter Leistungseinstellung und zunehmendem Trägergasstrom durchgeführt. Es wurden die tatsächlich gefundenen Signale (aus der Integration der Peakfläche) aufgetragen. Für die weiteren Messungen in dieser Arbeit wurde deshalb ein Trägergasstrom von 1,20 L/min eingestellt. Dieser Wert entspricht unter „Multielementbedingungen“ einem vernünftigen Kompromiß. Es bleibt festzustellen, daß dieser Wert deutlich über der Einstellung des Zerstäubergasstroms liegt, der für die PN-ICP-MS optimal ist (0,8 bis 0,9 L/min). Die Verschiebung der Zonen im Plasmakanal kann als alleinige Erklärung hierfür keinesfalls ausreichen. Es muß angenommen werden, daß der Gasstrom den Transportprozeß bzw. die Bildung des Aerosols entscheidend beeinflusst.

Die für die ETV-ICP-MS ermittelten ICP-Parameter sind in Tab. 4-3 zusammengefaßt. Diese Werte sind Kompromißbedingungen. Der äußere und der Hilfgasstrom wurden gegenüber der PN-ICP-MS nicht verändert, da diese Werte auch hier die optimalen Bedingungen darstellen. Der Wert von 1000 W für die HF-Leistung gilt für matrixfreie Lösungen. Für Probenlösungen mit hohem Matrixanteil kann die optimale Leistung durchaus höher sein. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß es sich bei allen Größen um am Gerät eingestellte Werte handelt, die unter Umständen von den tatsächlichen Werten abweichen können. So ist beispielsweise bekannt, daß bei längerem Betrieb des ELAN 5000 eine Erwärmung der Gasdurchflußregler auftritt, was trotz konstanter Einstellung zu Änderungen in den Gasströmen und damit zu Drifteffekten führt.

Tab. 4-3: ICP-Parameter für ETV-ICP-MS (ohne Matrixbelastung)

ICP-Parameter	Eingestellter Wert
Plasmagasstrom	15,0 L/min
Hilfgasstrom	0,8 L/min
Trägergasstrom	1,2 L/min
HF-Leistung	1000 W

4.2 Optimierung des ETV-Programms

Wie in Abschnitt 3.1 ausführlich beschrieben, ist das HGA-600MS-System prinzipiell identisch mit der Ofeneinheit, die auch in den ET-AAS-Geräten der Fa. PERKIN ELMER eingesetzt wird. Das Temperaturprogramm könnte also theoretisch für die jeweiligen Elemente und Proben übernommen und den „Multielementbedingungen“ entsprechend angepaßt werden. Diese Strategie ist jedoch nicht sinnvoll, da - wie bereits erläutert - die ETV-ICP-MS eine Zweistufentechnik ist. Das Temperaturprogramm sollte also dahingehend optimiert werden, daß nicht, wie in der AAS üblich, eine hohe Atomisierung der Analyten, sondern eine hohe Transporteffizienz erzielt wird. Prinzipiell muß die Optimierung für jede Probenart neu durchgeführt werden. In den folgenden Abschnitten wurde dies für einfache Multielement-Standardlösungen vorgenommen, die faktisch keine störenden Matrixbestandteile enthalten. Da die Zielstellung

eine Multi-elementbestimmung ist, können die letztendlich gewählten Parameter lediglich Kompromißbedingungen sein. Weiterhin wird darauf hingewiesen, daß die Temperaturangaben den Werten entsprechen, die eingegeben wurden.

4.2.1 Trocknungs- und Vorbehandlungsphase

Analog zur ET-AAS soll während der Trocknungsphase das Lösungsmittel möglichst vollständig verdampft werden. Die Endtemperatur soll nur geringfügig oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels liegen, um ein heftiges Sieden zu vermeiden. Für unsere Messungen wurden 110 °C und ein *Ramp* von 3 s gewählt. Bei einem Dosiervolumen von in der Regel 10 µl reichen 30 s Haltezeit aus. Höhere Dosiervolumina erfordern entsprechend längere Haltezeiten.

Während der Trocknungs- und Vorbehandlungsphase ist das Graphitrohr noch geöffnet, so daß Lösungsmittel und leichtverdampfbare Matrixbestandteile durch die Dosieröffnung des Rohres entweichen können. Dieser Prozeß wird durch die Anwendung eines internen Gasstromes (max. 300 mL/min) unterstützt. Die Gase werden im Graphitrohr so geführt, daß der Gasstrom von den Rohrenden zur Dosieröffnung geleitet wird. Der Einstellwert für den Gasstrom kann manuell vorgegeben und verändert werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine Änderung keine Verbesserungen bringt.

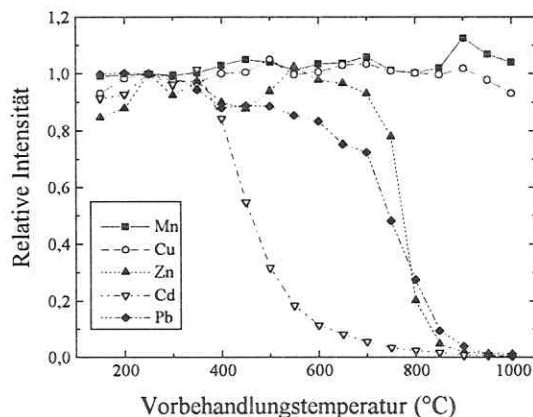


Abb. 4-7: Einfluß der Vorbehandlungstemperatur auf die relativen Intensitäten der Analytsignale in der ETV-ICP-MS

Zur Optimierung der Vorbehandlungsphase wurde die Temperatur in Schritten von 50 K zwischen 150 und 1000 °C erhöht. Wie in Abb. 4-7 gezeigt wird, finden für Mn und Cu im untersuchten Bereich keine signifikanten Änderungen statt. Für die anderen drei Elemente werden jedoch starke Intensitätsverluste registriert, die bei 900 °C fast 100 % betragen. Bereits ab 350 °C wird für Cd ein signifikanter Abfall der Meßsignale sichtbar. Da die Empfindlichkeit, aufgrund

einer niedrigen Transporteffizienz, gerade für diesen Analyten gering ist, sollten Verluste unbedingt vermieden werden. Für die methodischen Untersuchungen, insbesondere mit Modifiereinsatz, ist eine Abtrennung von Matrixbestandteilen ohnehin nicht notwendig, so daß in der Vorbehandlungsphase eine Temperatur von 300 °C bei einer Haltezeit von 30 s eingestellt wurde.

4.2.2 Verdampfungsphase

Während der Verdampfungsphase soll ein möglichst hoher Anteil an Analyten in geeigneter Form für den Transport ins ICP bereitgestellt werden. Dabei ist es nicht wichtig, ob die Analyten atomisiert werden. Auch ist die gemeinsame Verdampfung mit Matrixbestandteilen oft vorteilhaft, da diese dann als Nukleationskeime für die Kondensation des Analytdampfes fungieren können.

Ein Vergleich der Schmelz- und Siedetemperaturen der hier untersuchten Elemente soll die Unterschiede innerhalb der Gruppe hinsichtlich der Verdampfungseigenschaften herausstellen (vgl. Tab. 4-4).

Tab. 4-4: Schmelz- und Siedetemperaturen [231]

Element	Schmelztemperatur (°C)	Siedetemperatur (°C)
Mn	1245	1962
Cu	1083	2567
Zn	420	907
Cd	321	765
Pb	328	1740

Verdampfungstemperatur. Anhand der in Abb. 4-7 gezeigten Verluste (für Cd, Zn und Pb) während der Vorbehandlungsphase und der in Tab. 4-4 aufgeführten Daten kann bereits festgestellt werden, daß die Verflüchtigungstemperatur des Analyten im Graphitrohr nicht identisch mit der Siedetemperatur des reinen Metalls ist. Deshalb wurde für die Elemente der Ein-

fluß der Verdampfungstemperatur auf die Signale in der ETV-ICP-MS im Temperaturintervall von 900 bis 2600 °C untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4-8 wiedergegeben.

Erwartungsgemäß zeigt sich, daß unterhalb von 1300 °C nur geringe Mengen an Mn und Cu verdampft werden. Dagegen wurden die Elemente Zn, Cd und Pb bei dieser Temperatur bereits vollständig ins ICP verflüchtigt. Das Maximum liegt für alle untersuchten Elemente im

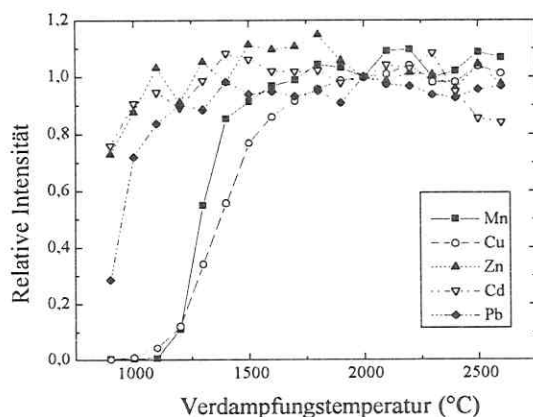


Abb. 4-8: Einfluß der Verdampfungstemperatur auf die relativen Intensitäten der Analytsignale in der ETV-ICP-MS

Bereich von 1800 bis 2100 °C. Die relativen Standardabweichungen für Signale von 100 pg Analyt (für Zn: 1 ng) liegen unter 5 %. Durch Einstellung von Temperaturen oberhalb von 2100 °C werden keine signifikanten Änderungen mehr bewirkt. Allerdings verschlechtern sich teilweise die RSD-Werte, was auch anhand der ungünstigeren Peaksignale beobachtet werden kann. Für Mn und Pb wurden von DANNECKER et al. [176] ähnliche Ergebnisse berichtet.

Heizrate. Über die Temperaturprogrammierung der HGA-600MS können drei unterschiedliche Modi in der Erreichung der eingetragenen Endtemperatur gewählt werden. Ein Zahlenwert größer eins entspricht der realen Zeit (in Sekunden), in der diese Temperatur eingestellt wird. Die sogenannte „schnelle Aufheizung“ arbeitet zwischen null und eins und funktioniert spannungskontrolliert. Der Wert null entspricht der maximal möglichen Aufheizgeschwindigkeit und beträgt für dieses System ungefähr 2200 K/s. In Abb. 4-9 wird der Einfluß der Heizrate auf die transienten Signale am Beispiel des Elementes Mn dargestellt.

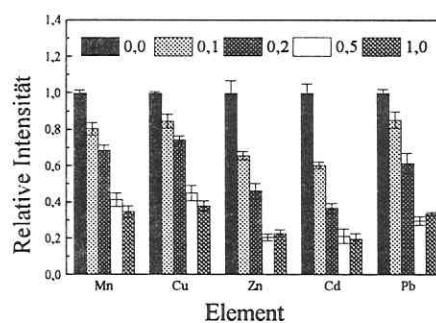
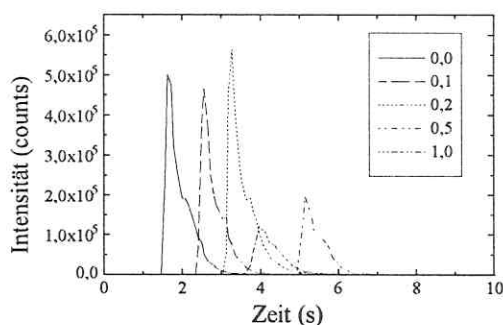


Abb. 4-9: Einfluß der Heizrate auf die Signalform für Mn (100 pg) **Abb. 4-10:** Einfluß der Heizrate auf die relativen Intensitäten in der ETV-ICP-MS

Bei maximaler Aufheizung (0,0) erhält man das Signal am schnellsten. Bei einem Wert von 0,5 wird das Signal um etwa 3 s nach hinten „verschoben“. Es ist zu sehen, daß im Vergleich zu einer Aufheizzeit von 1,0 s die Endtemperatur schneller erreicht wird. Allerdings ist bereits an den Signalen zu erkennen, daß bei kleineren Heizraten (entspricht höherem Einstellwert) die Intensitäten geringer werden. Die relativen Intensitäten sind in Abhängigkeit von der Heizrate in der Abb. 4-10 wiedergegeben.

Grundsätzlich zeigen alle untersuchten Elemente dieses Verhalten. Die höchsten Intensitäten werden mit der maximalen Aufheizgeschwindigkeit gefunden. Der relative Abfall bei entsprechend niedrigeren Heizraten (längerem *Ramp*) ist für Cd und Zn am größten. Diese Beobachtung deckt sich mit den beschriebenen Vorgängen zur Aerosolbildung. Es ist klar, daß

bei kleineren Heizraten die Dampfkonzentration im Gasstrom abnimmt und somit die Partikelbildung zurückgedrängt wird.

Das vollständige Temperaturprogramm, welches sich aus den Optimierungen ergeben hat, wird in Tab. 4-5 wiedergegeben.

Tab. 4-5: Temperaturprogramm für MerckVI-Standardlösung

Schritt	Temperatur (°C)	Ramp (s)	Halten (s)	Int. Gasstrom (mL/min)
Trocknung	90	5	5	300
	110	3	30	300
Vorbehandlung	300	5	30	300
Verdampfung*	2000	0	8	0
	20	1	6	0
Ausheizen	2600	1	5	300

* Messung

4.3 Untersuchungen zum Transportweg

Wie im Abschnitt 2.5 beschrieben sollten bei der Transportleitung Schlauchlänge, -durchmesser und -material die Transporteffizienz beeinflussen. Eine zunehmende Länge des Transportweges sollte zu einer Abnahme der Empfindlichkeit führen. Einzelne Autoren gehen sogar davon aus, daß Transportverluste vollständig vermieden werden können, indem die Verdampfungseinheit direkt an den Plasmabrenner gekoppelt wird [232]. Allerdings werden auch hier die typischen Kalibrationskurven beobachtet, die auf Transportverluste im niedrigen Konzentrationsbereich hinweisen.

Unter „Multielementbedingungen“ muß bei sehr kurzen Schlauchverbindungen noch ein weiterer Aspekt berücksichtigt werden. Da die Diffusion der Analyten hierbei abnimmt, kommt es zu einer Verkürzung der Signale, was aus meßtechnischen Gründen die Präzision der Messung verschlechtern kann. Auf diese Problematik wurde im Zusammenhang mit der Auswahl der optimalen *Dwell*-Zeit bereits eingegangen (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluß der Transportverbindung auf die Signalform, die Intensität (Integration der Peakflächen) und die Reproduzierbarkeit zu bestimmen. Dazu wurden unterschiedliche Konzentrationen an Analyten eingesetzt, um eventuelle massenabhängige Effekte zu beobachten. Für ausgewählte Materialien wurden Langzeitversuche mit über 350 Wiederholmessungen durchgeführt.

4.3.1 Einfluß der Länge

Die Auswirkungen der Transportweglänge auf die Signalintensität und die Reproduzierbarkeit wurden für vier unterschiedliche Materialien untersucht: PFA, TygonTM, FEP und PVC.

Zu diesem Zweck wurden jeweils 10, 100, 250 und 500 pg Analyt (Zn: 10fache Menge) verdampft. Bei allen Schlauchmaterialien wurden drei unterschiedliche Längen (1,0; 2,0

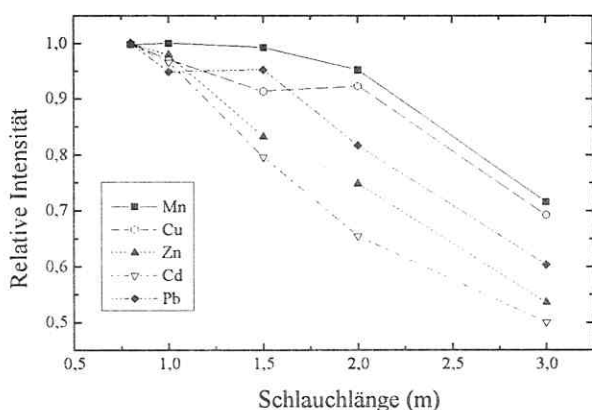


Abb. 4-11: Einfluß der Schlauchlänge auf die relativen Intensitäten (Material: TygonTM)

und 3,0 m) verwendet. Bei TygonTM wurden zusätzlich noch Schläuche von 0,8 und 1,5 m Länge eingesetzt. In Abb. 4-11 wird der Einfluß der Länge des TygonTM-Schlauches auf die relativen Intensitäten wiedergegeben. Die dargestellten Werte wurden jeweils mit 100 pg an Analyt (Zn: 1 ng) erhalten.

Es ist ein deutlicher Abfall der Intensitäten bei der Anwendung von längeren Schläuchen erkennbar. Wenn man die Länge von 80 cm auf 3,0 m erhöht, wird für Zn und Cd ein Verlust von ca. 50 % festgestellt. Mn und Cu verhalten sich sehr ähnlich, und man findet bei einer Schlauchlänge von 3,0 m ein Signal, das noch etwa 70 % von dem bei einer Länge von 80 cm beträgt. Dieses elementspezifische Verhalten wurde für alle Materialien und Konzentrationen beobachtet. Für die leichtverdampfbaren Elemente Zn und Cd sind offensichtlich die Transportverluste im Schlauch höher als bei den anderen Elementen. Es ist verständlich, daß Elemente mit niedrigeren Verdampfungstemperaturen eine geringere Neigung zur Bildung eines stabilen Aerosols aufweisen, was dazu führt, daß die Verluste an den Innenwänden der Verbindung zum ICP höher sind. In einer frühen Arbeit zur Kopplung der ETV mit der ICP-OES beschrieben MATUSIEWICZ et al. [233] den Einfluß der Transportweglänge im Bereich von 17 bis 32 cm. Selbst bei diesen kurzen Verbindungen wurden Analytverluste beobachtet. Auch hier wurde ein elementspezifischer Zusammenhang gefunden. Die größten Transportverluste traten bei Cd und Zn auf. Aufgrund der Überlegung, daß höhere Analytkonzentrationen die Bildung eines Transportaerosols fördern, sollte auch ein massenabhängiger Zusammenhang beobachtet werden. In Tab. 4-6 werden für verschiedene Analytmengen die bestimmten Transportverluste bei einer Schlauchlänge von 3,0 m zu denen von 1,0 m wiedergegeben. Für diesen Vergleich wurden PVC-Schläuche verwendet. Die Ergebnisse zeigen, daß bei höheren Analytmengen die geringsten Transportverluste gefunden werden.

Bei TygonTM wurden zusätzlich noch Schläuche von 0,8 und 1,5 m Länge eingesetzt. In Abb. 4-11 wird der Einfluß der Länge des TygonTM-Schlauches auf die relativen Intensitäten wiedergegeben. Die dargestellten Werte wurden jeweils mit 100 pg an Analyt (Zn: 1 ng) erhalten.

Es ist ein deutlicher Abfall der Intensitäten bei der Anwendung von längeren Schläuchen erkennbar. Wenn man die Länge von 80 cm auf

Tab. 4-6: Transportverlust (in %) in Abhängigkeit von der Analytmasse (Vergleich: 1,0 zu 3,0 m PVC)

Element	10 pg	100 pg	250 pg	500 pg
Mn	40	31	30	21
Cu	33	23	27	19
Zn*	65	35	33	29
Cd	53	39	35	29
Pb	64	25	24	22

*Zn jeweils 10fache Masse

4.3.2 Einfluß von Durchmesser und Material

Schlauchdurchmesser. Der Einfluß des Schlauchdurchmessers auf die Intensitäten der Analyte wurde nur für TygonTM-Schläuche untersucht. Dafür spielten in erster Linie finanzielle Überlegungen eine Rolle. Es wurde jedoch angenommen, daß die Aussagen generell auch für die anderen Materialien gelten, da der Einfluß des Durchmessers auf die Strömungsverhältnisse und damit auf die Transporteffizienz im Vergleich zum Einfluß der Schlauchwandung als deutlich höher einzuschätzen ist.

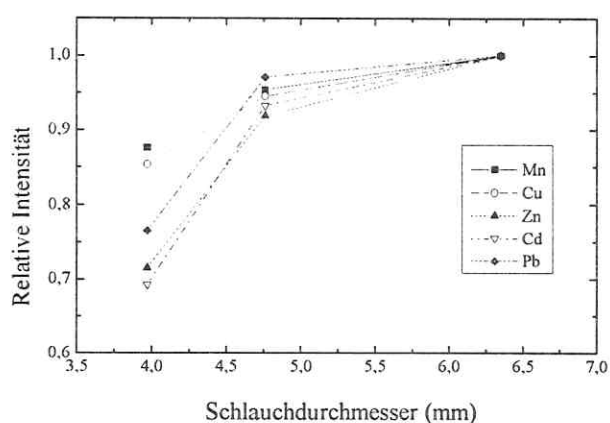


Abb. 4-12: Einfluß des Schlauchdurchmessers auf die relativen Intensitäten für Analytsignale bei ETV-ICP-MS (Material: TygonTM)

Die erreichte Optimum liegt bei dem vom Hersteller vorgeschlagenen Schlauchdurchmesser und ist dem durch EDIGER und BERES [161] ermittelten Wert gleich.

In Abb. 4-12 wird die Abhängigkeit der relativen Intensitäten vom Durchmesser des Schlauches gezeigt. Es wurden bei diesen Experimenten jeweils 100 pg Analyt (Zn: 1 ng) eingesetzt. Wie aus der Abb. 4-12 hervorgeht, wird das Optimum bei einem Innendurchmesser von 6,35 mm (¼ inch) erreicht.

Der Einsatz von noch größeren Schlauchdurchmessern war aufgrund apparativer Begrenzungen nicht möglich. Es wurden für die Schläuche mit unterschiedlichen

MROCZEK [234] zeigte, daß bei einem Innendurchmesser von ca. 6 mm die Strömung des Argongases von turbulent in laminar umschlägt. Dies führt zu einer Verringerung der Transportverluste, was über die Berechnung der REYNOLD-Zahl für das von ihr verwendete ETV-ICP-OES-System bestätigt werden konnte. Die Ergebnisse sind jedoch nicht auf das hier benutzte HGA-600MS System übertragbar. Deshalb wurden eigene Rechnungen durchgeführt. Die REYNOLD-Zahl ist über die Gl. 4.1 definiert [235]. Der Umschlag einer laminaren in eine turbulente Strömung wird bei einer kritischen REYNOLD-Zahl von ≈ 2320 erreicht.

$$\text{Re} = \frac{\bar{v} * \zeta * d}{\eta} \quad (4.1)$$

(\bar{v} - mittlere Strömungsgeschwindigkeit, ζ - Dichte des Gases, d - Durchmesser, η - dynamische Viskosität)

Mit $\eta = \zeta * \nu$ (ν - kinematische Viskosität) läßt sich die REYNOLD-Zahl berechnen. Es wurde eine Trägergasgeschwindigkeit von 1,2 L/min eingestellt. Für die Rechnung muß allerdings berücksichtigt werden, daß das Gas am Ofenausgang nicht mit Raumtemperatur austritt. SPARKS et al. [230] fanden, daß bei einer maximalen Aufheizung und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,2 L/min die Temperatur des Argons auf etwa 270 °C steigt. In unseren Berechnungen wurde diesem Gesichtspunkt Rechnung getragen.

Tab. 4-7: Charakteristik der Strömung für unterschiedliche Schlauchdurchmesser

Durchmesser	mittlere Strömungsgeschwindigkeit Ar	REYNOLD-Zahl	Strömung
4 mm	1,59 m/s	531	laminar
4,65 mm	1,17 m/s	456	laminar
6,35 mm	0,63 m/s	334	laminar

Auch wenn die REYNOLD-Zahl mit zunehmendem Schlauchdurchmesser abnimmt, ist selbst bei den kleinen Schlauchdurchmessern keine turbulente Strömung zu erwarten (vgl. Tab. 4-7). Damit eignet sich dieses Kriterium nicht für eine Interpretation des Intensitätsverhaltens.

Einschränkend muß erwähnt werden, daß für diese Untersuchungen lediglich die Schläuche ausgewechselt wurden. Da jedoch die Anschlußstellen (Ofenausgang einerseits und Schlauchverbindung zur ICP-Torch andererseits) auf den 6,35-mm-Durchmesser angepaßt sind, können hier Störungen auftreten, die das Ergebnis beeinflussen. Ein größerer Umbau war jedoch nicht möglich. Es wurde versucht, mit Hilfe eines PTFE-Einsatzes den Übergang vom Ofenausgang auf den Schlauch optimal zu gestalten.

Schlauchmaterial. In Abschnitt 4.3.1 wurde gezeigt, daß die Schlauchlänge einen Einfluß auf die Transporteffizienz des Analyten hat. Offensichtlich kommt es also zu Ablagerungen bzw. Adsorptionen an der inneren Schlauchwandung. Daher lag die Vermutung nahe, daß das Schlauchmaterial diesen Prozeß ebenfalls beeinflussen sollte. Zu diesem Zweck wurden die Ergebnisse bei Einsatz von Schläuchen aus PVC, TygonTM, PFA, FEP und PTFE (Originalschlauch vom Hersteller) miteinander verglichen.

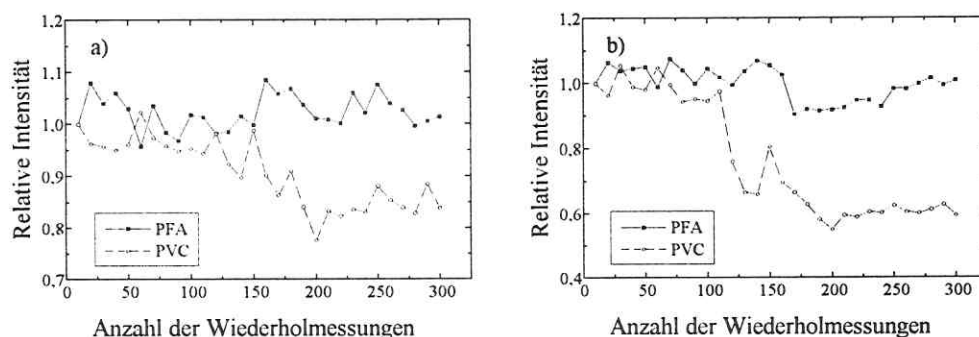


Abb. 4-13 a, b: Einfluß des Schlauchmaterials auf die relativen Intensitäten für a) Cu und b) Pb; jeweils 300 Wiederholmessungen für PFA- und PVC-Schlauch

Die Ergebnisse zeigen, daß der Einfluß des Schlauchmaterials - unter der Voraussetzung, daß die Schläuche neu bzw. gereinigt sind - gering ist. Unterschiede zeigen sich erst bei Langzeitversuchen. In den Abb. 4-13 a und b wird der Einfluß des Schlauchmaterials am Beispiel von Cu und Pb dargestellt. Während bei Verwendung des PFA-Schlauches (1 m) über 300 Wiederholmessungen keine deutlichen Intensitätsänderungen beobachtet wurden, ist für den PVC-Schlauch nach ca. 110 Meßzyklen ein deutlicher Abfall zu bemerken.

Gleichzeitig wird erkennbar, daß es sich hierbei nicht um einen linearen Zusammenhang handelt, sondern offensichtlich stochastische Intensitätsänderungen auftreten. Wenn man den Schlauch betrachtet, stellt man fest, daß mit der Zeit Kohlenstoffablagerungen sichtbar werden. Diese Partikel stammen aus dem Graphitrohr und werden mit dem Trägergasstrom transportiert. Für das rauhere Schlauchmaterial PVC werden schneller sichtbare Ablagerungen festgestellt. Diese Kohlenstoffablagerungen können vermutlich die Adsorption von Analyten fördern. Durch fortschreitenden Partikelwachstum können u.a. sehr große Teilchen entstehen, die infolge ihrer Gravitationskräfte nicht mehr transportiert werden und damit zu Analytverlusten führen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß der Transportschlauch regelmäßig gereinigt werden muß. Es wurde entschieden, in dieser Arbeit ausschließlich PFA-Schläuche zu verwenden. Dieser Kunststoff hat im Vergleich zu anderen Materialien die glatteste Oberfläche, so daß die Wahrscheinlichkeit der Ablagerung von Kohlenstoffpartikeln einerseits und Analytpar-

tikeln andererseits reduziert wird. Umfangreiche Studien zum Einfluß der Oberfläche, die die positiven Eigenschaften von PFA-Kunststoffen zeigen, wurden von ÖRTNER et al. [236] durchgeführt.

4.3.3 Vergleich der Transporteffizienz für PN- und ETV-Probenzuführung

In Abschnitt 2.4 wurde darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der Transporteffizienz entsprechend der dort gegebenen Definition zwar prinzipiell sehr einfach, jedoch aufgrund ungünstiger experimenteller Umstände nur schwer realisierbar ist. Es soll hier zuerst das Verfahren von SCHMERTMANN et al. [155] vorgestellt und kommentiert werden.

Bei dieser Betrachtung wurde zunächst die Schlauchverbindung vom Plasma getrennt und das freie Ende mit dem Seitenarm eines mit Baumwolle gefüllten U-Rohres verbunden. Auf diese Weise wurden die Analyten gesammelt und mittels einer relativ aufwendigen Prozedur in Lösung gebracht. Anschließend wurden die so erhaltenen Lösungen mit der ICP-OES analysiert. Im Vergleich mit den zu Beginn dosierten Mengen konnten damit für die ETV-Probenzuführung Transporteffizienzen zwischen 30 und 70 % erhalten werden. Unabhängig von der Tatsache, daß bei dieser Prozedur sowohl Kontaminationen als auch Analytverluste nicht ganz auszuschließen sind, ergibt sich ein grundlegendes Problem. Wie in Abschnitt 2 ausführlich dargelegt wurde, ist die Transporteffizienz vor allem im unteren Konzentrationsbereich eine Funktion der Analytmenge, was durch die Nichtlinearität der Kalibrationsfunktion dokumentiert wird. Um nun entsprechend der oben beschriebenen Vorgehensweise zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, wurden jeweils fünfmal 20 µL einer 1000 µg/mL Lösung verdampft und im U-Rohr aufgefangen. Dies entspricht einer Absolutmenge von 20 µg Analyt pro Verdampfungszyklus. Diese Menge ist bedeutend höher als typischerweise angewendete Analytmengen für die ETV-ICP-OES/MS. In der hier vorliegenden Arbeit wurden die Kalibrationen überwiegend im Bereich von 10 bis 250 pg durchgeführt. Weiterhin liegt die optimale Absolutmenge von Modifiern bei etwa 500 ng. Die von SCHMERTMANN et al. [155] eingesetzten Mengen betragen damit das Vierzigfache der üblichen Modifiermenge und das 80.000- bis 2.000.000fache der in dieser Arbeit verwendeten Analytmengen. Unter Vorwegnahme der Ergebnisse aus Abschnitt 5 muß noch hinzugefügt werden, daß Modifier- bzw. Matrixmengen größer 2 µg in der Regel zu Signaldepressionen führen, wenn sie nicht in der Vorbehandlungsphase verdampft werden. Zu ähnlichen Ergebnissen mit ETV-ICP-OES kommt MROTCZEK [234]. Es wird klar, daß die so bestimmten Transporteffizienzen nur begrenzte Aussagekraft haben. Für den in dieser Arbeit interessierenden Konzentrationsbereich ist dieses Verfahren nicht anzuwenden. Deshalb wurde die in Abschnitt 2.4 vorgestellte Variante zum Vergleich von pneumatischer und elektrothermischer Probenzuführung angewendet. Die Berechnungen erfolgten auf der Basis der Gl. 2.2 bis 2.5.

Tab. 4-8: Formale Nachweiseffizienzen τ und Verbesserungsfaktoren α bei der ETV-ICP-MS im Vergleich zur PN-ICP-MS in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytmenge (Berechnet nach Gl. 2.2 bis 2.5 in Abschnitt 2.4)

Element	$\tau_{PN} (\%)$	$\tau_{100\text{pg},\text{ETV}} (\%)$	$\alpha_{100\text{pg}}$	$\tau_{250\text{pg},\text{ETV}} (\%)$	$\alpha_{250\text{pg}}$
Mn	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	9,4	$1,9 \cdot 10^{-5}$	13,0
Cu	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	6,1	$9,6 \cdot 10^{-6}$	7,9
Zn*	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	3,4	$5,7 \cdot 10^{-6}$	6,5
Cd	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	1,3	$9,6 \cdot 10^{-6}$	2,6
Pb	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	20,1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	35,8

*Zn jeweils 10fache Menge dosiert

Zunächst ist auffällig, daß die erhaltenen Faktoren sich von Element zu Element sehr unterscheiden (vgl. Tab. 4-8). Die niedrigen Werte für Cd und Zn sind nicht überraschend, da die Transporteffizienz bei der ETV-Probenzuführung für diese Elemente bekanntlich gering ist. Weiterhin ist klar, daß für größere Analytmengen die Transporteffizienz in der ETV zunimmt (vgl. Faktoren bei 100 pg und 250 pg Dosiermenge). Dagegen wird bei der Effizienz des pneumatischen Zerstäubers kein konzentrationsabhängiger Einfluß beobachtet. Dies zeigt sich letztendlich auch in der Linearität der Kalibrationskurven.

Um die eigentliche Effizienz der ETV-Probenzuführung zu ermitteln, können die errechneten Verbesserungsfaktoren nicht einfach mit der Zerstäubereffizienz multipliziert werden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei diesen vergleichenden Messungen unterschiedliche Plasmabedingungen berücksichtigt wurden, da diese erheblichen Einfluß auf die Empfindlichkeiten haben. Um die tatsächliche Transporteffizienz der ETV-Probenzuführung experimentell zu bestimmen, verwendete MROZCEK [234] ein Y-Stück. Dies gestattet es, parallel einen Zerstäuber in einer Zerstäuberkammer und die ETV zu betreiben. Mit dieser Anordnung sind für beide Probenzuführungssysteme identische Plasmabedingungen gewährleistet. Die auf diese Weise ermittelten Transporteffizienzen lagen zwischen 46 % für Cd und 89 % für Mn und Fe.

4.4 Wasserabgabe und Korrosion von Graphitrohren

Die bisher im Abschnitt 4 dargestellten Untersuchungen zielten in erster Linie auf eine optimale Nutzung der ETV-ICP-MS für analytische Messungen. Im folgenden sollen diagnostische Untersuchungen durchgeführt werden.

Verschiedene Autoren haben die ETV-ICP-MS für diagnostische Studien zur Untersuchung fundamentaler Prozesse in Graphitrohröfen genutzt [163, 237-243]. Die besonderen Vorteile der ICP-MS-Detektion liegen dabei in der exzellenten Empfindlichkeit und der Multiementfähigkeit. Dies gestattet u.a. die Untersuchung von Matrixeffekten neben der Bestim-

mung des Analyten. Andererseits können auch zeitliche Abhängigkeiten verfolgt werden, über die indirekt Aussagen über das Verdampfungsverhalten der Probenkomponenten möglich sind.

ORTNER und ROHR [163] haben die Korrosion von Graphitrohren untersucht, indem die ^{13}C -Intensitäten über die gesamte Rohrlebensdauer verfolgt wurden. Die Ergebnisse wurden mittels gravimetrischer Messungen verifiziert. GILMUTDINOV et al. [237] beschreiben die Kinetik der Kohlenstoff- und Kohlenmonoxid-Abgabe aus Graphitrohren. Untersuchungen mit ETV-ICP-MS und Raman-Spektroskopie zur Pyrolyse von Ascorbinsäure in Graphitrohren wurden von IMAI et al. [238] vorgestellt. Das Verdampfungsverhalten von Bor in Graphitrohren wurde von GOLTZ et al. [239] u.a. mit der ETV-ICP-MS untersucht. ET-AAS- und ETV-ICP-MS-Daten wurden von GRÉGOIRE et al. [240] verwendet, um die Mechanismen der chemischen Modifizierung durch MgCl_2 und von Matrixinterferenzen aufzuklären. BYRNE et al. [241, 242] untersuchten Analytverluste für das Element Mn im Veraschungsschritt und konnten gleichzeitig Interferenzen in der ET-AAS durch MgCl_2 bzw. NaCl nachweisen. Weiterhin studierte GRÉGOIRE et al. [243] die Verdampfungseigenschaften von Mineralsäuren in Graphitrohren. In dieser Studie wurde der Einfluß des Temperaturprogramms auf die Abgabe von Wasser, HCl und anderen Säuren mit Hilfe der ETV-ICP-MS untersucht.

Die Motivation für unsere Untersuchungen stammt allerdings weniger aus der Absicht fundamentale Prozesse in Graphitrohren zu erklären, als vielmehr den Einfluß auf die analytische Leistungsfähigkeit der ETV-ICP-MS beurteilen zu können. Insbesondere wurde der Einfluß der Abgabe von Wasser bzw. Wasserstoff und von Kohlenstoff im Hinblick auf ausgewählte Analyte untersucht. Ungeachtet dieses Vorgehens können die Ergebnisse allgemein für Graphitrohre interpretiert werden.

4.4.1 Auswahl geeigneter Monitorsignale

Wasserabgabe. VAN HEUZEN und NIBBERING [244] untersuchten in einer systematischen Studie Untergrundspektren in der ICP-MS. Zum Nachweis der Herkunft der polyatomaren Ionen wurde u.a. markiertes Wasser eingesetzt. Die Autoren schlugen vor, daß über eine Ion/Molekül-Reaktion zwischen Ar^+ und undissoziiertem Wasser im Plasma ArH^+ gebildet wird (Gl. 4.2).



Bei der Verwendung dieser Reaktion für diagnostische Zwecke mußte zuerst überprüft werden, ob ein ArH -Molekülion geeignet ist, die Wasserabgabe aus dem Graphitrohr anzuzeigen. Zu diesem Zweck wurden bei der Verdampfung von $10 \mu\text{L}$ Wasser simultan die Signale von $^{36}\text{ArH}^+$ (m/z 37), $^2\text{H}^+$ (m/z 2) und $^{17}\text{O}^+$ (bzw. $^{16}\text{OH}^+$) (m/z 17) aufgezeichnet. Die Signale wurden über das gesamte Temperaturprogramm gemessen.

In Abb. 4-14 ist der zeitliche Verlauf der Signale wiedergegeben. Da m/z 37 durch das Signal für $^{37}\text{Cl}^+$ überlagert ist, wurde die entsprechende Korrekturgleichung über die simultane Messung von $^{35}\text{Cl}^+$ angewendet.

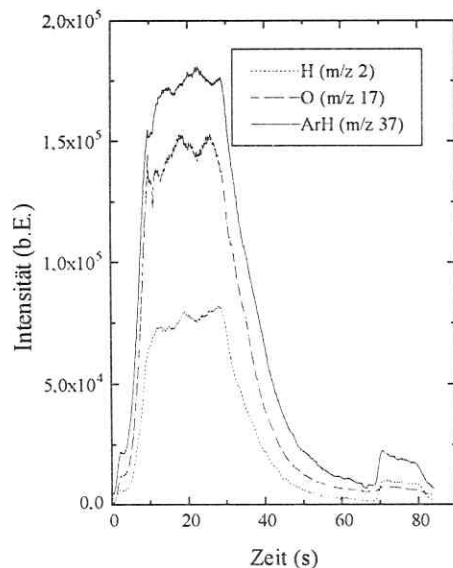


Abb. 4-14: Zeitliches Verhalten von Wasser über das Temperaturprogramm (Trocknung: 0-47 s, Vorbehandlung: 48-70 s, Verdampfung: 71-80 s)

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, daß die drei Signale identisch verlaufen. Das Signal bei m/z 37 ist somit ein geeigneter Monitor für den Wassergehalt im Plasma. Gleichzeitig sieht man, daß der größte Teil des dosierten Wassers während der Trocknungsphase abgegeben wird. Dennoch tritt auch im Verdampfungsschritt ein Signal auf. Dies würde darauf hindeuten, daß ein Teil des Wassers auch nach der Trocknung und Vorbehandlung im Graphitrohr zurückbleibt. Allerdings muß unbedingt erwähnt werden, daß für diese Aufnahme das Graphitrohr während des gesamten Temperaturprogramms verschlossen war. Unter normalen analytischen Bedingungen wird das Rohr erst unmittelbar vor der Verdampfung geschlossen. Für den hier praktizierten Versuch bedeutet das, daß in der Trocknungs- bzw. Vorbehandlungsphase verdampftes Wasser nicht durch die Dosieröffnung des Graphitrohres entweicht, sondern über das Transfersystem ins Plasma gelangt. Damit ist es jedoch ohne weiteres möglich,

daß dieser Wasserdampf an kälteren Stellen des Graphitrohrofens bzw. auf dem Transportweg kondensiert. Wenn während des Verdampfungsschritts der heiße Ar-Gasstrom das Graphitrohr schließlich verläßt, kann dieses „Kondenswasser“ mitgerissen werden und ein entsprechendes Signal erzeugen. Um diesen Effekt auszuschließen, muß die Dosieröffnung bis zur Verdampfung unverschlossen bleiben.

Im nächsten Schritt wurde demzufolge das Flächensignal während des Verdampfungsschritts ermittelt. Es wurde gefunden, daß nach Abzug des Blindwertes (Anwendung des Temperaturprogramms ohne Dosierung: „trockenes“ Rohr) kein zusätzliches Signal auftrat. Das bedeutet, daß bei Anwendung einer ausreichenden Trocknungs- und Vorbehandlungsphase die gesamte Menge des dosierten Wassers verdampft. Dennoch wurde auch während der Verdampfung ein $^{36}\text{ArH}^+$ -Signal beobachtet, unabhängig davon, ob Wasser dosiert wurde. Es wurde deshalb vermutet, daß dieses Signal seinen Ursprung im Graphitrohr selbst hat. Um diese Aussage zu bestätigen, wurden für ein „trockenes“ Rohr zusätzlich die Signale von $^{13}\text{C}^+$ und $^{17}\text{O}^+$ während der Verdampfungphase aufgezeichnet (siehe Abb. 4-15).

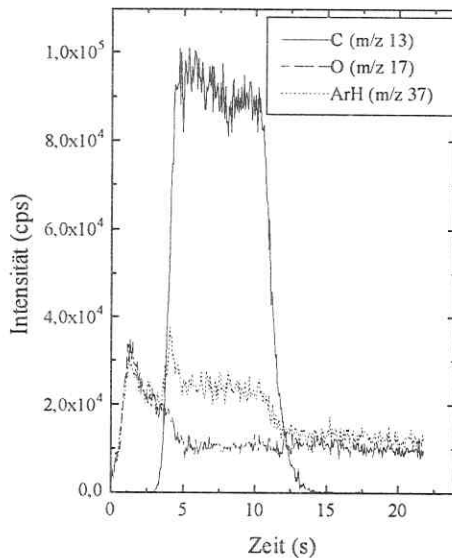


Abb. 4-15: Signalverläufe im Verdampfungsschritt für ein „trockenes“ Rohr (Verdampfungstemperatur: 2400 °C)

Das Profil des $^{13}\text{C}^+$ -Signales ist typisch und zeigt den 10 s währenden Verdampfungsschritt an. Hierbei werden aus dem Graphitrohr Partikel abgetragen, die mit dem Trägergasstrom ins Plasma überführt werden. Die Verzögerung des Signals (Beginn bei ca. 3 s, vgl. Abb. 4-15) ergibt sich aus der Verdampfung von Kohlenstoff im Rohr und dem anschließenden Transport über die Schlauchverbindung. Es ist interessant, daß für $^{17}\text{O}^+$ und $^{36}\text{ArH}^+$ der Signalverlauf absolut identisch ist, bis die ersten $^{13}\text{C}^+$ -Isotope detektiert werden. Danach ist ein ansteigendes $^{36}\text{ArH}^+$ -Signal zu sehen, das während des gesamten Verdampfungsschrittes oberhalb des $^{17}\text{O}^+$ -Signales verläuft. Nach ungefähr 12 s fällt das $^{36}\text{ArH}^+$ -Signal weiter ab und verläuft dann ähnlich zum Sauerstoffsignal.

Dieses Phänomen könnte damit erklärt werden, daß zusätzlicher Wasserstoff von der Graphitrohroberfläche abgegeben wird, der gemeinsam mit den Kohlenstoffpartikeln ins

Plasma gelangt. Das bedeutet aber außerdem, daß das $^{36}\text{ArH}^+$ -Signal sowohl Wasser, als auch Wasserstoff repräsentiert. Eine eindeutige Unterscheidung der beiden Spezies ist mit dieser Methode nicht möglich. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen von MASERA et al. [245], die zeigten, daß die Hauptquelle des desorbierten Wasserstoffs das Graphitrohr selbst ist. Sie schlußfolgerten, daß bei erhöhten Temperaturen Wasserstoff von der Pyroschicht des Rohres abgegeben wird und verwiesen auf den Herstellungsprozeß der Rohre. Der Nachweis gelang mit der laserinduzierten Fluoreszenzspektrometrie im Graphitrohr. Um die Herkunft des Wasserstoffes eindeutig zu belegen, wurden Versuche mit deuterierten Verbindungen durchgeführt. Dabei wurden AgH und AgD Moleküle detektiert. Zusätzlich konnte ausgeschlossen werden, daß Wasserstoff über externe Quellen (etwa über die Dosieröffnung des Rohres während der Vorbehandlung) ins System gelangt.

Abgabe von Kohlenstoff. Es konnte bereits gezeigt werden, daß das $^{13}\text{C}^+$ -Isotop geeignet ist, den Kohlenstoffabtrag aus dem Graphitrohr zu verfolgen (vgl. Abb. 4-15). Mit dem Signal für $^{12}\text{C}^+$ wurden Signalverläufe erhalten, die mit denen von $^{13}\text{C}^+$ nahezu identisch sind. Aufgrund der sehr hohen Intensitäten wurde jedoch das Isotop mit der geringeren Häufigkeit verwendet. Allerdings war auch hier eine Anwendung des OMNIRANGETM-Verfahrens notwendig. Ver-

gleichbare Signalverläufe wurden von GILMUTDINOV et al. [237] sowie ORTNER und ROHR [163] erhalten.

4.4.2 Vergleich beschichteter und unbeschichteter Graphitrohre

Es ist bekannt, daß die Eigenschaften von pyrolytisch beschichteten und unbeschichteten Graphitrohren sehr unterschiedlich sein können. Dazu zählen insbesondere die Permeabilität gegenüber Proben und Modifiern sowie die thermische Stabilität. Aus diesem Grunde wurden für beide Rohrtypen bei jeweils unbenutzten Rohren die Intensitäten für $^{13}\text{C}^+$ und $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ gemessen. Die Abb. 4-16 a und b zeigen die integrierten Intensitäten für 120 Wiederholmessungen. Um zu zeigen, daß die Dosierung von Wasser und verdünnter Salpetersäure (0,2 % v/v) keinen Einfluß auf die Signale ausübt, wurden nach 25 Analysenzyklen ohne Dosierung jeweils 25 Zyklen unter Zugabe von 10 μL Wasser und anschließend 10 μL 0,2%iger HNO_3 durchgeführt. Diese Prozedur wurde mit jeweils 15 Analysenzyklen wiederholt.

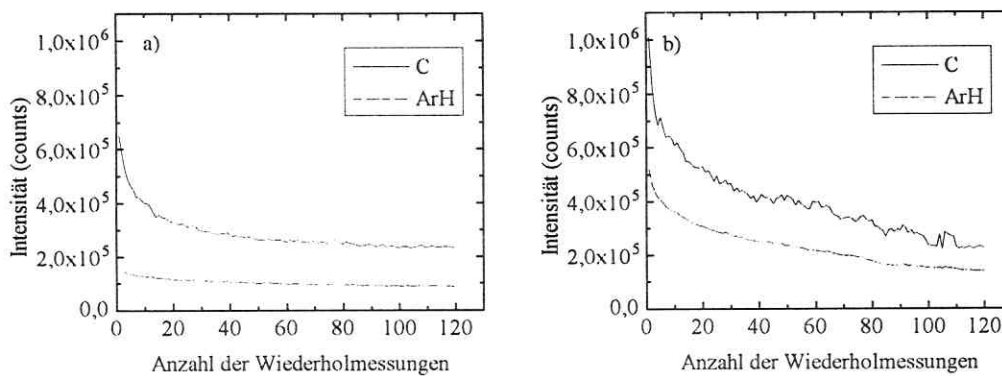


Abb. 4-16 a, b: Vergleich der Abgabe von Wasser/Wasserstoff und Kohlenstoff anhand der gemessenen Intensitäten für $^{37}\text{ArH}^+$ und $^{13}\text{C}^+$; a) pyrolytisch beschichtetes Rohr und b) unbeschichtetes Rohr (Analysenzyklen 1-25; 76-90: „trockenes“ Rohr, 26-50; 91-105: 10 μL H_2O , 51-75; 106-120: 10 μL HNO_3 0,2 %)

Für beide Rohrtypen wird ein Absinken der Intensitäten mit zunehmender Anzahl der Messungen beobachtet. Die Abgabe von Kohlenstoff und damit einhergehend die Abgabe von Wasser/Wasserstoff ist also bei neuen Rohren am höchsten. Diese Beobachtung machten auch ORTNER und ROHR [163]. Im Vergleich der Rohrtypen wird deutlich, daß der Gradient für das unbeschichtete Rohr signifikant größer ist. Dieses Verhalten ist nicht überraschend, da diese Rohre thermisch weniger stabil sind.

4.4.3 Einfluß auf analytische Signale

Der Wassergehalt beeinflusst in erheblichem Maße die Temperaturen und die Elektronendichte im Plasma. Diese haben wiederum direkten Einfluß auf den Ionisierungsgrad der Analyte. Das bedeutet, daß eine deutliche Änderung der Wasserkonzentration im Plasma zu Änderungen in den Analysenergebnissen führen muß. Auf die grundsätzlichen Unterschiede zwischen „trockenem“ und „nassem“ Plasma wurde im Abschnitt 1 bereits eingegangen. Verschiedene Autoren haben den Einfluß von Wasser auf die Plasmabedingungen ausführlich beschrieben, wobei die Effekte teilweise kontrovers diskutiert werden. An dieser Stelle sollen die unterschiedlichen Standpunkte nicht bewertet, sondern lediglich auf die entsprechende Literatur verwiesen werden [27, 30, 246-253]. Neben der Beeinflussung der Plasmaeigenschaften können in der ICP-MS zusätzlich spektrale Interferenzen auftreten. Hier sind insbesondere Störungen durch sauerstoffhaltige Molekülonen zu nennen. Eine ausführliche Darstellung der potentiellen Interferenzen, die durch Wasser verursacht werden können, findet sich im Anhang.

