

Dipl.-Ing. Tamara Gusarova

**Wege zur genauen Charakterisierung  
hochreiner Materialien mit der  
Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GD-MS)**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Wege zur genauen Charakterisierung  
hochreiner Materialien mit der  
Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GD-MS)**

2010

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)

Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2010 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9813346-1-6

# Wege zur genauen Charakterisierung hochreiner Materialien mit der Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GD-MS)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

**Dipl.-Ing. Tamara Gusarova**

geb. am 28.05.1983 in Istra

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Markschies

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Panne

2. Gutachter: Prof. Dr. K. Rademann

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2009



*Meinen Eltern,  
Olga Makarova und Alexander Gusarov,  
für Unterstützung und Vertrauen*



# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Analyse hochreiner Metalle mittels GD-MS (Glimmentladungs-Massenspektrometrie). Der Schwerpunkt war dabei die Verbesserung der genauen Bestimmung von Elementspuren, insbesondere im  $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich, für den Kalibrierproben bekannter Zusammensetzung praktisch nicht existieren.

Zur Überwindung des Problems wurden flüssigdotierte Pulverpresslinge als synthetische Kalibrierproben für die Matrices Zn, In, Cu, Fe sowie Co und das System Co/C hergestellt. Durch umfassende Untersuchungen der Präparationsschritte und eine eingehende Charakterisierung der Presslinge konnte deren Herstellungsprozess optimiert und deren Verhalten in der Glimmentladung besser verstanden werden.

Das erarbeitete Quantifizierungskonzept wurde durch die Messung zertifizierter Matrixreferenzmaterialien mit Gehalten im  $\text{mg kg}^{-1}$ -Bereich validiert, und seine Eignung auf hohem metrologischen Niveau bei der sehr erfolgreichen Teilnahme an einem weltweiten Ringversuch der internationalen Metrologieinstitute nachgewiesen.

Gegenüber den bislang mangels tragfähiger Alternative verwendeten kalibrierprobenfreien Quantifizierungskonzepten ist der Einsatz der Presslinge bezüglich Richtigkeit, Unsicherheit und Rückführung auf das internationale Einheitensystem deutlich überlegen. Die GD-MS mit ihren Vorteilen als schnelle direkte Feststoffmethode erreicht so erstmalig die Analysenqualität der etablierten lösungsbasierten Analysemethoden, und erhöht damit ihren Anwendungsbereich deutlich, so dass sie schließlich auch für die Analyse von realen Proben für wichtige metrologische Fragestellungen angewendet werden konnte, wie für die Analyse von Zn-Fixpunktzellen, die für die Definition der internationalen Temperaturskala ITS 90 benötigt werden, oder für Primärnormale der chemischen Analytik.

Darüber hinaus wurde grundlegend die Übertragbarkeit der klassischen kalibrierprobenfreien Quantifizierungskonzepte auf das neu auf dem Markt befindliche hochauflösende GD-MS Gerät (Element GD) untersucht. Dabei wurden insbesondere die Einschränkungen herausgearbeitet, die für das völlig anders konstruierte Vorgängermodell VG 9000 nicht gelten.

Ergänzende Untersuchungen zum Hohlkathodeneffekt führten zwar nicht bei der GD-MS, wohl aber bei der GD OES (Glimmentladung mit optischer Emissionsspektrometrie), zu einer enormen Steigerung des Nachweisvermögens für Elementspuren.

## Abstract

The main aim of this work consists in the investigation, development and application of improved possibilities of accurate analysis of high purity materials using the solid sample technique of Glow Discharge Mass Spectrometry (GD-MS), as well as in the sensitivity enhancement of GD Optical Emission Spectrometry (GD-OES) by implicating the hollow cathode effect.

The emphasis of the PhD thesis consists in the accurate quantification for GD-MS. As appropriate certified reference materials (CRMs) for calibration are lacking in most cases an accurate quantification especially for trace elements mass fractions at  $\mu\text{g kg}^{-1}$  level can often not be achieved. To overcome this problem and to expand the possibilities of modern GD-MS hereby, synthetic standards were applied for calibration of both high resolution GD-MS instruments "VG 9000" and "Element GD". The standards were prepared by doping of matrix powder with trace element standard solutions followed by drying and pressing the doped powder to compact pellets. With the quantification approach worked out and described here accurate analysis results with small uncertainties can be achieved for most elements of periodic table in almost every matrix composition. Furthermore direct traceability of the analytical results to the International System of Units (SI) is provided ensuring their higher metrological quality.