Der transportfördernde Einfluß von Kohlenstoffpartikeln auf Analyte wurde in Abschnitt 2.5 diskutiert. Da diese Partikel erst bei höheren Verdampfungstemperaturen in ausreichender Anzahl bereitgestellt werden, sind sie insbesondere für schwerer verdampfbare Elemente geeignete Kondensationskeime. Demzufolge könnten Änderungen im Partikelstrom sich auf die Intensitäten dieser Elemente auswirken. Ein weiterer Aspekt ist die Karbidbildung bei einigen Elementen und die Beeinflussung der Ergebnisse durch spektrale Störungen, die von kohlenstoffhaltigen Molekülonen rühren können. Um die oben beschriebenen Effekte einschätzen zu können, wurden die Signale für vier Analyte (Al, V, Cu und Pb) sowie für $^{13}\text{C}^+$ und $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ über 450 Analysenzyklen gemessen. Es wurden die optimierten ICP-MS-Bedingungen und das in Tab. 4-9 angegebene Temperaturprogramm verwendet.

Tab. 4-9: Temperaturprogramm für Langzeitversuch

Schritt	Temperatur (°C)	Ramp (s)	Halten (s)	Int. Gasstrom (mL/min)
Trocknung	90	5	3	300
	120	3	35	300
Vorbehandlung	400	3	20	300
Verdampfung*	2400	0	10	0
	20	1	6	0
Ausheizen	2600	1	5	300

* Messung

Die um die Blindwerte korrigierten Intensitäten für die Analyte sind in Abb. 4-17 gegen die Anzahl der Analysenzyklen aufgetragen. Es wird wiederum deutlich, daß bis ca. 150 Analysenzyklen die Intensitäten für $^{13}\text{C}^+$ und $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ stark absinken. Im Gegensatz dazu ändern sich die Signale der Analyte Cu und Pb kaum.

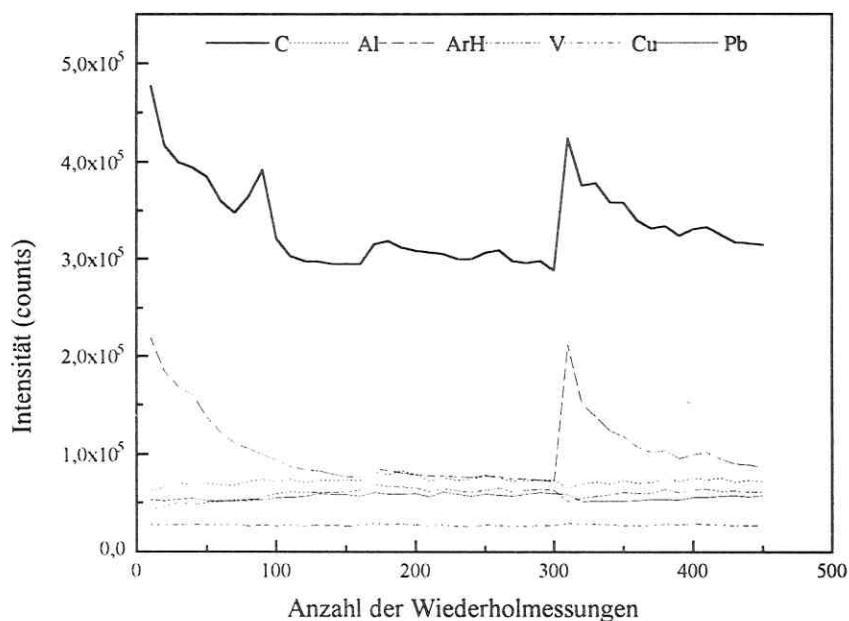


Abb. 4-17: Langzeitversuch mit jeweils 100 pg Analytmenge (nach 300 Analysenzyklen 8 h Pause)

Das bedeutet, daß die abnehmende Wasser/Wasserstoff-Konzentration keinen signifikanten Einfluß auf die Plasmabedingungen hat. Für die Elemente Al und V wird zunächst ein leichter Anstieg der Intensitäten beobachtet. Dieser ist umgekehrt proportional zur sinkenden Abgabe von Kohlenstoff. Beide Elemente bilden Karbide, was offensichtlich Analytverluste zur Folge hat. Der Anstieg des Signals für Vanadium ist etwas steiler, was darauf zurückgeführt werden kann, daß dieses Karbid stabiler ist.

Nach 300 Wiederholmessungen wurde eine definierte Pause von 8 h eingefügt. Daraufhin wurde ein drastischer Anstieg der C- und ArH-Intensitäten beobachtet. Die Analyte verhalten sich dagegen wie in den ersten 150 Zyklen. Dieser Effekt ist stark von der Zeit der Pause abhängig und wurde mit Korrosionsprozessen an der Graphitrohroberfläche erklärt. Der Graphitrohrföfen ist während der Pause geöffnet, so daß Wasser aus der Atmosphäre vom Rohr adsorbiert und schließlich chemisorbiert werden kann, was in den folgenden Analysenzyklen sukzessive abgegeben wird [254].

Da die ICP-MS wie alle atomspektrometrischen Methoden ein Relativverfahren ist, gelingt eine Quantifizierung nur nach entsprechender Kalibrierung. Für beide Effekte ist allerdings keine geeignete Kalibrierung möglich. Die Wasserabgabe aus unbeschichteten Gra-

phitrohren nach Dosierung unterschiedlicher Proben wurde von FRECH und CEDERGREN [255, 256] mittels der KARL-FISCHER-Titration bestimmt. ORTNER und ROHR [163] überprüften die C-Korrosion durch gravimetrische Messungen und erreichten damit absolute Daten. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß für die hier vorgestellten Untersuchungen nicht die Effekte an sich, sondern die Einflüsse auf die Analysensignale festgestellt werden sollten. Dazu muß man auch berücksichtigen, daß sowohl der Graphitrohrofen, das Transfersystem als auch das Plasma unter Atmosphärenbedingungen arbeiten. Die Konsequenz daraus ist, daß ein permanenter Untergrund prinzipbedingt nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Bedingungen sind aber typisch für den „normalen“ Analysenbetrieb. Demzufolge ist die entscheidende Aussage, daß die Auswirkungen der beschriebenen Effekte auf die Analysenergebnisse bei der ETV-ICP-MS gering sind. Im Falle von Karbidbildnern bzw. Elementen, deren Transport ins Plasma durch Kohlenstoffpartikel stark beeinflußt wird, sollten insbesondere bei Messungen mit neuen Rohren die Werte kritisch betrachtet werden.

5 Untersuchungen zum Einsatz von Modifiern

Die Anwendung von chemischen Modifiern ist in der ET-AAS weit verbreitet und wird für eine Vielzahl von Elementen empfohlen [257, 258]. Das Konzept der Modifiernutzung in dieser Technik umfaßt dabei die nachfolgend aufgeführten Aspekte:

- Verbesserung der Abtrennung der Matrix von den Analyten während der Vorbehandlungsphase entweder durch eine Stabilisierung der Analyte oder durch eine Förderung der Verflüchtigung der Matrix und/oder
- Kontrolle der Atomisierung der Analyte, um durch eine optimale zeitlich und räumlich abgestimmte Verdampfung eine möglichst hohe Dichte von freien Atomen zu generieren.

Bei der Optimierung der ETV als Probenzuführung für die Plasmaspektrometrie sind diese Ziele nur von sekundärer Bedeutung. Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurden die in dieser Hinsicht zu betrachtenden Transportprozesse bereits ausführlich besprochen (vgl. Abschnitt 2.5). So zielt man beim Einsatz von Modifiern für die Kopplung der ETV mit der ICP-OES/MS auf:

- Erhöhung der Transporteffizienz für die Analyte,
- Minimierung von Matrixeffekten und
- Linearisierung der Kalibrationskurven auch im unteren Konzentrationsbereich.

Auf die Bedeutung der Modifier für die ETV-ICP-MS wurde bereits eingegangen. In diesem Kapitel werden grundlegende Untersuchungen zur Modifierthematik vorgestellt. Für diese Studien wurden 13 verschiedene Substanzen eingesetzt, und es wurde gleichzeitig ein massenabhängiger Effekt untersucht. Deshalb wurde neben der zugesetzten Modifiernmenge auch die Analytkonzentration verändert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Angaben über die verwendeten absoluten Mengen, wenn nicht ausdrücklich anders dargestellt, immer auf das jeweilige Kation im Modifier bezogen.

Weiterhin wurde das diagnostische Potential der ETV-ICP-MS ausgenutzt. Neben der direkten Aufzeichnung von Signalprofilen der Analyte wurden auch die Signale der jeweiligen Modifierkomponenten detektiert. Die Interpretation der transienten Signale gestattet dann Aussagen und Hinweise über den wahrscheinlichen Mechanismus der Modifierwirkung. In bisherigen Arbeiten zu der Wirkungsweise von Modifiern in der ETV-ICP-OES/MS wurde im wesentlichen die Unterstützung des Transportprozesses herausgestellt. Die Förderung des Transportes wurde damit erklärt, daß die sich im Graphitrohr bildenden Modifierpartikel Kristallisationskeime für die Analyten sind. Allerdings wurde bisher die Bedeutung der chemischen Form des zugegebenen Modifiers bzw. die Vorgänge im Graphitrohr bis zum Verdampfungsschritt, als Voraussetzung für einen erfolgreichen Analyttransport zu wenig berücksichtigt. MATUSIEWICZ [259] wies darauf hin, daß die chemische Form der transportierten Partikel

vermutlich einen großen Einfluß auf die Transporteffizienz hat. Daher wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit dieser Punkt besonders untersucht.

Außerdem sollen im Rahmen einer umfassenden Bewertung der Möglichkeiten von Modifiern für die ETV-ICP-MS auch eventuelle negative Aspekte bei praktischen Anwendungen dargestellt werden. Aus den vorgestellten grundlegenden Untersuchungen zur Modifierproblematik werden schließlich allgemeingültige Regeln für die erfolgreiche Anwendung von Modifiern abgeleitet.

5.1 Einfluß von Modifiern auf die Signalprofile

5.1.1 Palladiumhaltige Modifier

$Pd(NO_3)_2$. Aufgrund der Erfahrungen aus der ET-AAS wird erwartet, daß die Zugabe von Modifiersubstanzen zu Änderungen der Analytsignale führt. In einem ersten Schritt sollte die Abhängigkeit der Signalprofile für 100 pg Analyt von der eingesetzten Modifiermenge festgestellt werden. Die absolute Masse wurde sukzessive von 10 ng auf 2000 ng erhöht. In den Abb. 5-1 a und b sind die Signalprofile für Mn und Cd unter Anwendung von $Pd(NO_3)_2$ als Modifier exemplarisch wiedergegeben.

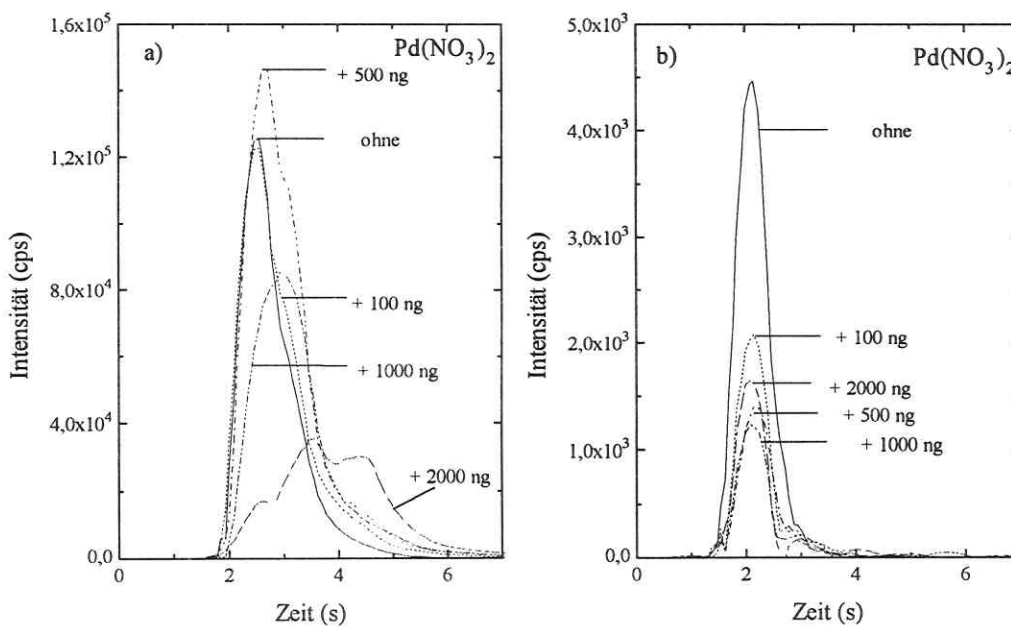


Abb. 5-1 a, b: Einfluß der Modifiermenge ($Pd(NO_3)_2$) auf die Signalprofile für a) Mn und b) Cd

Es wird deutlich, daß die Wirkung von $Pd(NO_3)_2$ auf die beiden dargestellten Elemente sehr unterschiedlich ist. Während 500 ng des Pd-Modifiers für Mn eine sichtbare Vergrößerung der

Peakfläche hervorruft, wird bei Cd eine Signaldepression beobachtet. Weiterhin wurde für beide Elemente der Einfluß der Modifizermenge untersucht. Bei Mn nimmt die Breite des Peaks mit der Menge des Modifiers deutlich zu (von 1,7 auf 4 s), während bei Cd der Peak dann schmaler wird. Für die beiden Analyten ist auch der Beginn des Signals unterschiedlich. Der Cd-Peak erscheint ungefähr 0,2 bis 0,3 s früher als der Peak für Mn (vgl. Abb. 5-1 a und b). Dies deutet darauf hin, daß $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ für Mn eine Transporthilfefunktion hat, während dies für Cd nicht der Fall ist [260].

Das hier nicht explizit dargestellte Element Cu verhält sich dem Mn sehr ähnlich. In der ET-AAS kann mit $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ für beide Elemente eine Stabilisierung erreicht werden. Dieser Effekt wird durch die Signalverläufe in der ETV-ICP-MS aufgezeigt. Aufgrund der im Vergleich zur ET-AAS geringeren Modifizermenge ist diese Stabilisierung jedoch schwächer ausgeprägt und erst bei 2000 ng $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 5-1 a). Weiterhin kann die notwendige Reduktion zum metallischen Palladium nur unvollständig stattfinden, da hier eine niedrige Vorbehandlungstemperatur von 300 °C angewendet wurde.

Dagegen wurden für Zn vergleichbare Signalprofile wie für Cd erhalten. Für Pb wurde durch den $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Modifier eine Vergrößerung der Peakfläche beobachtet. Der Beginn der Signale für Pb lag unwesentlich vor den Mn- und Cu-Signalen. Diese Beobachtungen zeigen deutlich, daß der Einfluß des Modifiers entscheidend durch das Verdampfungsverhalten der Analyte bestimmt wird. Leichtflüchtige Analyte, die noch vor dem Modifier verdampfen, können daher keine bzw. nur eine geringe transportunterstützende Wirkung erfahren.

PdCl₂. Ein völlig anderes Verhalten wird bei Anwendung von PdCl_2 als Modifier sichtbar. Bei Mn bewirkt die Zugabe von 500 ng PdCl_2 wiederum eine Verbreiterung des Peaks. Jedoch beginnt das Signal hier ca. 0,3 s früher. Gleiches konnte für Cd beobachtet werden, wobei hier zusätzlich eine deutliche Zunahme der Peakfläche registriert wird.

Die Verschiebung der Peaksignale infolge der Verwendung unterschiedlicher Pd-Modifier wurde auch von VOLYNKY und KRIVAN [261, 262] beschrieben. Sie untersuchten den Einfluß diverser Pd-Verbindungen auf die Signale für Se bei der ET-AAS. Die Autoren fanden, daß in Analogie zu den hier beschriebenen Messungen bei der Anwendung von PdCl_2 das Analytsignal früher beginnt als bei der Zugabe von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ als Modifier. XIAO-QUAN und BEI [263] berichten ebenfalls über die Verwendung verschiedener Gemische von Pd-Salzen und anderen Verbindungen als Modifier ($\text{Pd}/\text{Ascorbinsäure}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) für eine Vielzahl von Elementen (u.a. Mn und Pb). Sie beobachteten im Unterschied zu VOLYNKY und KRIVAN, daß die chemische Form des Pd-Modifiers keinen signifikanten Einfluß auf die Ergebnisse bei der ET-AAS hat. Allerdings lassen die Peaksignale ähnliche Verschiebungen auf der Zeitachse erkennen.

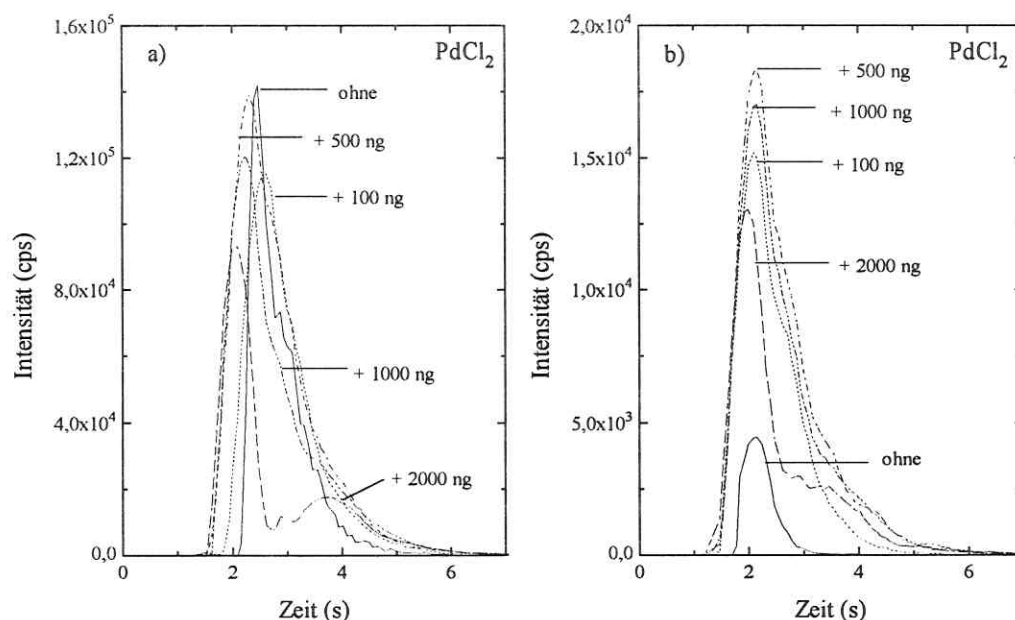


Abb. 5-2 a, b: Einfluß der Modifiziermenge (PdCl_2) auf die Signalprofile für a) Mn und b) Cd

Aus den Peaksignalen läßt sich schlußfolgern, daß die Anwendung von PdCl_2 offensichtlich die Bildung der jeweiligen Chloride bewirkt. Gleichzeitig verdampft auch ein Teil des Modifiers, so daß die entstehenden Partikel als Kristallisationskeime zur Verfügung stehen. Im Abschnitt 2.5 wurde bereits erwähnt, daß für $\text{CdCl}_{2(g)}$ eine höhere Transporteffizienz zu erwarten ist, als für $\text{Cd}_{(g)}$. Dies läßt sich aus den entsprechenden Sättigungs-Temperatur-Kurven ableiten [156]. $\text{CdCl}_{2(g)}$ kondensiert schneller zu Partikeln, so daß die Transportverluste an kühleren Teilen des ETV-Systems vermindert werden. Damit erklärt sich der sehr große Unterschied in der Wirkung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und PdCl_2 auf Cd. Zu identischen Aussagen über den Einfluß von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ auf Cd kommen auch EDIGER und BERES [161]. Allerdings wird dieses Phänomen durch diese Autoren nicht erklärt. In den Abb. 5-2 a und b wird weiterhin gezeigt, daß ein zu hoher Überschuß an Modifier wiederum zu einer Abnahme der Peakfläche führt. Das Optimum liegt für PdCl_2 bei 500 ng.

Die Verbesserung der Transporteffizienz für das Element Cd infolge der Zugabe von Modifiern wurde bereits in den frühen Publikationen zur ETV-ICP-OES herausgestellt. KIRKBRIGHT et al. [124] erzielten die besten Ergebnisse mit Se (VI), welches sie als Natriumselenat zusetzten. KANTOR [156] führte diesen positiven Effekt auf die Bildung von CdSe zurück. Diese Verbindung kristallisiert im stabilen Wurtzit-Gittertyp. In weiterführenden Arbeiten untersuchten LONG et al. [153] die Wirkung von Manganat, Chrom (VI), Natriumborhydrid,

Magnesium und Sulfid. Insbesondere mit Hilfe des letztgenannten Anions konnte die Transporteffizienz deutlich gesteigert werden.

Um die unterschiedliche Wirkungsweise von Pd-Verbindungen als Modifier für die ETV-ICP-MS besser zu verstehen, sollen hier kurz die Ergebnisse, die bei der ET-AAS erhalten wurden, diskutiert werden. Die bevorzugte Nutzung von Pd als Matrixmodifier in der ET-AAS läßt sich auf folgende Eigenschaften zurückführen [264]:

- Die Lebenszeit des Rohres wird nicht verkürzt.
- Es werden keine zusätzlichen Untergrundstörungen erzeugt.
- In der Regel können deutlich höhere Veraschungstemperaturen angewendet werden.

Insbesondere durch die letztgenannte Eigenschaft kann die Abtrennung störender Matrixbestandteile, wie z.B. von hohen Chlorid-Anteilen, erreicht werden [265]. Diese Charakteristika sind jedoch nur von einer untergeordneten Bedeutung für ETV-ICP-Kopplungen. Dennoch sind die Prozesse im Graphitrohr vergleichbar, so daß die für die ET-AAS erhaltenen Erkenntnisse hinsichtlich des Modifiermechanismus` genutzt werden können [u.a. 266-271]. Die Vorgänge sind dabei sehr komplex und von der Art des Analyten, der Modifiermenge sowie des ETV-Programms abhängig. Bisher wurde allgemein angenommen, daß Pd mit einer Reihe von Elementen in der Vorbehandlungsphase stabile Interelementverbindungen eingeht. DABEKA [272] formulierte den Mechanismus der Wechselwirkung von Pb mit dem Pd-Modifier in drei Schritten:

1. Reduktion des Pd-Salzes zum Metall
2. Pd-induzierte Reduktion von PbO zu metallischem Pb
3. Bildung von Pb-Pd-Interelementverbindungen.

Diese Pb-Pd-Interelementverbindungen dissoziieren erst in der Verdampfungsphase bei entsprechend hohen Temperaturen. YAN-ZHONG und ZHE-MING [273] verweisen darauf, daß dieser Stabilisierungseffekt bei der Bestimmung von leichtflüchtigen Elemente von größerer Bedeutung ist. Dies deckt sich mit den Erfahrungen zur Anwendung von Pd-Modifiern. Für das Element Cd können die Pyrolysetemperaturen beispielsweise auf 700 °C [274] erhöht werden.

In noch unveröffentlichten Arbeiten werden jedoch neue Erkenntnisse zur Wirkungsweise von Pd-Modifiern propagiert. Untersuchungen mit topochemischen Analysenmethoden zeigten, daß die Wechselwirkung der Modifier mit der Graphitrohroberfläche eine wesentliche Rolle spielt. Dabei diffundiert sowohl der Modifier als auch der Analyt in die obere Schicht des Graphitrohres.

Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen muß allerdings nochmals darauf hingewiesen werden, daß die eingesetzten Modifiermengen in der ET-AAS um Faktor 10 bis 100 über den für ETV-ICP-Kopplungen üblichen Mengen liegen. Da der Stabilisierungseffekt in erster Linie auf Gleichgewichtsreaktionen zurückgeht, kann man davon ausgehen, daß mit geringeren Modifiermengen voraussichtlich auch nur eine verminderte Stabilisierung erreicht

wird. Für eine Erhöhung der Transporteffizienz ist jedoch die Bildung von Pd-Analyt-Verbindungen auf/in der Graphitrohroberfläche nur von untergeordneter Bedeutung.

5.1.2 Vergleich chloridhaltiger Modifier

Es stellt sich die Frage, ob das Anion tatsächlich den entscheidenden Einfluß auf die Verbesserung der Transporteffizienz hat. Wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt wurde, ist der chloridhaltige Pd-Modifier für einige Elemente (insbesondere Cd und Zn) die wesentlich effektivere Transporthilfe. Durch Vergleich verschiedener chloridhaltiger Substanzen sollte aufgezeigt werden, inwieweit das Kation die Wirkung des Modifiers bestimmt. Es wurden sieben Chloride untersucht: PdCl_2 , NaCl , IrCl_3 , NiCl_2 , RhCl_3 , ZrCl_4 und NH_4OCl . Zuerst sollen hier anhand von ausgewählten Signalen die Einflüsse auf die Analytpeaks wiedergegeben werden. Im Abschnitt 5.3.2 werden die Modifier hinsichtlich ihres Effektes auf die Analytintensitäten verglichen.

Um Hinweise auf die Transportunterstützung zu erhalten, wurden zusätzlich zu den Analytsignalen die jeweiligen Modifierisotope detektiert. Da diese Substanzen mit bis zu 1000fachem Überschuß eingesetzt werden, mußte das OMNIRANGETM-Verfahren angewendet werden (vgl. Abschnitt 3.2.4). In den Abb. 5-3 a und b wird der Einfluß von NaCl und PdCl_2 auf das Cd-Signal wiedergegeben. Auf den ersten Blick wird deutlich, daß die Peaks für Cd, Na und Cl einheitlich nach ca. 1,5 s beginnen.

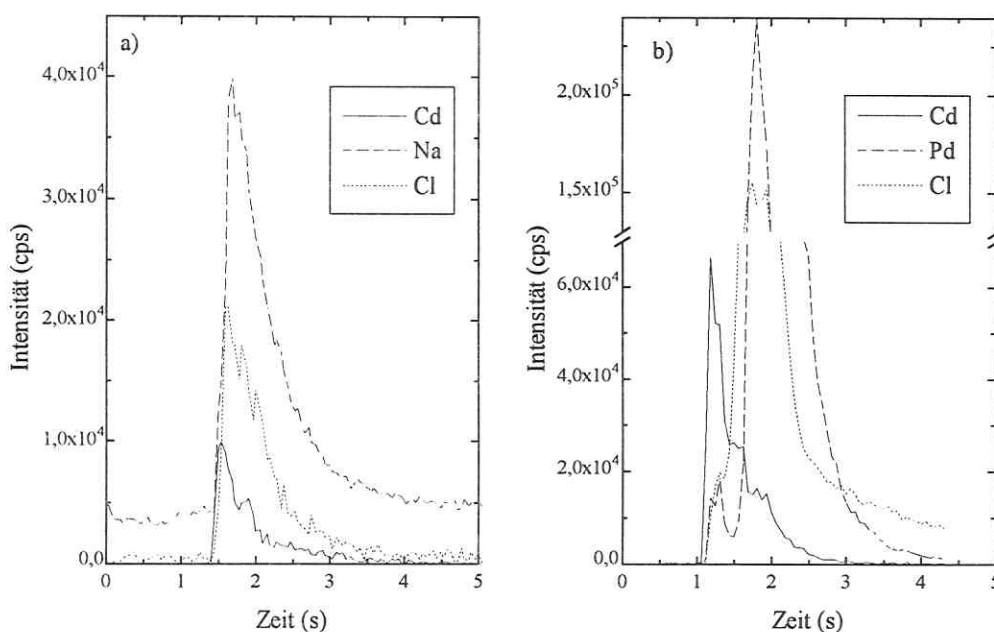


Abb. 5-3 a, b: Signale für 100 ng Cd und für Modifierbestandteile bei Einsatz von a) NaCl und b) PdCl_2 als Modifier

Die Peakform ist dabei sehr ähnlich. Ein Vergleich der Peakfläche für Cd ohne und mit Zugabe von NaCl zeigt einen geringen Intensitätsanstieg (Faktor: 1,4). Aus den Ergebnissen in Abb. 5-3 b könnte man rückschließen, daß der Modifier praktisch keinen Einfluß hat, da der Cd-Peak ungefähr eine halbe Sekunde früher beginnt. Bei genauerer Auswertung erkennt man jedoch unterhalb des Cd-Peaks sowohl ein Pd-, als auch ein Cl-Signal. Unter der Voraussetzung, daß diese Signale nicht die „wahren“ Zählraten wiedergeben (OMNIRANGE™), sondern wesentlich höher liegen, wird klar, daß der Modifier hier ebenfalls als Transporthilfe wirkt.

Weiterhin wird eine Veränderung des Verdampfungsverhaltens beobachtet. Das Cd-Signal erscheint einige Zehntelsekunden früher. Da PdCl₂ als Modifier einen wesentlich höheren Intensitätsanstieg (Faktor: 9,8) hervorruft, kann angenommen werden, daß mit diesem Modifier effektiver CdCl_{2(g)} gebildet wird als mit NaCl. Ähnliche Resultate werden mit IrCl₃, RhCl₃ und NiCl₂ erhalten, während mit ZrCl₄ und NH₄OCl vergleichbare Ergebnisse wie mit NaCl gemessen wurden (vgl. Abschnitt 5.3).

Die Zunahme der Peakflächensignale für Zn, Cd und Pb infolge der Gegenwart einer halogenhaltigen Matrix wurde in einer kürzlich publizierten Arbeit von NONOSE et al. [275] beschrieben. Die Autoren beobachteten ebenfalls eine elementspezifische Abhängigkeit. Die Unterschiede wurden zunächst auf die verschiedenen Siedepunkte der jeweiligen Halogenide zurückgeführt. Untersuchungen mit zwei parallel angeordneten Verdampfungssystemen ergaben, daß diese Halogenide überwiegend in der Gasphase gebildet werden. Schließlich werden die unterschiedlichen Empfindlichkeitsverbesserungen allerdings mit Änderungen der Plasmabedingungen infolge der Matrix erklärt. Diese Schlußfolgerungen werden durch die Berechnung der Elektronendichten im Plasma mit und ohne Matrix unterstützt. Wenn jedoch die Anregungsbedingungen durch den Matrixeinfluß im Plasma für die Analyten verbessert werden, sollte Zn den stärksten Effekt erfahren. Dies wurde nicht beobachtet. NG und CARUSO [276] setzten bereits 1983 chloridhaltige Modifier für die ETV-ICP-OES ein. Die Autoren verwendeten NH₄Cl, um die Bestimmung von refraktären Analyten (Zr, V, U und Cr) zu ermöglichen. Aus den Untersuchungen konnte geschlußfolgert werden, daß sich durch die Zugabe des Modifiers die entsprechenden Chloride im Graphitrohr gebildet hatten. Diese Reaktion kann entweder in einer der Verdampfung vorgelagerten Stufe oder in der Gasphase stattfinden. Um Analytverluste infolge der Verflüchtigung der Chloride vor dem eigentlichen Meßschritt zu vermeiden, wurde auf die Anwendung einer Pyrolysestufe verzichtet, so daß der Verdampfungsschritt unmittelbar auf eine verlängerte Trocknungsphase folgte. Diese Bedingungen sind mit denen des hier angewendeten ETV-Programms vergleichbar.

5.1.3 Weitere Modifier

Innerhalb der Gruppe der nitrathaltigen Modifier sind die Unterschiede in ihrer Wirkung auf die Analyte eher gering. Eine Reihe der hier eingesetzten Modifier wird in der ET-AAS zur Stabilisierung der Analyte verwendet, um eine effektivere Matrixabtrennung zu erreichen. Generell kann man einschätzen, daß der stabilisierende Effekt nur einen begrenzten Einfluß auf die In-

tensitäten bei der ETV-ICP-MS hat. Allerdings muß gesagt werden, daß die dosierten Absolutmengen der Modifier auch hier um mindestens eine Größenordnung unter den in der ETAAS verwendeten Mengen liegen. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Untersuchungen keine matrixhaltigen Probenlösungen verwendet, so daß höhere Vorbehandlungstemperaturen auch nicht notwendig waren. An den Beispielen von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ sind die Einflüsse auf die Signale der Analyte Zn und Pb wiedergegeben (Abb. 5-4 a und b).

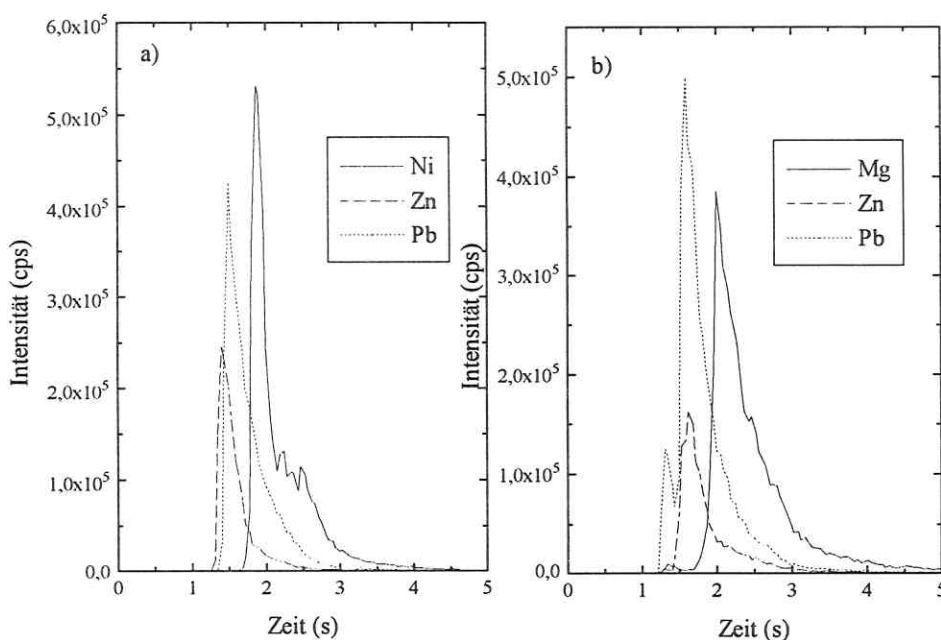


Abb. 5-4 a, b: Signale für 1 ng Zn und 100 pg Pb sowie für Modifierbestandteile bei Einsatz von a) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und b) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als Modifier

Aus den Ergebnissen in den Abb. 5-4 a und b ist zu ersehen, daß die Signale für Zn und Pb etwa eine halbe Sekunde vor dem des Modifiers beginnen. Dies deutet darauf hin, daß der Transporthilfeeffekt durch den Modifier eher gering ist. Ein Vergleich der Peakflächen mit und ohne Anwendung des Modifiers bestätigt diese Aussage. Bei der Anwendung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ist ein schmaler „Vorpeak“ bei ungefähr 1,3 s zu erkennen. Da hier auch für Pb ein Signal gemessen wird, kann man annehmen, daß hier eine andere chemische Verbindung auftritt. Ein stabilisierender Effekt durch den Modifier wird mit der eingesetzten Menge und dem für diesen Zweck nicht optimierten Temperaturprogramm jedoch weder für Zn noch für Pb beobachtet.

5.2 Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Modifiern im Graphitrohr

5.2.1 Verdampfungscharakteristik der Modifier über das gesamte Temperaturprogramm

Um Aussagen über das zeitliche Verhalten von Modifiern während des gesamten ETV-Programms zu erhalten, wird der Meßbefehl direkt nach der Dosierung der Probe ausgelöst. Gleichzeitig bedeutet das, daß die Dosieröffnung des Graphitrohres sofort verschlossen wird und die Ar-Gasströmung direkt ins Plasma geleitet wird. Bei den Untersuchungen wurden weiterhin die Vorbehandlungs- und Verdampfungstemperaturen variiert. Die Abb. 5-5 zeigt exemplarisch die Signalverläufe für den IrCl_3 -Modifier. Es wurden 1000 ng Modifier verwendet und es wurde das Signal bei m/z 35 (Cl) und m/z 191 (Ir) unter Anwendung des OMNIRANGETM-Verfahrens gemessen.

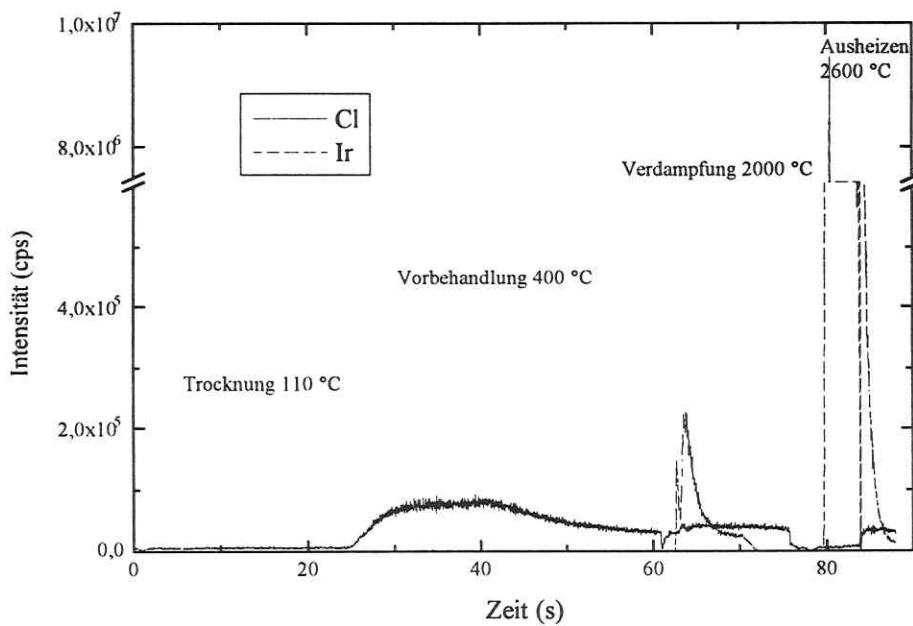


Abb. 5-5: Zeitliches Verhalten beim Einsatz von IrCl_3 während des gesamten Temperaturprogramms

Die Ergebnisse in Abb. 5-5 zeigen, daß Cl bereits in der Vorbehandlungsphase bei 400 °C permanent abgegeben wird. Nicht überraschend ist, daß bei einer Verdampfungstemperatur von 2000 °C nur ein vergleichsweise geringer Teil des Iridiums verflüchtigt wird. Im Ausheizschritt (2600 °C) wird ein wesentlich größeres Signal beobachtet. Da IrCl_3 - wie später noch gezeigt wird - selbst bei 2000 °C ein exzellenter Transportmodifier ist, kann geschlußfolgert werden, daß entweder diese verhältnismäßig geringe Menge Ir zur Unterstützung des Transportprozesses bereits ausreichend ist und/oder die Anwesenheit von Cl die Transporteffizienz

der Analyten wesentlich erhöht. Im Abschnitt 5.2.3 wird auf den Einfluß von IrCl_3 nochmals detaillierter eingegangen.

Die Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, daß bis zu einer Vorbehandlungstemperatur von 900 °C für nachfolgend aufgeführte Modifier keine Verflüchtigung der metallischen Komponente beobachtet wurde: PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, IrCl_3 , ZrCl_4 , RhCl_3 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Für NaCl wurden bei etwa 800 °C beginnend deutliche Na-Signale gefunden.

Für ausgewählte Modifier wurden simultan die Analytsignale gemessen, um Informationen über den Stabilisierungseffekt bzw. mögliche Analytverluste während der Vorbehandlungsphase zu erhalten. Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß die verwendeten Modifizermengen nicht ausreichend sind, um die in der ET-AAS anwendbaren Pyrolysetemperaturen auch bei der ETV-ICP-Kopplung zu ermöglichen. Die Anwendung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ als Modifier führte etwa beim Element Cd bereits ab 400 °C zu merklichen Verlusten. Allerdings muß hinzugefügt werden, daß infolge des verschlossenen Graphitrohres auch der Trägergasstrom bereits während der Vorbehandlungsphase angeschaltet ist. Dieser Gasfluß ist deutlich höher als der normalerweise verwendete interne Gasstrom und verändert sehr wahrscheinlich die Verflüchtigungsbedingungen der Analyte. Demzufolge können die Temperaturen nicht kritiklos mit den ET-AAS-Daten verglichen werden.

5.2.2 Vergleich von PdCl_2 - und $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Modifiern

Anhand der Signale während der Verdampfungsphase konnte gezeigt werden, daß die chemische Form des Pd-Modifiers für einige Elemente einen erheblichen Einfluß auf die Transporteffizienzen hat. Die Aufnahme der Signale während des gesamten ETV-Programms sollte zeigen, ob bereits in der Trocknungs- bzw. Vorbehandlungsphase Unterschiede auftreten. Dazu wurden jeweils 100 pg Analyt (Zn: 1 ng) und 500 ng Pd-Modifier dosiert. Neben der Aufzeichnung der Analyte wurden wiederum die Signale von m/z 35 (Cl) und 102 (Pd) registriert. Es zeigte sich, daß die Variation der Vorbehandlungstemperatur zwischen 250 und 800 °C keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Pd-Formen ergab. Dies ist insofern interessant, da anhand der Signale in Abschnitt 5.1.1 festgestellt wurde, daß bei Zugabe von PdCl_2 offensichtlich die leichtflüchtigeren Chloride gebildet werden. Jedoch wurden weder für Mn und Cu im untersuchten Bereich Verluste festgestellt. Ebenso gab es für die leichtflüchtigen Elemente Cd, Zn und Pb keine deutlichen Änderungen im Verhalten während der Vorbehandlungsphase. Die Auswertung der Signalflächen für die Analyte während der Verdampfungsphase ergab allerdings die bekannten Verbesserungen, wenn PdCl_2 zugegeben wurde. Die Ergebnisse in den Abb. 5-6 und 5-7 zeigen jeweils die Signalverläufe für Pd und Cl bei einer Vorbehandlungstemperatur von 300 °C .

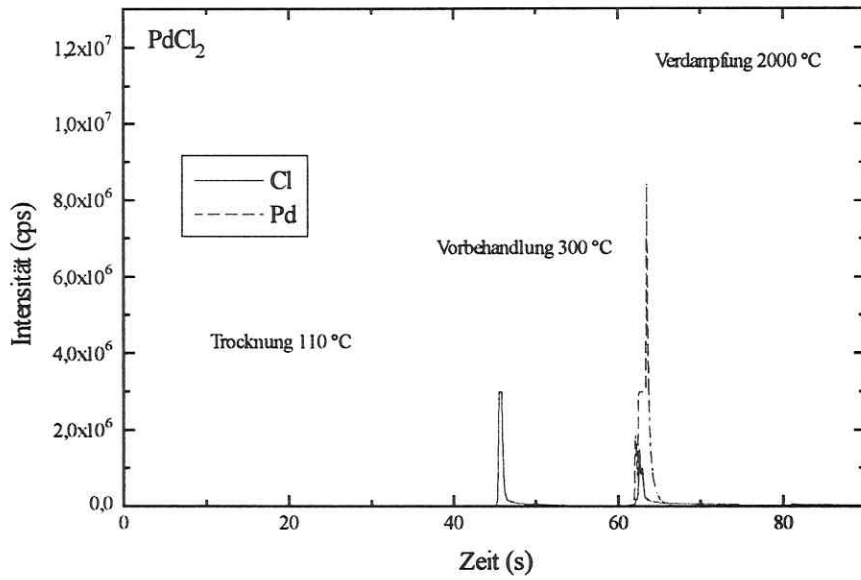


Abb. 5-6: Zeitliches Verhalten der Signale für Pd und Cl beim Einsatz von PdCl₂ (Modifizermenge: 500 ng) während des gesamten Temperaturprogramms

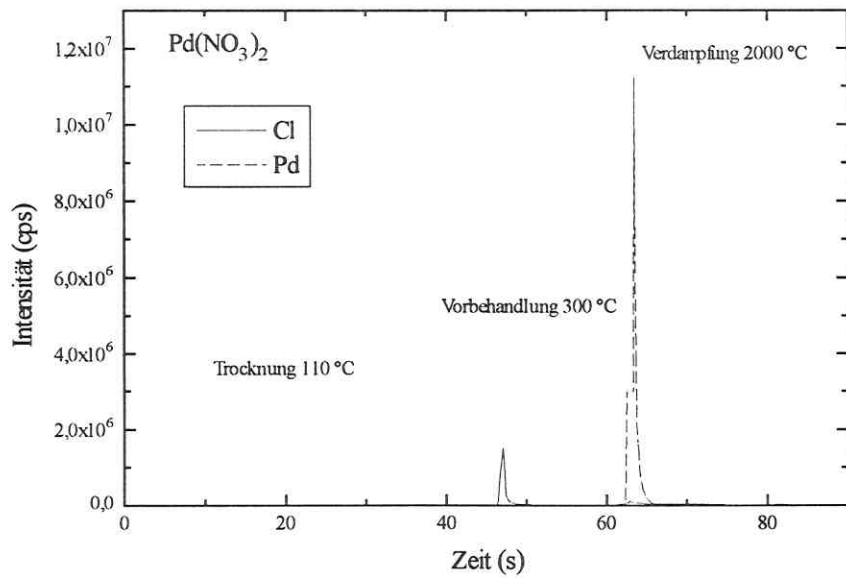


Abb. 5-7: Zeitliches Verhalten der Signale für Pd und Cl beim Einsatz von Pd(NO₃)₂ (Modifizermenge: 500 ng) während des gesamten Temperaturprogramms

Auf den ersten Blick ist qualitativ kein Unterschied auszumachen. Auch bei $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ wird in der Vorbehandlungsphase ein kleiner Cl-Peak (bei etwa 47 s) beobachtet. Dabei konnte ein *Memory*-Effekt ausgeschlossen werden. Entscheidend ist jedoch, daß in der Verdampfungsphase bei PdCl_2 ein deutlicher Cl-Peak auftritt, während dies beim $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Modifizier nicht der Fall ist. Dies unterstützt die Aussage von Abschnitt 5.1.1, daß Chlorid einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung des Transportes leistet.

5.2.3 Wirkung von IrCl_3 -Modifiern

Ein weiterer interessanter Vergleich ergibt sich für den aus der ET-AAS bekannten *Permanentmodifizier* IrCl_3 . Um den Einfluß des Chlorids bzw. der chemischen Form des Modifiers zu untersuchen, werden die transienten Signale einerseits unter Zugabe von 500 ng IrCl_3 und andererseits ohne direkte Dosierung von IrCl_3 einander gegenübergestellt (Abb. 5-8 a und b).

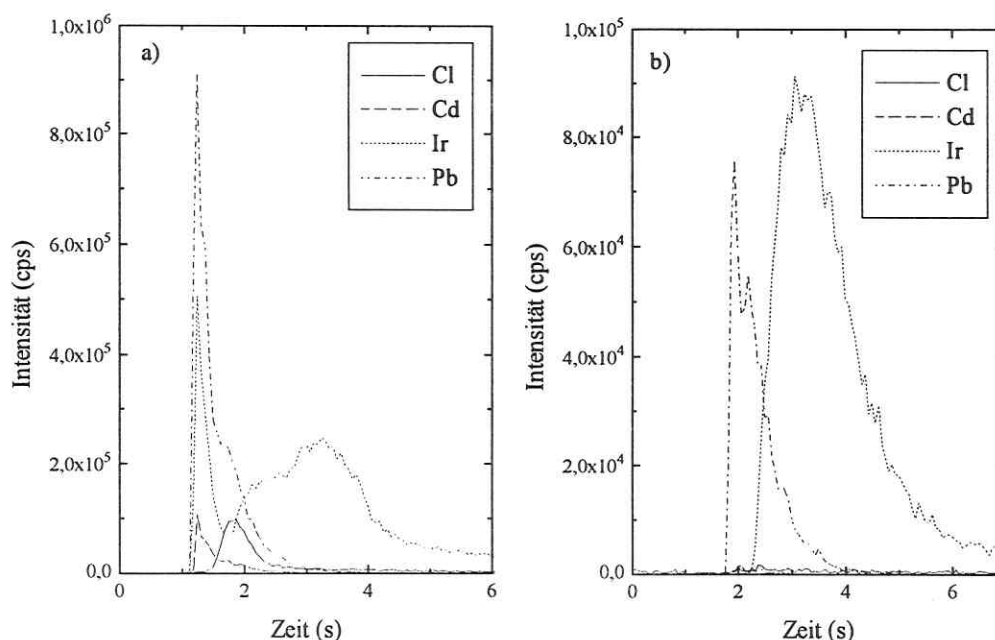


Abb. 5-8 a, b: Signale für 100 pg Cd und Pb bei Einsatz von IrCl_3 als Modifizier, a) mit Dosierung von 500 ng IrCl_3 und b) mit Ir als permanenter Modifizier

Die Anwendung von IrCl_3 im Sinne eines *Permanentmodifiers* (Abb. 5-8 b) hat faktisch keinen transportunterstützenden Effekt für Cd und Pb. Dagegen wird nach unmittelbarer Dosierung von 500 ng für Ir ein scharfer „Vorpeak“ erhalten. Offensichtlich verdampft der Modifizier auch hier in zumindest zwei unterschiedlichen chemischen Formen. Sowohl der Cd- als auch der Pb-Peak erscheinen in Gegenwart von direkt dosiertem IrCl_3 früher und es wird eine deutliche

Vergrößerung der Peakflächen festgestellt (Intensitäten in den Abb. 5-8 a und b entsprechen den tatsächlich erhaltenen Werten) [277]. Für die beiden Elemente Cd und Pb ist bekannt, daß Ir als *Permanentmodifier* stabilisierend wirkt, wenn der Modifier entsprechend präpariert wurde [278]. BULSKA et al. [279] verwendeten beispielsweise das Verfahren der Elektrodeposition. Unabhängig davon, daß die Oberfläche des Graphitrohres und die Verteilung der Ir-Partikel in Abhängigkeit von der Anzahl der analytischen Zyklen verändert wird [280], bleiben die analytischen Eigenschaften des Rohres offensichtlich erhalten. Die Signale in Abb. 5-8 b zeigen eindeutig, daß der Modifier eine stabilisierende Wirkung hat. Das Pb-Signal beginnt hier etwa 0,5 s später. Warum dieser Effekt bei direkter Zugabe von IrCl_3 (ohne vorrausgehende Konditionierung der Rohres mit dem Modifier) nicht beobachtet wird (vgl. Abb. 5-8 a), kann mit der ETV-ICP-MS nicht vollständig geklärt werden. Die folgenden Möglichkeiten sind jedoch für die Erklärung dieses Phänomens sehr wahrscheinlich:

- Da im Falle des *Permanentmodifiers* praktisch kein Chlorid im Verdampfungsschritt freigesetzt wird (siehe Abb. 5-8 b), erfolgt keine Umwandlung der Analyte in die leichtflüchtigeren Chloride.
- Die niedrige Vorbehandlungstemperatur von 300 °C bewirkt nur eine unvollständige Reduzierung des IrCl_3 . Diese Form kann keine Verbindungen mit den Analyten bilden und diese demzufolge nicht stabilisieren. Es wird angenommen, daß nur diejenigen Ir-Partikel wirksame Stabilisatoren sind, die infolge Diffusion in die Graphitrohroberfläche eindringen.

Für den letzten Grund spricht insbesondere der bei etwa 1,1 s beginnende Peak für Ir in Abb. 5-8 a. Da Ir einen sehr hohen Siedepunkt ($K_p = 4530$ °C) besitzt, kann dieser Peak nur infolge einer Verflüchtigung in Form von $\{\text{IrCl}_x\}$ auftreten. Das Fehlen dieses Signals in Abb. 5-8 b zeigt, daß durch die entsprechende Vorbehandlung im Rohr eine vollständige Reduktion zu metallischem Ir stattgefunden hat.

5.3 Einfluß von Modifiern auf die Analysenergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung von 13 verschiedenen Modifiern für die Bestimmung von Mn, Cu, Zn, Cd und Pb untersucht. Die Auswahl der Modifier richtete sich dabei nach den vier folgenden Gesichtspunkten:

- häufig verwendete Modifier in der ET-AAS,
- aus der Literatur bekannte ETV-ICP-MS-Modifier,
- Substanzen, die im Sinne einer effizienten Transporthilfe erfolgversprechend sein könnten und
- Substanzen, die im Vergleich mit anderen Modifiern Aufschluß über den allgemeinen Mechanismus geben können.

Auf die Anwendung von gasförmigen Modifiern wurde grundsätzlich verzichtet. Wie im theoretischen Teil erläutert, werden diese vorrangig für refraktäre Elemente angewandt. Da die hier

untersuchten Elemente leicht- bzw. mittelflüchtig sind, ergab sich keine Notwendigkeit für die Testung dieser Art von Modifiern.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde für alle Messungen ein identisches Temperaturprogramm angewendet (siehe Abschnitt 4.2). Es bleibt festzustellen, daß eine Optimierung des Programms für den jeweiligen Modifier unter Umständen die Ergebnisse verbessern könnte. Im Unterschied zur ET-AAS sind die sich daraus ergebenden Änderungen grundsätzlich nicht dramatisch, so daß von diesen zeitaufwendigen Optimierungen Abstand genommen wurde. Alle Lösungen wurden mit tridestilliertem Wasser (Quarzdestille, Fa. HERAEUS), Salpetersäure (ultrapur, Fa. MERCK) bzw. Salzsäure (suprapur, Fa. MERCK) und den jeweiligen Modifier- bzw. Standardlösungen hergestellt.

Die Wirkung der Modifier wurde hinsichtlich der Empfindlichkeiten, der Reproduzierbarkeiten sowie des Einflusses auf die Kalibrierfunktionen untersucht.

5.3.1 Untersuchungen des Mengeneinflusses

Einfluß der Modifizermenge. In Abschnitt 5.1.1 konnte bereits gezeigt werden, daß die Peakfläche der Signale sehr stark von der eingesetzten Modifizermenge abhängt. Dieser Einfluß ist typisch für Kopplungen der ICP-Plasmaspektrometrie mit der ETV und er ist wesentlich höher als in der ET-AAS. Offensichtlich bestimmt das Mengenverhältnis von Analyt zu Modifier in sehr hohem Maße die Partikelbildung und damit die Transporteffizienz. Zur Beurteilung dieses Effektes wurden jeweils 10, 100, 500, 1000 und 2000 ng Modifier eingesetzt. Diese Menge bezieht sich immer auf die kationische Komponente und wurde durch Verdünnung der entsprechenden Lösungen und Dosierung von 10 µL bereitgestellt. Wenn keine kommerziellen Modifierrösungen erhältlich waren, wurden Standardlösungen verwendet.

In Abb. 5-9 sind am Beispiel von PdCl₂ die mit den unterschiedlichen Modifizermengen erhaltenen Intensitäten dargestellt. Es zeigt sich, daß für fast alle untersuchten Elemente (Ausnahme Pb) bei einer Modifizermenge von 500 ng PdCl₂ die maximale Intensität erreicht wird. Absolutmengen bis einschließlich 100 ng bewirken nur ein leichtes Ansteigen der Intensität. Die Anwendung von mehr als 1000 ng führt für alle Elemente wieder zu abnehmenden Intensitäten.

Dieses Verhalten ist typisch für fast alle untersuchten Modifier. Dabei können auch stärkere elementspezifische Unterschiede auftreten. Für IrCl₃ und RhCl₃ liegen die Optima überwiegend bei 1000 ng Modifizermenge. Jedoch war die Differenz zu den Werten, die mit 500 ng an Modifier erhalten wurden klein. Für Mg(NO₃)₂ wird ein uneinheitliches Verhalten beobachtet. Für Zn, Cd und Pb werden die maximalen Intensitäten erst bei 2000 ng erreicht, während für Mn und Cu im Vergleich zur modifierfreien Lösung sogar Signaldepressionen festgestellt werden.

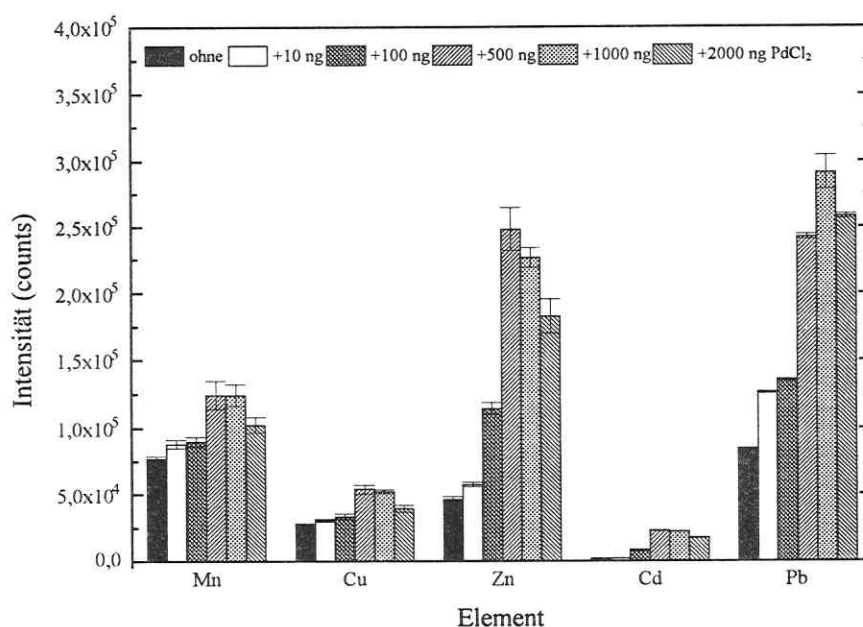


Abb. 5-9: Einfluß der Modifizermenge (PdCl_2) auf die Intensitäten der Analyte, jeweils 100 pg Analyt (Zn: 1 ng)

Das Durchlaufen eines Intensitätsmaximums in Abhängigkeit von der Modifizermenge zeigt an, daß hier konkurrierende Prozesse stattfinden. Diese sind nach der Theorie zu den Transportphänomenen von KANTOR [156] nicht überraschend. Bis zu einer bestimmten Menge kann der Modifier wirksam zur Kondensation der Analyten beitragen und als „physikalischer“ Träger fungieren. Im Falle von sehr hohen Mengen an Modifier kann das Partikelwachstum infolge Koaleszenz über den optimalen Durchmesser hinausgehen und zur Ablagerung dieser Teilchen im Transportsystem führen. Gleichzeitig wirkt sich die zunehmende Menge negativ auf die Plasmabedingungen aus, so daß geringere Ionisierungsgrade bei den Analyten resultieren können. Weiterhin stören die Modifierbestandteile die Ionenbahnen im Massenspektrometer.

Einfluß der Analytmenge. Aus der Literatur [156] und aus eigenen Untersuchungen ist bekannt, daß die Kalibrationskurven bei der ETV-ICP-MS gekrümmt sind. Dies trifft insbesondere für leichtflüchtige Elemente zu. Sehr starke Krümmungen werden demzufolge für Cd und Zn beobachtet. Bei diesen Elementen werden auch die höchsten Transportverluste festgestellt. Wie in der Einleitung zum Abschnitt 5 beschrieben wurde, sollte durch den Einsatz von Modifiern bei der ETV-ICP-MS eine Linearisierung der Kalibrierkurven erreicht werden. In der Konsequenz bedeutet das, daß die Verbesserungsfaktoren (also die Wirkung des Modifiers) von der eingesetzten Analytmenge abhängig sind. Die Signale bei kleineren Analytmengen

müßten stärker beeinflußt werden. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden Kalibrationen mit 10, 50, 100 und 250 pg an Analyt (ausgenommen Zn: jeweils 10fache Menge) für alle angewendeten Modifizermengen durchgeführt.

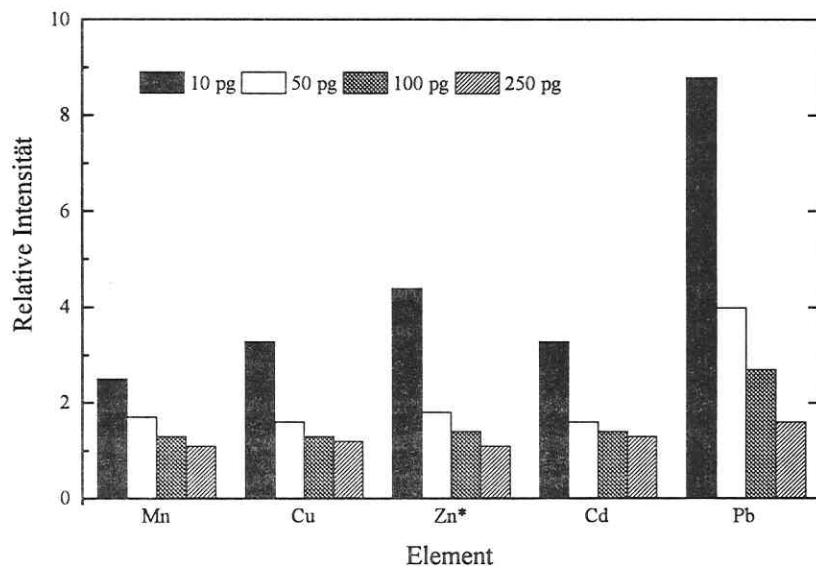


Abb. 5-10: Intensitätsverbesserung in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytmenge bei Anwendung des NaCl-Modifiers; *Zn jeweils 10fache Menge

Die erhaltenen Ergebnisse sind am Beispiel des NaCl-Modifiers in Abb. 5-10 dargestellt. Es wurden jeweils die Werte, die mit der optimalen Menge an Modifier erhalten wurden, aufgetragen. Für den NaCl-Modifier waren dies entweder 100 oder 500 ng. Für alle Elemente wird bei der niedrigsten eingesetzten Analytmasse der höchste Verbesserungsfaktor gefunden. Mit zunehmender Analytmenge nähert sich dieser Wert 1.

Ausnahmslos alle untersuchten Modifier zeigen den gleichen Effekt (vgl. Anhang). Unterschiede ergeben sich verständlicherweise nur graduell. Beispielsweise bewirkt der IrCl₃-Modifier für 10 pg Cd eine Erhöhung der Intensität um Faktor 39, während für 250 pg immerhin noch Faktor 9,4 bestimmt wird. Die Angaben der Faktoren beziehen sich ausschließlich auf die Änderungen der Signalintensitäten gegenüber der modifierfreien Standardlösung.

Die Erklärung für diese Beobachtungen ist verhältnismäßig einfach. Je kleiner die eingesetzten Analytmengen sind, desto geringer ist die Tendenz zur Selbstkondensation. Mit ansteigenden Absolutmengen erhöht sich während der Verdampfung im Graphitrohr (bzw. unmittelbar danach) auch die Dampfkonzentration des Analyten. Damit wird die Bildung von

Partikeln beschleunigt. Die Anwendung von Modifiern ist also insbesondere für sehr kleine Analytmengen erfolgreich und notwendig. Da hier nicht genügend eigene Nukleationskeime zur Verfügung stehen, ist es verständlich, daß der Modifier in diesem Sinne als Transporthilfe wirkt. Weil dieser Effekt weniger von der chemischen Beschaffenheit des Modifiers als von den physikalischen Vorgängen determiniert wird, bezeichneten EDIGER und BERES [161] diesen Prozeß als „physikalisches Trägerphänomen“.

Aufnahme von Kalibrationskurven. Um den oben beschriebenen Sachverhalt zu unterstützen, soll der Einfluß von Modifiern auf die Kalibrationskurven am Beispiel von Mn und Cd dargestellt werden. Zur Problematik der Linearität von Kalibrationen wird auf die Literatur [281] verwiesen. Zur besseren Veranschaulichung sind die Kurven in je zwei zusammengehörenden Graphiken wiedergegeben. In den linken Abbildungen ist der Bereich von 0 bis 100 pg und in den rechten Abbildungen der Bereich von 100 bis 1000 pg aufgetragen (Abb. 5-11 und 5-12).

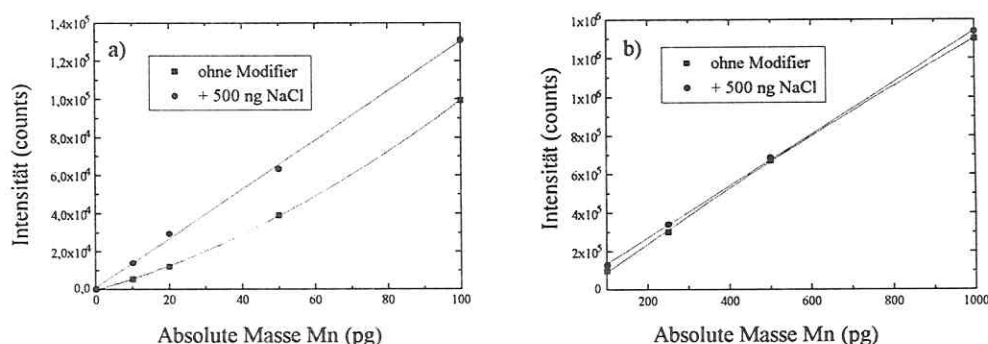


Abb. 5-11 a, b: Kalibrationskurven ohne und mit NaCl-Modifier für Mn a) bis 100 pg und b) 100 bis 1000 pg

In Abb. 5-11 a wird am Beispiel von Mn gezeigt, daß der Modifier neben einer Zunahme der Empfindlichkeit auch eine Linearisierung der Kalibrationsfunktion bewirkt. Bei höheren Konzentrationen ist der Unterschied zwischen Kalibration ohne und mit NaCl nicht mehr signifikant (vgl. Abb. 5-11 b). Für diesen Bereich bietet der Einsatz des Modifiers dann auch keine Vorteile mehr.

Ein deutlich stärkerer Effekt wird bei Zugabe von 500 ng PdCl_2 -Modifier für das Element Cd beobachtet (Abb. 5-12 a und b). Einerseits bewirkt der Modifier eine drastische Zunahme der Intensitäten im niedrigen Konzentrationsbereich und andererseits ist die Fähigkeit zur Selbstnukleation auch bei 1000 pg Absolutmenge noch nicht ausreichend ausgeprägt. Die Folge ist, daß die Kalibrationskurve ohne Modifierzugabe stärker gekrümmt ist als die für Mn. Der Unterschied zwischen den beiden dargestellten Analyten ist auf die höhere Flüchtigkeit von Cd gegenüber Mn zurückzuführen.

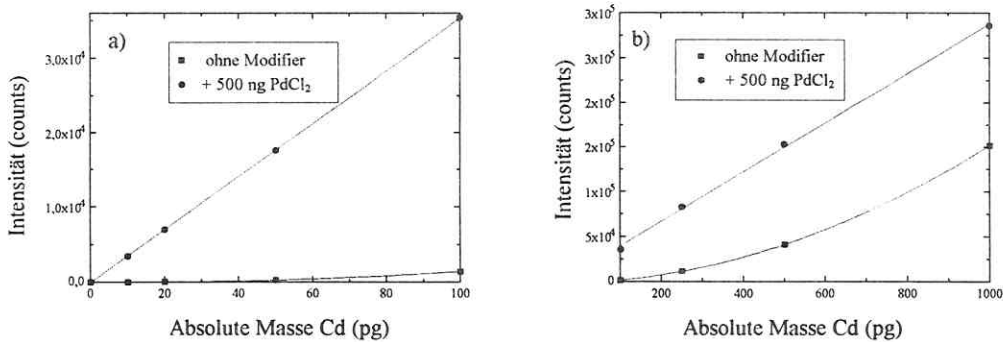


Abb. 5-12 a, b: Kalibrationskurven ohne und mit PdCl₂-Modifier für Cd a) bis 100 pg und b) 100 bis 1000 pg

Cd kondensiert erst bei niedrigeren Temperaturen zu Partikeln, so daß bei gleichen Mengen höhere Transportverluste für das flüchtigere Element auftreten. Gleichzeitig ist der Effekt durch den Modifier größer, wenn er im Sinne einer Transporthilfe wirkt.

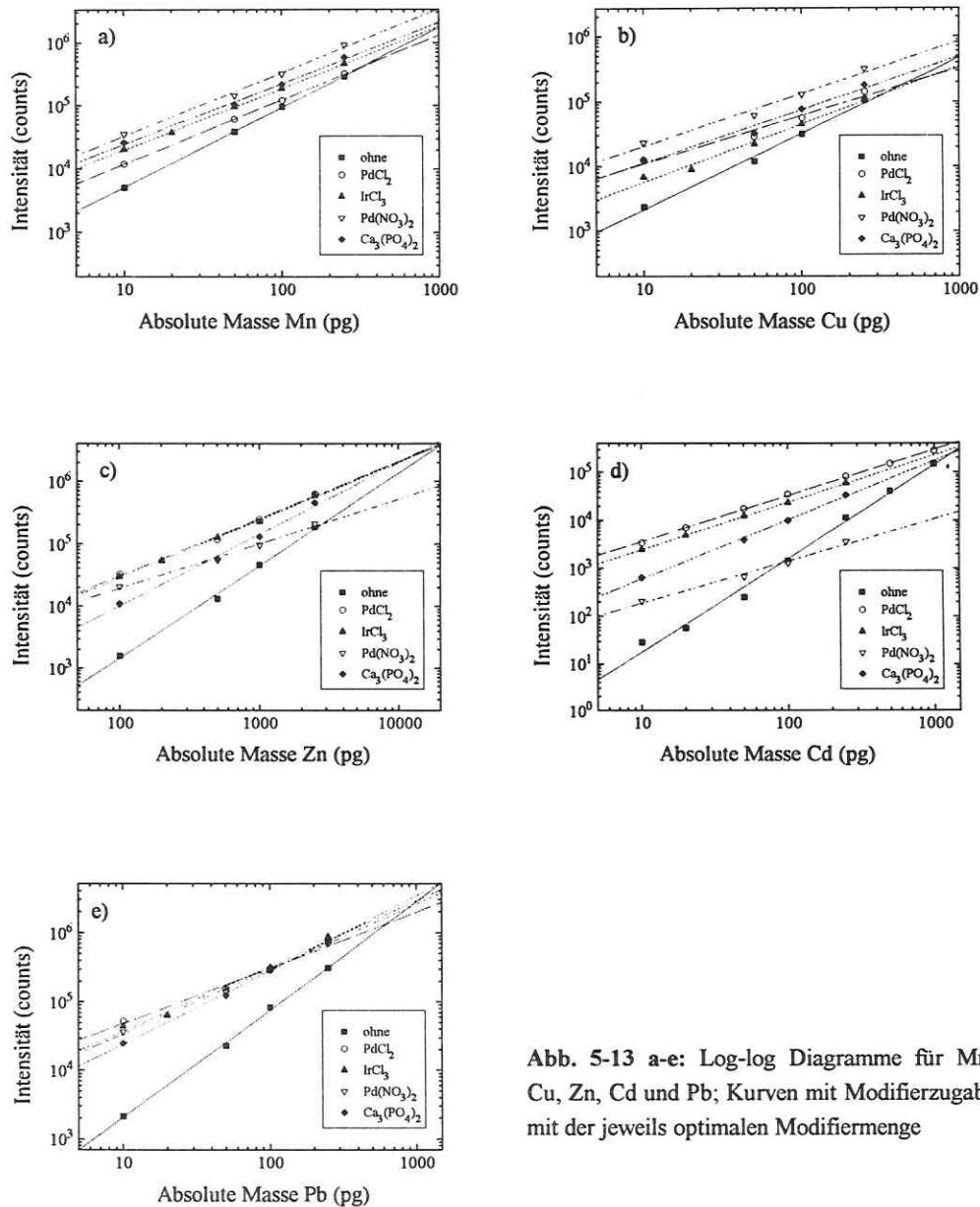
Die relative Änderung der Transporteffizienz bei der Anwendung von Modifiern kann auch mit Hilfe von log-log-Diagrammen wiedergegeben werden. Diese Darstellungsform wurde erstmals von ZARAY und KANTOR [152] vorgeschlagen. Dazu werden die Intensitäten gegen die eingesetzten Konzentrationen jeweils logarithmisch aufgetragen. Durch Vergleich der Anstiege der Kurven können die Informationen über die Transporteffizienz abgelesen werden. Diese Methode basiert auf der Nutzung von Gl. 5.1:

$$I = a * c^b \quad (5.1)$$

(I - Intensität, a - „Koeffizient“, c - Konzentration, b - „Konzentrationsexponent“)

Der Koeffizient a entspricht in dieser Gleichung der Empfindlichkeit in Anlehnung an die IUPAC-Definition. Der Exponent b ist der Anstieg der log-log Funktion und kann mittels linearer Regression berechnet werden. Ein kleinerer Wert für b - und folglich ein flacherer Anstieg der Kurven im Diagramm - bedeutet, daß die Transportverluste durch Einsatz des Modifiers vermindert werden.

In den Abb. 5-13 a-e sind für die fünf Analyte die log-log Diagramme wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden lediglich vier Modifier (PdCl₂, IrCl₃, Pd(NO₃)₂ und Ca₃(PO₄)₂) im Vergleich zur Kalibration mit Standardlösungen ohne Modifizierung dargestellt. Da die Messungen nicht innerhalb eines Tages durchgeführt wurden, können die aufgetragenen absoluten Intensitäten nicht unmittelbar verglichen werden. Exaktere Ergebnisse werden erhalten, wenn die gemessenen Intensitäten auf die jeweilige „Tagesempfindlichkeit“ des Gerätes normiert werden.



Der Vergleich der Steigungen bei den jeweiligen Analyten zeigt, daß die leichtflüchtigen Elemente Cd, Zn und Pb am stärksten durch die Modifier beeinflusst werden. Dies bestätigt die bisherigen Ergebnisse. Für alle Elemente gilt, daß für die modifierfreien Lösungen der höchste Anstieg und damit die geringste Transporteffizienz beobachtet wird. Interessant ist weiterhin, daß für Cd und Zn die Kurven ohne Modifier und mit $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Addition einen Schnittpunkt

aufweisen (vgl. Abb. 5-13 c und d). Das heißt, daß ab dieser Analytmenge die Modifierzugabe zu einer Signaldepression führt. Für Cd liegt dieser Schnittpunkt bei 100 pg. Im Abschnitt 5.1.1 wurde anhand der Peaksignale bereits auf dieses Phänomen hingewiesen.

5.3.2 Vergleich der Wirkung verschiedener Modifier

Bisher wurde festgestellt, daß die Modifier für die untersuchten Elemente eine sehr unterschiedliche Wirkung haben können. Es konnte gezeigt werden, daß diese Differenzen überwiegend auf die Verdampfungseigenschaften von Analyt und Modifier und auf die Unterschiede in den sich anschließenden Kondensationsprozessen im Graphitrohr zurückzuführen sind. Dabei ergab sich, daß das Masseverhältnis von Analyt zu Modifier von entscheidender Bedeutung ist. Um die Frage zu beantworten, ob es Modifier gibt, die für alle untersuchten Elemente wesentliche Verbesserungen bringen, wurden die entsprechenden Intensitätssteigerungen berechnet und miteinander verglichen. Als Bezugsgröße wurde jeweils das Signal für eine Analytmenge von 100 pg (Zn: 1 ng) ohne Modifierzusatz gemessen. Der Faktor ergibt sich dann aus dem Quotient der Intensitäten, die mit der optimalen Modifiermenge bestimmt wurden (nach Abzug der jeweiligen Blindwerte) und der Bezugsgröße.

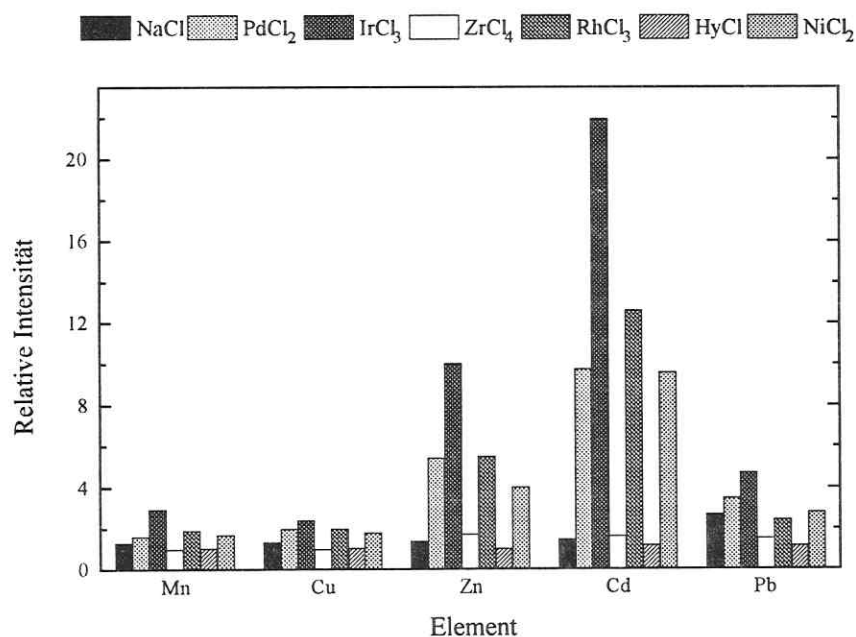


Abb. 5-14: Einfluß verschiedener chloridhaltiger Modifier auf die relativen Intensitäten für 100 pg Analyt (Zn: 1 ng), ohne Modifier: rel. Intensität = 1; HyCl...Hydroxylammoniumchlorid

In Abb. 5-14 sind die relativen Intensitäten dargestellt, die mit den sieben untersuchten chloridhaltigen Modifiern erhalten wurden. Erwartungsgemäß zeigt sich, daß die leichtverdampfenden Elemente Zn und Cd wesentlich stärker durch die Modifier beeinflusst werden, als Mn und Cu. Weiterhin gibt es Modifier, die gerade für diese leichtverdampfenden Elemente besonders gute Ergebnisse liefern. Unter dem Aspekt der Multielementbestimmung läßt sich feststellen, daß für die untersuchte Elementgruppe IrCl_3 und PdCl_2 die besten Resultate zeigen. Für Cd wird mit 500 ng an IrCl_3 eine Verbesserung um Faktor 22 bestimmt. Die geringste Steigerung innerhalb dieser Gruppe wird bei Cu mit einem Faktor von 2,4 erhalten. Der Modifier Hydroxylammoniumchlorid ist für diese Analytkonzentration ohne signifikanten Einfluß. Ebenso werden mit ZrCl_4 nur geringfügige Intensitätserhöhungen erzielt.

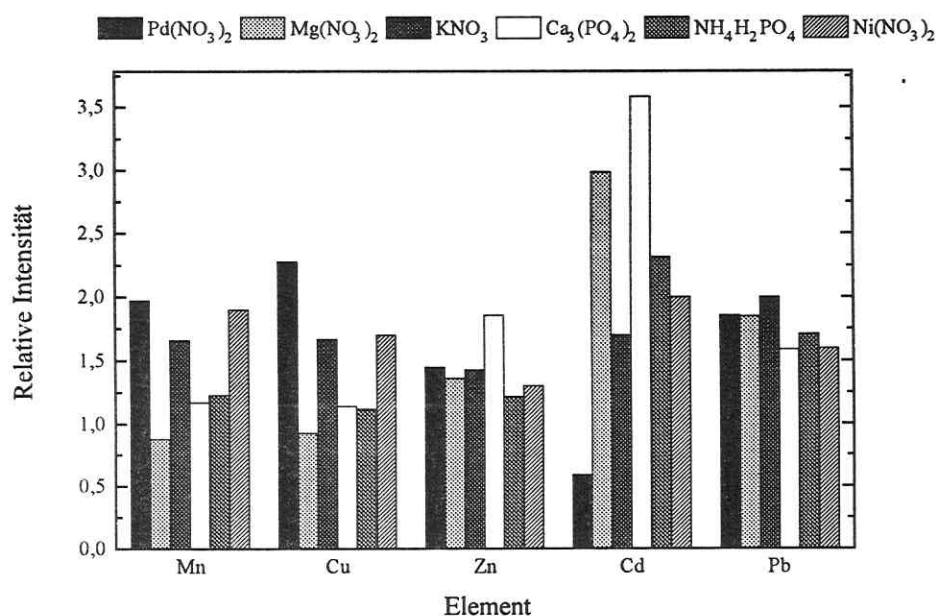


Abb. 5-15: Einfluß verschiedener Modifier auf die relativen Intensitäten für 100 pg Analyt (Zn: 1 ng), ohne Modifier: rel. Intensität = 1

Innerhalb der Gruppe der nitrat- und phosphathaltigen Modifier sind die Unterschiede weniger stark ausgeprägt. Generell läßt sich feststellen, daß für Mn, Cu und Pb vergleichbare Ergebnisse erreicht werden, während für die Elemente Zn und Cd deutlich schlechtere Ergebnisse erhalten werden (siehe Abb. 5-15). Insgesamt gesehen ist innerhalb dieser Gruppe der $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Modifier etwas hervorgehoben. Mit Ausnahme des Elementes Cd werden Faktoren um 2 erreicht. Für die leichtflüchtigen Elemente Zn und Cd werden mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ die höchsten Steigerungen erreicht. Alle ermittelten Faktoren werden im Anhang zusammenfassend aufgeführt.

5.3.3 Störungen infolge Modifiereinsatz

Bisher wurde nur auf die positiven Eigenschaften des Modifiereinsatzes eingegangen. Auch in der Literatur werden häufig Störungen, die durch Modifier hervorgerufen werden können, nur am Rande erwähnt. Daher sollen in diesem Abschnitt die potentiellen Beeinträchtigungen erläutert und am Beispiel der untersuchten Elementgruppe dargestellt werden.

Blindwerte. Es wird allgemein anerkannt, daß die größten Probleme beim Einsatz von Modifiern aus Kontaminationen der Modifierlösungen resultieren [161, 211]. Unabhängig von der Tatsache, daß ausschließlich hochreine Chemikalien verwendet werden, können diese Verunreinigungen teilweise so groß sein, daß trotz deutlich verbesserter Empfindlichkeiten die Nachweisgrenzen schlechter sind. Die Abb. 5-16 zeigt die Blindwerte, die mit steigenden Mengen an PdCl₂ erhalten werden. Es wurden jeweils 10 µL der Modifierlösung und 10 µL der verdünnten Salpetersäure dosiert. Zum Vergleich ist der Blindwert der 0,2%igen HNO₃ aufgetragen.

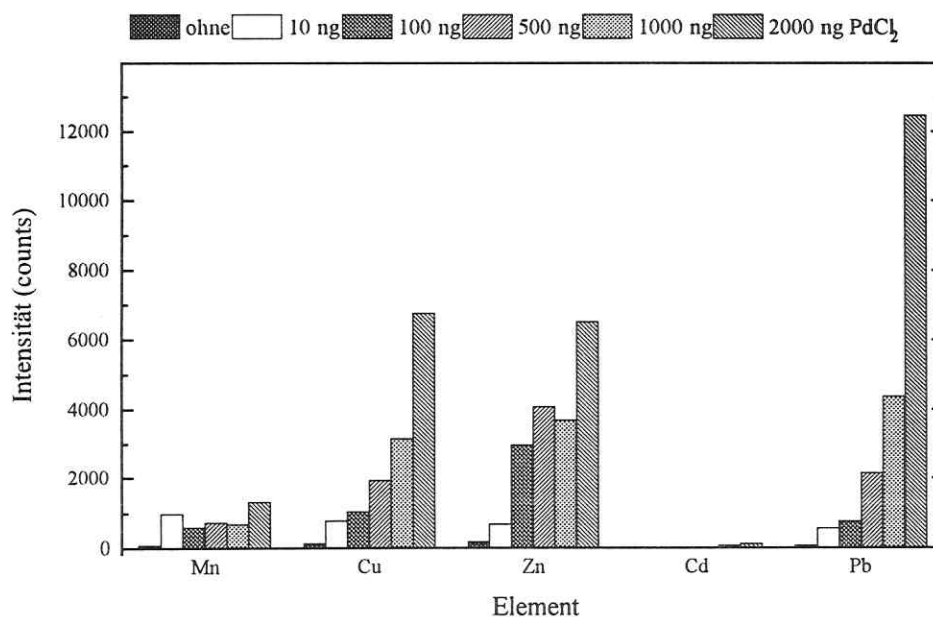


Abb. 5-16: Blindwertsignale für unterschiedliche Mengen an reinem PdCl₂-Modifier

Es ist offensichtlich, daß die wirksamen Mengen des Modifiers ein Vielfaches der Kontaminationen generieren, die in der Säure enthalten sind. Ein noch extremeres Bild ergibt sich für den IrCl₃-Modifier (Abb. 5-17). Hier zeigt sich, daß die Verbesserung der Transporteffizienz gerade für kleinste Analytmengen zu einer drastischen Verstärkung der Kontaminationen führt.

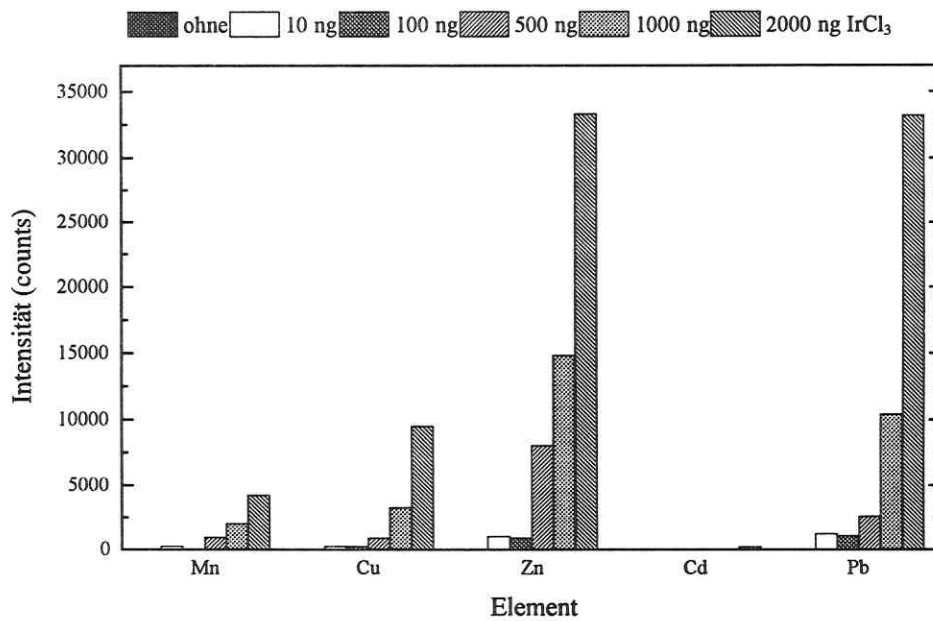


Abb. 5-17: Blindwertsignale für unterschiedliche Mengen an reinem IrCl₃-Modifizier

Um die Größenordnung der Kontaminationen besser einschätzen zu können, sind in Tab. 5-1 für die untersuchten Analyte die den Intensitäten entsprechenden Konzentrationen aufgeführt. Es wird deutlich, daß Absolutmengen der Modifizier über 1000 ng nicht verwendet werden sollten.

Tab. 5-1: Konzentrationen der Blindwerte (in µg/L) in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an PdCl₂- und IrCl₃-Modifizier

Element	PdCl ₂ -Modifizier				IrCl ₃ -Modifizier			
	10 ng	500 ng	1000 ng	2000 ng	10 ng	500 ng	1000 ng	2000 ng
Mn	0,08	0,06	0,05	0,11	0,02	0,08	0,17	0,36
Cu	0,16	0,45	0,76	1,66	0,08	0,27	0,93	2,69
Zn	0,49	3,74	3,38	6,07	0,96	7,24	13,4	30,0
Cd	< NWG	0,03	0,10	0,17	0,02	0,11	0,15	0,38
Pb	0,03	0,12	0,24	0,70	0,06	0,13	0,52	1,66

Spektrale Interferenzen. Ein Vorteil der ETV-ICP-MS liegt sicherlich darin, daß spektrale Interferenzen durch Matrixbestandteile beseitigt oder zumindest deutlich reduziert werden können. Dies erreicht man in erster Linie dadurch, daß mit geeigneten Temperaturprogrammen die störenden Komponenten abgetrennt werden. Der Modifiereinsatz im Sinne einer Transporthilfe bewirkt aber genau das Gegenteil. Analyte und Modifizierbestandteile durchqueren quasi gleichzeitig den Quadrupol, so daß spektrale Interferenzen grundsätzlich auftreten können. Im Anhang sind alle potentiellen spektralen Störungen, die durch die hier eingesetzten Modifizier hervorgerufen werden können, aufgelistet. In Tab. 5-2 sind nur die wichtigsten wiedergegeben.

Tab. 5-2: Potentielle Interferenzen durch Modifizier

Modifizier	Mn 55	Cu 63	Zn 66	Cd 111	Pb 208
NaCl	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$	$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$			
PdCl ₂ /Pd(NO ₃) ₂	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{110}\text{Pd}^{2+}$			$^{110}\text{Pd}^1\text{H}^+$	$^{104}\text{Pd}_2^+$
NiCl ₂ /Ni(NO ₃) ₂	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$	$^{62}\text{Ni}^1\text{H}^+$	$^{64}\text{Ni}^2\text{H}^+$		
Mg(NO ₃) ₂		$^{25}\text{Mg}^{38}\text{Ar}^+$	$^{26}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$		
KNO ₃	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$				
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$^{40}\text{Ca}^{15}\text{N}^+$	$^{48}\text{Ca}^{15}\text{N}^+$	$^{48}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$		

In einer Arbeit von GRÉGOIRE und STURGEON [211] wurden die spektralen Interferenzen, die von häufig verwendeten Modifiersubstanzen (Ascorbinsäure, NaCl, Ni(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂ und Pd(NO₃)₂) hervorgerufen werden, detailliert untersucht. Danach wird bei weniger als 10 µg NaCl noch keine Störung durch $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$ auf $^{63}\text{Cu}^+$ beobachtet. Die Anwendung von 5 µg Mg(NO₃)₂ erzeugte bei m/z 66 ein Untergrundsignal von 0,18 pg. Auch dieser Wert liegt deutlich unterhalb der in der vorliegenden Arbeit beobachteten Zn-Kontamination in 2 µg Mg(NO₃)₂. Pd-Modifizier können aufgrund der Vielzahl der natürlichen Pd-Isotope eine Reihe von spektralen Interferenzen hervorrufen. Dies betrifft in erster Linie die Bestimmung der Seltenen Erden.

Die Frage, ob aufgrund der in Tab. 5-2 aufgeführten Interferenzen signifikante Analysefehler auftreten, läßt sich nur exakt mit der hochauflösenden Massenspektrometrie beantworten. Prinzipbedingt kann mit dem Quadrupol-MS nicht zwischen Kontamination und spektraler Störung unterschieden werden. Deshalb wurden ausgewählte spektrale Interferenzen durch Pd-Modifizier mit der HR-ICP-MS (ELEMENT, Fa. FINNIGAN MAT) untersucht. Selbst bei Anwendung der zehnfachen Menge des Modifiers, stellte es sich heraus, daß spektrale Interferenzen ($^{110}\text{Pd}^{++}$ auf $^{55}\text{Mn}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ und $^{106}\text{Pd}^{++}$ auf $^{53}\text{Cr}^+$) noch zu vernachlässigen sind. Die gemessenen Verunreinigungen im Modifizier lagen deutlich höher.

Weitere mögliche Nachteile. Ebenso wie spektrale Interferenzen können infolge der Anwendung von zusätzlichen Substanzen auch nichtspektrale Störungen auftreten. Wie in diesem Ab-

schnitt bereits anhand des Mengeneinflusses der Modifier demonstriert, werden diese ab einer Größenordnung von 1 µg Absolutmenge wirksam. Aufgrund der Blindwertproblematik sollte jedoch darauf verzichtet werden, derartige Modifizermengen einzusetzen. Demzufolge spielen nichtspektrale Störungen nur eine untergeordnete Rolle. Einzelne Autoren haben darauf hingewiesen, daß Modifier auch *Memory*-Effekte verursachen können. Für die hier untersuchten Elemente konnte dies nicht bestätigt werden.

5.4 Schlußfolgerungen aus den Untersuchungen mit Modifiern

Mechanismen. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, kann ebenso wie für die ET-AAS auch bei der ETV-ICP-MS kein „einheitlicher“ Mechanismus für die Wirkung von Modifiern vorgeschlagen werden. Verschiedene Autoren reduzierten die Effekte von Modifiern auf eine Unterstützung des Transports zum ICP. Die hier vorgestellten Messungen zeigen jedoch, daß dies eine verkürzte und nur unter bestimmten Rahmenbedingungen gültige Sichtweise ist. Wesentlich ist die Feststellung, daß die Wirkung des Modifiers sowohl von der Gesamtmasse im Graphitrohr als auch vom Mengenverhältnis Modifier/Analyt und von der chemischen Form determiniert ist. Der aus der ET-AAS für eine Reihe von Modifiern bekannte stabilisierende Effekt, muß unter Beachtung der in der ETV-ICP-MS verwendeten Modifizermengen nicht zwingend eintreten. Zur weiteren Untersuchung der komplexen Mechanismen im Graphitrohr sind die bekannten Methoden, wie sie zur Aufklärung der Rolle von Modifiern in der ET-AAS eingesetzt werden, heranzuziehen. Hier wurden bisher folgende Methoden erfolgreich verwendet [163, 280, 282-286]:

- Röntgendiffraktion,
- Photoelektronenspektroskopie,
- Elektronenstrahlmikroanalyse,
- Rutherford-Rückstreu-spektroskopie,
- Sekundärionen-Massenspektrometrie,
- Transmissionselektronenmikroskopie,
- Neutronenaktivierungsanalyse,
- Kopplung mit Massenspektrometer.

Eine zeitliche Auflösung des Atomisierungsverhaltens von Na, Ag und Zn wurde durch KANTOR et al. [287] mit der differentiellen Thermogravimetrie (DTG) erreicht. Die damit erzielten Ergebnisse führen zu vergleichbaren Aussagen wie sie mit der Auswertung transients ETV-ICP-MS-Signale möglich sind. Die Bildung von Partikeln im Graphitrohr während des Verdampfungsprozesses wurde durch HUGHES et al. [288] unter Ausnutzung der Lichtstreuung (Shadow Spectral Digital Imaging Technique) untersucht. Die Autoren konnten eindeutig die Entstehung von kondensierten Phasen durch folgende Modifier dokumentieren: MgCl₂, NaCl, (NH₄)₂HPO₄ und Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂. In der ET-AAS sind diese Partikel Ursache für nichtspektrale Interferenzen. Gleichzeitig verweisen die Autoren auf das gewünschte Verhalten

in der ETV-ICP-MS. Neben einem massenabhängigen Effekt konnte auch der Einfluß des internen Ar-Gasstromes auf die Partikelbildung festgehalten werden.

Weiterhin wird, insbesondere unter Berücksichtigung der Untersuchungen zum Mengeneinfluß, der Begriffsunterschied zwischen Modifier- und Matrixeinfluß herabgesetzt. Die Matrix kann bei vielen Probenarten einen positiven Transporteffekt auf die Analyten ausüben und gleichzeitig kann ein in hoher Konzentration zugeführter Modifier typische Matrixeinflüsse (spektrale und nichtspektrale Interferenzen) generieren. Am Beispiel von NaCl wird dieser Sachverhalt offensichtlich. Diese Substanz ist sowohl für viele Probenarten ein Hauptbestandteil (also Matrix) als auch ein bei der ETV-ICP-MS häufig eingesetzter Modifier. Wenn man von Matrixeinflüssen spricht, wird quasi impliziert, daß diese einen negativen Effekt auf das Analysenergebnis haben. Der Einsatz eines Modifiers ist dagegen dann sinnvoll, wenn das analytische Ergebnis verbessert wird. Wie gezeigt werden konnte, kann NaCl selbst für *einen* bestimmten Analyten einerseits „ergebnisverbessernd“ und andererseits „-verschlechternd“ wirken. Die entscheidende Größe ist die Konzentration (oder Menge) der Substanz bzw. das Konzentrationsverhältnis vom Modifier zum Analyten.

Dieser Dualismus kann aufgrund der drei Hauptwirkungen von Begleitspezies verstanden werden, wie sie bereits 1987 von SCHMERTMANN et al. [155] für die ETV-ICP-OES vorgeschlagen wurden:

1. Erhöhung des Analytsignals infolge Stabilisierung des Analyten bzw. Verbesserung der Verdampfungseigenschaften,
2. Erhöhung oder Verringerung des Analytsignals infolge einer veränderten Netto-Transporteffizienz, als Konsequenz von Wechselwirkungen zwischen Analyten und Begleitbestandteilen und
3. Signaldepression durch ungünstigere Verdampfung des Analyten im Rohr einerseits und zurückgedrängte Ionisation im Plasma andererseits.

Unter dem Gesichtspunkt der ICP-MS muß noch ein vierter Punkt hinzugefügt werden:

4. Störung der Bestimmung des Analyten infolge spektraler Interferenzen.

Allgemeingültige Auswahlkriterien. Aus den bisher erhaltenen Ergebnissen lassen sich diese allgemeinen Kriterien für eine erfolversprechende Anwendung von Modifiern wie folgt zusammenfassen:

- Erhöhung der Transporteffizienz für Analytelemente, insbesondere bei kleinen Mengen,
- Linearisierung der Kalibrationskurven,
- Nivellierung von Matrixeffekten,
- Verbesserung der Reproduzierbarkeiten,
- Reduzierung von spektralen Interferenzen, die durch Matrixbestandteile hervorgerufen werden,
- vernachlässigbare Kontaminationen durch den Modifier selbst,

- keine *Memory*-Effekte durch den Modifier,
- keine zusätzlichen spektralen und nichtspektralen Störungen durch den Modifier und
- möglichst Eignung für alle zu bestimmenden Elemente.

Dieser Anforderungskatalog beschreibt die optimalen Bedingungen für eine Modifieranwendung. Gleichzeitig macht er deutlich, daß es *diesen* optimalen Modifier nicht gibt. Deshalb ist der Modifier immer im Hinblick auf das konkrete analytische Problem auszuwählen. Entsprechend muß das jeweilige ETV-Programm auf die Anwendung abgestimmt werden. Grundsätzlich eignen sich besonders solche Substanzen, die ein ähnliches Verdampfungsverhalten wie die Analytelemente aufweisen bzw. infolge von vorgelagerten Reaktionen Verbindungen bilden und demzufolge gemeinsam mit dem Analyten verflüchtigt werden. Die Wechselwirkungen mit der Probenmatrix sind unter diesem Gesichtspunkt wesentlich. Weiterhin ist darauf zu achten, daß die Modifiersubstanz einen hohen Reinheitsgrad hat.

Abschließend bleibt festzustellen, daß unter Umständen der Verzicht auf einen Modifier sinnvoll sein kann, auch wenn Empfindlichkeitsverbesserungen erreicht werden. Es ist zu überprüfen, inwieweit die Funktion der Transportuntersützung von der jeweiligen Probenmatrix übernommen werden kann. Dieser Aspekt sollte bei der Optimierung des Temperaturprogramms berücksichtigt werden. Die bei der ET-AAS in jedem Fall angestrebte Abtrennung der Matrix muß bei ETV-ICP-Kopplungen nicht die Zielstellung sein. Dieses wird am konkreten Beispiel der Analyse von Zahnmaterialien im Abschnitt 7 ausführlich diskutiert.

6 Untersuchungen zum Partikeltransport zwischen ETV und ICP-MS mit Elektronenmikroskopie

Wie die im vorigen Kapitel beschriebenen Untersuchungen in der ETV-ICP-MS gezeigt haben, kann die Transporteffizienz der Analytelemente durch den Einsatz von Modifiern deutlich verbessert werden. Die Wirkung der Modifier als Transporthilfe wurde im wesentlichen auf die effizientere Bildung von Aerosolpartikeln zurückgeführt. Die Modifier unterstützen diesen Prozeß, indem sie als Kristallisationskeime für den Analytdampf zur Verfügung stehen. Diese heterogene Nukleation an den Modifierpartikeln kann bei wesentlich niedrigeren Sättigungsverhältnissen als die homogene Nukleation ablaufen [289]. Die Partikelformation ist innerhalb „kühlerer“ Bereiche des Graphitrohres bzw. unmittelbar danach im Übergangsstück zur Transportverbindung lokalisiert.

Über die Art und Größe der Partikel sowie insbesondere den Einfluß verschiedener ETV-Parameter auf die Partikelbildung ist bisher nur wenig bekannt. KANTOR [156] gab an, daß transportfähige Aerosole hauptsächlich Partikel mit Durchmessern $< 1 \mu\text{m}$ enthalten. Weiterhin führten theoretische Betrachtungen zu der Aussage, daß die Stabilität von Aerosolen mit Partikeln zwischen $0,1$ und $2 \mu\text{m}$ Größe gegenüber Ablagerungen im Transportsystem entsprechend groß ist. Dagegen können infolge einer Zunahme der Diffusion sehr kleine Teilchen ($< 0,05 \mu\text{m}$) an kälteren Teilen der ETV-Einheit adsorbiert werden. Es ist demzufolge erstrebenswert, die Partikel mittels geeigneter Methoden nachzuweisen und zu charakterisieren.