Numerous additional systematic investigations concerning the preparation of the synthetic standards and their properties were carried out. The results of calibration of GD-MS instruments with synthetic standards for Co (Co-C), Cu, In, Fe and Zn matrices were checked by measuring CRMs. These results were also contrasted with those of other quantification approaches, as usually used in GD-MS routine. The results achieved with synthetic standards had the highest accuracy. The successful participation in the round robin test CCQM-P107 between international metrological institutes for analysis of high purity zinc demonstrated the high quality of the results based on the calibration procedure with synthetic standards. The quality of the results was comparable to those of established liquid sample methods. Additionally in the frame of this work high purity materials to be used for important metrological purposes of thermometry (fixpoint materials) and of analytical chemistry (primary standard materials) were comprehensively analyzed using the proposed quantification strategy.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	9
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole .....	12
1 Einleitung .....	19
2 Aufgabenstellung .....	20
3 Theoretischer Teil.....	22
3.1 Thermometrie: Thermometrische Fixpunkte .....	22
3.2 Stand der Wissenschaft zur Analyse von Reinstmetallen.....	24
3.3 Rückführung auf das SI .....	26
3.4 Historie und Grundlagen der Glimmentladungsquellen .....	29
3.5 Instrumentelle Aspekte zu den verwendeten GD-MS-Geräten „VG 9000“ und „Element GD“ .....	33
3.6 GD-MS Quantifizierungskonzepte .....	36
3.7 GD-OES: Aufbau und Quantifizierung; Hohlkathodeneffekt.....	41
4 Experimentelles .....	45
4.1 Untersuchungen zur Verbesserung der Genauigkeit und Rückführbarkeit der hochauflösenden GD-MS.....	45
4.1.1 Probenvorbereitung der Analysenproben.....	45
4.1.2 Herstellung der Kalibrierproben .....	49
4.1.3 Optimierung der Messparameter .....	56
4.1.4 Durchführung der Messungen.....	62
4.1.5 Quantifizierung der Analysenergebnisse.....	64
4.2 Untersuchungen zur Empfindlichkeitserhöhung der Grimmschen GD-OES durch Einbeziehung des Hohlkathodeneffekts .....	66
5 Ergebnisse und Diskussion.....	72
5.1 Teil I: Verbesserung der Genauigkeit und Rückführbarkeit der hochauflösenden GD-MS.....	72

5.1.1 Systematische Untersuchungen zu synthetischen Standards unterschiedlicher Herstellung.....	72
5.1.2 Verteilung der dotierten Elemente - Untersuchungen zur Homogenität der synthetischen Standards.....	82
5.1.3 Einfluss der Stromstärke und des Ar-Gassflusses in einer modifizierten Grimmschen Anregungsquelle auf die Messergebnisse .....	88
5.1.4 Analytik der Matrices Eisen (Eisen-Chrom), Kobalt (Kobalt-Kohlenstoff), Indium und Zink mit dem „Element GD“ .....	94
5.1.5 Untersuchung von Pin-Proben mit dem „Element GD“ .....	115
5.1.6 Kalibrierung des „VG 9000“ .....	121
5.1.7 Experimenteller Vergleich der Quantifizierungskonzepte der GD-MS .....	133
5.1.8 Untersuchungen an Fixpunktzellen .....	142
5.1.9 Ergebnisse zum Ringversuch CCQM-P107 für Zinkmatrix .....	150
5.1.10 Schlussfolgerungen und Ausblick zu den Untersuchungen mit der GD-MS .....	155
5.2 Teil II: Empfindlichkeitserhöhung der Grimmschen GD-OES durch Einbeziehung des Hohlkathodeneffekts .....	158
5.2.1 Kupfermatrix .....	158
5.2.2 Stahlmatrix .....	163
5.2.3 Zinkmatrix.....	165
5.2.4 Untersuchung der abgeglimten Probenoberflächen mit der Rasterelektronenmikroskopie .....	167
5.2.5 Ergänzende Untersuchungen zur Einbeziehung des Hohlkathodeneffekts bei der GD-MS.....	170
5.2.6 Schlussfolgerungen und Ausblick zu den Untersuchungen mit GD-OES .....	172
6 Zusammenfassung .....	174