Als eine Möglichkeit zur Charakterisierung von Partikeln sind elektronenoptische Methoden sehr nützlich. Bei ihrer Anwendung müssen die Teilchen zunächst auf einem geeigneten Probenträger fixiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene elektronenoptische Verfahren zur Charakterisierung der Partikel hinsichtlich:

- Größe und Form,
- chemischer Zusammensetzung und
- Anzahl

eingesetzt. Die Untersuchungen wurden so angelegt, daß die genannten Merkmale in Abhängigkeit von der verdampften Menge, von der Verdampfungstemperatur und von der Trägergasströmung bestimmt wurden.

In den folgenden Abschnitten werden, nach einer Betrachtung der Literatur zu den Untersuchungen des Partikeltransports, die in dieser Arbeit angewendeten Methoden dargestellt und deren Ergebnisse interpretiert.

6.1 Stand der Untersuchungen zum partikulären Transport

Die Charakterisierung von Partikeln kann entsprechend der jeweiligen Zielstellung mit sehr unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden. Zur Bestimmung von Größenverteilungen in fluiden Medien bietet sich z.B. die Ausnutzung des Prinzips der Streuung an [290].

Nach Sammlung von Partikeln auf geeigneten Probenträgern gestatten elektronenoptische Techniken Aussagen zur Morphologie und zur chemischen Zusammensetzung. In Übersichtsartikeln von VAN GRIEKEN et al. [291, 292] werden die Vor- und Nachteile der einzelnen Analyseoptionen dargestellt.

SPARKS et al. [150] nutzten einen Laser-Partikelzähler und konnten damit Aussagen zur Größenverteilung der aus einem ETV-Verdampfer abgegebenen Partikel erhalten. Dabei wurden ausschließlich NaCl-Lösungen verdampft. Mit dem eingesetzten System konnten folgende Fraktionen unterschieden werden: 0,1-0,2; 0,2-0,3; 0,3-0,5; 0,5-1; 1-2; 2-3; 3-5 und $> 5 \mu\text{m}$. Die Autoren fanden, daß die Heizrate und die Ar-Gasströmung keinen signifikanten Einfluß auf die Partikelanzahl und -größe hat. Eine Ausnahme zeigte sich jedoch für den Größenbereich zwischen 0,3 und 0,5 μm . Allerdings ist mit dieser Methode keine chemische Identifizierung der Teilchen möglich. Dies ist insofern von Bedeutung, da keine Unterscheidung zwischen den Analyt- und den Modifizierpartikeln sowie den ebenfalls abgegebenen Kohlenstoffpartikeln möglich ist. Die Autoren gingen jedoch von einer zeitlich aufgelösten Erscheinung von NaCl- und C-Partikeln aus. Da Graphit deutlich später als Na verdampft, ist diese Annahme innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen sicherlich berechtigt. Weiterhin fanden die Autoren, daß Transportverluste in Abhängigkeit von der Länge des Transportweges insbesondere bei Partikeln des Größenbereichs über 5 μm auftreten können.

Zur Untersuchung der Partikel, die von einer Ta-Verdampfeinheit abgegeben werden, setzten DUXBURY und DE MORA [293] die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ein. Bei der Verdampfung von 50 μg NaCl fanden die Autoren etwa 30 Partikel pro mm^2 mit einem mittleren Durchmesser von 15 μm . Wenn lediglich 5 μg NaCl verdampft wurden, wurden nur sehr wenige Partikel (< 1 pro mm^2) auf dem Probenträger gefunden. Weiterhin untersuchten die Autoren $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen. Die Sekundärelektronen-(SE)-Bilder zeigen, daß die aufgefangenen Partikel hohl sind und einen mittleren Durchmesser von 13,5 μm aufweisen. Es wurden keine Partikel mit Durchmessern $< 3 \mu\text{m}$ beobachtet. Allerdings räumen die Autoren ein, daß die Art der Probenahme eine Fixierung von kleineren Partikel verhindert. In der Diskussion kommen die Autoren jedoch zu dem überraschenden Schluß, daß bei verdampften Mengen unterhalb von 5 μg , die Partikelgröße unterhalb 1 μm liegt. Deshalb konnten für kleinere Mengen keine Partikel nachgewiesen werden.

SCHMERTMANN et al. [155] nutzten die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für Partikelgrößenstudien. Zur Fixierung der Partikel wurde auf den Probenträger eine haftende Cellophanfolie aufgebracht. Die Probenahme erfolgte direkt oberhalb des Graphitverdampfers, der in diesem Fall ein Graphitstab war. Um eine ausreichende Anzahl von Partikeln auf dem Probenträger zu erhalten, wurden jeweils 100 μg von $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , $\text{CdCl}_2 + \text{S}^{2-}$ und CuCl_2 verdampft. Die mittleren Partikelgrößen lagen zwischen 0,30 und 0,78 μm . Bei einer

Zugabe von Sulfid zu CdCl_2 wurde eine Verkleinerung der Partikeldurchmesser und eine Zunahme der Agglomeration der Partikel (bis zu einer Größe von $8,5 \mu\text{m}$) beobachtet. Es wurde allerdings keine Unterscheidung von den Kohlenstoffpartikeln vorgenommen. Die Autoren verweisen darauf, daß die eingesetzten Mengen deutlich oberhalb der typischen Analytmengen liegen (mindestens um Faktor 1000). Es wurde jedoch angenommen, daß der Einfluß auf die Partikelgröße vernachlässigbar ist. Diese Feststellung steht nicht im Einklang mit der klassischen Nukleationstheorie. Danach führen größere verdampfte Mengen zu höheren Übersättigungen, die wiederum kleinere Partikeldurchmesser bewirken sollten.

6.2 Probenpräparation und ETV-Bedingungen für Partikelstudien

Bei dem hauptsächlich verwendeten Elektronenmikroskop EM 912 werden in der Regel feinmaschige Cu-Netze (Durchmesser: 2 mm) als Probenträger eingesetzt. Bei entsprechender Präparation sind diese sowohl für Raster- als auch für Transmissionsuntersuchungen geeignet. Es wurden daher zunächst diese Probenträger mit unterschiedlichen Beschichtungen auf ihre Eignung untersucht. Diese wurden direkt in der Transportleitung plaziert. In einer weiterführenden Anordnung wurde ein *In-line* Filterhalter verwendet, in dem die Cu-Netze eingebaut wurden.

Grundsätzlich wurden für die einzelnen Versuchsreihen die entsprechenden „Blindwerte“ untersucht. Darunter ist die Anwendung des jeweiligen Temperaturprogramms, für ein „leeres“ Graphitrohr zu verstehen. Da Kohlenstoffpartikel in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur, aber im wesentlichen unabhängig von der Dosierung eines Modifiers, emittiert werden, sind diese auch bei den „Blindversuchen“ selbstverständlich auf dem Probenträger zu finden. D.h. eine Unterscheidung der Partikel von eventuellen Kontaminationen durch den Prozeß der Probenahme, ist durch einen „einfachen“ Vergleich der Probenträger ohne und mit Dosierung der zu untersuchenden Substanz nicht möglich. Diese Aussage ist insbesondere im Zusammenhang mit einer quantitativen Auswertung unbedingt zu berücksichtigen.

6.2.1 Cu-Netze mit Klebstoffbeschichtung

Auf die Cu-Netze wurde zunächst eine dünne Schicht FormvarTM (in Chloroform) aufgezogen. Dieses Material wird zur Herstellung von Trägerfilmen für die Elektronenmikroskopie verwendet. Zusätzlich wurde darauf eine spezielle Klebstoffolie aufgebracht. Diese hat erst bei höheren Temperaturen (etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$) eine merkliche Haftwirkung. Da der Probenträger nur wenige Zentimeter vom Ofenausgang plaziert wurde (siehe Abb. 6-1), gewährleistet der noch heiße Gasstrom eine effektive Fixierung der Partikel auf dem Cu-Netz. Gleichzeitig können Kontaminationen durch die Raumluft reduziert werden.

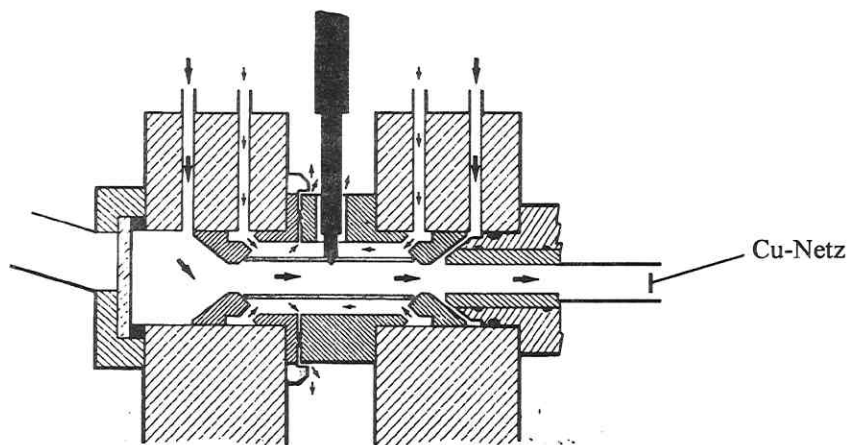


Abb. 6-1: Positionierung des Probenträgers an der ETV-Einheit

Die anfänglichen Versuche zur Vereinfachung der Präparation der Cu-Netze (Verzicht auf FormvarTM bzw. Klebstoffbeschichtung) erbrachten keine befriedigenden Ergebnisse.

Für die rasterelektronischen Aufnahmen wurde der Probenträger anschließend mit einer Goldschicht (Dicke: 10 nm) überzogen.

6.2.2 *In-line* Filterhalter

Aufgrund der möglichen Kontaminationen durch die Raumluft bei der Probenahme (vgl. Abschnitt 6.3.3), wurde weiterhin ein *In-line* Filterhalter aus PFA eingesetzt. Die verkürzte Transportleitung (ca. 10 cm lang) wurde zu diesem Zweck unmittelbar mit dem Filterhalter verbunden. RAEYMAEKERS et al. [294] verwendeten ein ähnliches System zur Sammlung von Partikeln, die durch Funkenerosion an Metallproben erzeugt wurden. In der zitierten Arbeit wurden NucleporeTM-Filter (Durchmesser: 47 mm) in den verschraubbaren Behälter eingelegt. Dadurch wurde die Anwendung einer Vakuumpumpe notwendig. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte darauf verzichtet werden, da die eingebrachten Cu-Netze nicht die gesamte Innenfläche des Filterhalters bedeckten.

Für die Untersuchungen wurde das in Tab. 6-1 angegebene ETV-Programm verwendet, wobei ausschließlich die Verdampfungstemperatur modifiziert wurde. In der Regel betrug das Dosiervolumen 10 μL . Beim Einsatz größerer Volumina wurde die Zeit der Vorbehandlungsphase entsprechend erhöht. Für den NaCl-Modifier wurden folgende Trägergasströme verwendet: 0,0; 0,8; 1,0 und 1,25 L/min.

Tab. 6-1: Temperaturprogramm für Partikeluntersuchungen

Schritt	Temperatur (°C)	Ramp (s)	Halten (s)	Int. Gasstrom (mL/min)
Trocknung	90	1	5	300
	110	5	30	300
Vorbehandlung	350	3	20	300
Verdampfung	2500	0	7	0

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop DSM 940

Für die ersten Messungen stand das einfache Elektronenmikroskop DSM 940 (Fa. Zeiss) zur Verfügung. Die Messungen hatten zum Ziel, eine optimale Technik für die Probenahme zu entwickeln. Gleichzeitig sollte ein Überblick über die zu erwartenden Partikelgrößen in Abhängigkeit von der verdampften Menge erhalten werden. Dazu wurden bei Verdampfungstemperaturen von 1200 und 2500 °C „Blindwerte“ bestimmt. Als Substanz wurde NaCl, als häufig verwendeter Modifier bzw. Matrixbestandteil, verwendet. Die dosierten Absolutmengen wurden von 200 ng über 2 µg auf 4 µg gesteigert.

Die Voruntersuchungen der „Blindwerte“ zeigten bereits, daß sich bei 2500 °C wesentlich mehr Partikel auf dem Probenträger befinden als bei 1200 °C. Auch aufgrund der amorphen Struktur kann angenommen werden, daß es sich bei diesen Teilchen um Kohlenstoffpartikel handelt. Eine chemische Identifizierung konnte mit diesem Elektronenmikroskop nicht erfolgen. Bei der Verdampfung von mindestens 2 µg NaCl wurden auch kristallartige Partikel gefunden. Der typische Durchmesser dieser Partikel lag bei einigen hundert nm. Von diesen kristallinen Partikeln traten allerdings keine auf, deren Durchmesser größer als 1 µm war.

Diese ersten Messungen zeigten weiterhin, daß die im Abschnitt 6.2.1 vorgestellte Präparation der Probenträger prinzipiell geeignet ist, um Partikel aus der ETV-Einheit zu fixieren. Bei den weiteren Untersuchungen wurde eine chemische Charakterisierung der Teilchen angestrebt, um einen eindeutigen Nachweis zu erhalten. Diese Untersuchungen wurden mit dem Elektronenmikroskop EM 912 (Fa. Zeiss) am Umweltforschungszentrum in Leipzig durchgeführt.

6.3.2 Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop EM 912

Bei diesen Untersuchungen wurde ein ähnliches Vorgehen, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, gewählt. Es wurden zunächst die SE-Bilder bei „Blindversuchen“ für unterschiedliche Verdampfungstemperaturen aufgenommen. Erwartungsgemäß werden bei einer Verdampfungstemperatur von 1200 °C praktisch keine Kohlenstoffpartikel aus dem Graphitrohr abgetragen. Es ist bekannt, daß oberhalb 2000 °C dagegen die Korrosion des Graphitrohres deutlich zunimmt. Deshalb sollten Kohlenstoffteilchen auf dem Probenträger gefunden werden. In Abb. 6-2 wird ein typisches SE-Bild bei einer Verdampfungstemperatur von 2500 °C wie-

dergegeben. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Resultaten.

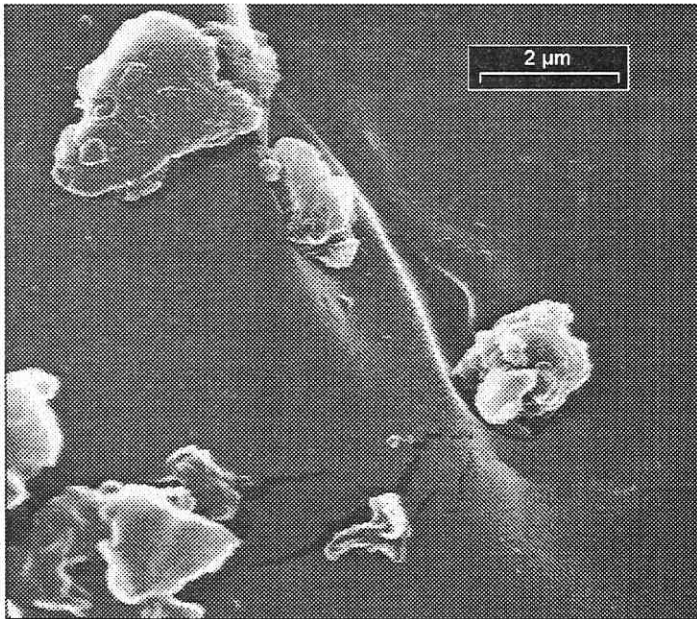


Abb. 6-2: SE-Bild für „Blindversuch“ (ETV-Zyklus ohne Dosierung) bei einer Verdampfungstemperatur von 2500 °C

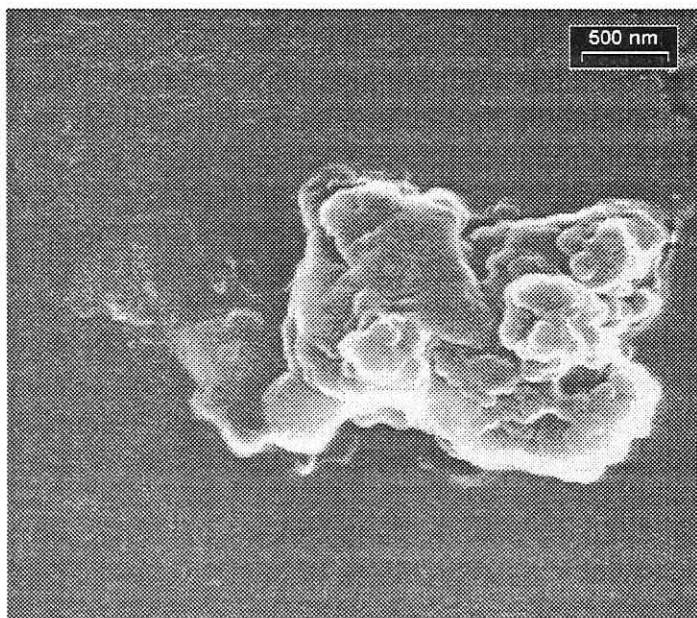


Abb. 6-3: SE-Bild eines amorphen Partikel für „Blindversuch“ bei einer Verdampfungstemperatur von 2500 °C

Die Abb. 6-3 zeigt die typische amorphe Struktur der Kohlenstoffpartikel. Die Größe dieser Teilchen ist sehr unterschiedlich und reicht von einigen nm bis in den μm -Bereich. Vereinzelt wurden Partikel mit Durchmessern bis zu $10\ \mu\text{m}$ gefunden. Über die Bildung dieser Partikel können anhand der SE-Bilder keine Aussagen getroffen werden. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß die größeren Partikel durch Agglomeration von kleineren Partikeln gebildet werden. Weiterhin ist anzunehmen, daß in Abhängigkeit von der Nutzungsdauer des Rohres und der damit einsetzenden Veränderung in der Morphologie und Struktur der Graphitrohroberfläche, eine Zunahme der Größe der Kohlenstoffteilchen beobachtet werden sollte. Dieses Verhalten wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Darüber hinaus wurden unterschiedliche Mengen NaCl (200 ng, $1\ \mu\text{g}$, $2\ \mu\text{g}$, $2 \cdot 2\ \mu\text{g}$, $4\ \mu\text{g}$ und $10\ \mu\text{g}$) verdampft. Wie bereits mit dem Elektronenmikroskop DSM 940 beobachtet wurde, konnten nach Verdampfung von NaCl kristalline Partikel gefunden werden. In Abb. 6-4 wird ein typisches SE-Bild wiedergegeben, auf dem diese NaCl-Kristalle zu erkennen sind. Das EM 912 besitzt einen EDX-Zusatz mit der die chemische Analyse dieser kristallartigen Partikel vorgenommen wurde. Der Pfeil (siehe Abb. 6-4) weist auf das Partikel dessen EDX-Spektrum in Abb. 6-5 wiedergegeben ist. Anhand des Spektrums (Abb. 6-5) ist eindeutig erkennbar, daß es sich um NaCl-Kristalle handelt [295].

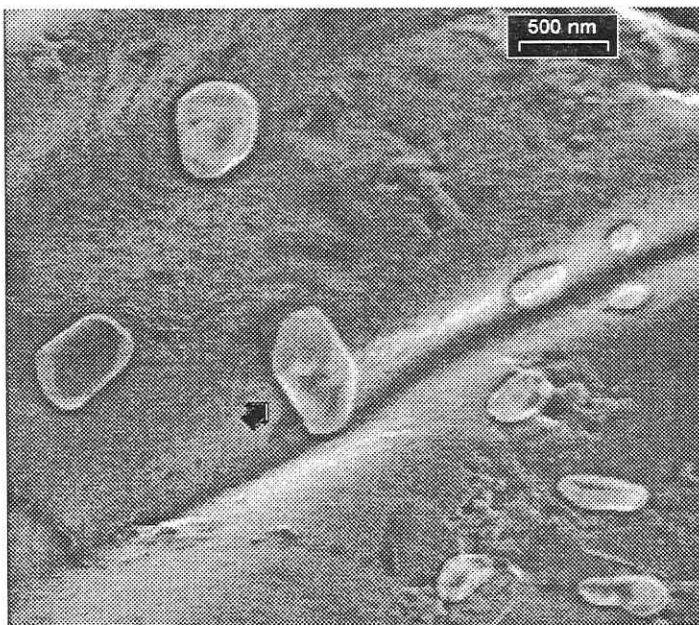


Abb. 6-4: SE-Bild von verdampften NaCl-Partikeln bei einer Verdampfungstemperatur von $2500\ \text{°C}$; (verdampfte Menge: $2\ \mu\text{g}$ an NaCl)

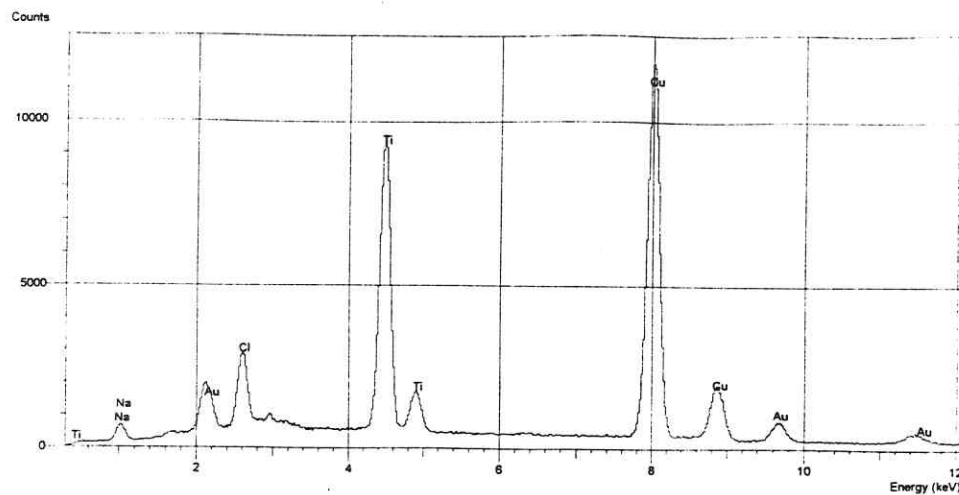


Abb. 6-5: EDX-Spektrum des in Abb. 6-4 markierten Partikels

Neben den Peaks für Na und Cl treten im EDX-Spektrum (vgl. Abb. 6-5) auch Au-, Ti- und Cu-Peaks auf, die entweder vom Probenträger selbst (Cu-Netz und Au-Beschichtung) oder vom Probenstab (Ti) herrühren.

Die Untersuchung des NaCl-Modifiers zeigte:

- Die Partikelgrößen liegen überwiegend im Bereich von 100 bis 600 nm.
- Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt etwa 400 nm.
- Die fixierten Kohlenstoffpartikel sind tendenziell größer als die NaCl-Partikel.
- Bei der Verdampfung von 200 ng NaCl konnten keine NaCl-Partikel nachgewiesen werden.
- Es konnte kein signifikanter Einfluß der verdampften Menge auf die Partikelgröße festgestellt werden.
- Die Anzahl der fixierten Partikel korreliert mit der verdampften Menge an NaCl.
- Es wurde kein signifikanter Einfluß der Verdampfungstemperatur auf die Partikelgröße festgestellt.

Insbesondere der letzte Punkt ist überraschend, da es entsprechend der Nukleationstheorie eine Abhängigkeit geben sollte. Die Beobachtung steht jedoch in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten Untersuchungen von SPARKES et al. [150]. Weiterhin wurden selbst bei ausgeschaltetem Trägergasstrom NaCl-Partikel gefunden. Diese Beobachtung ist verständlich, da im Verdampfungsschritt durch Expansion des Gases ein ausreichender „Druckstoß“ infolge der schnellen Aufheizung des Graphitrohres erzeugt wird.

Im nächsten Schritt wurde der PdCl₂-Modifier untersucht. Es zeigte sich, daß es wesentlich schwieriger ist PdCl₂-Partikel nachzuweisen. Daher wurden zunächst größere Abso-

lutmengen an PdCl_2 verdampft. Die Abb. 6-6 zeigt PdCl_2 -Partikel nach der Verdampfung von $2 \cdot 20 \mu\text{L}$ einer 1 g/L enthaltenden PdCl_2 -Lösung (entspricht einer Absolutmenge von $40 \mu\text{g}$).

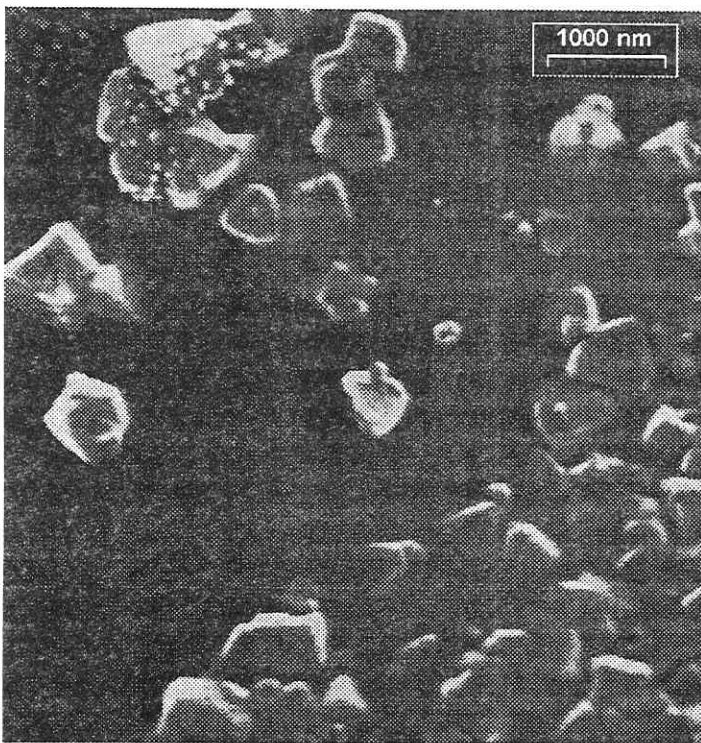


Abb. 6-6: SE-Bild von verdampften PdCl_2 -Partikeln bei einer Verdampfungstemperatur von $2000 \text{ }^\circ\text{C}$: (verdampfte Menge: $2 \cdot 20 \mu\text{g}$ an PdCl_2)

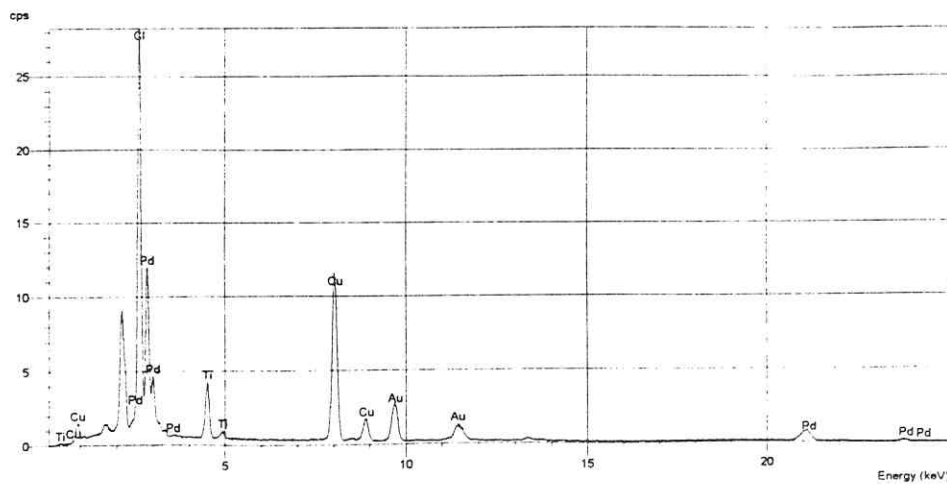


Abb. 6-7: EDX-Spektrum eines ausgewählten Partikels aus Abb. 6-6

Das EDX-Spektrum (siehe Abb. 6-7) zeigt eindeutig, daß es sich bei den untersuchten Partikeln tatsächlich um PdCl_2 -Partikel handelt. Es ist wiederum eine typische Kristallstruktur erkennbar. Die Abb. 6-8 ist das SE-Bild eines einzelnen kleineren PdCl_2 -Partikels. Die beobachtete Kristallstruktur kommt einem Tetraeder sehr nahe.

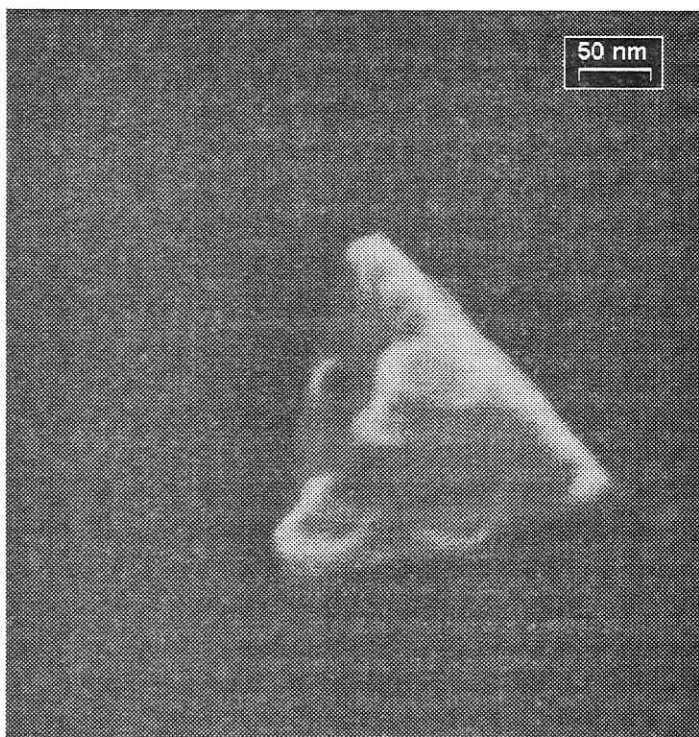


Abb. 6-8: SE-Bild eines PdCl_2 -Partikels bei einer Verdampfungstemperatur von $2000\text{ }^\circ\text{C}$; (verdampfte Menge: $10\text{ }\mu\text{g}$ an PdCl_2)

Es wurde versucht, mit geringeren Absolutmengen ebenfalls PdCl_2 -Partikel nachzuweisen. In Abb. 6-9 wird das SE-Bild nach Verdampfung von $2\text{ }\mu\text{g}$ wiedergegeben. Diese Menge entspricht dem Vierfachen der optimalen Modifiziermenge für analytische Anwendungen, wie sie in dieser Arbeit ermittelt wurde (vgl. Abschnitt 5.3). Für noch kleinere Mengen konnten auf den Probenträgern keine PdCl_2 -Partikel mehr gefunden werden.

Insgesamt ergab sich, daß für den PdCl_2 -Modifier keine reproduzierbaren Aussagen für die typischen Modifiziermengen möglich waren. In der Tendenz sind die gefundenen PdCl_2 -Partikel kleiner als die NaCl -Partikel. Die Tatsache, daß bei geringeren verdampften Mengen keine Partikel gefunden wurden, könnte ein Hinweis darauf sein, daß diese Partikel überwiegend tatsächlich kleiner als 100 nm sind. Deshalb wurde zusätzlich zur Raster- die Transmissions-elektronenmikroskopie mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) eingesetzt. XHOFFER et al. [296] verwendeten u.a. diese Technik zur Analyse von kleinen Aerosolpartikeln, die nach *Slurry*-Zerstäubung und Verdampfung in ein ICP oberhalb der Plasmafackel aufgefangen wurden.

Allerdings konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit für Mengen unterhalb von 2 μg auch mit der TEM keine PdCl_2 -Partikel mehr gefunden werden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte darin liegen, daß die sehr kleinen Partikel nicht auf dem Probenträger fixiert werden, sondern der Gasströmung folgen.

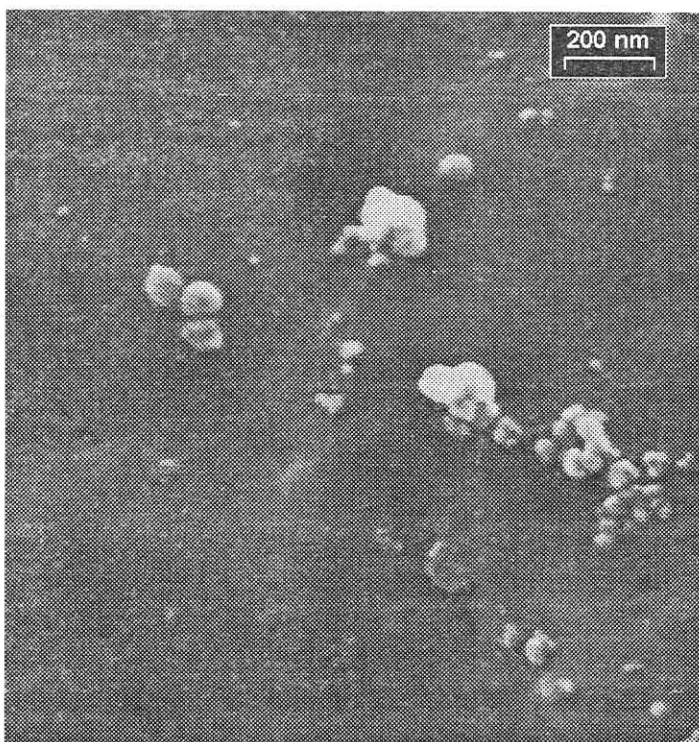


Abb. 6-9: SE-Bild von verdampften PdCl_2 -Partikeln bei einer Verdampfungstemperatur von 2000 °C; (verdampfte Menge: 2 μg an PdCl_2)

6.3.3 Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde CAMEBAX SX 50

Die Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde CAMEBAX SX 50 (Fa. CAMECA) in Darmstadt wurden mit dem Ziel durchgeführt, die auf dem Probenträger fixierten Partikel hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung und Größenverteilung zu charakterisieren. Das Gerät verfügt über einen EDX-Analysator und über vier Kristallspektrometern (WDX) sowie eine entsprechende Bildauswerte-Software. Für die Probenahme wurde die in Abschnitt 6.2.1 beschriebene Technik verwendet. Insgesamt wurden 24 Probenträger präpariert. Zunächst wurden wiederum „Blindversuche“ bei unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen (1700 °C, 2150 °C und 2600 °C) durchgeführt. Weiterhin wurden folgende Modifiersubstanzen eingesetzt: NaCl , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und der Mix-Modifier $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Für den NaCl -Modifier wurden jeweils 2 μg bei 1700 °C, 2150 °C und 2600 °C verdampft. Zur Probenahme bei den Pd- und Mg-Modifiern wurden lediglich die Verdampfungstemperaturen 1700 °C und 2600 °C angewandt. Die Auswertung der SE-Bilder erbrachte zunächst ähnliche Resultate, wie sie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden. Durch EDX-Analyse einzelner

Partikel konnten wiederum NaCl-Partikel nachgewiesen werden. Von ausgewählten Proben-trägern wurden anschließend Elementverteilungsbilder erstellt. Die Abb. 6-10 a - c veranschaulichen dieses Vorgehen. Bei dieser Probe wurden 2 μg an NaCl bei einer Temperatur von 2600 $^{\circ}\text{C}$ verdampft. In der Abb. 6-10 a ist die SE-Aufnahme wiedergegeben. Die dazugehörigen Elementverteilungsbilder (Abb. 6-10 b: Na und Abb. 6-10 c: Cl) zeigen, daß es sich bei den abgebildeten Partikeln um NaCl handelt.



Abb. 6-10 a: SE-Bild von verdampften NaCl-Partikeln bei einer Verdampfungstemperatur von 2600 $^{\circ}\text{C}$; (verdampfte Menge: 2 μg an NaCl)

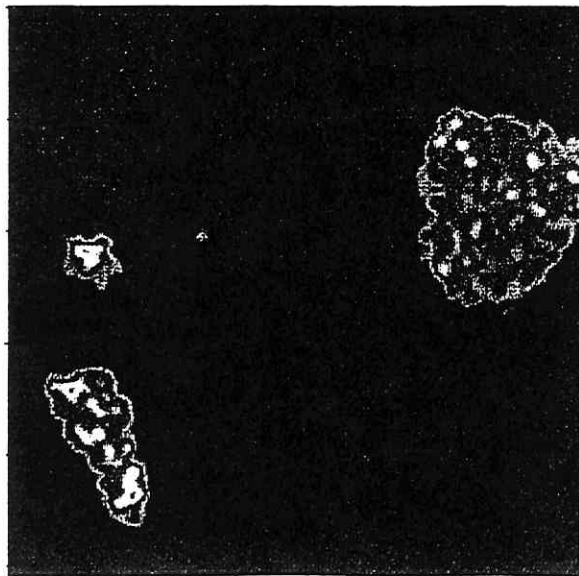


Abb. 6-10 b: Elementverteilungsbild für Natrium (dazugehöriges SE-Bild Abb. 6-10 a)

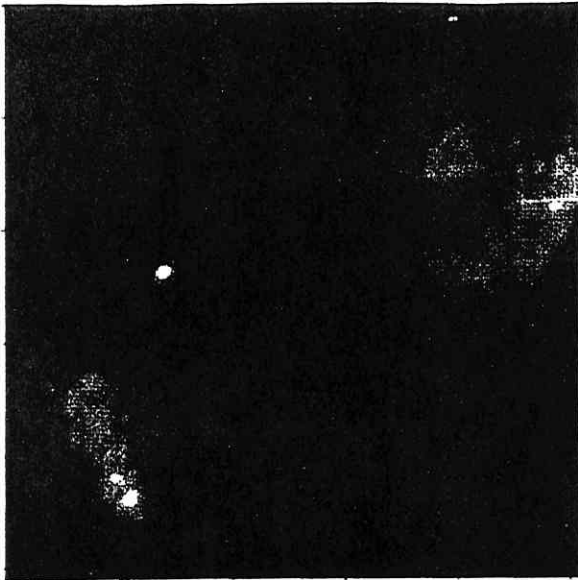


Abb. 6-10 c: Elementverteilungsbild für Chlor (dazugehöriges SE-Bild Abb. 6-10 a)

Im Prinzip sind SE-Bilder zur schnellen Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln geeignet. Für die hier interessierende Aufgabenstellung muß jedoch eine Unterscheidung von Kohlenstoff- und Modifizierpartikeln sowie von möglichen weiteren Partikeln erfolgen. Deshalb ist eine chemische Charakterisierung der Partikel erforderlich. Dies konnte zum damaligen Zeitpunkt nur für Partikel, die größer als $1\mu\text{m}$ sind, durchgeführt werden. Für kleinere Partikel ergaben sich aufgrund der unbefriedigenden Abbildung im SE-Bild sowie bei der Binärisierung des SE-Bildes Probleme.

Die Untersuchungen der Probenträger mittels EDX-Analyse zeigten weiterhin, daß die in Abschnitt 6.2.1 beschriebene Art der Probenahme für eine exakte Quantifizierung nicht geeignet ist. Aus der Auswertung der EDX-Spektren einzelner Partikel wurde deutlich, daß diese offensichtlich nicht aus dem Graphitrohr stammten, sondern aus der Raumluft auf den Probenträger gelangt sind. Die gefundene Elementzusammensetzung ist typisch für Umweltpartikel. In der Abb. 6-11 ist das EDX-Spektrum eines solchen Umweltpartikels wiedergegeben. Diese Beobachtung führte dazu, daß für alle nachfolgenden Messungen mit dem EM 912 der *In-line* Filterhalter für die Probenahme verwendet wurde. Damit konnten Kontaminationen aus der Raumluft praktisch ausgeschlossen werden.

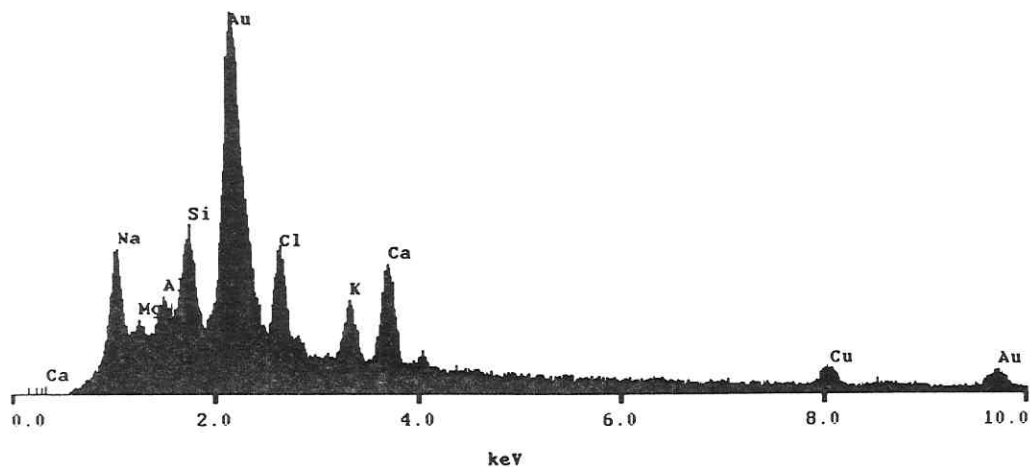


Abb. 6-11: EDX-Spektrum eines Umweltpartikels

Die Untersuchung der Proben, die bei der Verdampfung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und der Kombination der beiden Modifier erhalten wurden, zeigte, daß keine Partikel, die ausschließlich die Modifierelemente enthielten, nachgewiesen werden konnten. In einigen Partikeln wurde Magnesium gefunden. Jedoch wurden in diesen Partikel weitere Elemente, wie etwa Silizium und Kalzium, festgestellt, so daß diese Partikel als Kontaminationen zu betrachten sind. Palladium konnte in keinem Partikel gefunden werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß bei den hier verdampften Mengen die Größe der Partikel < 500 nm ist. Diese können mit der Mikrosonde nicht mehr eindeutig identifiziert werden.

6.4 Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß der qualitative Nachweis von Partikeln, die bei elektrothermischer Verdampfung entstehen, grundsätzlich möglich ist. Weiterhin ist festzustellen, daß der Durchmesser der gefundenen Modifierteilchen in der Regel unter $1 \mu\text{m}$ liegt. Der Vergleich von NaCl- und PdCl_2 -Modifier erbrachte, daß bei vergleichbaren Mengen offensichtlich leichter NaCl- als PdCl_2 -Partikel, die größer als 200 nm sind, gebildet werden. In keinem Fall wurden Partikel gefunden die ausschließlich Pd enthielten. In diesen Partikeln wurde immer gleichzeitig Cl festgestellt. D.h., daß beide Elemente zur Partikelbildung notwendig sind. Da anders als bei NaCl, Pd deutlich später als Cl infolge der Verdampfung freigesetzt wird, ist die zeitliche „Überlappung“ im Graphitrohr geringer. Werden wesentlich größere Modifiertmengen

eingesetzt, wird diese „Überlappungsphase“ vergrößert und damit auch die Zeit zur Partikelbildung. Weiterhin erhöht sich auch die Menge, die bereits als Palladiumchlorid verdampft.

Anhand der hier vorgestellten Untersuchungen kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß deutlich kleinere Partikel (< 50 nm), die beispielsweise ausschließlich Pd enthalten, gebildet werden. Darüber hinaus wäre es interessant zu erfahren, welche Partikelfraktion für die Verbesserung der Transporteffizienz den größten Beitrag leistet. Da der PdCl₂-Modifizierer für die leichtflüchtigen Elemente eine wesentlich bessere Transporthilfe ist als der NaCl-Modifizierer, jedoch bei optimalen Modifiziermengen nur wenige nachweisbare Partikel gefunden werden, kann angenommen werden, daß die kleineren Partikel die wirksameren Kristallisationskeime sind. Für den Beweis dieser Aussage müßten allerdings weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, daß eine Charakterisierung der Partikel, unter Beachtung der chemischen Zusammensetzung, mit elektronenoptischen Verfahren kompliziert ist (insbesondere die Klassifizierung entsprechend der Partikelgröße). Das Problem besteht dabei nicht in erster Linie in der Vermeidung von Kontaminationen, sondern in der Unterscheidung der Modifizierpartikel von den ebenfalls aus dem Graphitrohr stammenden Kohlenstoffteilchen.

Inwieweit andere Verfahren zur Lösung dieser Aufgabenstellung eingesetzt werden können, kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht eingeschätzt werden. ADAMS et al. [297] stellten kürzlich eine Methode zur Analyse einzelner Partikeln mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometrie vor, die die entsprechenden Leistungsanforderungen erfüllen könnte.

7 Analyse von Zahnmaterialien mit der ICP-MS

Die Verknüpfung von analytischen Daten in ausgewählten Organen des menschlichen Körpers mit umweltrelevanten Einflußgrößen gewinnt zunehmend an Bedeutung. In diesem Kontext werden in einem Projekt, das im UFZ Leipzig-Halle durchgeführt wird, chronische Schwermetallbelastungen von Kindern interpretiert. So möchte man anhand zuverlässiger Monitore langfristige Schadstoffexpositionen nachweisen. Kalziumhaltige biologische Proben, wie z.B. Zähne und Knochen, haben sich allgemein als geeignete Indikatoren für die Schwermetallexposition von Tieren und Menschen erwiesen [298-302]. Die Anreicherung der Schwermetalle erfolgt in der Regel - anders als bei Körperflüssigkeiten - über den gesamten Lebenszeitraum. Damit lassen sich beispielsweise Ursachen für Knochenkrankheiten wie Osteoporose aufklären [303]. ROBERTS et al. [304] zeigten bereits, daß in Knochenmaterialien starke Inhomogenitäten auftreten können. Allerdings wurden diese Elementverteilungen nicht für eine Interpretation der Anreicherungsmechanismen genutzt. Mit Hilfe der Laserablation in Verbindung mit der ICP-MS haben COX et al. [305] Tiefenprofile in Zähnen gemessen. Die Autoren berichteten, daß die Konzentrationen von Hg und Au von der Außenfläche des Zahnes nach innen abnehmen, während für Pb der umgekehrte Fall beobachtet wird. Das deutet darauf hin, daß Pb im Gegensatz zu Hg und Au hauptsächlich über den Blutkreislauf in den Zahn eingebaut wird.

Die Bestimmung von Spurenbestandteilen in Zahnproben mit ICP-MS wird durch eine Reihe von analytischen Problemen erschwert. Diese können einerseits aus spektralen Störungen resultieren, die durch die Matrixelemente Ca und P hervorgerufen werden. Andererseits führen Ablagerungen der Matrixbestandteile auf den Konen des ICP-MS-Gerätes zu Drifteffekten. Eine umfangreiche Untersuchung dieser Störungen wurde sowohl im Falle der PN als auch bei der ETV durchgeführt. Innerhalb des analytischen Prozesses (Tab. 7-1) existieren allerdings weitere potentielle Fehlerquellen, die das Ergebnis negativ beeinflussen können.

Tab. 7-1: Spezifische Schritte im analytischen Prozeß (nach KRIVAN [306]) bezogen auf die Analyse von Zahnmaterialien

Schritt	Kritischer Aspekt	Wer?
Vorgeschichte der Probe	Bewertung der Probanden	Zahnarzt
Probenahme/-lagerung	Repräsentative Entnahme, Kontamination durch Bohrer	Zahnarzt und Expositions- forscher
Probenvorbehandlung/Aufschluß	Kontamination durch Säure und Gefäße, Verluste	Analytische Chemiker
Messung	Kalibration, Interferenzen, Matrixeffekte	Analytische Chemiker
Bewertung/Interpretation	Kenntnis der Art und Größe der Fehler	Analytische Chemiker und Expositionsforscher

Im Bewußtsein dieser Quellen für systematische Fehler wurden alle kritischen Schritte des analytischen Prozesses gezielt untersucht. Da häufig nur sehr geringe Probemengen zur Verfügung standen, wurde dem Kontaminationsaspekt bei der Probenahme und -vorbehandlung besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht.

Neben der simultanen Bestimmung von Mn, Cu, Zn, Cd und Pb wurden die Möglichkeiten der Bestimmung von Isotopenverhältnissen für Pb mit der ICP-MS untersucht. Unter Berücksichtigung der geringen Probemengen sollte idealerweise eine gleichzeitige Bestimmung der Elementgehalte und der Isotopenverhältnisse erfolgen. Aus dem Isotopenmuster können Informationen über die Herkunft der Pb-Expositionen abgeleitet werden, die auf unterschiedliche Eintragungspfade zurückgeführt werden. Weiterhin werden Aussagen über regionale Unterschiede angestrebt.

7.1 Methodenentwicklung bei der ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung

Für die ersten Untersuchungen standen ausreichende Probemengen (> 10 mg), die überwiegend aus extrahierten Zähnen stammten, zur Verfügung. Es handelte sich in den meisten Fällen um Weisheitszähne. Die Beobachtung eines Verteilungsaspektes wurde hier nicht angestrebt. Das Ziel war eine Vorschrift, für die simultane Bestimmung der Elemente Mn, Cu, Zn, Cd und Pb zu erstellen.

7.1.1 Probenvorbereitung und Durchführung der Messung

Probenvorbereitung. Die Anforderungen an die Probenvorbereitung bestanden zum einen in der Homogenisierung des Zahnmaterials und zum anderen im vollständigen Aufschluß. Sie wurde in fünf Schritten vorgenommen:

1. Reinigung des Zahnes mit 1%iger H_2O_2 -Lösung
2. Homogenisierung in einer speziellen Kugelmühle, die kontaminationsfrei arbeitet
3. Einwägen des pulverisierten Zahnmaterials
4. Aufschluß mit entsprechender Menge konzentrierter Salpetersäure (ultrapur, Fa. MERCK)
5. Auffüllen auf 5 mL mit bidestilliertem Wasser und Zugabe von Rhodium als interner Standard.

ICP-MS-Bedingungen. Zur Einstellung der ICP-Parameter wurde, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, vorgegangen. Der optimale Zerstäubergasstrom lag typischerweise zwischen 0,85 und 0,9 L/min. Es wurden die in Tab. 7-2 aufgelisteten MS-Parameter verwendet. Für die Übersichtsanalysen wurde zuerst das Programm TOTALQUANTII benutzt. Hierbei wurden in einem Analysendurchgang 81 Elemente parallel bestimmt. Bei dieser Vorgehensweise muß nicht jedes Element kalibriert werden. Die ELAN-Software arbeitet mit einer sogenannten *Response*-Funktion, die jedem Element eine entsprechende Empfindlichkeit zuordnet. Die in der Standardlösung enthaltenen Elemente werden dann als Stützstellen für die Ermittlung der aktu-

ellen *Response*-Kurve benutzt. Die Kalibration erfolgte mit Hilfe der Multielement-Standardlösung MerckVI (Fa. MERCK).

Tab. 7-2: MS-Parameter für PN-ICP-MS

Parameter	TOTALQUANTII	QUANTITATIVE ANALYSE
<i>Dwell</i> -Zeit (ms)	25	25
<i>Sweeps/Reading</i>	25	100
<i>Readings/Replicate</i>	1	1
Anzahl der <i>Replicates</i>	1	10
<i>Replicate</i> Zeit (ms)	625	2500
<i>Scanning Mode</i>	<i>Peak Hop</i>	<i>Peak Hop</i>
Gesamtmeßzeit (min)	2:30	2:53

Die Gesamtmeßzeit wird durch die zur Verfügung stehende Probenmenge limitiert. Die im Vergleich zur ETV-Probenzuführung höhere *Dwell*-Zeit ergab sich aus der Optimierung der Reproduzierbarkeiten.

Für die ELAN-Applikation QUANTITATIVE ANALYSE wurden die Isotope ^{55}Mn , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{111}Cd und ^{208}Pb ausgewählt. Als interner Standard wurde Rhodium mit einer Konzentration von 20 $\mu\text{g/L}$ zugegeben. Die Kalibration erfolgte mit angepaßten Standardlösungen. Unter Berücksichtigung der Matrixkonzentration, die sich aus der Einwaage pro Volumeneinheit ergibt, konnten externe Kalibrierungen verwendet werden. Ausführlich werden die durchgeführten Matrixuntersuchungen im Abschnitt 7.1.3 beschrieben.

7.1.2 Vergleich der Ergebnisse von TOTALQUANTII und QUANTITATIVER ANALYSE

Das TOTALQUANTII-Verfahren ist eine Applikation, die der schnellen Übersichtsanalyse dient. Das Verfahren wurde eingesetzt, um einen Überblick über die Matrixzusammensetzung einerseits und die zu erwartenden Konzentrationsbereiche der relevanten Elemente andererseits zu erhalten. Die Übersichtsanalyse zeigt, daß in Zahnmaterialien neben den Hauptbestandteilen Ca, P, Na und Cl auch Fe, Ti, Sr und Zn in Konzentrationen von 0,1 bis 0,3 mg/g enthalten sind. Im folgenden Abschnitt werden der Einfluß dieser Matrix auf die Analysenergebnisse diskutiert.

Für eine Zahnprobe (Einwaage 9,60 mg auf 10 mL Lösung) wurden die Ergebnisse, die mit beiden Verfahren erhalten wurden, gegenübergestellt. Wie aus Abb. 7-1 zu erkennen ist, ergaben sich erstaunlich gute Übereinstimmungen für alle fünf Elemente. In der Grafik wurden die mit QUANTITATIVER ANALYSE ermittelten Werte jeweils 100 % gesetzt. Es zeigt sich also, daß das semiquantitative Verfahren bereits recht gute Ergebnisse liefert. Die Voruntersuchungen an verschiedenen Zahnproben ergaben weiterhin, daß die typischen Konzentrationen für Mn, Cu und Pb zwischen 0,5 und 10 $\mu\text{g/g}$ (bezogen auf die Einwaage des Zahnmaterials) lie-

gen. Während die Konzentration von Cd etwa ein bis zwei Zehnerpotenzen darunter liegt, werden für Zn in der Regel deutlich höhere Werte gefunden (100 bis 500 $\mu\text{g/g}$).

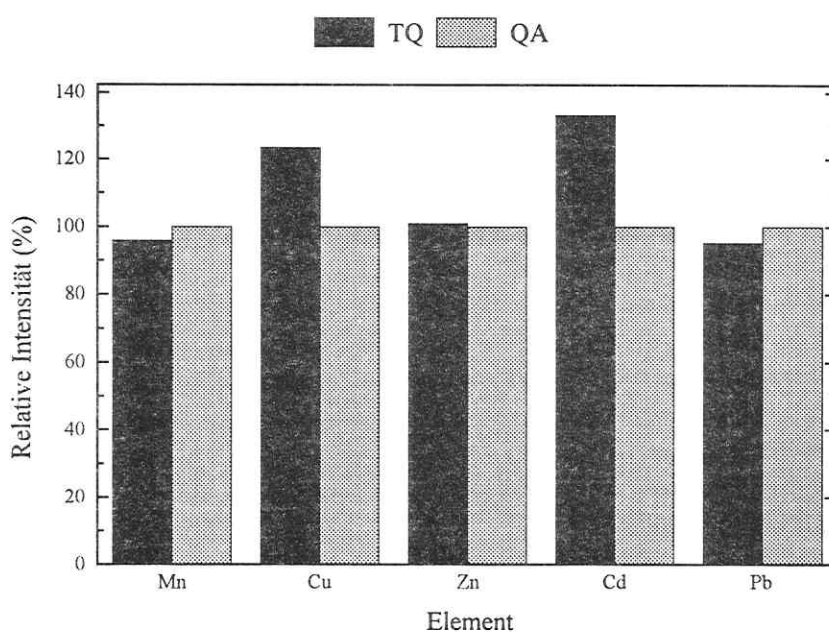


Abb. 7-1: Analysenergebnisse von TOTALQUANTII (TQ) und QUANTITATIVER ANALYSE (QA) für eine Zahnprobe (Einwaage 9,60 mg auf 10 mL Lösung); Wert mit QA wurde 100 % gesetzt

7.1.3 Untersuchung von Matrixeinflüssen

Bei Probelösungen mit hohen Matrixkonzentrationen können vielfältige Störungen in der ICP-MS auftreten (vgl. Abschnitt 1.5). Es wurde bereits gesagt, daß diese Störungen prinzipiell in spektrale und nichtspektrale Interferenzen zu klassifizieren sind. Diese Nomenklatur orientiert sich an den anderen atomspektrometrischen Methoden und ist im strengen Sinne für die ICP-MS nicht ganz korrekt. Da sich diese Begriffe jedoch in der Fachliteratur allgemein durchgesetzt haben, werden sie auch hier benutzt.

Verschiedene Autoren haben Interferenzen in der ICP-MS ausführlich untersucht. Es bleibt festzustellen, daß die erhaltenen Ergebnisse offensichtlich sehr stark vom Gerätetyp und den jeweiligen instrumentellen Bedingungen abhängig sind. Dies trifft insbesondere für die nichtspektralen Matrixeffekte zu. BEAUCHEMIN et al. [307] fanden u.a., daß mit einer Matrixkonzentration von 0,01 M an Ca für alle Analyten eine Signalerhöhung beobachtet wurde. In einer Publikation von GRÉGOIRE [308] wird der Einfluß von leichtionisierbaren Begleitelementen auf die Signale von Li, Y und Tl beschrieben. Der Autor stellte für alle Elemente mit ansteigender Matrixkonzentration auch eine zunehmende Signaldepression fest. Es wird darauf

verwiesen, daß die Anwesenheit der Matrixelemente nicht nur die Plasmabedingungen verändert, sondern auch Interferenzeffekte im Ionenlinsensystem und im *Interface* erzeugen kann. Demzufolge wird sowohl ein massenabhängiger als auch ein vom Ionisationspotential abhängiger Effekt beobachtet. Mit Hilfe von internen Standards können diese Störungen korrigiert werden. Optimal sind solche Standards, die eine ähnliche Masse und ein ähnliches Ionisierungspotential wie der Analyt aufweisen. Daher ist es sinnvoll, für die simultane Bestimmung einer großen Anzahl von Analyten mehrere interne Standards zu verwenden [309, 310].

Das Ziel der Untersuchungen zum Matrixeinfluß in Zahnproben bestand darin, diese zu quantifizieren und eventuell notwendige Korrekturen einzuführen. Dabei wurde so vorgegangen, daß zuerst unterschiedliche Einwaagen eines Hydroxylapatit-Pulvers (Fa. ALDRICH) eingesetzt wurden. Im nächsten Schritt wurden dann variierende Mengen des Standardreferenzmaterials NIST SRM 1486 (Bone meal) verwendet.

7.1.3.1 Simulierte Matrix

Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$) ist der Hauptbestandteil menschlicher Zähne. Demzufolge sollte diese Substanz der „realen“ Zahnmatrix sehr nahekommen. Es wurde eine Verdünnungsreihe mit 0,001 mg/mL bis 10 mg/mL an dieser Substanz hergestellt. Zu allen Lösungen wurde Rh als interner Standard in einer Konzentration von 20 µg/L zugegeben. Für die Hydroxylapatit-Lösungen wurden zuerst die Blindwerte gemessen und anschließend wurde 10 µg/L an Analyt (Zn: 100 µg/L) addiert. Die Konzentrationen dieser Lösungen wurden nochmals bestimmt, wobei die jeweiligen Blindwerte abgezogen wurden. In Abb. 7-2 sind die relativen Intensitäten der Analyten gegenüber der Matrixkonzentration aufgetragen.

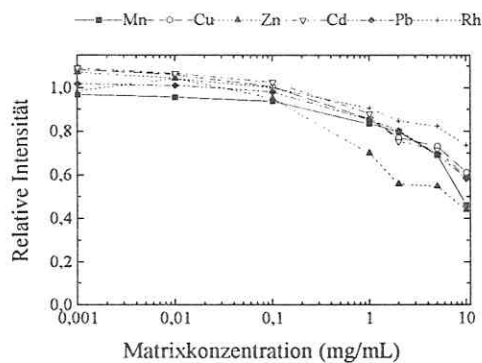


Abb. 7-2: Einfluß der Konzentration an Hydroxylapatit auf die relativen Intensitäten

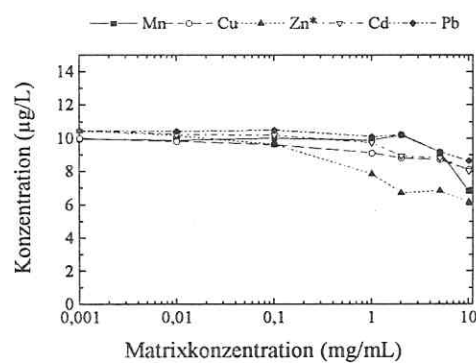


Abb. 7-3: Ermittelte Konzentration unter Berücksichtigung des internen Standards; (*Zn: jeweils 10fache Konzentration)

Gleichzeitig wurde das Signal für den internen Standard Rh normiert. Als Basiswert diente jeweils die matrixfreie Standardlösung. Bis zu einer Konzentration von ca. 0,1 mg/mL hat die

Matrix keinen signifikanten Einfluß auf die Analytintensitäten. Erst oberhalb einer Matrixkonzentration von 1 mg/mL werden für alle Elemente Signaldepressionen beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, daß nichtspektrale Matrixeffekte dominieren. Diese wirken sich einerseits auf die Bedingungen im Plasma und andererseits auf die Bahnen der Ionen im Massenspektrometer aus. Bei einer Matrixkonzentration von 10 mg/mL werden nur noch 45 % der ursprünglichen Zn-Intensität gemessen. Die Ursache für die gegenüber den anderen Elementen stärkere Abnahme bei Zn liegt an seiner vergleichsweise hohen Ionisierungsenergie ($E_{IP,Zn} = 9,394 \text{ eV}$). Aufgrund der Änderungen in den Plasmabedingungen nimmt der erreichbare Ionisierungsgrad ab, woraus eine geringere Empfindlichkeit resultiert. Mit Berücksichtigung des internen Standards Rh ergibt sich die in Abb. 7-3 dargestellte Abhängigkeit. Bis zu einer Konzentration von ca. 2 mg/mL korrigiert der interne Standard die Signaldepressionen sehr gut (ausgenommen Zn). Dies bestätigt die Aussage, daß spektrale Interferenzen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Diese müßten zu einer Erhöhung der Signale führen.

7.1.3.2 Standardreferenzmaterial SRM 1486 (Bone meal)

Die Elementkonzentrationen im zertifizierten Knochenmaterial entsprechen ziemlich genau den Konzentrationen in menschlichen Zähnen. Das Ziel dieser Messungen bestand darin, die optimale Verdünnung respektive „Matrixkonzentration“ zu ermitteln.

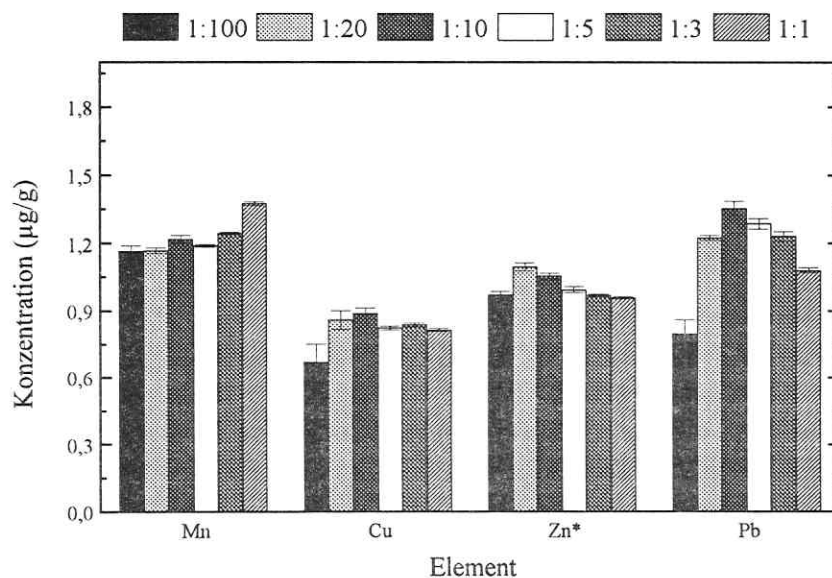


Abb. 7-4: Einfluß der Verdünnung der Knochenmatrix-Lösung auf die Signale für Mn, Cu, Zn und Pb (externe Kalibrierung; *Zn: Werte * 100)

Gleichzeitig sollten die Ergebnisse der externen Kalibration mit denen der Standardaddition verglichen werden. Dazu wurden 111,48 mg des Referenzmaterials eingewogen, in 2 mL HNO_3 , konz. gelöst und schließlich mit Wasser auf 10 mL aufgefüllt. Aus dieser Lösung wurde eine Verdünnungsreihe bis 1:100 hergestellt. Der interne Standard Rh wurde wiederum zugegeben. Die erhaltenen Ergebnisse unter Anwendung der externen Kalibration sind in Abb. 7-4 dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß der Matrixeinfluß im untersuchten Konzentrationsbereich gering ist. Bei einer Verdünnung von 1:100 fallen lediglich die Werte für Cu und Pb stärker ab. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die tatsächlich gemessenen Konzentrationen bei dieser Verdünnung kleiner 0,1 $\mu\text{g/L}$ sind. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich, wenn nach dem Standardadditionsverfahren kalibriert wird (Abb. 7-5).

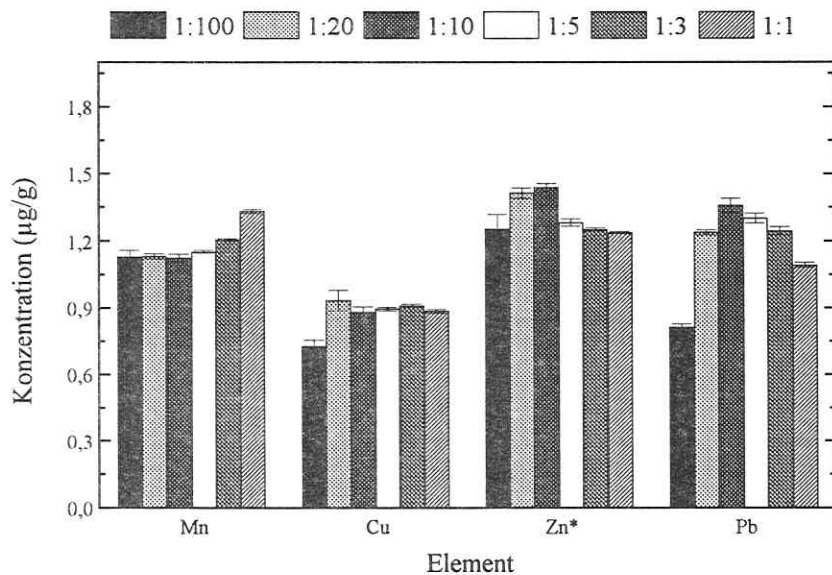


Abb. 7-5: Einfluß der Verdünnung der Knochenmatrix-Lösung auf die Signale für Mn, Cu, Zn und Pb (Standardadditionskalibration; *Zn: Werte * 100)

Auch hier werden praktisch keine Abhängigkeiten der ermittelten Elementgehalte von der Verdünnung der Probe festgestellt. Auch konnten die niedrigeren Werte bei der 1:100 Verdünnung für Cu und Pb mit der Standardaddition ebenfalls nicht ausreichend korrigiert werden. Das Element Cd wurde in beiden Abbildungen nicht dargestellt, weil der Gehalt im Standardreferenzmaterial sehr klein ist. Bestimmungen von Cd waren somit für Verdünnungen kleiner 1:10 nicht mehr möglich. Unter Berücksichtigung der Zählraten für den internen Standard ergab sich, daß eine Verdünnung von 1:10 zu optimalen Ergebnissen führt. Dies entspricht einer Gesamtmatrixkonzentration von ungefähr 1 mg/mL. Auf die Richtigkeit der ermittelten Gehalte

im Standardreferenzmaterial sowie für einen selbst hergestellten *Pool*-Zahn wird im Abschnitt 7.3.2 eingegangen.

Zur Feststellung von spektralen Interferenzen in der ICP-MS gibt es unterschiedliche Strategien:

1. Ausweichen auf andere Isotope und Vergleich der erhaltenen Zählraten
2. Variation des Zerstäubergasstromes
3. Überprüfung der Richtigkeit
4. Untersuchungen mit HR-ICP-MS.

Generell lassen sich diese Störungen jedoch nur mit der letztgenannten Methode exakt erfassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Methoden 1 bis 3 für die Zahnmatrix verwendet. Die Bestimmung der Zählraten unter Einsatz des Knochenreferenzmaterials wurde dazu mit zwei unterschiedlichen Parametersätzen durchgeführt. Die Tab. 7-3 zeigt die Messung des jeweiligen „Alternativisotops“ und vergleicht die unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit errechneten Zählraten mit den Zählraten, die mit dem „normalen“ Parametersatz (vgl. Tab. 7-2) erhalten wurden. Da Mn nur ein Isotop besitzt, kann mit dieser Methode selbstverständlich keine spektrale Interferenz untersucht werden.

Tab. 7-3: Untersuchung spektraler Interferenzen anhand alternativer Isotope

Element	Zählrate mit „normalem“ Parametersatz (cps) - { m/z }	Zählrate mit Alternativisotopen* (cps) - { m/z }
Mn	1895 - {55}	1834 - {55}
Cu	390 - {63}	407 - {65}
Zn	38850 - {66}	40840 - {64}
Pb	754 - {208}	764 - {207}

*Natürliche Isotopenhäufigkeit bereits eingerechnet

Die Zählraten wurden unter Korrektur für die Blindwerte erhalten und auf das Signal für den internen Standard normiert. Beim Element Zn wurde die Zählrate auf m/z 64 durch Anwendung der Korrekturgleichung über Ni m/z 60 erhalten. Für Cd wurde alternativ das Signal für m/z 114 gemessen und dieses mit Sn m/z 118 korrigiert. Allerdings waren die gemessenen Zählraten zu gering, so daß ein Vergleich hier nicht möglich war. Für alle Elemente stimmen die Werte innerhalb der Fehlergrenzen überein. Vergleichbare Ergebnisse erhielten OUTRIDGE et al. [298], die ebenfalls spektrale Interferenzen bei der Analyse von Zahn- bzw. Knochenmatrix untersuchten. Die potentielle Störung von $^{63}\text{Cu}^+$ durch $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ konnte zumindest im hier untersuchten Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden.

Über die Variation des Zerstäubergasstromes können ebenfalls Informationen über das Auftreten von spektralen Interferenzen erhalten werden. Wird die Intensität gegen den Ar-

Gasstrom aufgetragen, so treten im Vergleich zu den Signalen bei ungestörten Isotopen meistens typische Schulterformationen bei höheren Gasströmen auf. Die Ursache liegt darin begründet, daß der relative Anteil des störenden Molekülions mit zunehmenden Gasströmen ebenfalls ansteigt. Während entsprechend des Zonenmodells (vgl. Abschnitt 4) bei Zerstäubergasraten oberhalb 0,9 mL/min die optimale *Sampling*-Zone für einfach geladene Ionen bereits überschritten wird, nimmt in diesem Bereich der Anteil von Molekülionen sehr stark zu. Wird das Signal für ein Element durch eine spektrale Interferenz überlagert, sollte demzufolge die Intensität bei hohen Gasströmen deutlich geringer abnehmen als bei ungestörten Elementsignalen. Dies konnte im entsprechenden Konzentrationsbereich für keines der untersuchten Elemente festgestellt werden. Allerdings muß zu dieser Methode gesagt werden, daß die Ausbildung besagter Schulterformation nur ein Indiz für das Auftreten einer spektralen Interferenz sein kann. Wie im Abschnitt 4 bereits besprochen, sind die optimalen Zonen im Plasma elementspezifisch und insbesondere massenabhängig. Die dritte Methode zur Überprüfung des Auftretens von spektralen Interferenzen wird im Abschnitt 7.3 besprochen.

7.1.3.3 Zusammenfassung zu Matrixeinflüssen mit pneumatischer Zerstäubung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß die Zahnmatrix für die zu bestimmenden Elemente (Mn, Cu, Zn, Cd und Pb) keine dramatischen Störungen verursacht. Erst bei sehr hohen Probenkonzentrationen (> 5 mg/mL) in den Analysenlösungen treten merkliche Signaldepressionen auf, die allerdings durch den internen Standard weitgehend korrigiert werden. Die stärkste Beeinflussung wird für das Element Zn beobachtet, was offensichtlich mit seiner hohen Ionisierungsenergie zusammenhängt. Spektrale Störungen können prinzipiell nur mit der HR-ICP-MS exakt aufgeklärt werden. Aus den dargestellten Ergebnissen läßt sich jedoch ableiten, daß diese Art der Störungen, die ausschließlich zu Signalerhöhungen führen, eine untergeordnete Bedeutung haben.

7.1.4 Untersuchung potentieller Kontaminationsquellen

In der Tab. 7-1 wurde bereits auf mögliche Kontaminationen während des analytischen Prozesses eingegangen. Im Hinblick auf die Bestimmung der Spurenbestandteile in Mikroproben gewinnt dieser Aspekt an Bedeutung. Zu grundsätzlichen Fragen und Problemen bei der Probenahme wurde in einer Publikation von HOFFMANN [311] eingegangen. Für die Probenahme an Zähnen standen zwei Bohrertypen zur Verfügung: (a) Hartmetallbohrer und (b) Diamantbohrer. Die Blindwertmessungen ergaben, daß vom Bohrer Partikel abgetragen werden können. In diesen Fällen werden insbesondere für Cu und Zn sowie in geringerem Maße bei Pb hohe Konzentrationen ermittelt, die mehrere Größenordnungen über den typischen Gehalten in Zahnmaterialien liegen. Durch den Hartmetallbohrer wurden diese Kontaminationen wesentlich häufiger als mit dem Diamantbohrer hervorgerufen. Allerdings können auch bei letzterem Bohrer material vereinzelt Störungen auftreten, da lediglich die Spitze des Bohrers mit einer Diamantschicht bedeckt ist. In Abhängigkeit von der Abnutzung kann die Diamantoberfläche be-

schädigt werden und Bestandteile der darunterliegenden Metallschicht können in die Probe gelangen. Daraus resultierende Ausreißer bei den Analysen konnten an den sehr hohen Konzentrationen für Cu, Zn und Pb, aber nicht für Mn, erkannt werden.

Weitere Kontaminationen können von den Aufschlußgefäßen herrühren. Deshalb wurde ein zunächst aus der Literatur übernommenes Verfahren, bei dem braune Glasampullen eingesetzt wurden, nicht weiter verwendet. Die Probe wurde direkt in das Gefäß eingewogen und konzentrierte Salpetersäure zugesetzt, bevor die Ampulle abgeschmolzen wurde. Der Aufschluß fand dann über Nacht in einem Trockenschrank statt. Die Untersuchungen ergaben teilweise extrem hohe und nicht reproduzierbare Blindwerte für Cu, Zn und Pb. Außerdem erwies sich dieses Vorgehen als aufwendig und unpraktisch. Demzufolge wurden die Untersuchungen auf Polyethylen- und PTFE-Gefäße ausgedehnt. Dafür wurden jeweils 1 mL konzentrierte Salpetersäure für 12 h in den verschließbaren Behältnissen belassen. Die Säure wurde dann mit Wasser auf 5 mL aufgefüllt und die Blindwerte ermittelt. In Abb. 7-6 sind die Bruttointensitäten für Mn, Cu, Zn und Pb wiedergegeben.

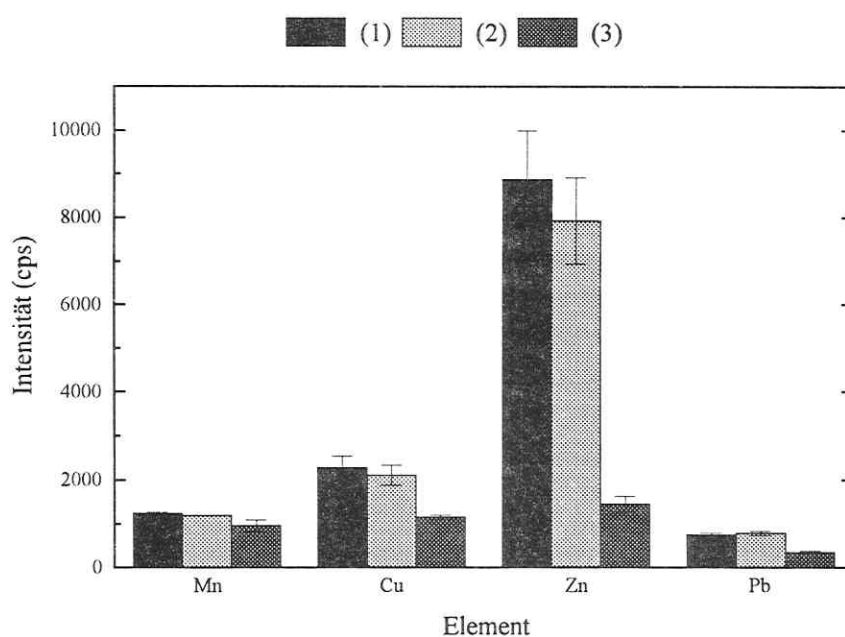


Abb. 7-6: Blindwerte der Säure in Abhängigkeit vom Gefäß nach 12 h; (1): *Safe-lock* Behälter aus Polyethylen von Fa. EPPENDORF mit 1,5 mL Fassungsvermögen, (2): wie (1) mit 2,0 mL Volumen, (3): verschraubbares Gefäß aus PTFE mit 3,0 mL Volumen

Es ist nicht überraschend, daß mit PTFE die besten Ergebnisse erreicht werden. Sehr deutliche Unterschiede zeigen sich insbesondere für Zn. Vermutlich war Zn ein Bestandteil des Kataly-

sators für die Herstellung dieses Polyethylens [312]. Für das Element Cd ergaben sich keine signifikanten Unterschiede. Außerdem wurde festgestellt, daß bei einer verlängerten Einwirkzeit (> 3 Tage) der konzentrierten Säure bei den PE-Gefäßen wesentlich höhere Blindwerte für Pb, Zn und Cu auftreten. Dieses Verhalten wurde bei Verwendung der PTFE-Gefäße nicht beobachtet.

Schließlich wurden verschiedene Aufschlußsäuren hinsichtlich ihrer Blindwerte untersucht. Es wurden eine Salpetersäure der Fa. RIEDEL-DE HAËN (p.a.-plus) und zwei Säuren unterschiedlicher Qualität der Fa. MERCK (suprapur und ultrapur) getestet. Dazu wurden wiederum 1 mL der konzentrierten Säure mit bidestilliertem Wasser auf 5 mL aufgefüllt und direkt analysiert. Die erhaltenen Signalintensitäten sind in Abb. 7-7 dargestellt.

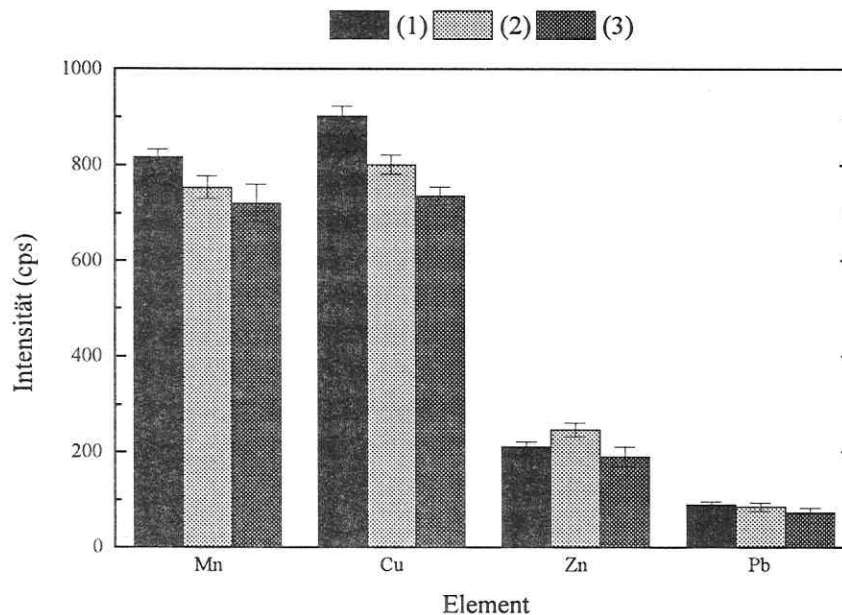


Abb. 7-7: Blindwerte bei unterschiedlicher Salpetersäuren; (1) Fa. RIEDEL-DE HAËN (p.a.-plus), (2) Fa. MERCK (suprapur) und (3) Fa. MERCK (ultrapur)

Der Unterschied für die verdünnten Säuren ist erwartungsgemäß gering. Die niedrigsten Blindwerte wurden für die Salpetersäure der Fa. MERCK mit der Qualität „ultrapur“ erhalten.

7.1.5 Schlußfolgerungen

Die Analyse von Zahnproben, von denen mindestens 1 mg Material zur Verfügung steht, ist mit PN-ICP-MS möglich. Für Übersichtsanalysen können bereits mit der TOTALQUANTII Ap-

pplikation zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden. Die im Rahmen des UFZ-Projekts mit PN-ICP-MS analysierten Proben wurden jedoch ausschließlich unter Anwendung der Applikation QUANTITATIVE ANALYSE gemessen.

Die Untersuchungen mit der PN-ICP-MS haben gezeigt, daß die Matrix nur oberhalb einer Gesamtmatrixkonzentration von 5 mg/mL zu deutlichen Signaldepressionen führt. Diese Störungen können durch die Anwendung des internen Standards Rh teilweise korrigiert werden. Lediglich für das Element Zn ist diese Korrektur unbefriedigend. Dies liegt an der deutlich höheren Konzentration im Vergleich zu den anderen Analyten und in der relativ hohen Ionisierungsenergie von Zn begründet. Daher wurde nach dem Additionsverfahren kalibriert. Die Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, daß im relevanten Konzentrationsbereich keine spektralen Störungen festzustellen sind.

Die hauptsächlichen Probleme liegen in der Kontaminationsgefahr bei der Probenvorbereitung. Es wurde festgestellt, daß unter Umständen Bestandteile des Bohrers in die Proben gelangen und die Meßergebnisse dramatisch beeinflussen können. Extrem hohe Konzentrationen für Cu, Zn und Pb müssen daher kritisch hinterfragt werden. Im Zusammenhang mit der Isotopenverhältnismessung für Pb (siehe Abschnitt 7.5) gibt es eine weitere Möglichkeit, diese groben Fehler zu erkennen.

Die mit PN-ICP-MS erreichbaren Nachweisgrenzen sind in Tab. 7-5 im Abschnitt 7.3 aufgeführt.

7.2 Methodenentwicklung bei der ICP-MS mit elektrothermischer Verdampfung

Die Bestimmung von Spurenelementen in Zähnen mit Probenmengen < 1 mg ist mit der pneumatischer Zerstäubung nicht mehr möglich. Hier eignet sich die ETV als Probenzuführungstechnik für Mikroproben. Der entscheidende Vorteil liegt dabei in den verbesserten absoluten Nachweisgrenzen. Als Ausgangsparameter wurden die in Abschnitt 4 erhaltenen Bedingungen gewählt. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Matrixeinflüssen gewidmet. Zusätzlich wurde der Einsatz von ausgewählten Modifiern getestet.

7.2.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung unterscheidet sich nicht wesentlich von der in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Prozedur für die pneumatische Zerstäubung. Allerdings wurden zum Auflösen lediglich 100 µL konzentrierte Salpetersäure (ultrapur, Fa. MERCK) verwendet. Die aufgeschlossene Probe wurde dann mit bidestilliertem Wasser auf 500 µL aufgefüllt. Für die Messungen mit der ETV-ICP-MS wurde kein interner Standard verwendet.

7.2.2 Optimierung des Temperaturprogramms

Das Temperaturprogramm für die ETV wurde, wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, optimiert. Dabei wurde zuerst die Vorbehandlungs- und anschließend die Verdampfungsphase in

ihrer Wirkung auf die Analytsignale untersucht. Im Unterschied zu den matrixfreien Standardlösungen wurde allerdings die Dosiergeschwindigkeit um 50 % reduziert. Damit konnte das Ablegen des Tropfens reproduzierbarer gestaltet werden.

7.2.2.1 Trocknungs- und Vorbehandlungsphase

Wie im methodischen Teil der Arbeit dargelegt, ist der Einfluß der Trocknungsphase auf die analytischen Ergebnisse nur gering. Für die Überprüfung reicht in der Regel eine visuelle Beobachtung dieser Phase durch das Sichtfenster am Graphitrohrföfen aus. In der ersten Trocknungsstufe wurde bei 90 °C gearbeitet. Eine Veränderung der zweiten Trocknungstemperatur zwischen 100 und 130 °C erbrachte keine signifikanten Änderungen der Empfindlichkeiten. Es wurden deshalb bei den weiteren Messungen jeweils 110 °C und eine *Ramp*-Zeit von 5 s eingestellt. Eine Haltezeit von 30 s erwies sich auch für Zahnproben als ausreichend.

Die Vorbehandlungsphase hat auf die Analyte einen größeren Einfluß als die Trocknung. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde die Temperatur bei der Vorbehandlungsphase in Schritten von 50 K zwischen 150 und 1000 °C variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 7-8 aufgezeichnet. Es ist für alle Elemente bis zu einer Temperatur von 250 °C ein Ansteigen der Empfindlichkeit zu beobachten. Für die Elemente Mn und Cu hat eine weitere Erhöhung der Temperatur bis auf 1000 °C keinen Einfluß. Dagegen werden für Pb (ab 800 °C)

sowie für Zn und Cd (ab etwa 300 °C) deutliche Analytverluste registriert.

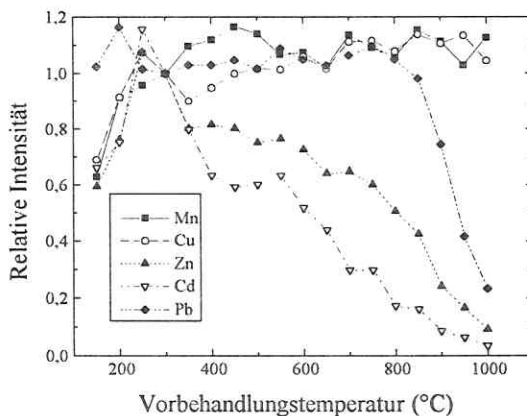


Abb. 7-8: Einfluß der Vorbehandlungstemperatur auf die relativen Intensitäten der Analytsignale bei Zahnmaterialien

Wenn man zum Vergleich die Ergebnisse in Abb. 4-7 (siehe Abschnitt 4.2) heranzieht, fällt auf, daß insbesondere bei Zn der Analytverlust ungefähr 400 K früher auftritt. Außerdem sind die Gradienten für den Intensitätsabfall bei Cd und Zn hier geringer als für matrixfreie Lösungen. Gleichzeitig wird für Pb eine Stabilisierung bis zu einer Temperatur von ungefähr 800 °C beobachtet. Es

ist demzufolge anzunehmen, daß diese Elemente mit Matrixbestandteilen reagieren. Für Pb ist bekannt, daß Ammoniumdihydrogenphosphat in der ET-AAS ein guter Modifier ist. Der wirksame Bestandteil ist dabei das Phosphat. DEVAL and SNEDDON [313] berichteten, daß die Pyrolysetemperatur mit diesem Modifier auf 700 °C erhöht werden konnte. Zu ähnlichen Ergeb-

nissen kommen PARSONS und SLAVIN [314]. Offensichtlich wirkt die Zahnmatrix während des Vorbehandlungsschrittes wie ein Phosphat-Modifier. Auch für Cd kann aus der Pyrolysekurve auf einen stabilisierenden Einfluß der Matrix geschlossen werden. Durch Zugabe von 200 µg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ konnten KRAKOVSKÁ und PULIS [315] die Pyrolysetemperatur auf 600 °C heraufsetzen. Allerdings erkennt man in Abb. 7-8, daß im Temperaturintervall von 250 bis 400 °C die Intensität für Cd zunächst um ca. 40 % abnimmt. Sie stabilisiert sich bis etwa 550 °C und fällt danach deutlich ab. Dieses Verhalten läßt sich damit erklären, daß in der Zahnmatrix ebenfalls große Mengen an Chloriden enthalten sind. Dadurch kann sich in einem ersten Schritt CdCl_2 bilden, welches - wie bereits in Abschnitt 5 erläutert - bereits bei sehr niedrigen Temperaturen verflüchtigt. Dieser Prozeß wird durch die Anwendung des internen Gasstromes unterstützt. Die Phosphat-Konzentration der Proben bewirkt dann die Stabilisierung, die oberhalb 600 °C jedoch stark abnimmt.

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen von Cd in den Zahnkompartimenten sollten Analytverluste unbedingt vermieden werden. Da für die anderen Analyten oberhalb 300 °C keine wesentlichen Verbesserungen festgestellt wurden, wurde eine Vorbehandlungstemperatur von 250 °C gewählt. Das bedeutet, daß der größte Teil der Matrix nicht abgetrennt wird. Es muß demzufolge untersucht werden, ob die Matrix während des Meßschrittes negative Effekte hervorrufen kann. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Abschnitt 7.2.3 beschrieben.

7.2.2.2 Verdampfungsphase

Der Einfluß der Verdampfungstemperatur auf die Intensitäten wurde im Bereich von 900 °C bis 2600 °C untersucht. Die Temperatur wurde dazu in Schritten von 100 K variiert. Die Abb. 7-9 gibt die erhaltenen Abhängigkeiten wieder.

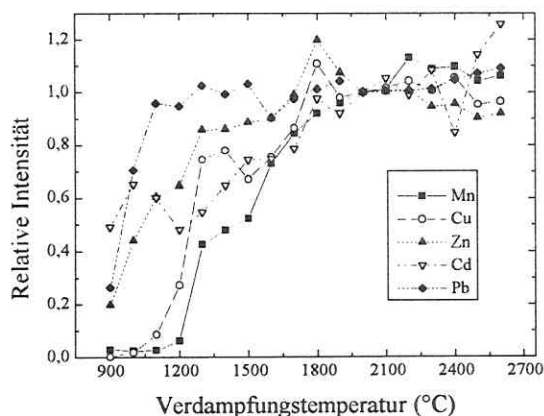


Abb. 7-9: Einfluß der Verdampfungstemperatur auf die relativen Intensitäten der Analytsignale bei Zahnmaterialien

Es ist zu erkennen, daß oberhalb einer Temperatur von etwa 1700 °C für alle Elemente ein Plateau erreicht wird. Elementspezifische Unterschiede ergeben sich lediglich bei relativ niedrigen Verdampfungstemperaturen. So werden z.B. für Mn bei 1500 °C nur ungefähr 50 % der maximalen Intensität gemessen, während Pb dann bereits vollständig verdampft ist. Auch hier soll wieder der Vergleich zu den Messungen mit matrixfreien Lösungen

gezogen werden (vgl. Abb. 4-8 in Abschnitt 4.2.2). Erwartungsgemäß sind die Unterschiede für alle Elemente nur gering. Nur bei Temperaturen unterhalb 1300 °C zeigt sich ein differenziertes Verhalten, was offensichtlich auf die bereits besprochene stabilisierende Wirkung der Matrix zurückgeführt werden kann. Die maximalen Intensitäten werden für matrixfreie Standardlösungen bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Aus den dargestellten Ergebnissen resultierte das für Zahnproben optimale Temperaturprogramm (Tab. 7-4).

Tab. 7-4: Temperaturprogramm für die Analyse von Zahnproben mittels ETV-ICP-MS

Schritt	Temperatur (°C)	Ramp (s)	Halten (s)	Int. Gasstrom (mL/min)
Trocknung	90	5	5	300
	110	3	30	300
Vorbehandlung	250	5	30	300
Verdampfung*	2000	0	8	0
	20	1	6	0
Ausheizen	2600	1	5	300

* Messung

Da in den Abb. 4-8 und 7-9 die relativen Intensitäten aufgetragen sind, kann daraus noch kein Vergleich der Empfindlichkeiten gewonnen werden. Aus den im Abschnitt 5 beschriebenen Untersuchungen ist abzuleiten, daß die Matrix zweifellos auch einen Einfluß auf die Transporteffizienz hat. Im folgenden Abschnitt wird auf diesen Aspekt eingegangen.

7.2.3 Untersuchung von Matrixeinflüssen

Auf die Motivation zur Untersuchung von Matrixeffekten soll an dieser Stelle nicht wiederholt eingegangen werden. Es sei dazu auf Abschnitt 7.1.3 verwiesen. Prinzipiell gelten auch für die ETV-ICP-MS die dort gemachten Aussagen. Allerdings können die mit der PN-ICP-MS gewonnenen Ergebnisse nicht auf die ETV-ICP-MS übertragen werden. Entscheidend sind hierbei die Änderungen in den Plasmabedingungen und die sich daran anschließenden Vorgänge im Spektrometer. Es wurde bereits erwähnt, daß bei der ETV-ICP-MS ein „trockenes“ Plasma erhalten wird. Daraus ergibt sich, daß das Untergrundspektrum im niedrigen Massenbereich einfacher ist und somit spektrale Interferenzen reduziert werden können. Für die hier untersuchten Elemente spielt dieser Aspekt jedoch keine Rolle. Andererseits werden die Anregungsbedingungen im Plasma verändert, da faktisch keine Energie zur Verdampfung und Dissoziation des Wassers aufgewendet werden muß. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß bei der ETV pro Zeiteinheit eine größere Menge an Material ins Plasma transportiert wird. Gleichzeitig ist verständlich, daß der Matrixeinfluß die Transportbedingungen verändert. Im Unterschied zur pneumatischen Zerstäubung, wo ein hoher Matrixanteil in der Regel das analytische Ergeb-

nis verschlechtert, kann die Matrix bei der ETV-ICP-MS durchaus einen positiven Transporteffekt haben.

Zur Untersuchung der Effekte wurde wie in Abschnitt 7.1.3 vorgegangen. Zuerst wurde wiederum der Einfluß einer Hydroxylapatit-Lösung studiert. Anschließend erfolgte die Analyse des Standardreferenzmaterials SRM 1486 bei unterschiedlichen Einwaagen.

7.2.3.1 Simulierte Matrix

Bei der ETV-ICP-MS wurden die gleichen Lösungen, wie bei der PN-ICP-MS verwendet (vgl. Abschnitt 7.1.3.1). Im Unterschied zum bisher verwendeten Parametersatz für ETV-Messungen wurde simultan Rh bestimmt. Das Ziel bestand darin zu untersuchen, ob der Einfluß der Matrix eventuell mit Hilfe des internen Standards korrigiert werden kann. Bei der PN-ICP-MS hatte sich die Anwendung von Rh bewährt. Auf die prinzipiellen Bedingungen für den Einsatz von internen Standards in der ETV-ICP-MS wurde bereits in Abschnitt 4 eingegangen. Die Abb. 7-10 zeigt die relativen Intensitäten in Abhängigkeit von der Hydroxylapatit-Konzentration. Neben den Daten für Mn, Cu, Zn, Cd und Pb sind auch diese für Rh in der Graphik dargestellt. Die Normierung erfolgte anhand der jeweils höchsten Zählrate. Die Blindwerte der Matrixlösungen wurden vorher abgezogen.

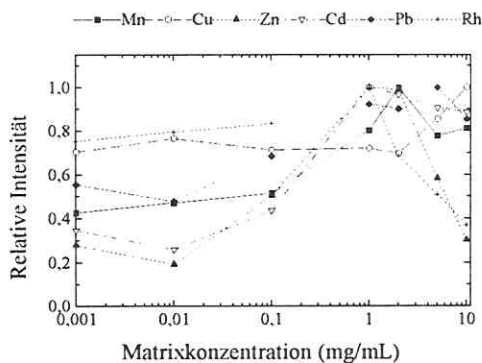


Abb. 7-10: Einfluß der Matrixkonzentration auf die relativen Intensitäten

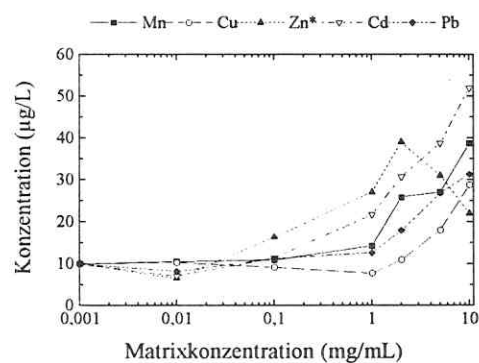


Abb. 7-11: Korrektur der Matrixeffekte mit Hilfe eines internen Standards; *Zn: 10fache Konzentration

Es zeigte sich das typische Bild, wie es für den Einfluß der Modifizermenge auf die Intensitäten erhalten wurde. Mit zunehmender Matrixkonzentration werden die Intensitäten der Analyten erhöht und sie durchlaufen bei etwa 1 mg/mL ein Maximum. Dies entspricht einer Absolutmenge von 10 µg im Graphitrohr (Dosiervolumen: 10 µL). In dieser Größenordnung liegt auch die übliche Menge an Phosphat-Modifizier in der ET-AAS. Wie erwartet zeigt sich im Vergleich mit der PN-ICP-MS ein völlig anderes Erscheinungsbild (vgl. Abb. 7-2 in Abschnitt 7.1.3.1).

Die Matrix bewirkt hier also eine sehr elementspezifische Änderung der Empfindlichkeiten. Da spektrale Interferenzen ausgeschlossen werden können, wird klar, daß die Wirkung in erster Linie auf die Veränderung der Transporteffizienz zurückgeführt werden muß. Es wurde bereits erwähnt, daß die Matrix die einzelnen Analyte unterschiedlich beeinflusst. Dieser Aspekt wird durch die Ergebnisse in Abb. 7-11 verdeutlicht. Die Analytkonzentrationen wurden nachträglich durch die Normierung auf den internen Standard Rh für die jeweiligen Matrixkonzentrationen errechnet. Dazu wurde die Rh-Zählrate bei der kleinsten Konzentration (0,001 mg/mL) gleich 1 gesetzt. Im Gegensatz zur PN-ICP-MS korrigiert Rh nur bis zu einer Matrixkonzentration von 0,1 mg/mL befriedigend. Bis zu dieser Probenkonzentration spielt die Transportunterstützung durch die Matrix nur eine geringe Rolle. Da die Transporteffizienz von Rh über den gesamten Konzentrationsbereich durch die Probenmatrix nur geringfügig beeinflusst wird, kann also auch keine vernünftige Korrektur erhalten werden. Damit werden für diesen Fall die Aussagen aus Abschnitt 4 bestätigt, wonach die Anwendung eines internen Standards für die ETV-ICP-MS wenig sinnvoll ist.

7.2.3.2 Standardreferenzmaterial SRM 1486 (Bone meal)

Im Falle der PN-ICP-MS konnte gezeigt werden, daß erst bei sehr hohen Matrixkonzentrationen (> 5 mg/mL) merkliche Signaldepressionen auftreten. Diese können teilweise durch den Einsatz von Rh als interner Standard korrigiert werden. Daher wurde im untersuchten Konzentrationsbereich für das Standardreferenzmaterial eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den zertifizierten Gehalten gefunden (vgl. Abschnitt 7.1.3.2).

Bei der ETV-ICP-MS liegt aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Messungen die Vermutung nahe, daß hier eine deutliche Abhängigkeit von der Verdünnung der Probe auftreten sollte. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde eine externe Kalibration durchgeführt und die Konzentrationen bei verschiedenen Matrixkonzentrationen in den Meßlösungen ermittelt (Abb. 7-12).

Tatsächlich wird für alle Elemente, mit Ausnahme von Mn, ein deutlicher Trend festgestellt. Für höhere Matrixkonzentrationen werden bezogen auf die externe Kalibration geringere Konzentrationen an Analyten gefunden. Dieses ist insbesondere bei Cu und Pb und bei dem hier nicht dargestellten Cd der Fall. Weiterhin liegen die Konzentrationen bei den höheren Verdünnungen oberhalb der zertifizierten Werte (wiederum ausgenommen von Mn und in geringerem Maße von Zn). Dies läßt den Schluß zu, daß die Knochenmatrix in der Tat als Transporthilfe wirkt. Bei abnehmender Verdünnung wird dieser Einfluß infolge der höheren Plasmabelastung verringert.