Anhang A	Ermittlung der Unsicherheit .....	179
Anhang B	Beispiele für die flüssige Dotierung bei der Herstellung von den synthetischen Standards, die für die Kalibrierung eingesetzt wurden.....	180
Anhang C	Feste Dotierung mit Pulvern von Elementspuren in $\mu\text{m}$ -Korngrößen.....	183
Anhang D	Bestimmtheitsmaße der Kalibrierkurven von 45 dotierten Analyten in Zink-Pins, die unter $63 \text{ kN cm}^{-2}$ und $95 \text{ kN cm}^{-2}$ gepresst wurden (Kapitel 5.1.1) .....	184
Anhang E	Bestimmtheitsmaße und RSF-Werte, die bei der Kalibrierung des „Element GD“ mit synthetischen Standards von Fe-, Co-, Co-C-, Zn- und In-Matrices ermittelt wurden (Kapitel 5.1.4) .....	185
Anhang F	Bestimmungsgrenzen für In- und Zn-Matrices (Kapitel 5.1.4).....	194
Anhang G	Bestimmtheitsmaße und RSF-Werte, die bei der Kalibrierung des „VG 9000“ mit synthetischen Standards von Cu- und Zn-Matrices ermittelt wurden (Kapitel 5.1.6).....	195
Anhang H	Verteilung der Elementspuren in der In-Fixpunktzelle (Kapitel 5.1.8).....	199
Anhang I	Vergleich der SBR-Werte für P- und H-Proben bei der GD-OES..	201
Anhang J	Untersuchungen der bei der GD-OES abgeglimmten Probenoberflächen mit REM (Kapitel 5.2.4).....	204
Literaturverzeichnis .....		206
Abbildungsverzeichnis.....		212
Tabellenverzeichnis .....		221

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungsverzeichnis

AAS	engl. Atomic Absorption Spectrometry, Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
<i>aq</i>	lat. aqua, wässrige Lösung
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BE	Belgien
BG = LOQ	Bestimmungsgrenze, engl. Limit of Quantification
bzgl.	Bezüglich
bzw.	Beziehungsweise
CA	Kanada
ca.	circa, ungefähr
CCQM	engl. Consultative Committee for Amount of Substance
CGPM	engl. General Conference on Weights and Measures
d. h.	das heißt
DC	engl. Direct Current, Gleichstrom
DE	Deutschland
DOS-System	engl. Disk Operating System, Microsofts erstes Betriebssystem
EN	England
engl.	Englisch
ESA	Elektrostatistischer Analysator
<i>et al.</i>	lat. et alii/aliae/alia, und andere
<i>etc.</i>	lat. et cetera, und so weiter
evtl.	Eventuell
FANES	engl. Furnace Atomisation Non-thermal Excitation Spectrometry
FR	Frankreich

franz.	Französisch
GB	Vereinigtes Königreich Großbritannien und Nordirland
GD	engl. Glow Discharge, Glimmentladung
GD-MS	engl. Glow Discharge Mass Spectrometry, Glimmentladungs-Massenspektrometrie
GD-OES	engl. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, Glimmentladungs- optische Emissionsspektrometrie
ggf.	Gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
HC	engl. Hollow Cathode, Hohlkathode
HCD	engl. Hollow Cathode Discharge, Hohlkathodenentladung
HC-OES	engl. Hollow Cathode – Optical Emission Spectroscopy, Optische Emissionsspektroskopie mit Hohlkathode
HIMERT	engl. Novel High Temperature Metal Carbon Eutectic Fixed-points for Radiation Thermometry, Radiometry and Thermocouples
H-Probe	Hohlprobe für Hohlkathoden-Untersuchungen
HR	engl. High Resolution, hohe Auflösung
HV-Stufe	Empfindlichkeitseinstellung des Detektors
IBR	engl. Ion Beam Ratio, Ionenstrahlverhältnis
ICP-MS	engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-QMS	Quadrupol ICP-MS
ICP-SFMS	Sektorfeld ICP-MS
IDMS	engl. Isotope Dilution Mass Spectrometry, Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie
IMR	engl. Institute for Materials Research
ITS-90	engl. International Temperature Scale of 1990, internationale Temperaturskala von 1990
LA-ICP-MS	engl. Laser Ablation ICP-MS, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation
lat.	lateinisch