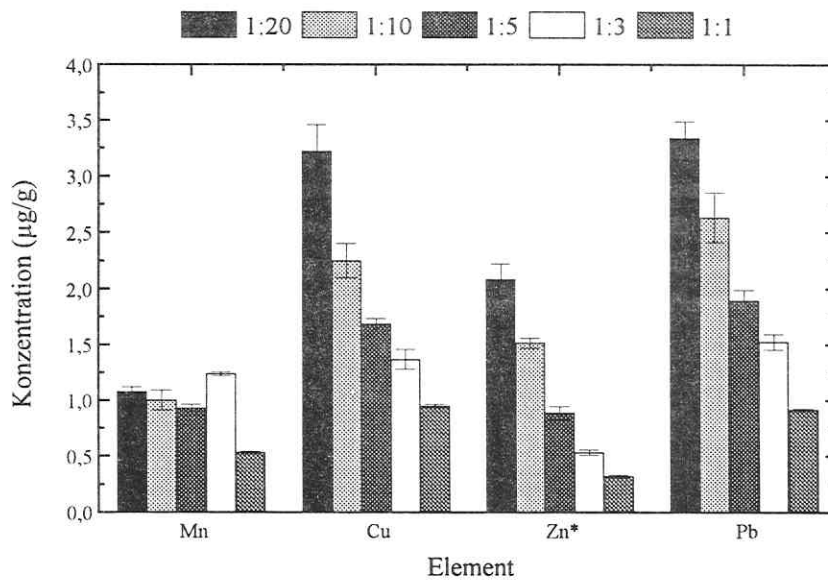


Abb. 7-12: Einfluß der Verdünnung auf die ermittelten Konzentrationen im Standardreferenzmaterial (Ergebnisse mit externer Kalibration; *Zn: Werte * 100)

Dieses Verhalten wurde bereits im Abschnitt 5 im Zusammenhang mit der Wirkung unterschiedlicher Modifizermengen ausführlich diskutiert. Allerdings wurde bei der Anwendung unterschiedlicher Modifizermengen auf eine bestimmte Analytmenge in der Regel ein Maximum gefunden. Dieses wurde hier nicht beobachtet. Es wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmender Matrixmenge auch die jeweilige Analytkonzentration erhöht wird. Das Verhältnis von Analyt zu Matrix bleibt also gleich. Im Abschnitt 5 konnte gezeigt werden, daß gerade die Transporteffizienz für sehr kleine Analytmengen drastisch gesteigert werden kann. Demzufolge ist es nicht überraschend, daß für die größten Verdünnungen unter Berücksichtigung der Probeneinwaage auch die höchsten Konzentrationen gefunden werden.

Die Veränderungen der Empfindlichkeiten in der Gegenwart der untersuchten Probenmatrix wird durch einen Vergleich der Kurven bei externer Kalibration und bei Additionskalibration erhalten.

Die Ergebnisse in den Abb. 7-13 a-e zeigen, daß die Matrix im untersuchten Konzentrationsbereich auf die Signale der Analyte Mn und Zn keinen signifikanten Einfluß hat. Die Kurven sind für beide Elemente nahezu identisch. Dagegen wird für Cu, Cd und Pb eine Empfindlichkeitssteigerung bis zu Faktor 2 erkennbar. Gleichzeitig führt die Matrix zu einer Verbesserung der Linearität der Kalibrierkurven. Es kann weiterhin festgestellt werden, daß die tatsächliche Probenmatrix eine andere Wirkung hat als die Hydroxylapatit-Lösungen. Diese Unterschiede rühren daher, daß zusätzlich zum Kalzium und Phosphat auch Natrium, Chlor

sowie Titan und Eisen in erheblichen Mengen in den Zahnproben vorhanden sind. Eigene Untersuchungen (vgl. Abschnitt 5) und diverse Publikationen (vgl. Abschnitt 2.6) konnten zeigen, daß diese Substanzen ebenfalls die Transporteffizienz beeinflussen.

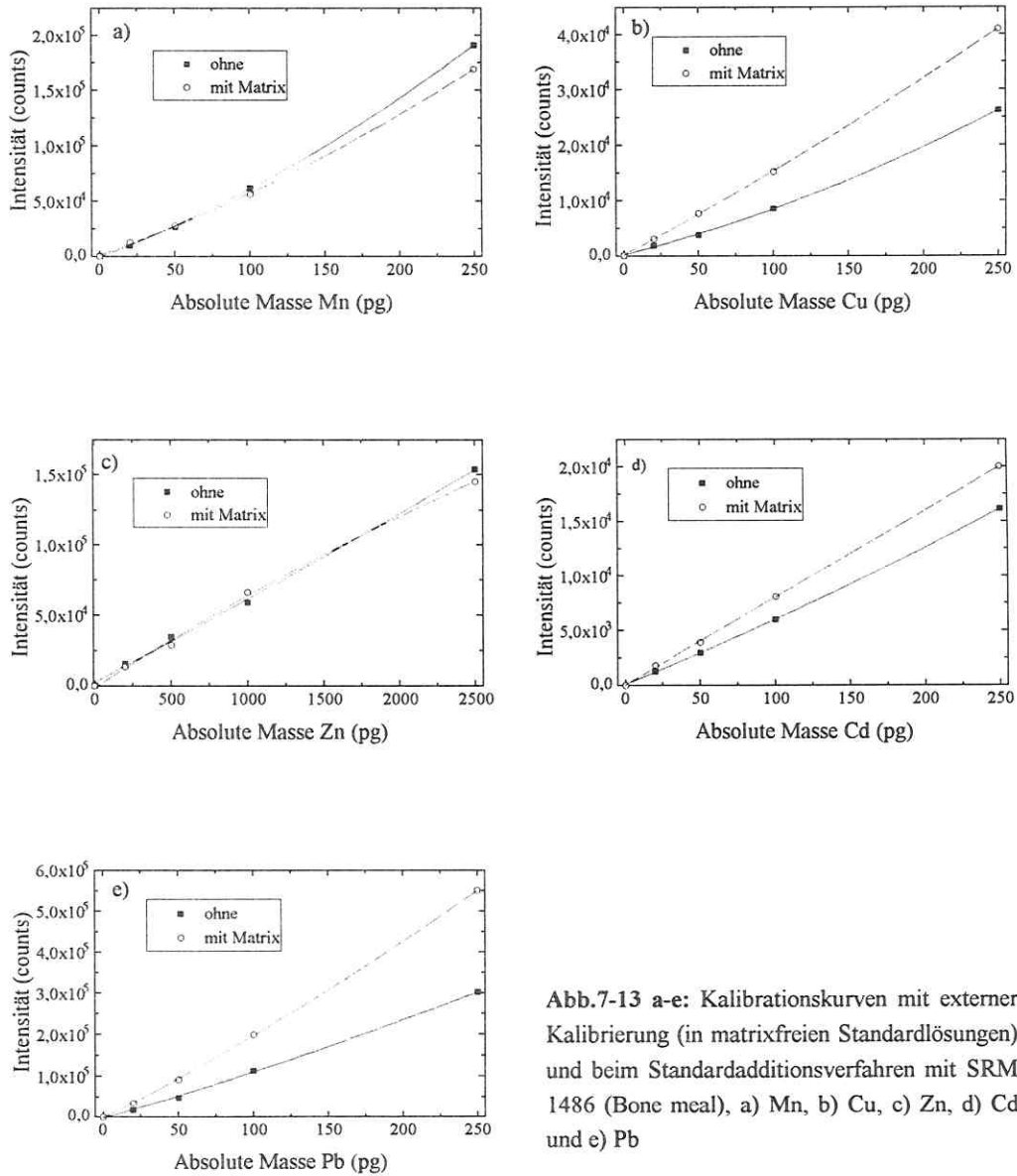


Abb.7-13 a-e: Kalibrationskurven mit externer Kalibrierung (in matrixfreien Standardlösungen) und beim Standardadditionsverfahren mit SRM 1486 (Bone meal), a) Mn, b) Cu, c) Zn, d) Cd und e) Pb

Die hier wiedergegebenen Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß eine Abtrennung der Matrix, wie sie in der ET-AAS in der Regel angestrebt wird, für die vorliegende Anwendung im Falle der ETV-ICP-MS kontraproduktiv wäre. Deshalb wurde im Temperaturprogramm der ETV die Vorbehandlung bei einer relativ niedrigen Temperatur durchgeführt.

7.2.4 Anwendung von Modifiern

Im Abschnitt 5 wurden die grundsätzlichen Vorzüge und Nachteile von Modifiern ausführlich diskutiert. Die Untersuchungen beschränkten sich dort auf die Auswahl und Charakterisierung von Modifiern für matrixfreie Standardlösungen. Die Unterschiede in der Wirkung konnten dort darauf zurückgeführt werden, daß nicht nur der Transporthilfeeffekt für die Empfindlichkeitsänderungen relevant ist. Gleichzeitig müssen die Prozesse, die vor der Verdampfung stattfinden, berücksichtigt werden.

Als Modifier bei der Analyse von Zahnproben mit der ETV-ICP-MS wurden $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und ein Gemisch aus Pd- und Mg-Nitrat untersucht. Auf die Untersuchung chloridhaltiger Modifier konnte verzichtet werden, da in der Zahnmatrix Chlorid in der erforderlichen Konzentration bereits vorliegt. Zunächst wurde für jeden Modifier das Temperaturprogramm optimiert. Erwartungsgemäß ergaben sich keine gravierenden Unterschiede zu den Bedingungen bei modifizierfreien Zahnprobenlösungen. Es wurde festgestellt, daß die optimale Verdampfungstemperatur bei 1700 °C liegt. Die Verdünnungen der Modifier wurden so hergestellt, daß ein konstantes Dosiervolumen von 10 µL genutzt wurde.

Palladiumnitrat. Dieser Modifier wird für die hier zu bestimmenden Elemente in der Literatur am häufigsten erwähnt (vgl. Abschnitt 2.6). In Abschnitt 5 wurde bereits beschrieben, daß Pd in Kombination mit Chlorid sehr gute Intensitätsverbesserungen für matrixfreie Standardlösungen bewirkt. Es wurden jeweils 10, 100 und 1000 ng $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und 10 µL einer Zahnprobelösung, die 1,458 mg/mL Zahnschmelze enthielt, dosiert. Das Ergebnis ist in der Abb. 7-14 wiedergegeben. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf die gemessenen Intensitäten bei der Zahnprobe ohne Modifizierzugabe.

Für Mn und Cu werden bei einer Modifiziermenge von 100 ng geringe Empfindlichkeitsverbesserungen (Faktor 1,4 bzw. 1,3) beobachtet. Für die anderen Analyte konnte keine Steigerung festgestellt werden. Die Anwendung von 1000 ng resultiert in einer deutlichen Signaldepression (ausgenommen Mn). Für Cd wurde nach Abzug des Blindwertes sogar ein negativer Wert erhalten. Das war darauf zurückzuführen, daß die Zählrate bei der Modifizierlösung mit 1000 ng erheblich über dem Cd-Wert in der Zahnprobelösung lag. Offensichtlich wurde die Empfindlichkeit für Cd durch das Zusammenwirken von Matrix und Modifier so weit reduziert, daß dieser Blindwert nicht mehr erreicht wurde.

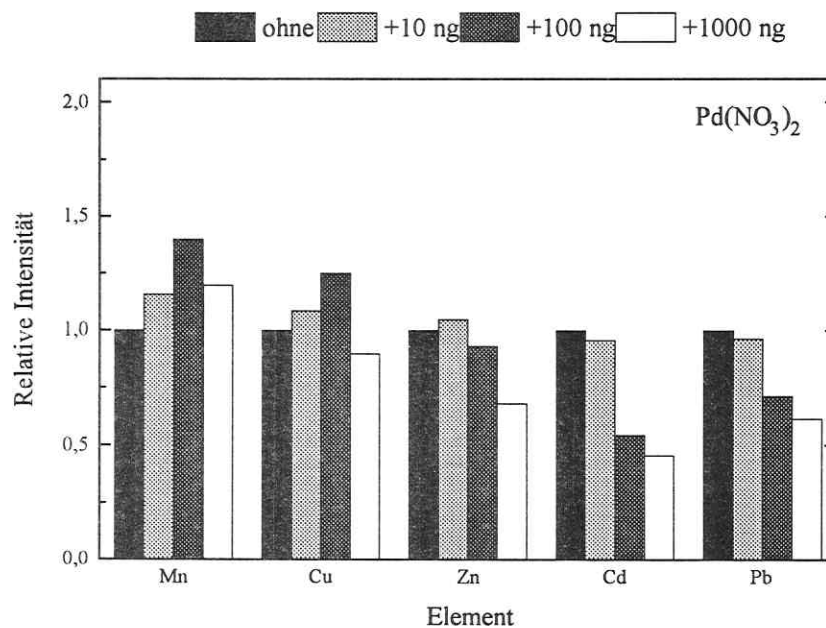


Abb. 7-14: Relative Intensitäten bei der Bestimmung von Mn, Cu, Zn, Cd und Pb mittels ETV-ICP-MS in Abhängigkeit von der zugegebenen Modifiernmenge ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$)

Um zu überprüfen, inwieweit die Matrix die Modifizierung beeinflusst, wurden verschiedene Zahneinwaagen (resultierende Konzentration: 4,870; 1,458; 0,729 und 0,1458 mg/mL) verwendet. Tatsächlich konnte ein mengenabhängiger Effekt festgestellt werden. Die Empfindlichkeitsverbesserungen durch den Modifier wurden bei geringeren Matrixkonzentrationen etwas erhöht. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt für noch kleinere Einwaagen wesentlich verstärkt wird, da unterhalb einer Matrixkonzentration von 0,1 mg/mL keine Transporthilfe festgestellt wurde. Jedoch sind die Analytkonzentrationen im Zahn dann so niedrig, daß keine Bestimmungen mehr möglich sind.

Magnesiumnitrat. Es wurde das gleiche Vorgehen wie beim Palladiumnitrat-Modifier angewendet. Aufgrund der Voruntersuchungen in Abschnitt 5 wurden allerdings die doppelten Mengen an Modifier (20, 200 und 2000 ng) dosiert. Die Abb. 7-15 läßt wiederum nur marginale Effekte durch den Modifier erkennen.

Elementspezifisch betrachtet ergibt sich fast das umgekehrte Bild zum Pd-Modifier. Während für Mn und Cu geringere Intensitäten gemessen werden, können für Cd und Pb moderate Intensitätserhöhungen (um Faktor 1,5) bei Anwendung von 2000 ng $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ beobachtet werden. Dennoch gilt auch hier, daß der Modifier im Zusammenwirken mit der Zahn-

matrix nicht die erhofften Verbesserungen wie für matrixfreie Lösungen bringt. Weiterhin muß für den $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Modifier festgestellt werden, daß die Blindwerte für ETV-ICP-MS Messungen in einer nicht akzeptablen Größenordnung liegen.

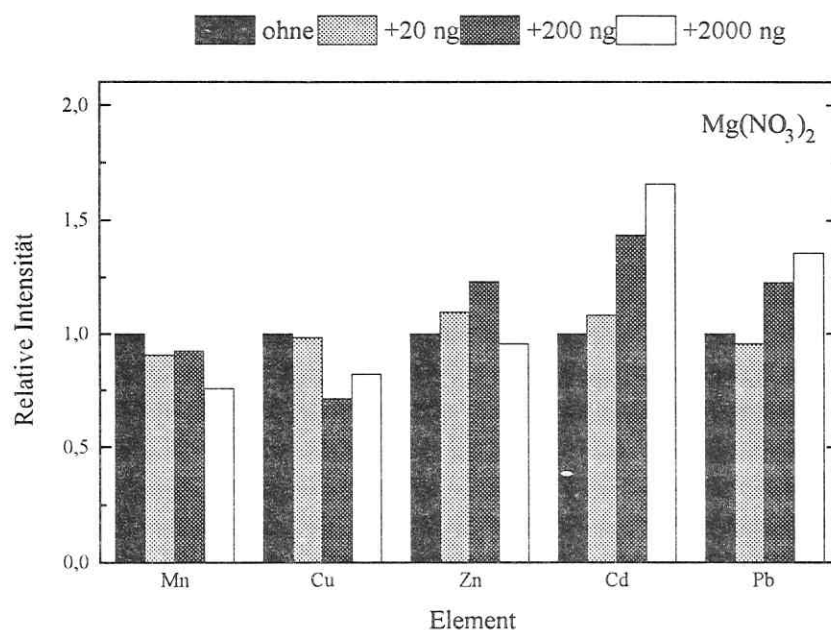


Abb. 7-15 : Relative Intensität für Mn, Cu, Zn, Cd und Pb bei der ETV-ICP-MS in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Palladiumnitrat und Magnesiumnitrat. Diese Kombination gilt in der ET-AAS als Universal-modifier, da sie für eine Vielzahl von Elementen eingesetzt werden kann [257]. Diese Eigenschaft prädestiniert diesen Mix-Modifier geradezu für ETV-ICP-MS-Anwendungen und wurde bereits in einer Reihe von Aufgaben erfolgreich verwendet (vgl. Abschnitt 2.6). Aufgrund der unterschiedlichen Wirkung der beiden Komponenten wurden auch für Zahnproben positive Resultate erwartet.

Die Abb. 7-16 verdeutlicht, daß bei einer Kombination von 100 ng $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und von 200 ng $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tatsächlich für alle Elemente eine Verbesserung erzielt wird. Die Faktoren liegen zwischen 1,5 (Mn) und 2,6 (Cd). Höhere Modifiermengen resultieren wieder in einer Verringerung der Intensitäten. Allerdings gilt für diesen Mix-Modifier in besonderer Weise, daß die Blindwerte deutlich erhöht werden.

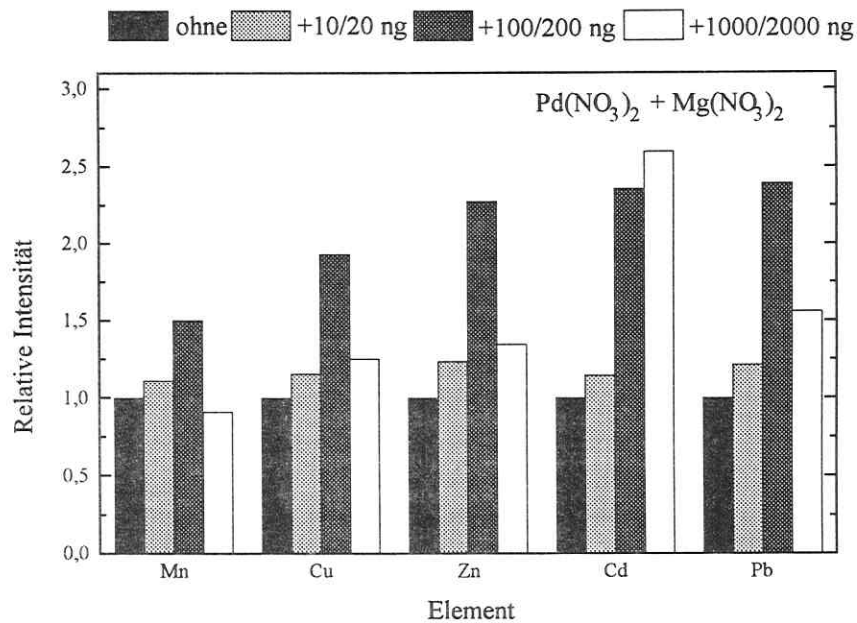


Abb. 7-16 : Relative Intensität für Mn, Cu, Zn, Cd und Pb bei der ETV-ICP-MS in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Schlußfolgerungen. Aus den Untersuchungen zum Einsatz von Modifiern bei der Analyse von Zahnproben mit der ETV-ICP-MS können die Ergebnisse von Abschnitt 5 grundsätzlich bestätigt werden. Es wird eindeutig ein massenabhängiger Einfluß beobachtet. Dies gilt sowohl für die Modifier- als auch die Analytmasse. Daraus läßt sich ableiten, daß Modifier auch für matrixhaltige Proben eine Transporthilfe sind. Die Untersuchungen haben weiterhin ergeben, daß der transportverbessernde Effekt mit der Konzentration an Probenmatrix abnimmt. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da die Matrix selbst bereits einen Beitrag zur Erhöhung der Transporteffizienz liefert. REN und SALIN [170] konnten diese Aussage für eine salzhaltige Matrix in der ETV-ICP-OES nachweisen.

Für Zahnproben bewirkt die Zugabe von Modifiern nur geringe Verbesserungen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Modifierngemisch aus 100 ng $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und 200 ng $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erhalten. Unter Berücksichtigung der Nachteile von Modifiern (vgl. Abschnitt 5.3.3) resultiert, daß deren Einsatz für diese Probenart nicht gerechtfertigt ist. Die durch den Modifier selbst verursachten Blindwerte führen insgesamt zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenzen.

7.3 Vergleich der analytischen Verfahren

Definition der Nachweisgrenze. Nach KAISER [316] gilt eine Substanz dann als nachgewiesen, wenn der Meßwert die Summe aus dem Blindwertmittel und der dreifachen Streuung ($3\sigma_B$) der einzelnen Meßwerte der Blindprobe übersteigt (Gl. 7.1).

$$y_k > \bar{y}_B + 3 * \sigma_B \quad (7.1)$$

(y_k - Meßwert, \bar{y}_B - Blindwertmittel, σ_B - Standardabweichung)

In dieser Definition der Nachweisgrenze wird das „ $3\sigma_B$ -Kriterium“ verwendet. Der Schwellenwert y_k ist also derjenige Meßwert, der bei der Messung der Analysenprobe mindestens erreicht werden muß, um festzustellen, ob die Konzentration in der Analysenprobe signifikant größer als in der Blindprobe ist [317]. Aus einer genügend großen Anzahl von Blindwertmessungen wird dabei das arithmetische Mittel des Blindwertes (entsprechend Gl. 7.2) bestimmt. Die Blindwerte streuen um das Blindwertmittel mit der Blindwertstandardabweichung s_B (Gl. 7.3).

$$\bar{y}_B = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{B,i} \quad (7.2)$$

$$s_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{B,i} - \bar{y}_B)^2}{n-1}} \quad (7.3)$$

Die Standardabweichung s ist die beste Näherung für die entsprechende Größe σ in der Grundgesamtheit. Das Konzept von KAISER geht dabei von einer GAUß-Verteilung der streuenden Meßwerte aus. Die Nachweisgrenze wird über die Kalibrier- bzw. Analysenfunktion (Gl. 7.4) erhalten.

$$y = b * x + a \quad (7.4)$$

Der Ordinatenabschnitt a der Kalibrierfunktion entspricht dem Blindwert bei der KAISERSchen Methode. Der Anstieg b der Funktion ist die Empfindlichkeit des Verfahrens, so daß als Definition für die Nachweisgrenze Gl. 7.5 gilt.

$$x_{\text{NWG}} = \frac{3 * \sigma_B}{b} \quad (7.5)$$

Die Nachweisgrenze ist eine wichtige Kenngröße für ein Analysenverfahren und kann gesenkt werden durch:

- Verringerung der Blindwertstandardabweichung σ_B ,
- Steigerung der Empfindlichkeit b und
- eine genügend große Zahl von Parallelbestimmungen [318].

Daraus wird klar, daß die absolute Größe des Blindwertes keinen direkten Einfluß auf die Nachweisgrenze besitzt. Die in dieser Arbeit angegebenen Nachweisgrenzen wurden nach dem „ $3\sigma_B$ -Kriterium“ ermittelt.

7.3.1 Nachweisgrenzen mit PN - und ETV-ICP-MS

Die in Tab. 7-5 aufgeführten Nachweisgrenzen wurden aus jeweils 11 Wiederholmessungen bestimmt. Bei den ETV-Messungen wurde kein Modifier verwendet.

Tab. 7-5: Vergleich der Nachweisgrenzen von PN- und ETV-ICP-MS

Element	PN-ICP-MS		ETV-ICP-MS		
	b (cps/ μgL^{-1})	x_{NWG} ($\mu\text{g/L}$)	b (counts/ μgL^{-1})	x_{NWG} ($\mu\text{g/L}$)	$x_{\text{NWG, abs.}}$ (pg)
Mn	3136	0,006	14496	0,007	0,07
Cu	1588	0,015	4823	0,007	0,07
Zn	434	0,214	743	0,039	0,39
Cd	509	0,009	326	0,039	0,39
Pb	1531	0,009	14945	0,006	0,06

Die Ergebnisse in Tab. 7-5 zeigen, daß die relativen Nachweisgrenzen für Mn und Pb vergleichbar sind. Für Cu wird mittels der ETV-ICP-MS eine geringe und für Zn eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze gegenüber der PN-ICP-MS erzielt. Dagegen erhält man für Cd eine schlechtere Nachweisgrenze. Wichtiger für die ETV-ICP-MS sind allerdings die absoluten Nachweisgrenzen, die infolge des wesentlich höheren Probenbedarfs mit der PN-ICP-MS nicht erreicht werden können.

7.3.2 Analyse von Standardreferenzmaterialien

Die Analyse eines Standardreferenzmaterials hat zum Ziel, Aussagen zur Richtigkeit des analytischen Verfahrens zu machen. Die Richtigkeit ist ein analytisches Kriterium, welches ein Maß für die Abweichung des Meßwertes vom richtigen Wert infolge eines systematischen Fehlers darstellt [319]. Aufgrund fehlender Referenzmaterialien für Zähne wurde der in vorangegangenen Abschnitten bereits eingesetzte Knochenstandard NIST SRM 1486 (Bone meal) herangezogen. Dieses Vorgehen ist insofern gerechtfertigt, da die Matrix sowie die zertifizierten Elementge-

halte gut mit den tatsächlichen Gehalten in Zahnproben übereinstimmen. In Tab. 7-6 sind die Meßergebnisse den zertifizierten Werten gegenübergestellt. Für beide Techniken wurde nach dem Additionsverfahren kalibriert.

Tab. 7-6: Vergleich der Ergebnisse von PN- und ETV-ICP-MS für SRM 1486

Element	NIST SRM 1486, Bone meal ($\mu\text{g/g}$)		
	PN-ICP-MS	ETV-ICP-MS	Zertifikat*
Mn	$1,13 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,06$	(1)
Cu	$0,88 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,07$	(0,8)
Zn	$143,8 \pm 1,5$	$150,9 \pm 5,6$	147 ± 16
Cd	$0,012 \pm 0,005$	$0,01 \pm 0,008$	(0,003)
Pb	$1,36 \pm 0,02$	$1,31 \pm 0,06$	$1,335 \pm 0,014$

*Zahlenwerte in Klammern sind keine zertifizierten Werte

Die Ergebnisse beider Methoden stimmen sehr gut mit den zertifizierten Werten überein. Es fällt auf, daß die Standardabweichungen bei der ETV-ICP-MS um einen Faktor von 2 bis 3 schlechter sind, als die der PN-ICP-MS. Für das Element Cd muß ergänzend bemerkt werden, daß der Analysenwert in der Nähe der Nachweisgrenze liegt. Daraus resultieren die verhältnismäßig hohen Standardabweichungen.

7.3.3 Vergleich mit anderen Methoden

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Richtigkeit ist der Vergleich der Analyseergebnisse der ETV-ICP-MS mit denen anderer Methoden. Zu diesem Zweck wurden 19,70 mg Zahnmaterial, das aus mehreren Zähnen durch Mahlen in der Kugelmühle gewonnen wurde, in 2 mL HNO_3 vollständig gelöst. Anschließend wurde die Aufschlußlösung mit bidestilliertem Wasser auf 5 mL aufgefüllt. Zur Analyse mit der PN-ICP-MS wurden davon 2,5 mL entnommen und mit bidestilliertem Wasser im Verhältnis 1:2 verdünnt. Als interner Standard wurde Rh in einer Konzentration von 20 $\mu\text{g/L}$ in allen Lösungen zugegeben. Für die Messungen mit der ETV-ICP-MS erfolgte keine weitere Verdünnung. Die Analysen mit der ET-AAS wurden mit dem Zeeman-AAS ZL 4100 (Fa. PERKIN ELMER) durchgeführt. Zur Bestimmung von Cu und Pb wurde der Pd/Mg-Mix-Modifier verwendet. Das Element Zn wurde mit der ET-AAS nicht bestimmt. Die Tab. 7-7 faßt die Ergebnisse der Analysen zusammen.

Tab. 7-7: Vergleich der Ergebnisse von PN- und ETV-ICP-MS sowie von ET-AAS für einen *Pool-Zahn*

Element	<i>Pool-Zahn</i> ($\mu\text{g/g}$)		
	PN-ICP-MS	ETV-ICP-MS	ET-AAS
Mn	$0,91 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,04$	$1,13 \pm 0,05$
Cu	$0,81 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,04$
Zn	$114,5 \pm 1,5$	$123,8 \pm 12,1$	-
Cd	$0,01 \pm 0,003$	$0,008 \pm 0,002$	$0,006 \pm 0,004$
Pb	$2,25 \pm 0,02$	$2,34 \pm 0,02$	$2,35 \pm 0,03$

Die RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) konnte nicht als Referenzmethode verwendet werden, da die Konzentrationen der meisten Elemente unterhalb ihrer Nachweisgrenzen lagen.

7.4 Ergebnisse

Im Rahmen des UFZ-Projekts wurden bisher über 1300 Zahnproben analysiert. In der Regel wurden von einem Zahn jeweils drei Stellen beprobt (vgl. Abb. 7-17). Es wurden überwiegend ausgefallene Milchzähne von Kindern aus dem Raum Leipzig und Umgebung (Mölbis, Hettstedt, Torgau, Eilenburg u.a.) untersucht. Die Analyse erfolgte bei Einwaagen > 1 mg mit der PN-ICP-MS. Für Zahnproben mit kleinerer Mengen an Probenmaterial wurde die ETV-Probenzuführung verwendet.

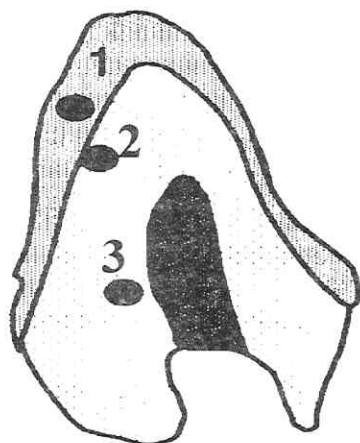


Abb. 7-17: Querschnitt durch einen Zahn;
1 - Zahnschmelz; 2 - pulpenfernes
Dentin; 3 - pulpennahes Dentin

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. FRANCK (Sektion Expositionsforschung/Epidemiologie am UFZ Leipzig) erhalten. Eine detailliertere Interpretation der Daten wird z.Zt. im UFZ durchgeführt und war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei werden zusätzliche Informationen über die Belastungen der Kinder und der jeweiligen Umgebung anhand weiterer Analysen von Körperflüssigkeiten (Blut, Urin), Staub, Raumluft usw. gesammelt und ausgewertet. Weiterhin werden Verknüpfungen mit sozialen Zuständen untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nur auf die Qualität der analytischen Daten eingegangen werden.

Aus der Betrachtung der Analysendaten für Pb geht hervor, daß innerhalb eines Zahnes unterschiedliche Konzentrationen festgestellt werden können. Dies wird in Abb. 7-18 veranschaulicht. Die Konzentration an Pb im pulpenahen Dentin ist unabhängig von der Zahnposition durchweg am höchsten. Im Zahnschmelz werden durchschnittlich niedrigere Gehalte gefunden, die jedoch über den Werten im pulpenfernen Dentin liegen. Die mittlere Konzentration an Pb für alle Zähne beträgt im pulpenahen Dentin $8,1 \mu\text{g/g}$, im Zahnschmelz $6,3 \mu\text{g/g}$ und im pulpenfernen Dentin $4,0 \mu\text{g/g}$.

Es ist bekannt, daß Pb in kalziumhaltigem Gewebe hervorragend akkumuliert wird und die dort vorhandene Konzentration damit die Langzeitbelastung der Organismen in der Zeit von der Zahnbildung bis zur Extraktion widerspiegelt. Pb kann nämlich Ca ersetzen und es wird somit in die Phosphatstruktur integriert [320]. Die oben beschriebene Beobachtung läßt sich nur damit erklären, daß zwei unterschiedliche Anreicherungsmechanismen existieren. Offensichtlich wird ein großer Teil des Pb über den Blutkreislauf in den Zahn transportiert und im pulpenahen Dentin angereichert. Gleichzeitig ist aber auch die Aufnahme über die äußere Oberfläche des Zahnes möglich.

Interessanterweise werden auch unterschiedliche Konzentrationen an Pb in Abhängigkeit vom Zahntyp für ein Individuum gefunden (vgl. Abb. 7-18). Eckzähne enthalten im pul-

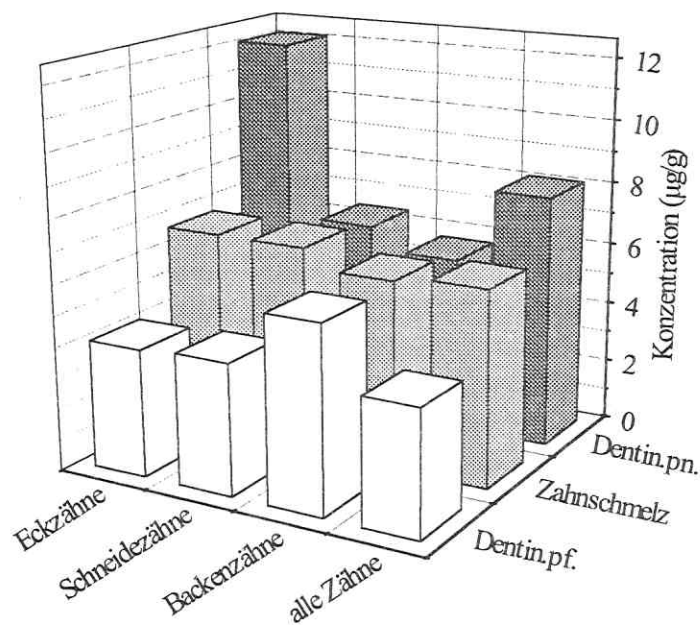


Abb. 7-18: Konzentrationen an Pb in verschiedenen Zähnen; (pn - pulpenah; pf - pulpenfern)

pennahen Dentin deutlich höhere Pb-Gehalte als Schneide- und Backenzähne. Ähnliche Ergebnisse erhielten GRANDJEAN et al. [321], die mittels ET-AAS den Pb-Gehalt in Milchzähnen von dänischen Kindern bestimmten. Dieses Phänomen läßt sich sehr wahrscheinlich auf morphologische Unterschiede zwischen den Zahntypen zurückführen. Diese Differenzen haben Einfluß auf den Einbau- und Anreicherungsprozeß von Pb im Zahnmaterial.

Betrachtet man die Verteilung aller untersuchten Elemente innerhalb eines Zahnes, so ergibt sich kein einheitliches Bild. Während Cd analog zum Pb im pulpenahen Dentin in der höchsten Konzentration vorkommt, werden für Mn und Cu im Dentin vergleichsweise geringere Werte gefunden (Abb. 7-19). Für beide Elemente liegt im Zahnschmelz die Konzentration um einen Faktor 3 höher als im pulpenahen Dentin. Daraus läßt sich ableiten, daß für diese Elemente die Anreicherung überwiegend durch den Zahnschmelz und weniger über den Blutkreislauf erfolgen muß.

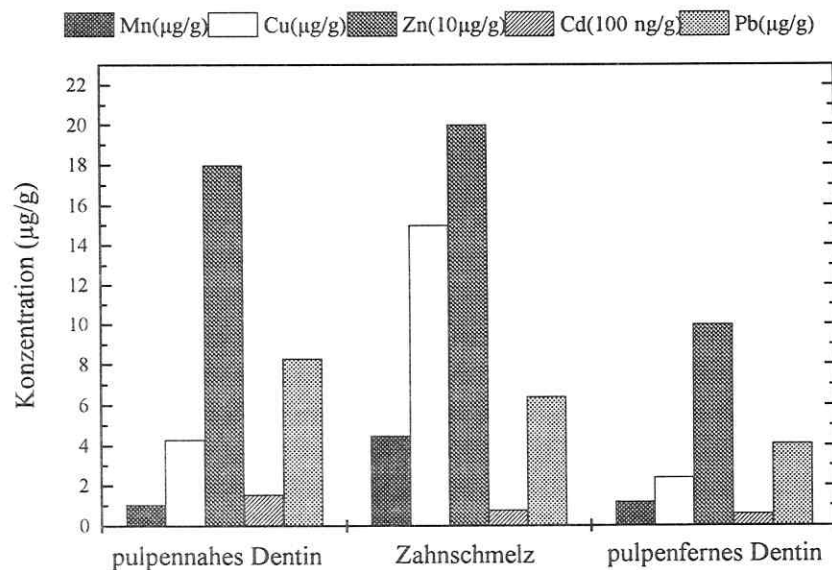


Abb. 7-19: Verteilungsmuster in Abhängigkeit von der Probenposition [322]

Zur weitergehenden Interpretation der hier vorgestellten Daten müssen zusätzliche Informationen über mögliche Expositionsquellen, Alter der Kinder, Wohnort, besondere Gewohnheiten etc. mit einbezogen werden. In jüngster Zeit werden zur Charakterisierung der unterschiedlichen Eintragsquellen insbesondere Isotopenverhältnismessungen herangezogen. Im Mittelpunkt steht hierbei vor allem das Element Blei. In diesem Sinne wurde die Aufgabenstellung im

Laufe der Themenbearbeitung auf die Bestimmung der Isotopenverhältnisse für Pb in den Zahnproben erweitert.

7.5 Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit ICP-MS

Die ICP-MS ermöglicht die Bestimmung von Isotopenverhältnissen bis in den Spuren- und Ultraspurenbereich mit einer für viele Aufgabenstellungen ausreichenden Präzision. Dabei liegen die relativen Standardabweichungen der Verhältnisse in der Regel unterhalb der Werte für die Zählraten der jeweiligen Isotope. BEGLEY und SHARP [323] erhielten für die Isotopenverhältnisse relative Standardabweichungen $< 0,1\%$. Im Vergleich zur TIMS (Thermische Ionisations-Massenspektrometrie) ermöglicht die ICP-MS enorme Zeitersparnisse, da bei der TIMS für eine Probe etwa 6 bis 8 h Probenvorbereitungszeit eingeplant werden müssen. Allerdings können mit der ICP-MS nicht die exzellenten Reproduzierbarkeiten der TIMS erreicht werden ($RSD < 0,01\%$ [14]). Für Routineaufgaben ist die Analysendauer bei der TIMS jedoch nicht akzeptabel.

Die Isotopenbestimmung von Blei gewinnt für die Ermittlung von Verteilungsmustern und zur Charakterisierung von Eintragungspfaden zunehmend an Bedeutung. Dies trifft sowohl auf geologische [324] als auch physiologische [325] und Umweltproben zu [326, 327]. Seit Ende des 19. Jahrhunderts wird Blei anthropogen in relativ großen Mengen emittiert und atmosphärisch transportiert. Während vor dieser Zeit in der Atmosphäre Pb in Konzentrationen von ca. $0,4 \text{ ng/m}^3$ auftrat, liegen die heutigen Konzentrationen oberhalb 10 ng/m^3 (teilweise sogar $> 1000 \text{ ng/m}^3$). Eine der wichtigsten Quellen bildete der Kfz-Kraftstoff. Die Unterschiede diverser Emittenten resultieren aus einem entsprechend dem geologischen Alter differenziertem Isotopenverhältnis für Pb. Dies hängt damit zusammen, daß die Isotope ^{206}Pb und ^{207}Pb aus unterschiedlichen Uran-Zerfallsreihen stammen. Es konnten bei menschlichen Proben sowohl altersgruppenspezifische als auch regionale Unterschiede festgestellt werden. In diesem Sinne ist auch die Isotopenanalyse für Pb in menschlichen Zähnen relevant. FARMER et al. [328] fanden beispielsweise, daß bei älteren Menschen im Vergleich zu weniger belasteten Kindern die Konzentrationen an Pb höher sind und das Verhältnis von $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ geringer ist. Die Autoren begründen diese Beobachtung mit veränderten anthropogenen Pb-Quellen. Es wurden dafür ausschließlich Probanden aus dem Raum Edinburgh untersucht. Das mittlere $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnis betrug $1,131 \pm 0,015$ und lag damit zwischen den gefundenen Werten für verbleites Benzin ($1,075 \pm 0,013$) und Trinkwasser aus Bleirohren ($1,160 \pm 0,012$). Allerdings erfolgte die statistische Auswertung der Daten auf der Basis von lediglich elf Probanden. Diese Ergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf andere Regionen übertragen, da dort Eintragsquellen mit anderen Verhältnissen an Isotopen für Pb maßgeblich sein können.

Aufgrund der in Abschnitt 7.4 erhaltenen Ergebnisse ist es weiterhin wünschenswert, den Akkumulationsprozeß von Pb im Zahn anhand der Isotopenverhältnisse zu untersuchen.

7.5.1 Messungen mit PN-ICP-MS

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand zuerst darin, die ICP-MS hinsichtlich der Leistungsfähigkeit für die Isotopenbestimmung zu optimieren. Dabei stand die Verbesserung der Reproduzierbarkeiten im Mittelpunkt. Am Beispiel des NIST SRM 981 (Common Lead Isotopic Standard) wurden die Einflüsse der *Dwell*-Zeit und der Bleikonzentration auf die erhaltliche Präzision untersucht.

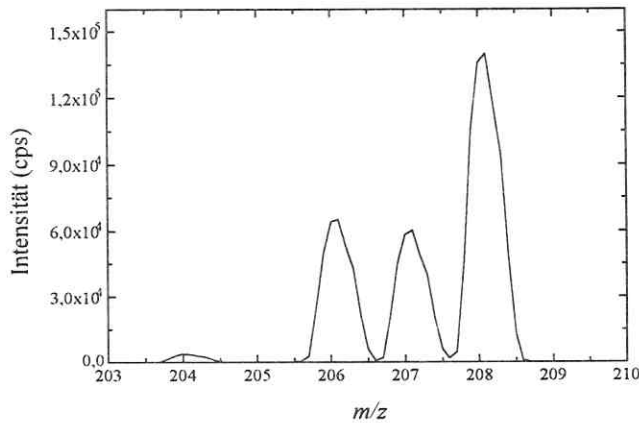


Abb. 7-20: Massenspektrum im Bereich von m/z 203 bis 210

Die Ergebnisse in Abb. 7-20 zeigen, daß das Quadrupol-Massenfilter eine ausreichende Auflösung für die Pb-Isotopen sicherstellt. Die MS-Parameter wurden dahingehend optimiert, daß bei einem verfügbaren Probenvolumen von 10 mL eine Gesamtmeßzeit von 10 min nicht überschritten wurde. Aus der Literatur ist bekannt, daß die besten Ergebnisse für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen dann erreicht werden, wenn die Zählraten der einzelnen Isotope in vergleichbaren Größenordnungen liegen [329]. Deshalb wurden für alle Pb-Isotope durch Anwendung von Zeitfaktoren unterschiedliche *Dwell*-Zeiten untersucht. Es stellte sich heraus, daß für die Isotope m/z 206 und 207 die *Dwell*-Zeiten mit dem Zeitfaktor 2 und für das Isotop m/z 204 mit dem Zeitfaktor 15 optimal sind. Die Ergebnisse in Abb. 7-21 verdeutlichen, daß bei gleichbleibender Gesamtmeßzeit der Einfluß der *Dwell*-Zeit auf das Isotopenverhältnis und die Reproduzierbarkeit statistisch nicht signifikant ist. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß dies in erster Linie auf die insgesamt hohe Gesamtmeßzeit von 8:28 min zurückzuführen ist.

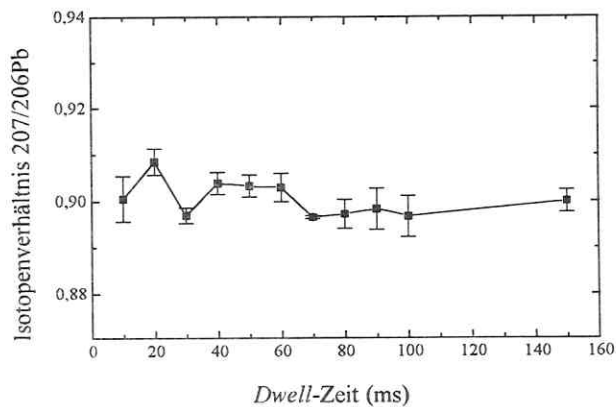


Abb. 7-21: Einfluß der *Dwell*-Zeit auf das Verhältnis $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (SRM 981)

Weiterhin wurde untersucht, wie groß der Einfluß der Konzentration an Pb auf die relative Standardabweichung ist. Erwartungsgemäß verschlechtern sich auch bei der Verhältnisbestimmung die RSD-Werte bei geringen Zählraten (vgl. Abb. 7-22). Allerdings liegen selbst für Zählraten um 1000 cps die RSD-Werte unter 1 % und sind damit deutlich besser als die Standardabweichungen der Intensitäten selbst.

Die Analyse des Isotopenstandards SRM 981 zeigte, daß die an verschiedenen Tagen gemessenen Isotopenverhältnisse Schwankungen unterliegen können. Um richtige Ergebnisse zu erhalten, wurden anhand der zertifizierten Isotopenverhältnisse Korrekturfaktoren bestimmt und diese zur Korrektur der jeweiligen Meßergebnisse herangezogen, wenn Abweichungen festgestellt wurden.

Um die oben angegebene Reproduzierbarkeit für alle Isotopenverhältnisse bei Pb zu gewährleisten, muß die Zahnprobenmenge mindestens 15 mg betragen. Kann auf die Bestimmung von ^{204}Pb verzichtet werden, genügen etwa 5 mg Einwaage, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Mit dem Ziel der simultanen Bestimmung der anderen Analyte (Mn, Cu, Zn und Cd) müssen geringe Abstriche hinsichtlich der Reproduzierbarkeit akzeptiert werden. In Tab. 7-8 sind die optimierten Parametersätze und die entsprechenden Kriterien zusammengefaßt.

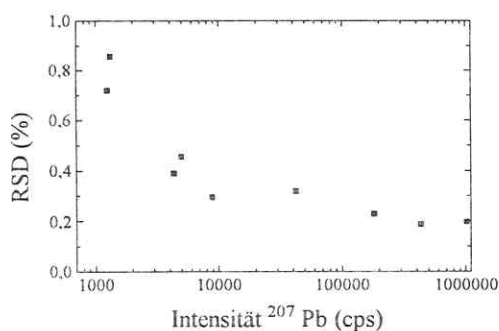


Abb. 7-22: Einfluß der Konzentration auf die rel. Standardabweichung (RSD) des Isotopenverhältnisses für Pb

Tab. 7-8: Parametersätze für die Isotopenanalyse von Pb mit PN-ICP-MS

MS-Parameter	Parametersatz 1	Parametersatz 2	Parametersatz 3
Dwell-Zeit	50 ms	25 ms	25 ms
Sweeps/Reading	50	150	100
Anzahl der Replicates	10	10	7
Isotope/Zeitfaktor	204/15	206/2	206/2
		207/2	207/2
		208/1	208/1
			55, 63, 66, 103, 111
Gesamtmeßzeit	8:28 min	3:25 min	3:16 min
Volumen	10 mL	5 mL	5 mL
Mindestmenge Zahn	15 mg	5 mg	5 mg
RSD (Intensitäten)	< 1 %	< 1 %	1-5 %
RSD (Verhältnisse)	0,2-0,5 %	0,2-0,5 %	1-3 %

7.5.2 Messungen mit ETV-ICP-MS

Die Anwendung der ETV gestattet es grundsätzlich, den Probenbedarf weiter zu reduzieren.

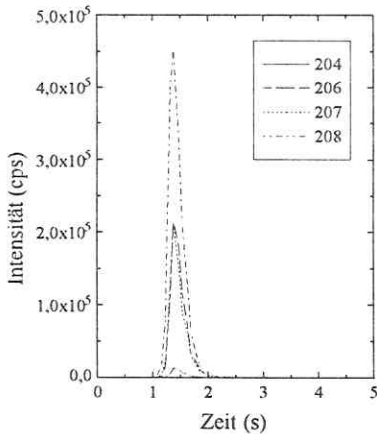


Abb. 7-23: Transiente ETV-Signale für Isotope des Pb

Es wurde deshalb untersucht, inwieweit bei dieser Technik die Anforderungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit erfüllt werden. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zur PN-ICP-MS ergibt sich aus der transienten Natur der Signale (Abb. 7-23). Demzufolge ist die Einführung von Zeitfaktoren bei der *Dwell*-Zeit, wie sie für die PN-ICP-MS entsprechend der Isotopenhäufigkeiten verwendet wurden, nicht sinnvoll. Der Zeitfaktor 15 auf die übliche *Dwell*-Zeit von 10 ms würde für ^{204}Pb ein Meßfenster von 150 ms ergeben. Dies würde zu einer nicht exakten Erfassung der Peaksignale und zu einer fehlerhaften Flächenintegration führen. Wie in eigenen Voruntersuchungen festgestellt wurde, äußert sich dies jedoch nicht zwingend in einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeiten bei den Isotopenverhältnissen. Der Grund ist darin zu sehen, daß durch die Einführung eines Zeitfaktors lediglich eine Verschiebung des Meßfensters bewirkt wird.

In der Abb. 7-24 a ist der Zusammenhang zwischen der *Dwell*-Zeit und der Reproduzierbarkeit dargestellt. Für diese Meßserie wurden die *Dwell*-Zeiten für alle Isotope gleichermaßen variiert. Bis zu einer Zeit von ungefähr 50 ms werden nur geringe Erhöhungen der Standardabweichung beobachtet. Wie bereits bei der PN-ICP-MS erwähnt, liegen die RSD-Werte für die Isotopenverhältnisse unterhalb der RSD-Werte für die Intensitäten (vgl. *m/z* 207 in Abb. 7-24 a).

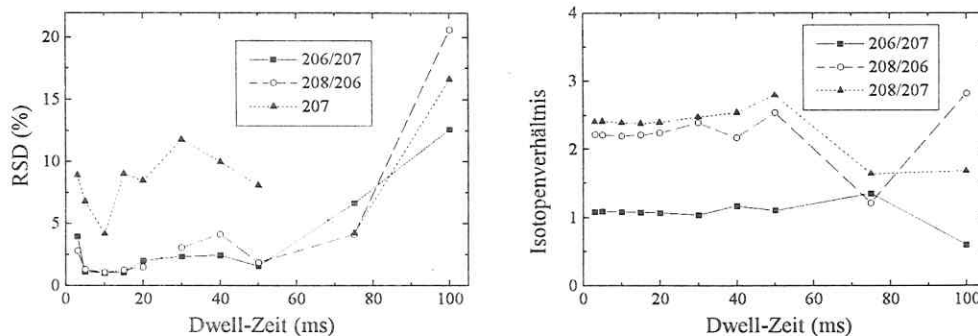


Abb. 7-24 a, b: Einfluß der *Dwell*-Zeit auf a) die Reproduzierbarkeit und b) die gemessenen Isotopenverhältnisse

Bei einer *Dwell*-Zeit von 10 ms werden RSD-Werte zwischen 1 und 2 % erhalten. Allerdings muß festgestellt werden, daß bei der ETV auch für entsprechend hohe Konzentrationen nicht die Reproduzierbarkeiten der PN-ICP-MS erreicht werden. In Abb. 7-24 b werden die dazugehörigen Isotopenverhältnisse wiedergegeben. Es ist zu sehen, daß *Dwell*-Zeiten über 50 ms zu falschen Ergebnissen führen. Für die weiteren Messungen wurde mit 10 ms gearbeitet.

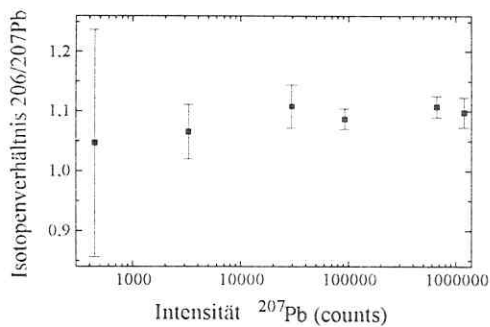


Abb. 7-25: Einfluß der Konzentration auf die Standardabweichung (RSD) des Isotopenverhältnisses für Pb

Analog zu den Messungen mit pneumatischer Zerstäubung wurde die Abhängigkeit des Isotopenverhältnisses $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ und der dazugehörigen Standardabweichungen von der Konzentration an Pb untersucht. Dazu wurde der Isotopenstandard SRM 981 bei verschiedenen Verdünnungen analysiert. In der Abb. 7-25 ist erkennbar, daß bei geringen Intensitäten sehr hohe Standardabweichungen (10-20 %) resultieren. Das heißt, in diesem Konzentrationsbereich (entspricht $< 0,02$ pg Pb absolut) ist die richtige Isotopenverhältnisbestimmung nicht mehr gesichert.

7.5.3 Ergebnisse

Es wurden bisher für Pb die Isotopenverhältnisse von 100 Zahnproben aus Deutschland (belastete Gebiete in der Nähe von Leipzig) und 30 afrikanische Zahnproben (Kamerun) bestimmt. Für die bisherigen Messungen standen ausreichende Probenmengen zur Verfügung, so daß diese mit der PN-ICP-MS analysiert werden konnten. Um simultan auch die anderen Elemente zu bestimmen, wurde der Parametersatz 3 aus Tab. 7-8 angewandt. Die Analyse des Isotopenstandards SRM 981 wurde durchgeführt, um notwendige Korrekturfaktoren einzuführen.

Die Untersuchungen zeigten, daß innerhalb der erreichten Präzision die $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnisse bei deutschen Zahnproben sich nur geringfügig von denen afrikanischer Proben unterscheiden.

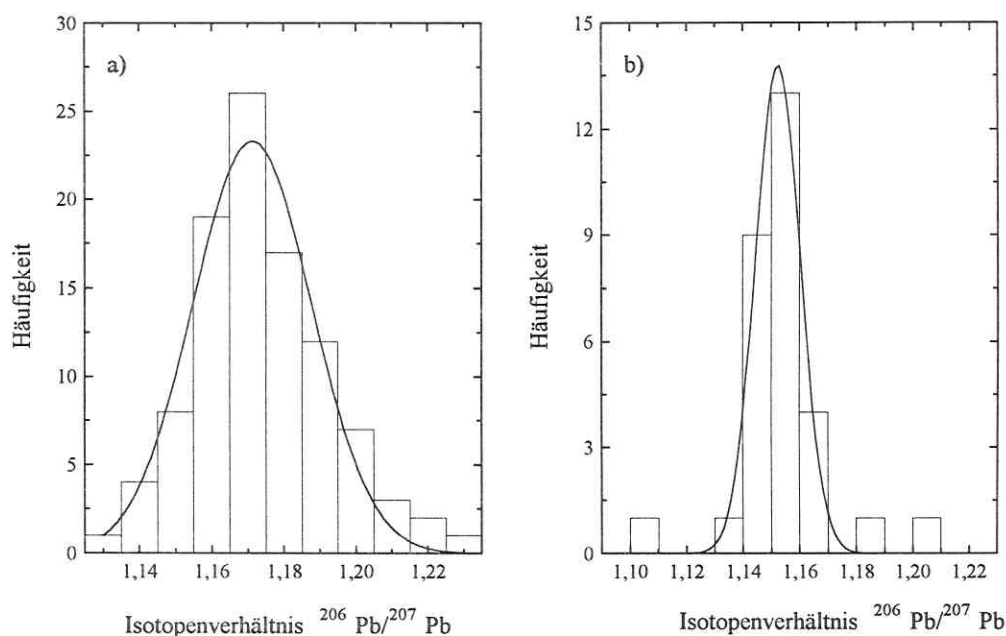


Abb. 7-26 a, b: Häufigkeitsverteilung beim Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in menschlichen Zähnen aus a) Mölbis (Deutschland) und aus b) Kamerun (Afrika)

In den Abb. 7-26 a und b werden die Häufigkeitsverteilungen für die beiden Gruppen wiedergegeben. Drei Werte (alle von einem Zahn) wurden als Ausreißer erkannt und nicht berücksichtigt. Im Abschnitt 7.1.4 wurde darauf hingewiesen, daß während der Probenpräparation unter Umständen vom Diamantbohrer Partikel abgetragen werden können, was zu sehr hohen Kontaminationen führen kann. Die simultane Bestimmung des Isotopenverhältnisses für Pb ergab, daß in diesem Fall auch das Verhältnis drastisch von den normalen Werten in Zähnen abweicht. Für die drei wahrscheinlich kontaminierten Proben wurde ein mittleres Verhältnis von $1,2641 \pm 0,0014$ gefunden. Damit können über die Bestimmung des Isotopenverhältnisses für Pb ebenfalls Ausreißer, die auf systematische Fehler in der Probenvorbereitung zurückzuführen sind, identifiziert werden.

Die Anwendung des t-Testes bei einem Signifikanzniveau von 0,05 für die beiden Gruppen ergab, daß sich die Mittelwerte deutscher und afrikanischer Zähne signifikant unterscheiden (Tab. 7-9).

Tab. 7-9: Statistische Bewertung der Daten

Kriterium	Deutsche Zähne	Afrikanische Zähne
Anzahl Messungen	100	30
Mittelwert	1,17374	1,15395
Standardabweichung	0,0182	0,0155

Die Messungen zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse für Pb sind aber erst angelaufen und werden außerhalb dieser Arbeit am UFZ fortgesetzt.

Zusammenfassung

Die zunehmende Bedeutung der ICP-MS im Spektrum der elementanalytischen Methoden ergibt sich aufgrund ihrer Nachweisstärke, Robustheit und Variabilität. Zusätzlich ermöglicht die Kopplung verschiedener Probenzuführungstechniken mit der ICP-MS die Analyse einer großen Anzahl von Probenarten. Als Alternative zur am häufigsten verwendeten pneumatischen Zerstäubung (PN) kann die elektrothermische Verdampfung (ETV) für die Spuren- und Ultraspurenbestimmung in Mikroproben herangezogen werden. Die Verbesserung der absoluten Nachweisgrenzen für die meisten Elemente ist dabei das Hauptargument für diese Kopplung. Gleichzeitig können durch die ETV einige spezifische Störungen, die bei der PN auftreten, reduziert bzw. eliminiert werden (u.a. verschiedene Molekulationstörungen, Matrixeffekte). Andererseits erhöht sich die Komplexität des Analysensystems aufgrund des Zweistufencharakters. Die dabei auftretenden Transportprozesse von der ETV-Einheit zum ICP sind noch nicht ausreichend verstanden.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, ein besseres Verständnis der grundlegenden Vorgänge bei der ETV-ICP-MS zu erhalten. Im Mittelpunkt standen die Untersuchung der komplexen Transportvorgänge insbesondere beim Einsatz von Modifiersubstanzen. Weiterhin wurden die Ergebnisse anhand einer konkreten Probenmatrix (Zahnkompartimente) verifiziert.

Parameteroptimierung. Mit dem Ziel vergleichbare Analysenbedingungen für die Untersuchungen zu ermitteln, wurden zunächst alle wesentlichen ETV- und ICP-MS-Parameter optimiert. Als Zielgrößen wurden die Empfindlichkeiten bei gleichzeitig akzeptablen Reproduzierbarkeiten (RSD-Werte typischerweise < 5%) ausgewählt. Die Optimierung wurde für die simultane Bestimmung von Mn, Cu, Zn, Cd und Pb durchgeführt. Die Auswahl der Elemente ergab sich aus der Aufgabenstellung für die Bestimmung dieser Analyten in Zahnproben. Aus der Natur der ETV-ICP-MS folgt, daß die erhaltenen Parameter Kompromißbedingungen darstellen. Alle Ergebnisse der Parameteroptimierung wurden auch im Sinne der obengenannten Zielstellung der Arbeit interpretiert.

- Die niedrigsten Standardabweichungen wurden mit einer *Dwell*-Zeit von 10 ms erhalten.
- Die Anwendung eines internen Standards empfiehlt sich nicht.
- Für Lösungen, die keine Probenmatrix enthalten, liegt die optimale HF-Leistung zwischen 1000 und 1050 W.
- Der Ar-Trägergasstrom hat einen großen Einfluß auf die Empfindlichkeit für die einzelnen Elemente. Als Kompromiß stellte sich 1,20 L/min heraus.
- Aufgrund der Leichtflüchtigkeit von Cd kann die Vorbehandlungstemperatur nicht > 300 °C gewählt werden.
- Die optimale Verdampfungstemperatur wurde unter Anwendung der „superschnellen“ Heizrate bei 2000 °C bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Einfluß der meisten Parameter sehr stark vom jeweiligen Element abhängig ist. Dies gilt insbesondere für den Trägergasstrom. Die Ursachen dafür liegen vorwiegend in den unterschiedlichen Transporteffizienzen.

Transportweg. Es ist bekannt, daß beim Transport des Analyten von der ETV zum ICP Verluste auftreten. Aus diesem Grund wurden die Einflüsse verschiedener Längen der Transportleitung, ihres Durchmessers und der Materialien auf die Intensitäten untersucht. Um gleichzeitig den Einfluß der Analytmenge auf die Transportverluste festzustellen, wurden Messungen mit 10, 100, 250 und 500 pg an Analyt (Zn: jeweils zehnfache Menge) durchgeführt.

- Mit zunehmender Länge des Transportweges nehmen für alle Elemente die Transporteffizienzen ab. Diese Aussage gilt für alle untersuchten Schlauchmaterialien.
- Die Transportverluste sind elementabhängig. Bei 100 pg Analyt betragen diese z.B. für Cu 23 % und für Cd 39 % (bezogen auf 1,0 zu 3,0 m PVC-Schlauch).
- Als optimaler Durchmesser stellte sich für die hier verwendete Gerätekombination ein Innendurchmesser von 6,35 mm (1/4 inch) heraus. Die Berechnungen ergaben für alle untersuchten Durchmesser und Gasströmungen eine laminare Strömung.
- Langzeitvergleiche zeigten, daß PFA-Schläuche weniger störanfällig sind als PVC-Schläuche, da diese weniger durch Ablagerungen (z.B. Kohlenstoff) belastet werden.
- Ein Vergleich der Verbesserungsfaktoren von der ETV- gegenüber der PN-ICP-MS erbrachte, daß neben dem elementabhängigen Aspekt auch ein deutlicher mengenabhängiger Effekt auftritt. Bei 100 pg wurde für Cd ein Verbesserungsfaktor von 1,3 und bei 250 pg von 2,6 gefunden. Für das Element Pb ergab sich bei 100 pg ein Faktor von 20,1 gegenüber einem Faktor von 35,8 bei 250 pg Absolutmenge.

Die Ergebnisse bestätigen die theoretischen Betrachtungen, daß die Transporteffizienzen sehr stark von den Verdampfungseigenschaften der Analyte und den Eigenschaften, die zur Bildung des Transport-Aerosols führen, abhängig sind. Weiterhin beeinflussen bei der ETV-ICP-OES/MS die Veränderungen im Plasma („trockenes“ Plasma) die Empfindlichkeiten, so daß die Transporteffizienzen, entsprechend der Definition von ZARAY und KANTOR [152] sowie LONG et al. [153], nicht anhand der Verbesserungsfaktoren berechnet werden können.

Wasserabgabe und Korrosion von Graphitrohren. Der Wassereintrag beeinflusst die Temperaturen und Elektronendichten im Plasma. Insbesondere für das „trockene“ Plasma bei der ETV-ICP-MS können bereits kleinere Mengen zu Änderungen in den analytischen Bedingungen führen. Zusätzlich können spektrale Interferenzen auftreten. Die Abgabe von Kohlenstoff kann darüber hinaus den Transport und die Verdampfung der Analyten beeinflussen. Um diese Effekte einschätzen zu können, wurden die Intensitäten und Standardabweichungen in Langzeitmessungen verfolgt. Weiterhin wurde die ETV-ICP-MS als diagnostisches Werkzeug eingesetzt, um die Ursache der Wasserabgabe aufzuklären. Dies wird möglich, da neben der si-

multanen Bestimmung mehrerer interessierender Elemente bzw. von Molekülonen auch transiente Signalverläufe erhalten werden.

- Die m/z 37 ($^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$) ist als Monitor für die Wasser-/Wasserstoffabgabe geeignet.
- Während der Verdampfungsphase werden neben Kohlenstoff auch Wasser bzw. Wasserstoff permanent aus dem Graphitrohr abgegeben.
- Für unbeschichtete Graphitrohre wird in Abhängigkeit vom Alter der Rohre eine höhere Korrosion und gleichzeitig eine höhere Wasser-/Wasserstoffabgabe beobachtet.
- Die Änderungen in der Wasser-/Wasserstoffabgabe bei pyrolytisch beschichteten Rohren hat keinen signifikanten Einfluß auf die analytischen Signale. D.h. die Änderungen der Plasmaeinflüsse können vernachlässigt werden.
- Die Abgabe von Kohlenstoff wirkt sich auf die Signale der Karbidbildner aus. Während für etwa die ersten 100 Analysenzyklen ein deutliches Absinken der Intensitäten für C festgestellt wird, zeigen die Elemente Al und V ein inverses Verhalten.

Die Messungen beweisen, daß anhand der transienten Signale, Rückschlüsse auf Vorgänge im Graphitrohr gezogen werden können. Diese Möglichkeit wurde deshalb umfangreich für die Modifieruntersuchungen genutzt.

Modifieruntersuchungen. Bei vielen Anwendungen der ETV-ICP-MS ist der Einsatz von Modifiern erforderlich. Dadurch können neben der Erhöhung der Transporteffizienz für die Analyte, Matrixeffekte nivelliert und vor allem lineare Kalibrationen erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz von 13 verschiedenen Modifiern bei der simultanen Bestimmung von Mn, Cu, Zn, Cd und Pb untersucht. Zusätzlich zur Wirkung unterschiedlicher Modifiern wurde für jeden Modifier der Einfluß auf verschiedene Analytmengen bestimmt. Dazu wurden die Absolutmengen an Modifier zwischen 10 ng und 2000 ng sowie die eingesetzten Analytmengen zwischen 10 pg und 250 pg (Zn: zehnfache Menge) variiert.

Um Aussagen zum Mechanismus der einzelnen Modifier zu erhalten, wurden sowohl die transienten Signale der Analyte als auch die der Modifierbestandteile simultan aufgezeichnet. Dies ermöglichte u.a. die Erklärung der deutlichen Unterschiede in der Wirkungsweise von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und PdCl_2 .

- Der Effekt der Modifier ist sehr stark elementspezifisch. Leichtflüchtige Elemente (Cd, Zn) werden in der Regel stärker beeinflusst als schwerer flüchtige.
- Für die Wirkung der Modifier ist die chemische Form des Modifiers von Bedeutung. Während PdCl_2 für Cd ein ausgezeichneter Modifier ist, treten bei der Zugabe von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ sogar Signaldepressionen auf.
- Anhand der transienten Signalverläufe wird sichtbar, daß nur diejenigen Substanzen wirksame Modifier sind, die gemeinsam mit dem Analyten verdampfen. Der intensitätssteigernde Effekt kann also mit einer Verbesserung der Aerosolbildung begründet werden.
- Ein Vergleich der Effekte von IrCl_3 , einerseits nach direkter Dosierung und andererseits nach Präparation als Permanentmodifier, zeigt, daß im ersten Fall eine erhebliche Intensi-

täterhöhung für Cd und Pb erreicht wird, während im zweiten Fall keinerlei Wirkung als Transportmodifizier beobachtet wird.

- Die optimalen Mengen liegen für die meisten Modifizier bei 500 oder 1000 ng.
- Kleine Analytmengen werden grundsätzlich stärker beeinflusst als größere. Mit zunehmender Menge erhöht sich auch die Tendenz zur Selbstnukleation. Im Grenzfall führt das dazu, daß der Modifizier keine Transportverbesserungen mehr bewirkt.
- Die besten Ergebnisse wurden mit IrCl₃- und PdCl₂-Modifiern erhalten. Für 100 pg an Cd wurde mit der optimalen IrCl₃-Menge ein Verbesserungsfaktor von 22 gefunden.
- Der Einsatz von Modifiern kann auch unerwünschte Störungen, wie Kontaminationen und spektrale Interferenzen, hervorrufen.

Die systematischen Untersuchungen zu den Modifiern zeigen, daß es keinen *universalen* Modifizier gibt. Die Anwendung ist jeweils im Hinblick auf die konkrete analytische Aufgabenstellung, unter Berücksichtigung der potentiellen Störungen, zu untersuchen.

Partikeluntersuchungen. Zur besseren Beurteilung des partikulären Materialtransports aus der ETV zur ICP-MS, wurden die in der ETV erzeugten Partikel auf Probenträgern gesammelt und mittels elektronenoptischer Methoden untersucht. Die Partikel wurden hinsichtlich ihrer Größe, Form und chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Für die Modifiersubstanzen NaCl, PdCl₂, Pd(NO₃)₂ und Mg(NO₃)₂ wurden bei variierenden Mengen und verschiedenen Temperaturprogrammen Untersuchungen durchgeführt.

- Die angewendeten Varianten der Probenahme (Cu-Netz mit Klebstoffolie direkt im Transportschlauch und *In-line* Filterhalter) erwiesen sich als prinzipiell geeignet, um Partikel mit Durchmessern > 100 nm zu sammeln.
- Bei Verdampfungstemperaturen von 2500 °C wird eine große Anzahl von C-Partikeln gebildet. Die Größe dieser amorphen Partikel ist sehr unterschiedlich und reicht von wenigen nm bis in den µm-Bereich.
- Bei der Verdampfung von > 1 µg NaCl konnten NaCl-Kristalle mittels EDX nachgewiesen werden. Es stellte sich heraus, daß der mittlere Partikeldurchmesser bei etwa 400 nm liegt. Es konnte kein signifikanter Einfluß der verdampften Menge und der Verdampfungstemperatur auf die Partikelgröße festgestellt werden.
- Der Nachweis von PdCl₂-Partikeln war deutlich schwieriger. Die eindeutige Identifizierung von PdCl₂-Partikeln gelang nur für Absolutmengen an PdCl₂ > 2 µg.
- Bei der Verdampfung von 1 µg Pd(NO₃)₂ bzw. Mg(NO₃)₂ wurden keine Partikel mit Durchmessern > 500 nm gefunden.

Eine exakte Quantifizierung (Anzahl, Größe) der Partikel mit entsprechenden Bildauswerteprogrammen erweist sich als sehr kompliziert, da die Mehrzahl der Partikel deutlich < 1 µm sind. Eine chemische Unterscheidung zwischen C- und Modifizierpartikeln ist aber notwendig.

Methodenentwicklung zur Analyse von Zahnkompartimenten. Elementgehalte in menschlichen Zähnen können als Indikatoren der langfristigen und kumulativen Belastung angesehen werden. Weiterhin können anhand von Verteilungsanalysen Informationen über den Anreicherungsmechanismus erhalten werden. Es wurden in Abhängigkeit von der Probenmenge unterschiedliche Verfahren entwickelt, die die simultane Bestimmung von Mn, Cu, Zn, Cd und Pb in Zahnproben gestatten. Die systematische Untersuchung der Matrixeffekte und die Anwendung von Modifiern wurden mit dem Ziel durchgeführt, allgemeine Aussagen abzuleiten.

- Die größte Kontaminationsgefahr bei der Probenahme und -vorbereitung ist durch den Diamantbohrer gegeben. Durch eine simultane Bestimmung der Isotopenverhältnisse für Pb können diese Kontaminationen eindeutig erkannt werden.
- Für Probemengen > 1 mg kann die PN-ICP-MS unter Anwendung des internen Standards Rh eingesetzt werden. Matrixstörungen führen erst oberhalb einer Gesamtmatrixkonzentration von 5 mg/mL für alle Elemente zu deutlichen Signaldepressionen. Spektrale Interferenzen können für die zu bestimmenden Elemente in diesem Konzentrationsbereich vernachlässigt werden. Es wurden folgende relative Nachweisgrenzen erhalten: Mn: 0,006 µg/L, Cu: 0,015 µg/L, Zn: 0,214 µg/L, Cd: 0,009 µg/L und Pb: 0,009 µg/L.
- Für Probenmengen < 1 mg bis etwa 0,1 mg kann die ETV-ICP-MS eingesetzt werden. Aufgrund der Leichtflüchtigkeit von Cd darf die Vorbehandlungstemperatur nicht oberhalb von 250 °C gewählt werden. Die optimale Verdampfungstemperatur wurde mit 2000 °C ermittelt.
- Bei zunehmenden Matrixkonzentrationen tritt bei der ETV-ICP-MS zunächst ein Anstieg der Intensitäten auf. Bei etwa 1 mg/mL an Matrix wird für alle Elemente ein Maximum durchlaufen. Die Zahnmatrix wirkt hier also im Sinne eines Transportmodifiers. Deshalb ist auch die niedrige Vorbehandlungstemperatur optimal, da keine Abtrennung der Matrix erfolgt.
- Aufgrund des transportfördernden Effektes der Zahnmatrix ist es zwingend, eine Kalibration mit Standardaddition durchzuführen.
- Der zusätzliche Einsatz von Modifiern (Pd(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂ und beide gemeinsam) führte nur zu geringen Verbesserungen, so daß insgesamt gesehen auf die Anwendung von Modifiern verzichtet werden kann.
- Mit der ETV-ICP-MS wurden folgende absolute Nachweisgrenzen erreicht: Mn: 0,07 pg, Cu: 0,07 pg, Zn: 0,39 pg, Cd: 0,39 pg und Pb: 0,06 pg.
- Die Richtigkeit wurde anhand der Analyse des Standardreferenzmaterials NIST SRM 1486 (Bone meal) und durch Vergleich der Ergebnisse von PN-ICP-MS, ETV-ICP-MS und ET-AAS überprüft.

Methodenentwicklung für die Bestimmung des Isotopenverhältnisses für Pb in Zahnproben. Für die Ermittlung von Verteilungsmustern und zur Charakterisierung von Eintragungspfaden ist die Bestimmung der Isotopenverhältnisse für Blei geeignet. Es wurde eine Methode gesucht,

die neben der Bestimmung der oben genannten Elemente gleichzeitig eine Ermittlung des Isotopenverhältnisses für Pb gestattet.

- In Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Probemenge wurden mit PN-ICP-MS drei Methoden erarbeitet. Beträgt die Zahnmenge lediglich 5 mg und sollen simultan auch Mn, Cu, Zn und Cd bestimmt werden, so liegen die erreichbaren RSD-Werte für die Isotopenverhältnisse für Pb zwischen 1 und 3 %.
- Aufgrund der im Vergleich zur PN-ICP-MS sehr kurzen Signale bei der ETV-ICP-MS, ist die Reproduzierbarkeit für die Isotopenverhältnisse im unteren Konzentrationsbereich deutlich schlechter. Für Absolutmengen $< 0,02$ pg Pb betragen die ermittelten RSD-Werte lediglich noch 10-20 %. Diese Größenordnung ist für die Aufgabenstellung nicht akzeptabel, so daß hier die PN-ICP-MS vorzuziehen ist.

Ergebnisse der Analyse von Zahnmaterialien. Im Rahmen eines vom UFZ geförderten Projektes wurden bisher über 1300 Zahnproben (davon für 130 ebenfalls das Isotopenverhältnis für Pb) analysiert. Die Proben stammten überwiegend aus dem Raum Leipzig und Umgebung.

- In Abhängigkeit vom Element sind unterschiedliche Verteilungsmuster innerhalb eines Zahnes feststellbar. Diese Aussage ist ein Hinweis auf verschiedene Anreicherungsmechanismen. Für Pb und Cd wurden die höchsten Konzentrationen im pulpennahen und die geringsten im pulpenfernen Dentin gemessen. Dagegen werden für Mn, Cu und Zn die höchsten Konzentrationen im Zahnschmelz gefunden.
- Weiterhin werden auch signifikant unterschiedliche Konzentrationen bei verschiedenen Zahntypen eines Individuums gefunden. Beispielsweise enthalten Eckzähne im pulpennahen Dentin deutlich höhere Konzentrationen an Pb als in Schneide- und Backenzähnen.
- Die ersten Messungen der Isotopenverhältnisse für Pb zeigten, daß bei Zahnproben aus Deutschland (Mölbis) ein signifikant höheres Isotopenverhältnis (1,17 zu 1,15) für $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ gefunden wird als bei Zahnproben aus Afrika (Kamerun).

Die Untersuchungen werden im Rahmen des im UFZ laufenden Projektes fortgesetzt. Weiterhin erfolgt eine Verknüpfung der Ergebnisse mit anderen analytischen und sozialen Daten.

Ausblick. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten grundlegenden Untersuchungen zur ETV-ICP-MS zeigen die Stärken und Potenzen dieser Kopplungstechnik. Probleme, wie die Nichtlinearität von Kalibrationen oder unbefriedigende Empfindlichkeiten für leichtflüchtige Elemente, können durch den gezielten Einsatz von Transportmodifiern gelöst werden. Allerdings verdeutlichen die Ergebnisse gleichzeitig, daß es keinen „Königsweg“ für die Anwendungen in der ETV-ICP-MS gibt. Es ist vielmehr so, daß der Aufwand zur Methodenentwicklung, aufgrund der höheren Komplexität gegenüber der PN-ICP-MS, erheblich zunimmt.

In jüngster Zeit wird in einigen Arbeitsgruppen verstärkt an der Weiterentwicklung der Time-of-Flight-Massenspektrometrie (TOF-MS), u.a. mit dem ICP als Ionenquelle, gearbeitet

[330, 331]. Die Kopplung der ETV mit einem *tatsächlich* simultan arbeitenden ICP-MS könnte neue Impulse für den Einsatz der ETV bringen. Die Gründe dafür sind:

1. Limitierung der Element- bzw. Isotopenanzahl entfällt
2. Isotopenverhältnisanalyse wird wesentlich verbessert
3. Bessere Reproduzierbarkeiten führen zu niedrigeren Nachweisgrenzen.

Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit dieser Kopplung versprechen für die Zukunft interessante Ergebnisse.

Literatur

- [1] **J.D. WINEFORDNER, C. STEVENSON**, Linking principles with absolute detection power in atomic spectrometry: how far can we go?, *Spectrochim. Acta* **48B**, 757 (1993)
- [2] **R.D. EDIGER**, Atomabsorption analysis with the graphite furnace using matrix modification, *At. Absorpt. Newsl.* **14**, 127 (1975)
- [3] **A.L. GRAY**, *Dyn. Mass Spectrom.* **5**, 8 (1978)
- [4] **R.S. HOUK, V.A. FASSEL, G.D. FLESCHE, H.J. SVEC, A.L. GRAY, C.E. TAYLOR**, Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, *Anal. Chem.* **52**, 2283 (1980)
- [5] **D.J. DOUGLAS, R.S. HOUK**, Inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* **8**, 1 (1985)
- [6] **D.J. DOUGLAS, J.B. FRENCH**, Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system, *Anal. Chem.* **53**, 37 (1981)
- [7] **A.R. DATE, A.L. GRAY**, Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter, *Analyst* **106**, 1255 (1981)
- [8] **A.R. DATE, A.L. GRAY**, Progress in plasma source mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **38B**, 29 (1983)
- [9] **A.R. DATE, A.L. GRAY**, Development progress in plasma source mass spectrometry, *Analyst* **108**, 159 (1983)
- [10] **D.J. DOUGLAS, E.S.K. QUAN, R.G. SMITH**, Elemental analysis with an atmospheric pressure plasma (MIP,ICP)/quadrupole mass spectrometer system, *Spectrochim. Acta* **38B**, 39 (1983)
- [11] **A.L. GRAY, A.R. DATE**, Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction, *Analyst* **108**, 1033 (1983)
- [12] **A.L. GRAY**, The ICP as an ion source - origins, achievements and prospects, *Spectrochim. Acta* **40B**, 1525 (1985)
- [13] **U. GIEBMANN, U. GREB**, High resolution ICP-MS - a new concept for elemental mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 186 (1994)
- [14] **A.R. DATE**, Inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Rev.* **14**, 3 (1991)
- [15] **W. DANNECKER, A. ULRICH**, Fortschritte bei der Anwendung der Elementanalytik auf Proben aus dem Umweltbereich, Tagungsband CANAS '93, 13 (1993)
- [16] **K. DITTRICH**, Atomabsorptionsspektrometrie, Akademie-Verlag Berlin (1982)
- [17] **N.H. BINGS**, Diagnostische und analytische Messungen am kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasma (CMP) unter Verwendung verschiedener Arbeitsgase, Dissertation, Universität Dortmund (1996)

-
- [18] **V.A. FASSEL**, Current and potential applications of inductively coupled plasma (ICP)-atomic emission spectroscopy (AES) in the exploration mining and processing of materials, *Pure Appl. Chem.* **49**, 1533 (1977)
- [19] **P.W.J.M. BOUMANS**, Plasma sources for multielement analysis of solutions; capabilities, limitations and perspectives, *Mikrochim. Acta* **1**, 399 (1978)
- [20] **S. GREENFIELD, J.L. JONES, C.T. BERRY**, High pressure plasmas as spectroscopic emission source, *Analyst* **89**, 713 (1964)
- [21] **R.H. WENDT, V.A. FASSEL**, Induction-coupled plasma spectrometric excitation source, *Anal. Chem.* **37**, 920 (1965)
- [22] **A.L. GRAY**, The origins, realization and performance of ICP-MS systems, in *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Ed. A.R. Date, A.L. Gray) 1-42, Blackie, London (1989)
- [23] **J.A.C. BROEKAERT**, ICP-Massenspektrometrie, im *Analytiker Taschenbuch* (Ed. R. Borsdorf et al.) Band 9, 127-160, Akademie-Verlag Berlin (1990)
- [24] **A.A. VAN HEUZEN**, Inductively coupled plasma-mass spectrometry: a spectrum, Dissertation zur Promotion A, Universität Amsterdam (1990)
- [25] **T. HASEGAWA, M. UMEMOTO, H. HARAGUCHI, C. HSIECH, A. MONTASER**, Inductively Coupled Plasmas in *Analytical Atomic Spectrometry* (Ed. by A. Montaser, D.W. Golightly), 373-449, Verlag Chemie (1992)
- [26] **D.J. DOUGLAS**, Inductively Coupled Plasmas in *Analytical Atomic Spectrometry* (Ed. by A. Montaser, D.W. Golightly), 613-650, Verlag Chemie (1992)
- [27] **P.J. GALLEY, G.M. HIEFTJE**, Tomographically resolved ionization temperatures and electron densities in the inductively coupled plasma determined by the line-to-continuum method, *Spectrochim. Acta* **48B**, E1725 (1993)
- [28] **G.M. HIEFTJE**, Plasma diagnostic techniques for understanding and control, *Spectrochim. Acta* **47B**, 3 (1992)
- [29] **K.A. MARSHALL, G.M. HIEFTJE**, Measurement of true gas kinetic temperatures in an inductively coupled plasma by laser-light scattering, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 567 (1987)
- [30] **S.E. LONG, R.F. BROWNER**, Influence of water on conditions in the inductively coupled argon plasma, *Spectrochim. Acta* **43B**, 1461 (1988)
- [31] **S.E. HOBBS, J.W. OLESIK**, The effect of desolvating droplets and vaporizing particles on ionization and excitation in Ar inductively coupled plasmas, *Spectrochim. Acta* **48B**, 817 (1993)
- [32] **F.R. MEEKS**, Electron number density in a slightly ionized gas (argon inductively coupled plasma), *Spectrochim. Acta* **48B**, 1537 (1993)
- [33] **B.L. CAUGHLIN, M.W. BLADES**, Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density, *Spectrochim. Acta* **42B**, 353 (1987)

-
- [34] **J.W. OLESIK, S.J. DEN**, Effect of central gas flow rate and water on argon inductively coupled plasma: spatially resolved emission, ion-atom intensity ratios and electron number densities, *Spectrochim. Acta* **45B**, 731 (1990)
- [35] **S.H. NAM, W.R.L. MOSAMBA, A. MONTASER**, Investigation of helium inductively coupled plasma mass spectrometry for detection of metals and nonmetals in aqueous solution, *Anal. Chem.* **65**, 2784 (1993)
- [36] **J.W.H. LAM, G. HORLICK**, A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **45B**, 1313 (1990)
- [37] **E.H. EVANS, L. EBDON**, Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 425 (1990)
- [38] **D.J. DOUGLAS, J.B. FRENCH**, An improved interface for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Spectrochim. Acta* **41B**, 197 (1986)
- [39] **D.J. DOUGLAS, J.B. FRENCH**, Gas dynamics of the inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 743 (1988)
- [40] **ARBEITSKREIS 9: ICP-MS, Entwurf zur DIN ICP-MS** (1995)
- [41] **G. HORLICK, Y. SHAO**, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry (Ed. by A. Montaser, D.W. Golightly), 551-612, Verlag Chemie (1992)
- [42] **H. TOGASHI, A. HASHIZUME, Y. NIWA**, Molecular ionization in the interface of an inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47B**, 561 (1992)
- [43] **N.S. NONOSE, N. MATSUDA, N. FUDAGAWA, M. KUBOTA**, Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **49B**, 955 (1994)
- [44] **K. SAKATA, K. KAWABATA**, Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **49B**, 1027 (1994)
- [45] **S.C. TANNER**, Plasma temperature from ion kinetic energies and implications for the source of diatomic oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 891 (1993)
- [46] **M.A. VAUGHAN, G. HORLICK**, Oxide, hydroxide and double-charged analyte species in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Appl. Spectrosc.* **40**, 434 (1986)
- [47] **M.A. VAUGHAN, G. HORLICK**, A computerized reference manual for spectral data and interferences in ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* **41**, 523 (1987)
- [48] **J. BEGEROW, L. DUNEMANN**, Mass spectral interferences in the determination of trace levels of precious metals in human blood using quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 303 (1996)
- [49] **M.C. EDELSON**, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry (Ed. by A. Montaser, D.W. Golightly), 341-372, Verlag Chemie (1992)
- [50] **R.F.J. DAMS, J. GOOSSENS, L. MOENS**, Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Mikrochim. Acta* **119**, 277 (1995)

- [51] **E.H. EVANS, J.A. CARUSO**, Optimization strategies for the reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47B**, 1001 (1992)
- [52] **C. VANDECASTEELE, H. VANHOE, R. DAMS**, Inductively coupled plasma mass spectrometry of biological samples, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 781 (1993)
- [53] **R.F. BROWNER, A.W. BOORN**, Sample introduction: the Achilles' heel of atomic spectroscopy?, *Anal. Chem.* **56**, 786A (1984)
- [54] **A. MONTASER**, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry (Ed. by A. Montaser, D.W. Golightly), 1-52, Verlag Chemie (1992)
- [55] **S. GREENFIELD, A. MONTASER**, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry (Ed. by A. Montaser, D.W. Golightly), 187-247, Verlag Chemie (1992)
- [56] **B.L. SHARP**, Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry - A review, Part I: Nebulisers, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 613 (1988)
- [57] **B.L. SHARP**, Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry - A review, Part II: Spray chambers, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 939 (1988)
- [58] **E.R. DENOYER, Q. LU**, Characterization of operating parameters in flow injection ICP-MS, *At. Spectrosc.* **6**, 162 (1993)
- [59] **A. STROH, U. VÖLLKOPF**, Analysis of difficult samples by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Proc.* **29**, 274 (1992)
- [60] **B. WELZ**, Fließinjektion: Automation von der Probenvorbereitung bis zum Datenmanagement, Tagungsband CANAS '93, 1 (1993)
- [61] **R.K. WINGE, J.S. CRAIN, R.S. HOUK**, A high-speed photographic study of plasma fluctuations and intact aerosol particles or droplets in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 601 (1991)
- [62] **H. BERNDT, S.K. LUO, A. MÜLLER, G. SCHALDACH**, High-performance flow atomic spectrometry (HPF-AS, HPF-Flame AAS, HPF-ICP-OES, HPF-ICP-MS, HPF-DCP-OES): Eine Übersicht über einen neuen Probeneintrag, Tagungsband CANAS '93, 91 (1993)
- [63] **G. LIEBERGELD**, Untersuchungen zur direkten Feststoffanalytik durch Laser-ICP-MS, Diplomarbeit, Universität Leipzig (1993)
- [64] **P. RICHNER, D. EVANS, C. WAHRENBERGER, V. DIETRICH**, Applications of laser ablation and electrothermal vaporization as sample introduction techniques for ICP-MS, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 235 (1994)
- [65] **U. VÖLLKOPF, M. PAUL, E.R. DENOYER**, Analysis of solid samples by ICP-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342**, 917 (1992)
- [66] **K. DITTRICH**, Anwendung der elektrothermischen Verdampfung und der Laserverdampfung für die Spurenanalytik, Tagungsband CANAS '93, 131 (1993)
- [67] **F. VANHAECKE, S. BOONEN, L. MOENS, R. DAMS**, Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ar-

- senic in standard reference materials of plant origin, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 81 (1995)
- [68] **L. MOENS, P. VERREPT, S. BOONEN, F. VANHAECKE, R. DAMS**, Solid sampling electrothermal vaporization for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **50B**, 463 (1995)
- [69] **J. WANG, J.M. CAREY, J.A. CARUSO**, Direct analysis of solid samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **49B**, 193 (1994)
- [70] **A. GOLLOCH, M. HAVERESCH-KOCK, F. PLANTIKOW-VOBGÄTTER**, Optimization of a novel ETV system for sample introduction into an ICP and its application to the determination of trace impurities in SiC, *Spectrochim. Acta* **50B**, 501 (1995)
- [71] **F. VANHAECKE, S. BOONEN, L. MOENS, R. DAMS**, Isotope dilution as a calibration method for solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 125 (1997)
- [72] **M.J. LIAW, S.J. JIANG**, Determination of copper, cadmium and lead in sediment samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 555 (1996)
- [73] **D.C. GRÉGOIRE, N.J. MILLER-IHLI, R.E. STURGEON**, Direct analysis of solids by ultrasonic slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 605 (1994)
- [74] **A. WALTHER**, Untersuchungen zur Kopplung der elektrothermischen Verdampfung an die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie für die Spurenelementbestimmung in Schwebstoff- und Sedimentextrakten sowie in suspendierten Sedimenten, Dissertation, Universität Leipzig (1997)
- [75] **D.M. MILTON, R.C. HUTTON**, Investigation into the suitability of using secondary cathode to analyse glass using glow discharge mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **48B**, 39 (1993)
- [76] **G.F. KIRKBRIGHT, S.J. WALTON**, Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and direct sample introduction with a graphite rod, *Analyst* **107**, 276 (1982)
- [77] **R.E. STURGEON, D.C. GRÉGOIRE**, Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometric detection of As, Sb, Se, Bi and Sn following preconcentration by *in situ* collection of their hydrides, *Spectrochim. Acta* **49B**, 1335 (1994)
- [78] **L.K. OLSON, N.P. VELA, J.A. CARUSO**, Hydride generation, electrothermal vaporization and liquid chromatography as sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **50B**, 355 (1995)
- [79] **I. MARAWI, L.K. OLSON, J. WANG, J.A. CARUSO**, Utilization of metallic platforms in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 7 (1995)

- [80] **M.J. POWELL, E.S.K. QUAN, D.W. BOOMER, D.R. WIEDERIN**, Inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization for mercury analysis of drinking water, *Anal. Chem.* **64**, 2253 (1992)
- [81] **S.C.K. SHUM, H. PANG, R.S. HOUK**, Speciation of mercury and lead compounds by microbore column liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization, *Anal. Chem.* **64**, 2444 (1992)
- [82] **J.M. CAREY, F.A. BYRDY, J.A. CARUSO**, Alternate methods of sample introduction for plasma mass spectrometry, *J. Chromat. Sci.* **31**, 330 (1983)
- [83] **A.R. DATE, A.L. GRAY**, *Spectrochim. Acta* **40B**, 115(1985)
- [84] **A.R. DATE, D. HUTCHINSON**, *Spectrochim. Acta* **41B**, 175(1986)
- [85] **M. TOTLAND, I. JARVIS, K.E. JARVIS**, Determination of the platinum-group elements and gold in solid samples by slurry nebulisation ICP-MS, *Chem. Geol.* **104**, 175 (1993)
- [86] **H.E. TAYLOR, J.R. GARBARINO**, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry (Ed. by A. Montaser, D.W. Golightly), 651-676, Verlag Chemie (1992)
- [87] **H. SCHOLZE, H. STEPHANOWITZ, E. HOFFMANN, CH. LÜDKE, E. ULLRICH**, Vergleich von ICP-OES und verschiedenen ICP-MS Techniken zur Untersuchung von Bodenproben und Schlämmen, Tagungsband CANAS '93, 273 (1993)
- [88] **P. KRAUSE, M. KRIEWS, U. BREDTHAUER, M. FALKE, W. DANNECKER**, Einsatz der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zur Bestimmung von $^{206/207}\text{Pb}$ -Isotopenverhältnissen in marinen Aerosolen, Tagungsband CANAS '93, 311 (1993)
- [89] **T. JICKELLS, M.M. KANE, A. RENDELL, T. DAVIES, M. TRANTER, K.E. JARVIS**, Applications of inductively coupled plasma techniques and preconcentration to the analysis of atmospheric precipitation, *Anal. Proc.* **29**, 288 (1992)
- [90] **S. KANECO, T. NOMIZU, T. TANAKA, N. MIZUTANI, H. KAWAGUCHI**, Optimization of operating conditions in individual airborne particle analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Sci.* **11**, 835 (1995)
- [91] **R. CORNELIS, B. HEINZOW, R.F.M. HERBER, J.M. CHRISTENSEN, O.M. PAULSEN, E. SABBIONI, D.M. TEMPLETON, Y. THOMASSEN, M. VAHTER, O. VESTERBERG**, Sample collection guidelines for trace elements in blood and urine, *Pure & Appl. Chem.* **67**, 1575 (1995)
- [92] **A. TAYLOR, S. BRANCH, H.M. CREWS, D.J. HALLS, M. WHITE**, Atomic spectrometry update - clinical and biological materials, food and beverages, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 87R (1994)
- [93] **A. TAYLOR, S. BRANCH, H.M. CREWS, D.J. HALLS, M. WHITE**, Atomic spectrometry update - clinical and biological materials, food and beverages, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 61R (1995)
- [94] **P. QUINT, K.D. RICHTER**, Spurenelementbestimmung in Humanblut mit der ICP-MS, Tagungsband CANAS '95, 687 (1996)

- [95] **D.E. NIXON, T.P. MOYER**, Routine clinical determination of lead, arsenic, cadmium, and thallium in urine and whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **51B**, 13 (1996)
- [96] **B. GODLEWSKA, A. HULANICKI, F.R. ABOU-SHAKRA, N.I. WARD**, Determination of trace amounts of cobalt in blood, *Anal. Lett.* **27**, 2647 (1994)
- [97] **P. SCHRAMMEL, I. WENDLER, S. LUSTIG**, Capability of ICP-MS (pneumatic nebulization and ETV) for Pt-analysis in different matrices at ecologically relevant concentrations, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353**, 115 (1995)
- [98] **A. ALIMONTI, F. PETRUCCI, B. SANTUCCI, A. CRISTAUDO, S. CAROLI**, Determination of chromium and nickel in human blood by means of inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **306**, 35 (1995)
- [99] **A. STROH**, Determination of Pb und Cd in whole blood using isotope dilution ICP-MS, *At. Spectrosc.* **14**, 141 (1993)
- [100] **D.C. PASCHAL, K.L. CALDWELL, B.G. TING**, Determination of Lead in whole blood using inductively coupled argon plasma mass spectrometry with isotope dilution, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 367 (1995)
- [101] **K.E. MURPHY, P.J. PAULSEN**, The determination of lead in blood using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **352**, 203 (1995)
- [102] **H. VANHOE, R. DAMS, J. VERSIECK**, Use of inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace elements in human serum, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 23 (1994)
- [103] **H. VANHOE, R. DAMS, C. VANDECASTEELE, J. VERSIECK**, Determination of boron in human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry after a simple dilution of the sample, *Anal. Chim. Acta.* **281**, 401 (1993)
- [104] **A. BORTOLI, M. GEROTTO, M. MARCHIORI, R. PALONTA, A. TRONCON**, Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry to the early detection of potentially toxic elements, *Microchem. J.* **46**, 167 (1992)
- [105] **N.P. VELA, L.K. OLSON, J.A. CARUSO**, Elemental speciation with plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* **65**, 585A (1993)
- [106] **N. JAKUBOWSKI, I. FELDMANN, B. SACK, D. STÜWER**, Analysis of conducting solids by inductively coupled plasma mass spectrometry with spark ablation, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 121 (1992)
- [107] **H. NAKA, D.C. GRÉGOIRE**, Determination of trace amounts of sulfur in steel by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 359 (1996)
- [108] **J.A.C. BROEKAERT**, ICP-MS Analytik an keramischen Materialien, Hauptvortrag, 3. Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Elementanalyse, Jülich (1996)

- [109] **M.D. ARGENTINE, R.M. BARNES**, Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of semiconductor-grade organometallic materials and process chemicals, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1371 (1994)
- [110] **M. KOMODA, K. CHIBA, H. UCHIDA**, Determination of trace impurities on silicon-wafer surface by isotope dilution analysis using electrothermal vaporization/inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Sci.* **12**, 21 (1996)
- [111] **M.D. ARGENTINE, A. KRUSHEVSKA, R.M. BARNES**, Determination of trace impurities in organometallic semiconductor-grade reagents and process chemicals with electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1121 (1994)
- [112] **W.C. WEI, M.H. YANG**, Determination of phosphorus and arsenic in trichlorosilane by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry with prior concentration by cuprous chloride, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353**, 167 (1995)
- [113] **L. SAMUEL, K. NAKAGAWA, T. KIMIJIMA**, Optimization of ETV-ICP-MS conditions for the determination of multi-elements in semiconductor grade acids, *Fresenius J. Anal. Chem.* **356**, 31 (1996)
- [114] **W. HUB, H. AMPHLETT, L. CAMMARATA**, Oberflächenanalyse von Si-Wafern mittels VPD-AAS, TRFA, VPD-TRFA und VPD-ETV-ICPMS, Tagungsband CANAS '93, 407 (1993)
- [115] **S. BERES**, The analysis of semiconductor grade hydrochloric acid by electrothermal vaporization-ICP-mass spectrometry, Firmenschrift Perkin Elmer
- [116] **D.S. LOWE, R.G. STAHL**, Determination of trace elements in organic solvents by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Proc.* **29**, 277 (1992)
- [117] **R. WENNRICH, K. GRÜNKE, A. WALTHER**, Umweltanalytik mit ETV-ICP-MS, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **45**, 291 (1997)
- [118] **D.C. GRÉGOIRE**, Electrothermal vaporization sample introduction for inductively coupled plasma mass spectrometry: Current status and future prospects, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **42**, 1 (1997)
- [119] **D.E. NIXON, V.A. FASSEL, R.N. KNISELEY**, Inductively coupled plasma-optical analytical spectroscopy, *Anal. Chem.* **46**, 210 (1974)
- [120] **M.W. TIKKANEN, T.M. NIEMCZYK**, Modification of a commercial direct-reading inductively coupled plasma spectrometer for sample introduction by electrothermal vaporization, *Anal. Chem.* **56**, 1997 (1984)
- [121] **M.W. TIKKANEN, T.M. NIEMCZYK**, Use of signal-vs.-time profiling to monitor sample volatilization in simultaneous multielement determinations by electrothermal vaporization / inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **57**, 2896 (1985)
- [122] **M.W. TIKKANEN, T.M. NIEMCZYK**, Time gating for the elimination of interferences in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **58**, 366 (1986)

-
- [123] **A.M. GUNN, D.L. MILLARD, G.F. KIRKBRIGHT**, Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporisation device Part I. Instrumental assembly and performance characteristics, *Analyst* **103**, 1066 (1978)
- [124] **D.L. MILLARD, H.C. SHAN, G.F. KIRKBRIGHT**, Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporisation device Part II. Matrix, inter-element and sample transport effects, *Analyst* **105**, 502 (1980)
- [125] **K.C. NG, J.A. CARUSO**, Microliter sample introduction into an inductively-coupled plasma by electrothermal carbon cup vaporization, *Anal. Chim. Acta* **143**, 209 (1982)
- [126] **K.C. NG, J.A. CARUSO**, Determination of trace metals in synthetic ocean water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with electrothermal carbon cup vaporization, *Anal. Chem.* **55**, 1513 (1983)
- [127] **K.C. NG, J.A. CARUSO**, Atomic emission spectrometric analysis of organic solutions by electrothermal carbon cup vaporization into an inductively coupled plasma, *Anal. Chem.* **55**, 2032 (1983)
- [128] **S.E. LONG, R.D. SNOOK**, Electrochemical pre-concentration technique for use with inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry, *Analyst* **108**, 1331 (1983)
- [129] **J. YANG, J. ZHANG, C. SCHICKLING, J.A.C. BROEKAERT**, Analytical characterization of atomic emission spectrometry with the microwave induced argon plasma sustained in a TE₁₀₁ cavity coupled to graphite furnace vaporization for sample introduction, *Tagungsband CANAS '95*, 149 (1996)
- [130] **E.H. EVANS, J.A. CARUSO, R.D. SATZGER**, Evaluation of a tantalum-tip electrothermal vaporization device for microwave-induced plasma mass spectrometry and atomic emission spectrometry, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1478 (1991)
- [131] **Y. DUAN, X. LI, Q. JIN**, Electrothermal vaporization for sample introduction in microwave-induced plasma atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 1091 (1993)
- [132] **W.G. ELLIOTT, H. MATUSIEWICZ, R.M. BARNES**, Electrothermal vaporization for sample introduction into a three-electrode direct current plasma, *Anal. Chem.* **58**, 1264 (1986)
- [133] **R.E. STURGEON, S.N. WILLIE, V.T. LUONG, J.G. DUNN**, Influence of the generator frequency on the analytical characteristics of FAPES, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1423 (1991)
- [134] **H. MATUSIEWICZ**, Electrothermal vaporization sample introduction into plasma sources for analytical emission spectrometry, in *Advances in Atomic Spectroscopy* **2**, 63-138, JAI Press Inc. (1995)
- [135] **A. GOLLOCH, M. HUVERESCH-KOCK, W.G. FISCHER**, Elektrothermische Verdampfung (ETV) - ein Probenzuführungssystem für Feststoffe in das induktiv gekoppelte Plasma (ICP), *Chemie in Labor und Biotechnik* **44**, 75 (1993)