LR	engl. Low Resolution, niedrige Auflösung
LTE	engl. Local Thermal Equilibrium, lokales thermisches Gleichgewicht
max.	maximum
min.	minimum
MR	engl. Medium Resolution, mittlere Auflösung
MS	engl. Mass Spectrometry, Massenspektrometrie
n.u.	engl. normalised units, normalisierte Einheiten
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NG	engl. Negative Glow, negatives Glimmlicht
NG = LOD	Nachweisgrenze, engl. Limit of Detection
NMIJ	engl. National Metrological Institute of Japan
Nr.	Nummer
NRC (-CNRC)	engl. National Research Council of Canada
o. g.	oben genannte(r,s)
OES	engl. Optical Emission Spectrometry, optische Emissionsspektrometrie
<i>p. a.</i>	lat. pro analysi, für die Analyse (hohe Reinheitsstufe der Chemikalien)
PLTS-2000	engl. Provisional Low Temperature Scale of 2000
P-Probe	Planarprobe
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
RAMAN	Raman-Spektroskopie
rel.	relativ
REM mit EDX	Rasterelektronenmikroskopie (engl. SEM – Scanning Electron Microscopy) mit energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (engl. Energy Dispersive X-Ray Analysis)
RF	engl. Radio Frequency, Hochfrequenz
RM	Referenzmaterial
RSF	engl. Relative Sensitivity Factor, relativer Empfindlichkeitsfaktor
s.	siehe

s. o.	siehe oben
s. u.	siehe unten
SBR	engl. Signal-to-Background Ratio, Signal-zu-Background-Verhältnis
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SI	franz. Systeme International d'Unites, Internationales Einheitssystem
SIMS	engl. Secondary Ion Mass Spectrometry, Sekundärionenmassenspektrometrie
SS-MS	engl. Spark Source Mass Spectrometry, Funken- Massenspektrometrie
Standard-RSF	normierter RSF
TOF-SIMS	engl. Time-Of-Flight SIMS, Flugzeit-SIMS
u. a.	unter anderem
u. ä.	und ähnliches
USA	engl. United States of America, Vereinigten Staaten von America
usw.	und so weiter
VIM	franz. Vocabulaire international de métrologie, Internationales Vokabular für Metrologie
vs.	lat. versus, gegen
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

## Symbolverzeichnis

$A$	Analyt
$a$	Steigung der Kalibriergerade
$A I, A II$	Atom- bzw. Ionenspektrallinie eines Analyten
$B$	Feldstärke des Magneten
$b$	Schnittpunkt der Kalibriergerade mit der Ordinate
$d$	Unsicherheit der Einwaage
$D$	Differenz der Massenanteile
$E$	Elektrostatische Feldstärke des elektrostatischen Analysators
$e$	Ladung eines Elektrons
$e^-$	Elektron
$f_A, f_M$	Isotopenhäufigkeit des Analyten bzw. des Matrixelements
$G^*$	metastabiles Gasatom
$G^+$	Gasion
$G^0$	neutrales Gasatom
$H1, H2, \dots$	Unabhängige Messungen der Hohlprobe
$I$	Stromstärke in der Abb. 3
$I$	Intensität
$I_A, I_M$	Intensität der gemessenen Signale für Analyt bzw. Matrix
$I_{AA}$	Emissionsstrahlung der Emissionslinie eines Analyten/Wellenlänge im Kapitel 3.7
$I_{bkg}$	Untergrundintensität
$I_{max}$	Intensität im Signalmaximum
$IBR_M^A, \dots$	Ionenstrahlverhältnis eines Analyten zu dem seiner Matrix
$k$	Multiplikationsfaktor in der Abb. 18
$k$	Erweiterungsfaktor einer Unsicherheit
$m$	Ionenmasse
$M$	Matrix

$M^+$	Probenion
$M^0$	neutrales Probenatom
$\emptyset$	Durchmesser
$P_1, P_2, \dots$	Unabhängige Messungen der Planarprobe
$q$	Abtragrate
$r$	Radius des Magnetsektors bzw. des Elektrostatischen Analysators
$r$	Rückseite der Probe in der Abb. 11
$Ref$	Referenzwert
$R_{kl}$	Emissionsausbeute
$RSD$	engl. Relativ Standard Deviation, relative Standardabweichung
$RSF_M^A$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor für einen Analyten in einer Matrix
$RSF_{cal LR},$ $RSF_{cal MR},$ $RSF_{cal HR}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor, der nach Kalibrierung mit synthetischen Standards in niedriger, mittlerer bzw. hoher Auflösung bestimmt wurde
$RSF_{30mA},$ $RSF_{60mA}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor, der bei einer Stromstärke von 30 mA bzw. 60 mA bestimmt wurde
$RSF_{350}, RSF_{400}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor, der bei einem Entladungsgas-Durchfluss von 350 mL/min bzw. 400 mL/min bestimmt wurden
$RSF_{AQura},$ $RSF_{NRC}$	Relative Empfindlichkeitsfaktoren, die am VG 9000 im Laboratorium von AQura bzw. NRC ermittelt wurden
$RSF_{cal}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor, der nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmt wurde
$RSF_M, \dots$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor einer Matrix
$RSF_{Ma}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor, der von Matschat <i>et al.</i> [53] bestimmt wurde
$RSF_{max}, RSF_{min}$	Minimaler bzw. maximaler relativer Empfindlichkeitsfaktor
$RSF_{StdRSF},$ $RSF_{aus}$ $StdRSF$	Aus Standard-RSF abgeleitete matrixbezogene RSF-Werte
$RSF_z, RSF_q$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor für zylindrische Pin-Proben bzw. für Pins mit quadratischem Querschnitt
$RSF_{ZRM}$	Relativer Empfindlichkeitsfaktor, der bei einer Kalibrierung mit ZRM ermittelt wurde

$s$	Standardabweichung
$SBR_H, SBR_P$	Signal-zu-Untergrund-Verhältnis für Hohl- oder Planarproben
$s_{rel}$	Relative Standardabweichung
$StdRSF (Zn),$ $StdRSF (Co), \dots$	Auf RSF-Werte von Zn bzw. Co normierter relativer Empfindlichkeitsfaktor
$StdRSF,$ $StdRSF^A, \dots$	Normierter relativer Empfindlichkeitsfaktor (Standard-RSF) für einen Analyten
$\tan \alpha$	Tangens des Anstieges der Kalibrierkurve
$T_s$	Schmelztemperatur
$U$	Elektrische Spannung bzw. elektrische Beschleunigungsspannung
$u$	einfache Unsicherheit
$U; U_z, U_m$	erweiterte Unsicherheit; für zertifizierten bzw. gemessenen Wert
$v$	Geschwindigkeit der Ionen
$v$	Vorderseite der Probe in der Abb. 11
$w, w_M^A$	Massenanteil, Massenanteil eines Analyten in einer Matrix
$w(X,X), w(A), \dots$	Massenanteil eines Elements X in einer ideal reinen Substanz dieses Elements bzw. Massenanteil eines Analyten in der Probe
$w_{GD-MS}$	Mit GD-MS bestimmter Massenanteil
$w_{gem}, w_m$	gemessener Massenanteil
$w_n$	Massenanteil nach Herstellerangaben
$w_{zertif}, w_z$	zertifizierter Massenanteil
$X$	Element
$y$	Ordinate
$z$	Ionenladung
$\lambda$	Wellenlänge
$\Sigma$	Summe

# 1 Einleitung

„Hebt man den Blick,  
so sieht man keine Grenzen“

*Japanische Weisheit*

Die Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GD-MS) wird in chemischen Laboratorien und der Industrie dank ihrer Robustheit, ihrer hohen Empfindlichkeit und des geringen Aufwandes der Probenpräparation für die Analyse von festen Stoffen eingesetzt. Der universellen Anwendung der GD-MS sind aber aufgrund des Mangels an geeigneten kompakten Kalibrierstandards meist Grenzen gesetzt. Besonders für seltene Matrices, wie z. B. Indium, wurde bislang auf eine matrixangepasste Kalibrierung verzichtet. Für die Auswertung der Messergebnisse wurde in diesen Fällen eine theoretische Matrixanpassung durchgeführt, wobei die Ergebnisse mit Unsicherheiten bis zu einem Faktor von zehn belastet sind.

In den letzten Jahren wurde ein erheblicher Forschungsaufwand zur instrumentellen Weiterentwicklung der GD-MS-Technik geleistet und in einem neuen leistungsstarken und vielversprechenden GD-Massenspektrometer „Element GD“ der Firma Thermo Fisher Scientific umgesetzt. Immer noch bleibt aber nicht die Technik, sondern die Kalibrierung das maßgebliche Problem. Nach wenigen Forschungsarbeiten zur Kalibrierung der GD-MS wurde das Thema nicht weiter breit verfolgt (s. Kapitel 3.6). Somit konnte die GD-MS in vielen Fällen nur für bezüglich der Genauigkeit der Ergebnisse weniger anspruchsvolle Aufgaben eingesetzt werden, während für die vollständige Materialcharakterisierung mit kleinen Unsicherheiten die ICP-MS mit aufwändiger Probenvorbereitung eingesetzt wird.

Deswegen war ein neues Quantifizierungskonzept für die GD-MS notwendig, das eine hohe metrologische Qualität der Messergebnisse gewährleistet und somit die bisher existierenden Grenzen der GD-MS überwindet. Das würde auch den Einsatz der GD-MS für wichtige metrologische Ziele, wie eine genaue Charakterisierung von ultra-reinen Metallen, in erster Linie von chemischen Primärnormalen und thermometrischen Fixpunktmaterialien, erlauben.