- [136] A. GOLLOCH, Elektrothermische Verdampfungseinheit ETV 100 für die Atom-Spektrometrie oder Pyrolyse Gaschromatographie, Firmenschrift Fischer Labor- und Verfahrenstechnik GmbH
- [137] T. KANTOR, New approaches to the separation of evaporation and atomization-excitation in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta* **38B**, 1483 (1983)
- [138] U. VÖLLKOPF, A. GÜNSEL, M. PAUL, H. WIESMANN, Applications of ICP-MS with sample introduction by electrothermal vaporization and flow injection techniques, in *Applied Plasma Source Mass Spectrometry* (Ed. by G. Holland, A.N. Eaton), 162-177, Royal Society of Chemistry, London (1991)
- [139] J.M. CAREY, J.A. CARUSO, Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **23**, 397 (1992)
- [140] J. MARSHALL, J. FRANKS, Multielement analysis and reduction of spectral interferences using electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry, *At. Spectrosc.* **11**, 177 (1990)
- [141] C.J. PARK, G.E.M. HALL, Analysis of geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporisation, Part 1. Determination of Mo and W, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 473 (1987)
- [142] C.J. PARK, G.E.M. HALL, Analysis of geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporisation, Part 2. Determination of Tl, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 355 (1988)
- [143] R.E. STURGEON, S.N. WILLIE, J. ZHENG, A. KUDO, D.C. GRÉGOIRE, Determination of ultratrace levels of heavy metals in arctic snow by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 1053 (1993)
- [144] G. CHAPPLE, J.P. BYRNE, Direct determination of trace metals in sea-water using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 549 (1996)
- [145] W. HUB, H. AMPHLETT, Application of ETV-ICPMS in semiconductor process control, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 587 (1994)
- [146] C. LÜDKE, E. HOFFMANN, J. SKOLE, S. ARTELT, Particle analysis of car exhaust by ETV-ICP-MS, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 261 (1996)
- [147] P. VERREPT, R. DAMS, U. KURFÜRST, Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of solid samples: contribution to instrumentation and methodology, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 1035 (1993)
- [148] I. MARAWI, J. WANG, J.A. CARUSO, Graphite furnace hydride preconcentration and subsequent detection by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **291**, 127 (1994)
- [149] W. ROEDEL, *Physik unserer Umwelt*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1992)
- [150] C.M. SPARKS, J. HOLCOMBE, T.L. PINKSTON, Particle size distribution of sample transported from an electrothermal vaporizer to an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Spectrochim. Acta* **48B**, 1607 (1993)

-
- [151] **E.R. BUCKLE, K.J.A. MAWELLA, P. TSAKIROPOULOS**, Particle condensation in the vapor emitted by a heated source, *J. Colloid Interface Sci.* **112**, 42 (1986)
- [152] **G. ZARAY, T. KANTOR**, Direct determination of arsenic, cadmium, lead and zinc in soils and sediments by electrothermal vaporization and inductively coupled plasma excitation spectrometry, *Spectrochim. Acta* **50B**, 489 (1995)
- [153] **S.E. LONG, R.D. SNOOK, R.F. BROWNER**, Some observations on electrothermal vaporisation for sample introduction into the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta* **40B**, 553 (1985)
- [154] **H.M.N.H. IRVING, H. FREISER, T.S. WEST**, Compendium of analytical nomenclature, Kap. 18, Pergamon Press, Oxford (1978)
- [155] **S.M. SCHMERTMANN, S.E. LONG, R.F. BROWNER**, Sample introduction studies with a graphite rod electrothermal vaporiser for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 687 (1987)
- [156] **T. KANTOR**, Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta* **43B**, 1299 (1988)
- [157] **T. KANTOR**, Optimization of the electrothermal vaporization conditions for inductively coupled plasma excitation spectrometry: Selective volatilization versus covolatilization approaches, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 606 (1996)
- [158] **W. FRECH, B.V. L'VOV, N.P. ROMANOVA**, Condensation of matrix vapours in the gaseous phase in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47B**, 1461 (1992)
- [159] **A.KH. GILMUTDINOV, R.M. MRASOV, A.R. SOMOV, C.L. CHAKRABARTI, J.C. HUTTON**, Three-dimensional modelling of the analyte dynamics in electrothermal atomizers for analytical spectrometry: influence of physical factors, *Spectrochim. Acta* **50B**, 1637 (1995)
- [160] **D.W. OXTOBY**, Homogeneous nucleation: theory and experiment, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7627 (1992)
- [161] **N.A. FUCHS, A.G. STUTUGIN**, Highly Dispersed Aerosols, Ann Arbor Science, London (1970)
- [162] **H.M. ORTNER, U. ROHR, P. BRÜCKNER, R. LEHMANN, G. SCHLEMMER, U. VÖLLKOPF, B. WELZ, G. FEUCHT**, Untersuchungen zur Graphitrohrkorrosion mittels Gravimetrie und ETV-ICP-MS, Tagungsband CANAS '95, 89 (1996)
- [163] **R. TSUKAHARA, M. KUBOTA**, Some characteristics of inductively coupled plasma-mass spectrometry with sample introduction by tungsten furnace electrothermal vaporization, *Spectrochim. Acta* **45B**, 779 (1990)
- [164] **B. EICHLER**, Transport von Radionukliden mit Aerosolen, ZfK Rossendorf (1989)
- [165] **B. EICHLER**, Spaltprodukttransport mit Aerosolen, ZfK Rossendorf (1990)

- [166] **B. WANNER, P. RICHNER, B. MAGYAR**, The role of modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination of B, La and U, *Spectrochim. Acta* **51B**, 817 (1996)
- [167] **D.M. GOLTZ, D.C. GRÉGOIRE, J.P. BYRNE, C.L. CHAKRABARTI**, Vaporization and atomization of U in a graphite tube electrothermal vaporizer: a mechanistic study using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta* **50B**, 803 (1995)
- [168] **W.L. SHEN, J.A. CARUSO, F.L. FRICKE, R.D. SATZGER**, Electrothermal vaporisation interface for sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 451 (1990)
- [169] **J.M. REN, E.D. SALIN**, Evaluation of a modified electrothermal vaporization sample introduction system for the analysis of liquids by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 59 (1993)
- [170] **R.D. EDIGER, S.A. BERES**, The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47B**, 907 (1992)
- [171] **T. KANTOR, G. ZARAY**, Improved design and optimization of an electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Microchem. J.* **51**, 266 (1995)
- [172] **S.J. SANTOSA, S. TANAKA, K. YAMANAKA**, Inductively coupled plasma mass spectrometry for sequential determination of trace metals in rain and river waters using electrothermal vaporization, *Anal. Lett.* **28**, 509 (1995)
- [173] **D.C. GRÉGOIRE, S.AL-MAAWALI, C.L. CHAKRABARTI**, Use of Mg/Pd chemical modifiers for the determination of volatile elements by electrothermal vaporization ICP-MS: effect on mass transport efficiency, *Spectrochim. Acta* **47B**, 1123 (1992)
- [174] **A. WALTHER, G. WERNER, R. WENNRICH**, Der Einsatz der ETV-ICP-MS zur Bestimmung von Schwebstoffkomponenten, *Tagungsband CANAS '95*, 561 (1996)
- [175] **A. ULRICH, C. HUCHULSKI, W. DANNECKER, U. VÖLLKOPF**, Use of electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for element determinations in complex matrices such as sandstone samples, *Anal. Proc.* **29**, 282 (1992)
- [176] **A. ULRICH, W. DANNECKER, S. MEINERS, U. VÖLLKOPF**, Use of electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for single-element and multi-element determinations, *Anal. Proc.* **29**, 284 (1992)
- [177] **N.G. BERRYMAN, T.U. PROBST**, Parameter optimization of electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for oligoelement determination in standard reference materials, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 783 (1996)
- [178] **G.E.M. HALL, J.C. PELCHAT, D.W. BOOMER, M. POWELL**, Relative merits of two methods of sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry: electrothermal vaporisation and direct sample insertion, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 791 (1988)

- [179] **J.M. CAREY, E.H. EVANS, J.A. CARUSO, W.L. SHEN**, Evaluation of a modified commercial graphite furnace for reduction of isobaric interferences in argon inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **46B**, 1711 (1991)
- [180] **D.C. GRÉGOIRE**, Determination of Pt, Pd, Ru and Ir geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporisation, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 309 (1988)
- [181] **D.C. GRÉGOIRE**, Sample introduction techniques for the determination of osmium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* **62**, 141 (1990)
- [182] **M.M. LAMOUREUX, D.C. GRÉGOIRE, C.L. CHAKRABARTI, D.M. GOLTZ**, Modification of a commercial electrothermal vaporizer for sample introduction into an inductively coupled plasma mass spectrometer. 1. Characterization, *Anal. Chem.* **66**, 3208 (1994)
- [183] **B. WANNER, P. RICHNER, B. MAGYAR**, Verwendung von Modifiern in der ETV-ICP-MS, Tagungsband CANAS '95, 143 (1996)
- [184] **M.M. LAMOUREUX, D.C. GRÉGOIRE, C.L. CHAKRABARTI, D.M. GOLTZ**, Modification of a commercial electrothermal vaporizer for sample introduction into an inductively coupled plasma mass spectrometer. 2. Performance evaluation, *Anal. Chem.* **66**, 3217 (1994)
- [185] **D.C. GRÉGOIRE, K.M. ANSELL, D.M. GOLTZ, C.L. CHAKRABARTI**, Trace analysis of single zircons for rare-earth elements, U and Th by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Chem. Geol.* **124**, 91 (1995)
- [186] **D.M. HUGHES, C.L. CHAKRABARTI, D.M. GOLTZ, D.C. GRÉGOIRE, R.E. STURGEON, J.P. BYRNE**, Seawater as a multi-component physical carrier for ETV-ICP-MS, *Spectrochim. Acta* **50B**, 425 (1995)
- [187] **M.W. HINDS, D.C. GRÉGOIRE, E.A. OZAKI**, Direct determination of volatile elements in nickel alloys by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 131 (1997)
- [188] **R.St.C. MCINTYRE, D.C. GRÉGOIRE, C.L. CHAKRABARTI**, Vaporization of radium and other alkaline earth elements in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 547 (1997)
- [189] **D.J. GRAY, S. WANG, R. BROWN**, Stability and sensitivity enhancement using ETV-ICPMS, *Appl. Spectrosc.* **48**, 1316 (1994)
- [190] **S. TAO, Y. OKAMOTO, T. KUMAMARU**, Inductively coupled plasma emission spectrometry coupled with in situ alkylation/vaporization for the trace determination of Zn, *Anal. Sci.* **11**, 319 (1995)
- [191] **S. TAO, T. KUMAMARU**, Electrothermal vaporization of trace Be via in situ alkylation for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **292**, 1 (1994)

- [192] T. KUMAMARU, S. TAO, M. UCHIDA, Y. OKAMOTO, Electrothermal vaporization of trace Ga via in situ alkylation for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Lett.* **27**, 2331 (1994)
- [193] S. TAO, T. KUMAMARU, Inductively coupled plasma emission spectrometric determination of Cd in biological and environmental materials using electrothermal vaporization after in situ alkylation, *Anal. Chim. Acta* **310**, 369 (1995)
- [194] S. TAO, T. KUMAMARU, Low-temperature electrothermal vaporization of refractory elements as 8-Hydroxyquinolate complexes in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry Part 2. Determination of trace amounts of Cr in Al-alloy and rock samples, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 111 (1996)
- [195] P. HULMSTON, R.C. HUTTON, Analytical capabilities of electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectroscopy* **6**, 35 (1991)
- [196] S. BERES, R. THOMAS, E. DENOYER, P. BRÜCKNER, The benefits of electrothermal vaporization for minimizing interferences in ICP-MS, *Spectroscopy* **9**, 20 (1994)
- [197] D.M. GOLTZ, D.C. GRÉGOIRE, C.L. CHAKRABARTI, Mechanism of vaporization of Y and rare earth elements in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **50B**, 1365 (1995)
- [198] J.F. ALARY, G. HERNANDEZ, E.D. SALIN, Zeolite slurry analysis using freon-assisted graphite furnace vaporization for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Appl. Spectrosc.* **49**, 1796 (1995)
- [199] G. ZARAY, F. LEIS, T. KANTOR, J. HASSLER, G. TÖLG, Analysis of silicon powder by ETV-ICP-AES, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 1042 (1993)
- [200] T. KANTOR, G. ZARAY, Graphite furnace for alternative combination with d.c. arc or inductively coupled plasma. Introduction and analysis of solid samples, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342**, 927 (1992)
- [201] H. WILDNER, G. WÜNSCH, Electrothermal vaporisation-ICP-MS for the determination of metals in micro amounts of high purity non-metals (P, As, Sb, S, Se, Te, I), *Fresenius J. Anal. Chem.* eingereicht
- [202] J.P. MATOUSEK, J.M. MERMET, The effect of added hydrogen in electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **48B**, 835 (1993)
- [203] N. SHIBATA, N. FUDAGAWA, M. KUBOTA, Effects of hydrogen mixed with argon carrier gas in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **47B**, 505 (1992)
- [204] R.W. FONSECA, N.J. MILLER-IHLI, Analyte transport studies of aqueous solutions and slurry samples using electrothermal vaporization ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* **49**, 1403 (1995)
- [205] B. HU, Z. JIANG, Y. QIN, Y. ZENG, Fluorination with polytetrafluoroethylene slurry in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **319**, 255 (1996)

-
- [206] **Z. JIANG, B. HU, Y. QIN, Y. ZENG**, Fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: An effective method for direct determination of refractory elements in solid biological samples, *Microchem. J.* **53**, 326 (1996)
- [207] **H. NICKEL, Z. ZADGORSKA, G. WOLFF**, Optimization of electrothermal vaporization of impurity elements in ceramic powders using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta* **48B**, 25 (1993)
- [208] **H. NICKEL, Z. ZADGORSKA**, A new electrothermal vaporization device for direct sampling of ceramic powders for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta* **50B**, 527 (1995)
- [209] **H. NICKEL, Z. ZADGORSKA**, A strategy for calibrating direct ETV ICP OES analysis of industrial ceramics in powder form, *Fresenius J. Anal. Chem.* **351**, 158 (1995)
- [210] **C.J. PARK, J.C. VAN LOON, P. ARROWSMITH, J.B. FRENCH**, Sample analysis using plasma source mass spectrometry with electrothermal sample introduction, *Anal. Chem.* **59**, 2191 (1987)
- [211] **D.C. GRÉGOIRE, R.E. STURGEON**, Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemical modifiers, *Spectrochim. Acta* **48B**, 1347 (1993)
- [212] **D.C. GRÉGOIRE, M. DE LOURDES BALLINAS**, Direct determination of arsenic in fresh and saline waters by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **52B**, 75 (1997)
- [213] **C.C. CHANG, S.J. JIANG**, Determination of copper, cadmium and lead in biological samples by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 75 (1997)
- [214] ELAN 5000, ICP-MS Spectrometer, Hardware, software and performance specifications, Firmenschrift Perkin Elmer (1991)
- [215] **A. STROH, P. BRÜCKNER, M. PAUL, U. VÖLLKOPF**, Alternate sample introduction techniques for ICP-MS, Firmenschrift Perkin Elmer (1993)
- [216] Einführung in die ICP-MS, Firmenschrift Perkin Elmer (1992)
- [217] **H.M. ORTNER, M. GRASSERBAUER**, Topochemical analysis, Vol.1, Darmstadt (1994)
- [218] **H. PLATTNER, H.P. ZINGSHEIM**, Elektronenmikroskopische Methodik in der Zell- und Molekularbiologie, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York (1987)
- [219] **U. VÖLLKOPF, A. ULRICH, S. MEINERS**, Analyse kleiner Probenmengen mittels ETV-ICP-MS, Tagungsband 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, 387 (1991)
- [220] Benutzerhandbuch ELAN 5000, Firmenschrift Perkin Elmer (1994)
- [221] **E. HOFFMANN, C. LÜDKE, J. SKOLE**, Untersuchungen zur inneren Standardisierung in der ETV-ICP-MS mit querbeheiztem Graphitrohr, Tagungsband CANAS '95, 157 (1996)

- [222] S. BECKER, A.V. HIRNER, Coupling of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with electrothermal vaporization (ETV), *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 260 (1994)
- [223] S.D. HARTENSTEIN, H.M. SW AidAN, G.D. CHRISTIAN, Internal standards for simultaneous multi-element analysis in inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy with an electrothermal atomiser for sample introduction, *Analyst* **108**, 1323 (1983)
- [224] F. VANHAECKE, G. GALBACS, S. BOONEN, L. MOENS, R. DAMS, Use of the Ar_2^+ signal as a diagnostic tool in solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 1047 (1995)
- [225] G. HORLICK, S.H. TAN, M.A. VAUGHAN, C.A. ROSE, The effect of plasma operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **40B**, 1555 (1985)
- [226] M.A. VAUGHAN, G. HORLICK, S.H. TAN, The effect of operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 765 (1987)
- [227] A. ULRICH, S. MEINERS, U. VÖLLKOPF, W. DANNECKER, ETV-ICP-MS Einzelement- oder Multielementtechnik, Tagungsband 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, 159 (1991)
- [228] S. MEINERS, A. ULRICH, U. VÖLLKOPF, P. BRÜCKNER, A. JANBEN, ETV-ICP-MS: Eine Parameterstudie, Tagungsband 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, 167 (1991)
- [229] F. VANHAECKE, R. DAMS, C. VANDECASTEELE, Zone model as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 433 (1993)
- [230] C.M. SPARKS, J.A. HOLCOMBE, T.L. PINKSTON, Sample retention in the transport tubing between an electrothermal vaporizer and an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Appl. Spectrosc.* **50**, 86 (1996)
- [231] Periodic table of elements (V 2.02), Perkin Elmer
- [232] E. HOFFMANN, CH. LÜDKE, H. SCHOLZE, Electrothermal vaporization for simultaneous multi-element determination, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1237 (1994)
- [233] H. MATUSIEWICZ, F.L. FRICKE, R.M. BARNES, Modification of a commercial electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma spectrometry: Evaluation and matrix effects, *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 203 (1986)
- [234] A. MROCZEK, Methodische und applikative Untersuchungen zur Anwendung der ETV als Probeneinführungstechnik für die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma am Beispiel der Bestimmung von Metallen, Nichtmetallen und hydridbildenden Elementen, Dissertation, Universität Leipzig (1997)
- [235] W.E. VAN DER LINDEN, Miniaturisation in flow injection analysis: Practical limitations from a theoretical point of view, *Trends Anal. Chem.* **6**, 37 (1987)

-
- [236] **H.M. ORTNER, H.H. XU, J. DAHMEN, K. ENGLERT, H. OPFERMANN, W. GÖRTZ**, Surface characterization of fluorinated polymers (PTFE, PVDF, PFA) for use in ultratrace analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 657 (1996)
- [237] **A.KH. GILMUTDINOV, A.E. STAROVEROV, D.C. GRÉGOIRE, R.E. STURGEON, C.L. CHAKRABARTI**, Kinetics of release of carbon and carbon monoxide from a graphite furnace investigated by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **49B**, 1007 (1994)
- [238] **S. IMAI, Y. NISHIYAMA, T. TANAKA, Y. HAYASHI**, Investigations of pyrolysed ascorbic acid in an electrothermal graphite furnace by inductively coupled argon plasma mass spectrometry and raman spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 439 (1995)
- [239] **D.M. GOLTZ, C.L. CHAKRABARTI, R.E. STURGEON, D.M. HUGHES, D.C. GRÉGOIRE**, Investigation of the vaporization and atomization of boron in a graphite furnace using digital imaging techniques, *Appl. Spectrosc.* **49**, 1006 (1995)
- [240] **D.C. GRÉGOIRE, M.M. LAMOUREUX, C.L. CHAKRABARTI, S. AL-MAAWALI, J.P. BYRNE**, Electrothermal vaporization for inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic absorption spectrometry: symbiotic analytical techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 579 (1992)
- [241] **J.P. BYRNE, C.L. CHAKRABARTI, D.C. GRÉGOIRE, M.M. LAMOUREUX, T. LY**, Mechanisms of chloride interferences in atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer investigated by ETV-ICP-MS: Part 1. Effect of magnesium chloride matrix and ascorbic acid chemical modifier on manganese, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 371 (1992)
- [242] **J.P. BYRNE, M.M. LAMOUREUX, C.L. CHAKRABARTI, T. LY, D.C. GRÉGOIRE**, Mechanisms of chloride interferences in atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer investigated by ETV-ICP-MS: Part 2. Effect of sodium chloride matrix and ascorbic acid chemical modifier on manganese, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 599 (1993)
- [243] **D.C. GRÉGOIRE, D.M. GOLTZ, M.M. LAMOUREUX, C.L. CHAKRABARTI**, Vaporization of acids and their effect on analyte signal in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 919 (1994)
- [244] **A.A. VAN HEUZEN, N.M.M. NIBBERING**, Elemental composition and origin of (polyatomic) ions in inductively coupled plasma mass spectrometry disclosed by means of isotope exchange experiments, *Spectrochim. Acta* **48B**, 1013 (1993)
- [245] **E. MASERA, P. MAUCHIEN, B. REMY, Y. LERAT**, Characterization and reduction of Ag matrix induced effects in the determination of Au, Ir, Pd, Pt and Rh by graphite furnace laser-induced fluorescence spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 213 (1996)
- [246] **N. JAKUBOWSKI, I. FELDMANN, D. STÜWER**, Diagnostic investigations of aerosols with varying water content in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 1 (1993)

- [247] **A.P. WEBER, R. KEIL, L. TOBLER, U. BALTENSPERGER**, Sensitivities of inductively coupled plasma optical emission spectrometry for dry and wet aerosols, *Anal. Chem.* **64**, 672 (1992)
- [248] **N. JAKUBOWSKI, I. FELDMANN, D. STÜWER**, Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation, *Spectrochim. Acta* **47B**, 107 (1992)
- [249] **L. DE GALAN**, Comments on influence of water on ICP, *Spectrochim. Acta* **44B**, 829 (1989)
- [250] **R.F. BROWNER, S.E. LONG**, Reply to „Comments on influence of water on ICP“, by L. de Galan, *Spectrochim. Acta* **44B**, 831 (1989)
- [251] **S. NOWAK, J.A.M. VAN DER MULLEN, A.C.A.P. VAN LAMMEREN, D.C. SCHRAM**, On the influence of water on the electron density in an argon inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta* **44B**, 411 (1989)
- [252] **Y.Q. TANG, C. TRASSY**, Inductively coupled plasma: the role of water in axial excitation temperatures, *Spectrochim. Acta* **41B**, 143 (1986)
- [253] **P.E. WALTERS, C.A. BARNARDT**, The role of desolvation and hydrogen addition on the excitation features of the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta* **43B**, 325 (1988)
- [254] **K. GRÜNKE, H.-J. STÄRK, H.M. ORTNER**, Removal of water and hydrogen from graphite tubes investigated by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **52B**, 1545 (1997)
- [255] **W. FRECH, A. CEDERGREN**, Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part I. Application of high-temperature equilibrium calculations to a multicomponent system with special reference to the interference from chlorine in the flameless atomic absorption method for lead in steel, *Anal. Chim. Acta* **82**, 83 (1976)
- [256] **W. FRECH, A. CEDERGREN**, Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part II. An experimental study of the role of hydrogen in eliminating the interferences from chlorine in the determination of lead in steel, *Anal. Chim. Acta* **82**, 93 (1976)
- [257] **B. WELZ, G. SCHLEMMER, J.R. MUDAKAVI**, Palladium nitrate magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry, Part 5. Performance for the determination of 21 elements, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 1257 (1992)
- [258] **D.L. STYRIS, D.A. REDFIELD**, Perspectives on mechanisms of electrothermal atomization, *Spectrochim. Acta Rev.* **15**, 71 (1993)
- [259] **H. MATUSIEWICZ**, Thermal vaporisation for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 171 (1986)
- [260] **K. GRÜNKE, H.-J. STÄRK, R. WENNRICH, H.M. ORTNER, J.A.C. BROEKAERT**, An investigation of different modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**, 465 (1997)

- [261] **A.B. VOLYNSKY, V. KRIVAN**, Comparison of various forms of palladium used as chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 159 (1996)
- [262] **A.B. VOLYNSKY, V. KRIVAN**, Behaviour of selenium (IV) in a transversely heated graphite atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of platinum metals as chemical modifiers, *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 333 (1997)
- [263] **S. XIAO-QUAN, W. BEI**, Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry?, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 791 (1995)
- [264] **K. MATSUMOTO**, Palladium as a matrix modifier in graphite-furnace atomic absorption spectrometry of group IIIb-VIb elements, *Anal. Sci.* **9**, 447 (1993)
- [265] **N.S. THOMAIDIS, E.A. PIPERAKI**, Comparison of chemical modifiers for the determination of vanadium in water and oil samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *Analyst* **121**, 111 (1996)
- [266] **D.L. STYRIS, L.J. PRELL, D.A. REDFIELD**, Mechanism of palladium-induced stabilization of arsenic in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chem.* **63**, 503 (1991)
- [267] **V. KRIVAN, M. KÜCKENWAITZ**, Preatomization behaviour of Se(-II), Se(IV), and Se(VI) in the graphite furnace without and with matrix modifiers, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342**, 692 (1992)
- [268] **J. SNEDDON, K.S. FARAH**, Investigation of chemical modification in the simultaneous graphite furnace atomic absorption spectrometric detection of arsenic, cadmium, lead, and selenium, *Spectrosc. Lett.* **27**, 257 (1994)
- [269] **D.L. STYRIS, L.J. PRELL, D.A. REDFIELD, J.A. HOLCOMBE, D.A. BASS, V. MAJIDI**, Mechanisms of selenium vaporization with palladium modifiers using electrothermal atomization and mass spectrometric detection, *Anal. Chem.* **63**, 508 (1991)
- [270] **H. QIAO, T.M. MAHMOOD, K.W. JACKSON**, Mechanism of the action of palladium in reducing chloride interference in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta* **48B**, 1495 (1993)
- [271] **D.L. TSALEV, V.I. SLAVEYKOVA**, Comparative study of Ru, Rh and Pd as chemical modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrosc. Lett.* **25**, 221 (1992)
- [272] **R.W. DABEKA**, Refractory behavior of lead in a graphite furnace when palladium is used as a matrix modifier, *Anal. Chem.* **64**, 2419 (1992)
- [273] **L. YAN-ZHONG, N. ZHE-MING**, Atom release of Mn, Co, Ag and Tl in a graphite furnace atomizer with and without palladium modifier, *Spectrochim. Acta* **49B**, 229 (1994)

- [274] **M.F.R. MOREIRA, A.J. CURTIUS, R.C. DE CAMPOS**, Determination of cadmium in whole blood and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-based modifiers and in situ decontamination, *Analyst* **120**, 947 (1995)
- [275] **N. NANOSE, N. MATSUDA, N. FUDAGAWA, M. KUBOTA**, Signal enhancement effect of halogen matrix in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **51B**, 1551 (1996)
- [276] **K.C. NG, J.A. CARUSO**, Volatilisation of zirconium, vanadium, uranium and chromium using electrothermal carbon cup sample vaporisation into an inductively coupled plasma, *Analyst* **108**, 476 (1983)
- [277] **K. GRÜNKE, H.-J. STÄRK, R. WENNRICH, U. FRANCK, H.M. ORTNER, J.A.C. BROEKAERT**, Investigation of the effect of modifiers and matrix in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), Poster, XXX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Melbourne (1997)
- [278] **C.J. RADEMEYER, B. RADZIUK, N. ROMANOVA, N.P. SKAUGSET, A. SKOGSTAD, Y. THOMASSEN**, Permanent iridium modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 739 (1995)
- [279] **E. BULSKA, W. KANDLER, A. HULANICKI**, Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta* **51B**, 1263 (1996)
- [280] **H.M. ORTNER, U. ROHR, S. WEINBRUCH, G. SCHLEMMER, B. WELZ**, Über die Wirkungsweise von Modifiern in der ET-AAS, Hauptvortrag, CANAS '97, Freiberg (1997)
- [281] Analytical Methods Committee, Is the calibration linear?, *Analyst* **119**, 2363 (1994)
- [282] **Y. PENG-YUAN, N. ZHE-MING, Z. ZHI-XIA, X. FU-CHUN, J. AN-BEI**, Study of palladium-analyte binary system in the graphite furnace by surface analytical techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 515 (1992)
- [283] **K. YASUDA, Y. HIRANO, T. KAMINO, T. YAGUCHI, K. HIROKAWA**, Observation of vaporization in palladium-indium intermetallic compounds by graphite furnace atomic absorption spectrometry using transmission electron microscopy, *Anal. Sci.* **11**, 437 (1995)
- [284] **K. YASUDA, Y. HIRANO, T. KAMINO, K. HIROKAWA**, Relationship between the formation of intermetallic compounds by matrix modifiers and atomization in graphite furnace-atomic absorption spectrometry, and an observation of the vaporization of intermetallic compounds by means of electron microscopy, *Anal. Sci.* **10**, 623 (1994)
- [285] **K. YASUDA, Y. HIRANO, K. HIROKAWA, T. KAMINO, T. YAGUCHI**, Observation on vaporization of atoms in tin-palladium alloy in graphite furnace atomic absorption spectrometry by means of electron microscopy, *Anal. Sci.* **9**, 529 (1993)
- [286] **D.A. BASS, J.A. HOLCOMBE**, Mass spectral investigation of mechanisms of lead vaporization from a graphite surface used in electrothermal atomizers, *Anal. Chem.* **59**, 974 (1987)

- [287] **T. KANTOR, E. PUNGOR, J. SZTATISZ, L. BEZUR**, Graphite furnace and flame atomic-absorption technique for thermoanalytical investigations, *Talanta* **26**, 357 (1979)
- [288] **D.M. HUGHES, C.L. CHAKRABARTI, D.M. GOLTZ, R.E. STURGEON, D.C. GRÉGOIRE**, Investigation of vapor condensation in graphite furnace atomic absorption spectrometry by shadow spectral digital imaging technique, *Appl. Spectrosc.* **50**, 715 (1996)
- [289] **A. LAAKSONEN, V. TALANQUER, D.W. OXTOBY**, Nucleation: measurements, theory, and atmospheric applications, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 489 (1995)
- [290] **H.G. BARTH, R.B. FLIPPEN**, Particle size analysis, *Anal. Chem.* **67**, 257R (1995)
- [291] **W. JAMBERS, L. DE BOCK, R. VAN GRIEKEN**, Recent advances in the analysis of individual environmental particles, *Analyst* **120**, 681 (1995)
- [292] **W. JAMBERS, L. DE BOCK, R. VAN GRIEKEN**, Applications of micro-analysis to individual environmental particles, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 521 (1996)
- [293] **M. DUXBURY, S.J. DE MORA**, Analyte transport processes in electrothermal vaporization-flame atomic absorption spectroscopy, *Microchem. J.* **51**, 337 (1995)
- [294] **B. RAEYMAEKERS, P. VAN ESPEN, F. ADAMS, J.A.C. BROEKAERT**, A characterization of spark-produced aerosols by automated electron probe micro-analysis, *Appl. Spectrosc.* **42**, 142 (1988)
- [295] **K. GRÜNKE, H.-J. STÄRK, R. WENNRICH, U. FRANCK, H.M. ORTNER**, Investigation of ETV-generated aerosol by electron microscopy, Poster, XXIX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Post-Symposium ICP-MS, Wernigerode (1995)
- [296] **C. XHOFFER, C. LATHEN, W. VAN BORM, J.A.C. BROEKAERT, W. JACOB, R. VAN GRIEKEN**, Electron energy-loss spectroscopy and electron probe X-ray microanalysis of exhaust aerosols in slurry nebulization inductively coupled plasma atomic spectrometry for ceramic powders, *Spectrochim. Acta* **47B**, 155 (1992)
- [297] **F. ADAMS, K. JANSSENS, A. SNIGIREV**, Microscopical x-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources, Vortrag, XXX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Melbourne (1997)
- [298] **P.M. OUTRIDGE, R.J. HUGHES, R.D. EVANS**, Determination of trace metals in teeth and bones by solution nebulization ICP-MS, *At. Spectrosc.* **17**, 1 (1996)
- [299] **B. NOWAK**, Occurrence of heavy metals and sodium, potassium and calcium in human teeth, *Analyst* **120**, 747 (1995)
- [300] **T. NAKAMURA, T. KUSATA, H. MATSUMOTO, J. SATO**, Atomic absorption spectrometric determination of cadmium and lead in human and artificial teeth by direct atomization technique, *Anal. Biochem.* **226**, 256 (1995)
- [301] **L.A. HALLER, I. OLMEZ, R. BARATZ, M. RABINOWITZ, C.W. DOUGLASS**, Dentin as a possible bio-epidemiological measure of exposure to mercury, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **25**, 124 (1993)

- [302] U. EWERS, M. TURFELD, I. FREIER, A. BROCKHAUS, Blei- und Cadmiumbelastung; Zähne als Indikatoren der Blei- und Cadmiumbelastung des Menschen, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **8**, 312 (1996)
- [303] J.E. BECK JENSEN, M.M. LARSEN, B. KRINGSHOLM, G. PROTZL, O.H. SORENSEN, Measurement of trace elements in bone by ICP-MS, *Therapeutic Uses of Trace Elements* (Ed. by Neve et al.), 297-301, Plenum Press, New York (1996)
- [304] N.B. ROBERTS, H.P.J. WALSH, L. KLENERMAN, S.A. KELLY, T.R. HELLIWELL, Determination of elements in human femoral bone using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 133 (1996)
- [305] A. COX, F. KEENAN, M. COOKE, J. APPLETON, Trace element profiling of dental tissues using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**, 254 (1996)
- [306] V. KRIVAN, Der oftmals steinige Weg zur Richtigkeit in der Umweltanalytik, *Tagungsband CANAS '95*, 461 (1996)
- [307] D. BEAUCHEMIN, J.W. MCLAREN, S.S. BERMAN, Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **42B**, 467 (1987)
- [308] D.C. GRÉGOIRE, The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* **42B**, 895 (1987)
- [309] M. GEROTTO, E. DELL'ANDREA, A. BORTOLI, M. MARCHIORI, M. PALONTA, A. TRONCON, Interference effects and their control in ICP-MS analysis of serum and saline solutions, *Microchem. J.* **51**, 73 (1995)
- [310] J. GOOSSENS, F. VANHAECKE, L. MOENS, R. DAMS, Elimination of interferences in the determination of arsenic and selenium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **280**, 137 (1993)
- [311] P. HOFFMANN, Probenahme, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40**, M2 (1992)
- [312] G. GIEBENHAIN, Vor- und Nachteile beim Einsatz unterschiedlicher Gefäßmaterialien in der Spurenanalytik, *Firmenschrift VitLab* (1996)
- [313] A. DEVAL, J. SNEDDON, Determination of cadmium and lead in blood reference samples by simultaneous graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.* **52**, 96 (1995)
- [314] P.J. PARSONS, W. SLAVIN, A rapid zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometric method for the determination of lead in blood, *Spectrochim. Acta* **48B**, 925 (1993)
- [315] E. KRAKOVSKÁ, P. PULIS, Einfluß von Modifikatoren auf die Atomisierung der Wolfram-Oberfläche, *Tagungsband CANAS '93*, 357 (1993)
- [316] H. KAISER, Zum Problem der Nachweisgrenze, *Z. Anal. Chem.* **209**, 1 (1965)

- [317] **S. NOACK**, Qualitätssicherung in der Spurenanalytik, Normung analytischer Entscheidungsgrenzen DIN 32645, Grundlagen - Philosophie, Tagungsband CANAS '93, 493 (1993)
- [318] **K. DOERFFEL**, Statistik in der analytischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 4. Auflage, Leipzig (1987)
- [319] **S. KROMIDAS, R. KLINKNER, R. MERTENS**, Methodvalidierung im analytischen Labor, Nachr. Chem. Tech. Lab. **43**, 669 (1995)
- [320] **P.GRANDJEAN, O.N. HANSEN, K. LYNGBYE**, Analysis of lead in circumpulpal dentin of deciduous teeth, Ann. Clin. Lab. Sci. **14**, 270 (1984)
- [321] **P.GRANDJEAN, K. LYNGBYE, O.N. HANSEN**, Lead concentration in deciduous teeth: variation related to tooth type and analytical technique, J. Toxicol. Environ. Health **19**, 437 (1986)
- [322] **K. GRÜNKE, H.J. STÄRK, R. WENNRICH, U. FRANCK**, Determination of traces of heavy metals (Mn, Cu, Zn, Cd and Pb) in microsamples of teeth material by ETV-ICP-MS, Fresenius J. Anal. Chem. **354**, 633 (1996)
- [323] **I.S. BEGLEY, B.L. SHARP**, Characterisation and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios, J. Anal. At. Spectrom. **12**, 395 (1997)
- [324] **A.R. DATE, Y.Y. CHEUNG**, Studies in the determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, Analyst **112**, 1531 (1987)
- [325] **R.J. BOWINS, R.H. MCNUTT**, Electrothermal isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry method for the determination of sub-ng/ml levels of lead in human plasma, J. Anal. At. Spectrom. **9**, 1233 (1994)
- [326] **H.T. DELVES, M.J. CAMPBELL**, Identification and apportionment of sources of lead in human tissue, Environ. Geochemistry and Health **15**, 75 (1993)
- [327] **D.W. HASTINGS, S.R. EMERSON, B.K. NELSON**, Determination of pg quantities of vanadium in calcite and seawater by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal vaporization, Anal. Chem. **68**, 371 (1996)
- [328] **J.G. FARMER, C.L. SUGDEN, A.B. MACKENZIE, G.H. MOODY, M. FULTON**, Isotopic ratios of lead in human teeth and sources of exposure in Edinburgh, Environmental Technology **15**, 593 (1994)
- [329] **L. HALICZ, Y. EREL, A. VERON**, Lead isotope ratio measurements by ICP-MS: accuracy, precision, and long-term drift, At. Spectrosc. **17**, 186 (1996)
- [330] **G.M. HIEFTJE, S.J. RAY, J.P. GUZOWSKI, B.W. PACK, D.P. MYERS**, New approaches to atomic mass spectrometry, Vortrag, XXX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Melbourne (1997)
- [331] **M. GUILHAUS, V. MLYNSKI**, The right time and the right place - the return of time-of-flight mass spectrometry, Vortrag, XXX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Melbourne (1997)

Anhang

Tab. A-1: Charakteristik der untersuchten Elemente

Element	Isotope	K_p [°C]	$E_{i,1}$ [eV]	$E_{i,2}$ [eV]
Mn	55	1962	7,4	15,6
Cu	63, 65	2567	7,7	20,3
Zn	64, 66, 67, 68, 70	907	9,4	18
Cd	106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116	765	9	16,9
Pb	204, 206, 207, 208	1740	7,4	15

Tab. A-2: Potentielle Interferenzen durch Molekülionen in Gegenwart von H₂O und HNO₃ bei der ETV-ICP-MS

<i>m/z</i>	Störung	gestörtes Analytelement (Häufigkeit)
6	¹² C ⁺⁺	Li (7,5 %)
7	¹⁴ N ⁺⁺	Li (92,5)
9	¹⁸ O ⁺⁺	Be (100 %)
19	¹⁸ O ¹ H ⁺	F (100 %)
24	¹² C ¹² C ⁺	Mg (79 %)
25	¹² C ¹³ C ⁺	Mg (10 %)
26	¹² C ¹⁴ N ⁺ , ¹³ C ¹³ C ⁺	Mg (11%)
27	¹³ C ¹⁴ N ⁺	Al (100 %)
28	¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁴ N ⁺	Si (92,2 %)
29	¹³ C ¹⁶ O ⁺ , ¹² C ¹⁷ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁴ N ¹ H ⁺	Si (4,7 %)
30	¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ , ¹² C ¹⁸ O ⁺	Si (3,1%)
31	¹⁴ N ¹⁷ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ O ¹ H ⁺	P (100%)
32	¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	S (95 %)
37	³⁶ Ar ¹ H ⁺	Cl (24,2 %)
39	³⁸ Ar ¹ H ⁺	K (93,3 %)
41	⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	K (6,7 %)
42	⁴⁰ Ar ² H ⁺	Ca (0,65 %)
44	¹² C ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	Ca (2,09 %)
46	¹⁴ N ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	Ti (8 %)
48	³⁶ Ar ¹² C ⁺	Ti (73,8 %)
50	³⁸ Ar ¹² C ⁺	Ti (5,4 %), Cr (4,4 %), V (0,25 %)
52	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	Cr (83,8 %)
53	⁴⁰ Ar ¹³ C ⁺ , ⁴⁸ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺	Cr (9,5 %)
54	³⁸ Ar ¹⁶ O ⁺	Cr (2,4 %), Fe (5,8 %)
55	⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺	Mn (100 %)
56	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	Fe (91,7 %)
57	⁴⁰ Ar ¹⁷ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺	Fe (2,2 %)
58	⁴⁰ Ar ¹⁸ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺	Fe (0,28 %), Ni (68,3 %)
59	⁴⁰ Ar ¹⁸ O ¹ H ⁺	Co (100 %)

Tab. A-3: Verbesserungsfaktoren für Mn bezogen auf die Intensität ohne Modifizierzugabe in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytmenge (jeweils mit optimaler Modifiziermenge)

Modifizier	10 pg	50 pg	100 pg	250 pg
NaCl	2,5	1,7	1,3	1,1
PdCl ₂	3,9	2,2	1,6	1,5
IrCl ₃	9,9	3,9	2,9	2,5
ZrCl ₄	1,6	1,0	0,95	0,95
RhCl ₃	4,6	2,1	1,9	1,7
NiCl ₂	7,2	2,2	1,7	1,7
NH ₄ OCl	2,4	1,2	1,1	1,0
Pd(NO ₃) ₂	3,4	2,1	2,0	1,9
Mg(NO ₃) ₂	2,2	0,7	0,7	0,6
Ni(NO ₃) ₂	3,7	2,0	1,9	1,4
KNO ₃	3,5	2,4	1,7	1,5
NH ₂ H ₂ PO ₄	2,0	1,4	1,2	1,0
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,6	1,3	1,2	0,9

Tab. A-4: Verbesserungsfaktoren für Cu bezogen auf die Intensität ohne Modifizierzugabe in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytmenge (jeweils mit optimaler Modifiziermenge)

Modifizier	10 pg	50 pg	100 pg	250 pg
NaCl	3,3	1,6	1,3	1,2
PdCl ₂	5,9	2,8	2,0	1,8
IrCl ₃	14,6	3,6	2,4	1,9
ZrCl ₄	2,4	1,2	1,1	0,96
RhCl ₃	7,6	2,5	2,0	1,6
NiCl ₂	5,0	2,1	1,8	1,5
NH ₄ OCl	2,2	1,2	1,1	1,0
Pd(NO ₃) ₂	6,4	2,6	2,3	2,0
Mg(NO ₃) ₂	1,9	1,1	0,8	0,7
Ni(NO ₃) ₂	3,7	1,8	1,7	1,3
KNO ₃	3,7	1,9	1,7	1,3
NH ₂ H ₂ PO ₄	2,2	1,3	1,1	1,0
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,2	1,4	1,1	0,9

Tab. A-5: Verbesserungsfaktoren für Zn bezogen auf die Intensität ohne Modifizierzugabe in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytmenge (jeweils mit optimaler Modifizermenge)

Modifizier	100 pg	500 pg	1000 pg	2500 pg
NaCl	4,4	1,8	1,4	1,1
PdCl ₂	20,4	8,9	5,4	3,4
IrCl ₃	57,4	17,8	10,0	4,8
ZrCl ₄	17,5	2,2	1,8	0,9
RhCl ₃	(111,3)	9,3	5,5	2,9
NiCl ₂	46,9	7,1	4,0	2,1
NH ₄ OCl	4,1	1,2	1,0	0,9
Pd(NO ₃) ₂	-	3,4	1,1	0,7
Mg(NO ₃) ₂	-	3,1	1,4	0,7
Ni(NO ₃) ₂	12,1	2,2	1,3	0,7
KNO ₃	7,1	1,9	1,4	1,2
NH ₂ H ₂ PO ₄	5,1	1,8	1,2	0,7
Ca ₃ (PO ₄) ₂	20,0	3,3	1,9	1,3

* Relative Standardabweichungen der Meßwerte > 10 %

Tab. A-6: Verbesserungsfaktoren für Cd bezogen auf die Intensität ohne Modifizierzugabe in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytmenge (jeweils mit optimaler Modifizermenge)

Modifizier	10 pg	50 pg	100 pg	250 pg
NaCl	3,3	1,6	1,4	1,3
PdCl ₂	30,7	16,4	9,8	6,1
IrCl ₃	39,0	34,0	21,9	9,4
ZrCl ₄	-	3,1	1,6	0,8
RhCl ₃	(160)*	37,2	12,6	4,8
NiCl ₂	(86,5)*	17,9	9,6	4,7
NH ₄ OCl	-	1,6	1,2	0,9
Pd(NO ₃) ₂	-	1,7	0,6	0,5
Mg(NO ₃) ₂	-	9,2	3,0	1,3
Ni(NO ₃) ₂	-	3,0	2,0	1,0
KNO ₃	7,5	3,1	1,7	1,5
NH ₂ H ₂ PO ₄	5,4	3,9	2,3	0,9
Ca ₃ (PO ₄) ₂	(30)*	5,9	3,6	1,5

* Relative Standardabweichungen der Meßwerte > 10 %

Tab. A-7: Verbesserungsfaktoren für Pb bezogen auf die Intensität ohne Modifizierung in Abhängigkeit von der eingesetzten Analytmenge (jeweils mit optimaler Modifizierung)

Modifizierer	10 pg	50 pg	100 pg	250 pg
NaCl	8,8	4,0	2,7	1,6
PdCl ₂	24,8	6,8	3,5	2,3
IrCl ₃	18,7	7,1	4,7	2,9
ZrCl ₄	5,9	1,9	1,5	1,0
RhCl ₃	12,0	3,5	2,4	1,6
NiCl ₂	8,3	3,7	2,8	1,6
NH ₄ OCl	3,3	1,5	1,1	1,0
Pd(NO ₃) ₂	8,4	2,5	1,9	1,2
Mg(NO ₃) ₂	18,0	3,2	1,9	1,1
Ni(NO ₃) ₂	4,5	2,2	1,6	0,9
KNO ₃	7,9	3,7	2,0	1,3
NH ₂ H ₂ PO ₄	4,6	2,2	1,7	1,1
Ca ₃ (PO ₄) ₂	6,0	2,2	1,6	1,0

Tab. A-8 a: Potentielle spektrale Interferenzen durch die untersuchten Modifizierstoffe

Analyt (m/z)	NaCl	PdCl ₂	IrCl ₃	ZrCl ₄
Mn (55)	²³ Na ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺	¹¹⁰ Pd ⁺⁺ , ³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺	³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺	³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺
Cu (63)	²³ Na ⁴⁰ Ar ⁺			
Zn (66)				
Cd (111)		¹¹⁰ Pd ¹ H ⁺ ,		⁹⁴ Zr ¹⁷ O ⁺
Pb (208)		¹⁰⁴ Pd ₂ ⁺	¹⁹¹ Ir ¹⁷ O ⁺ , ¹⁹³ Ir ¹⁵ N ⁺	

Tab. A-8 b: Fortsetzung

Analyt (m/z)	RhCl ₃	NH ₄ OCl	NiCl ₂ /Ni(NO ₃) ₂	Pd(NO ₃) ₂
Mn (55)	³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺	³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺	³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺	
Cu (63)			⁶² Ni ¹ H ⁺	
Zn (66)			⁶⁴ Ni ² H ⁺	
Cd (111)				¹¹⁰ Pd ¹ H ⁺ ,
Pb (208)				¹⁰⁴ Pd ₂ ⁺

Tab. A-8 c: Fortsetzung

Analyt (m/z)	Mg(NO ₃) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	KNO ₃
Mn (55)		⁴⁰ Ca ¹⁵ N ⁺ , ³¹ P ¹² C ¹² C ⁺	³¹ P ¹² C ¹² C ⁺	³⁹ K ¹⁶ O ⁺
Cu (63)	²⁵ Mg ³⁸ Ar ⁺	³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	³⁹ K ¹² C ¹² C ⁺
Zn (66)	²⁶ Mg ⁴⁰ Ar ⁺	⁴⁰ Ca ¹³ C ¹³ C ⁺		
Cd (111)		³¹ P ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	³¹ P ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	
Pb (208)				

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Karsten Grünke
geboren am: 22. März 1968 in Köthen/Sachsen-Anhalt
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Ausbildung

1974 - 1982 Polytechnische Oberschule in Hermsdorf/Thüringen
1982 - 1986 Spezialschule physikalisch-technischer Richtung „Carl-Zeiss“ in Jena, Abitur
1986 - 1989 Armeedienst
1989 - 1994 Studium der Chemie an der Universität Leipzig
Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes
Diplomarbeit am UFZ-Umweltforschungszentrum in Leipzig
Thema: „Mikroanalyse biologischer Materialien mit ETV-ICP-MS“
Betreuer: Prof. Dr. K. Dittrich/Prof. Dr. G. Werner, Uni Leipzig

Praktika

1992 Praktikum im Forschungszentrum von Asea Brown Boveri (Schweiz)
1993 Praktikum im UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
1994/95 Praktikum/Freier Mitarbeiter bei Dicke & Wicharz Managementberatung

Promotion

Juni 1995 bis Arbeit an Dissertation „Untersuchungen zur ETV-ICP-MS unter besonderer
Dezember 1997 Berücksichtigung der Transportphänomene“ am UFZ in Leipzig;
Betreuer: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert, Uni Dortmund und Prof. Dr. H.M.
Ortner, TU Darmstadt
Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Analytik
Permoserstraße 15
D-04318 Leipzig
Telefon 0341/235-2370
Telefax 0341/235-2625