## 2 Aufgabenstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der generellen analytischen Zielstellung der verbesserten Quantifizierung analytischer Ergebnisse mit der GD-MS. Darüber hinaus dient sie hauptsächlich zwei metrologischen Anwendungen, indem sie mit der Reinheitsbestimmung von ultra-reinen Stoffen befasst ist, welche als Fixpunktmaterialien in der Thermometrie oder als primäre Kalibriersubstanzen in der Elementbestimmung eingesetzt werden sollen.

Für die bessere Quantifizierung der Analysenergebnisse musste ein neues Kalibrierungskonzept entwickelt, systematisch untersucht und angewendet werden. Dabei handelt es sich um eine Kalibrierung der GD-MS-Geräte mit synthetischen Standards. Außer hoher Genauigkeit und damit kleinen Unsicherheiten bietet eine solche Kalibrierung auch eine direkte Rückführung der Messergebnisse auf das SI.

Verschiedene Herstellungsmöglichkeiten der Kalibrierproben sollten erprobt werden, einzelne Präparationsschritte sollten optimiert werden. Für die Qualitätsprüfung der hergestellten Kalibriestandards (Homogenität, Richtigkeit der Massenanteile von Analyten, usw.) waren systematische Untersuchungen unverzichtbar. Die hohe Qualität der Analysenergebnisse, die mit dem entwickelten Quantifizierungskonzept erreicht werden kann, war zudem im Rahmen eines internationalen Ringversuches unter Beweis zu stellen.

Nicht nur die neue Kalibrierungsstrategie, sondern auch das neue GD-MS-Gerät „Element GD“ sollte hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit und Einsatzbarkeit charakterisiert werden. Die Auswirkungen der Arbeitsparameter der Grimmschen Anregungsquelle sowie die Anwendbarkeit der klassischen Quantifizierungskonzepte waren hierbei zu hinterfragen. Für den Vergleich des neuen Massenspektrometers („Element GD“) mit dem seit langem gut charakterisierten Vorgängergerät „VG 9000“ waren Kooperationen zu anderen analytischen Laboratorien, die über dieses Gerät verfügen, aufzubauen und zu nutzen.

Es wurde angestrebt, die Kalibrierung mit synthetischen Standards auf ein möglichst breites Matrixspektrum mit dem Ziel anzuwenden, die nachfolgende Analyse der Reinstmetalle für die Thermometrie (Zn, In, Co und Co-C-Eutektika), die chemische Analytik (Zn- und In-Primärnormale), sowie für eine sicherere und effektive Energiegewinnung (Fe und Fe-Cr) mit hoher analytischer Qualität zu ermöglichen.

Die Ergebnisse der Analysen der Fixpunktmaterialien im Rahmen dieser Arbeit sollen eine Korrektur der gemessenen Fixpunkttemperatur näher an den idealen Wert

ermöglichen sowie die Unsicherheiten der weltweiten Temperaturbestimmung verringern und damit die metrologische Thermometrie insgesamt weiter verbessern. Einen besonderen Aspekt stellt dabei die Elementspurenverteilung in dem Material aus den Fixpunktzellen dar.

Die Ergebnisse der Messungen an Primärmaterialien für die chemische Analytik sollen der Erweiterung des Systems Nationaler Normale der Elementanalytik und damit der Verbesserung der metrologischen Basis anorganisch-chemischer Messungen im nationalen und zukünftig auch internationalen Maßstab dienen.

Mögliche alternative Methoden der direkten Feststoffanalytik sollten ebenfalls einbezogen werden. Dafür waren Untersuchungen zur Verbesserung der Empfindlichkeit der konventionellen GD-OES-Methode unter Verwendung des Hohlkathodeneffektes durchzuführen.

## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Thermometrie: Thermometrische Fixpunkte

In zunehmendem Maße ist eine genaue Temperaturmessung in Industrie, Medizin und besonders in verschiedensten Gebieten der Forschung, aber auch in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens erforderlich. Die Temperatur gehört zu den meistgemessenen physikalischen Größen. Die Wissenschaft, die sich mit der Temperaturmessung beschäftigt, ist die Thermometrie, und die Einheit der Temperatur ist gemäß des Internationalen Einheitssystem (SI) das Kelvin (K) [1].

Für eine weltweit vergleichbare Temperaturmessung wird die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90, International Temperature Scale of 1990) eingesetzt [1]. Sie basiert auf 17 gut reproduzierbaren thermodynamischen Gleichgewichtszuständen – Phasenübergängen verschiedener Reinstoffe, die Fixpunkte genannt werden [2,3]. Die Abstände der Temperaturskala sind naturgemäß nicht äquidistant, sondern werden zwischen den Fixpunkten nach vorgeschriebenen Verfahren interpoliert [2]. Außer der Temperaturskala ITS-90, die den Temperaturbereich von 0,6 K bis 1358 K abdeckt, existieren die Tieftemperatur-Skala (PLTS-2000, Provisional Low Temperature Scale of 2000) [3,4] für den Bereich von 0,9 mK bis 1 K und die Temperaturskala für den hohen Temperaturbereich von 1400 K bis 3200 K, die im Rahmen des HIMERT-Projektes (Novel High Temperature Metal Carbon Eutectic Fixed-points for Radiation Thermometry, Radiometry and Thermocouples) entwickelt wird [5].

Für die Darstellung und Weitergabe der Internationalen Temperaturskala sind nationale metrologischen Institute weltweit, wie die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Deutschland, verantwortlich. Die Fixpunkte der ITS-90 werden in Fixpunktzellen gemessen. Für den mittleren Temperaturbereich (29,8 °C – 1084,6 °C bzw. 302,9 K – 1357,8 K) ist die PTB in erster Linie für die Zn- und In- Fixpunkte verantwortlich, weshalb ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit in der systematischen Untersuchung, Optimierung und Durchführung der Analyse von diesen zwei Matrices besteht, wobei auch zusätzlich Untersuchungen für die Analytik von Co/C-Eutektikum-Fixpunkten durchgeführt wurden, die zu der neuen Hochtemperatur-Skala gehören. Diese Untersuchungen erfolgten in Kooperation mit dem japanischen metrologischen Staatsinstitut National Metrological Institute of Japan (NMIJ).

Bei den Fixpunkten von Reinstmetallen wird das reinste käuflich zugängliche Material des bestimmten Metalls in einem Tiegel aus reinem Graphit platziert und unter Ar-Schutzatmosphäre aufgeschmolzen. Seine Erstarrungs- bzw. Schmelztemperatur wird beim langsamen Abkühlen bzw. Aufheizen der Schmelze mit einem Platin-Widerstands-

thermometer besonderer Bauart [3] gemessen (Abb. 1). Unterschiedliche Zellengeometrien werden hierbei verwendet [6,7]. Dabei liegt der Trend bei Zellen mit kleinen Volumen, die es erlauben, den Verbrauch an teurem ultra-reinem Fixpunktmaterial zu verringern (150 g statt 1 kg an ultra-reinem Fixpunktmaterial).

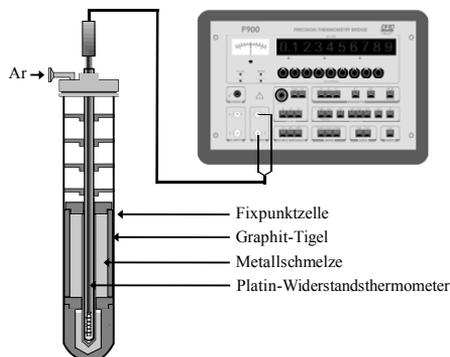


Abb. 1 Schematische Darstellung einer Fixpunktzelle (benötigt 150 g an Reinstmetall) nach [8]

Die Fixpunkttemperaturbestimmung dient zur Rückführung (s. Kapitel 3.3) der Temperaturmesswerte auf das SI. Heutzutage wird die Temperatur meistens mit praktischen Thermometern gemessen [9,10], wobei in speziellen Fällen auch Primärthermometer [11] eingesetzt werden können. Die Rückführungskette wird durch Verwendung von Sekundärthermometern und durch Einbeziehung von Referenzlaboratorien realisiert, die in Deutschland hierfür von der PTB akkreditiert sind. [12]

Im Rahmen der zahlreichen Untersuchungen der Fixpunkte und der Vergleiche der Ergebnisse von internationalen Instituten wurden große gegenseitige Abweichungen der Messwerte bei der Temperaturbestimmung festgestellt. Den größten Beitrag zu der Gesamtunsicherheit der Messung von Fixpunkttemperaturen lieferten die in der Schmelze vorhandenen Verunreinigungen [13-15]. Jede Verunreinigung verändert die Phasen-Übergangstemperatur eines reinen Metalls entsprechend den Phasendiagrammen. Die Größe des Einflusses hängt dabei von der Art der Elementspur und deren Stoffmenge ab. Der Einfluss jeder in dem realen Fixpunktmaterial vorliegenden Verunreinigung sollte für die Korrektur der gemessenen Fixpunkttemperatur berücksichtigt werden [16,17], dafür wurden Versuche zur gezielten Dotierung von Fixpunktzellen vorgenommen. [18,19]

Es existieren jedoch bisher noch keine einzuhaltenden Spezifikationen, die die obersten Gehaltsgrenzen der Spurenverunreinigungen von Elementen in hochreinen Materialien für die Thermometrie festlegen. Somit verwenden die internationalen Thermometrie-Institute weltweit Materialien aus unterschiedlichen Chargen von verschiedenen Herstellern, die sich in der Zusammensetzung und daher auch in ihrer

Fixpunkttemperatur unterscheiden. Um die Kontrolle der Ausgangsmaterialien sowie die Charakterisierung der in einem realen Fixpunkt-Material vorliegenden Verunreinigungen für die nachfolgende Korrektur der Fixpunkttemperatur zu ermöglichen, ist eine empfindliche und zuverlässige Spurenanalytik für die Fixpunkt-Materialien unverzichtbar.

## 3.2 Stand der Wissenschaft zur Analyse von Reinstmetallen

Mit der Entwicklung der Wissenschaft und Technik wurden immer mehr Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Materialien gestellt. Dabei wuchsen auch die Anforderungen an die analytischen Methoden zur Bestimmung der Reinheit eines Stoffes.

Um eine sehr genaue Reinheitsbestimmung durchzuführen, reicht die Genauigkeit der direkten Bestimmung des Massenanteils der Hauptkomponente oftmals nicht aus. Für die Reinheitsbestimmung ist daher meist der indirekte Weg erforderlich. Hierfür wird die Summe der Massenanteile aller Verunreinigungen von dem Massenanteil des ideal reinen Materials (Reinheit 100 %) abgezogen. Dabei ist zwischen der *nominalen metallischen* Reinheit (nur (einige) metallische Verunreinigungen in dem Material bestimmt), der *metallischen* Reinheit (alle metallische Verunreinigungen bestimmt) und der *Gesamtreinheit* (alle Verunreinigungen inklusive der Nichtmetalle sind bestimmt) zu unterscheiden. [20]

Für die Reinheitsbestimmung werden analytische Methoden eingesetzt, die eine schnelle empfindliche Multielementbestimmung der in dem Material vorliegenden Verunreinigungen erlauben. Besonders oft werden für diese Aufgabe massenspektrometrische Methoden ausgewählt. Für bestimmte Matrices kann die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [21] für die Reinheitsbestimmung eingesetzt werden, allerdings ist die Empfindlichkeit der Methode nicht für alle Analyten ausreichend und die Kosten für die Aktivierungsquelle sowie der Aufwand bei der Behandlung und Beseitigung von radioaktiven Zerfallsprodukten sind hoch.

Die massenspektrometrischen Methoden (MS) der anorganisch-chemischen Analytik unterscheiden sich voneinander durch die Ionisationsprinzipien und die Trennungsmechanismen der geladenen Teilchen. Als Methoden für die Analyse von Reinstmetallen kommen in Frage [22-26]:

- die MS mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, engl. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) [27,28] ist eine sehr empfindliche, robuste meist nasschemische Multielement-Methode. Die ICP-MS hat breite Anwendung in vielen Bereichen gefunden (z. B. Speziesanalytik [29]). Die ICP-MS wird als eine Hauptmethode für die Zertifizierung von Primärkalibriermaterialien verwendet [30,31], die als Nationale

Normale für Elementanalytik in Deutschland gelten [32]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ICP-MS für den Vergleich mit den GD-MS-Ergebnissen bei der Analyse hochreinen Metallen mit einbezogen.

- für sehr genaue Messungen und für bestimmte Analyten wird die Isotopenverdünnung als besondere Kalibrierstrategie eingesetzt - Isotopenverdünnungs-MS (IDMS, engl. Isotope Dilution Mass Spectrometry) [33-35] sowohl in Kombination mit der Thermoionen-MS (TIMS) als auch mit der ICP-MS [36]. Die IDMS wird hauptsächlich für eine sehr genaue Bestimmung eines Analytgehaltes in einer Probe verwendet und wird oft als eine Absolutmethode (Primärmethode) betrachtet. Die IDMS ist sehr aufwändig und nicht für die breite simultane Multielementbestimmung geeignet, des weiteren sind die bevorzugt verwendeten Multikollektorgeräte kostspielig.
- die Laserablations-ICP-MS (LA-ICP-MS, engl. laser ablation ICP-MS) [28,37-39], die den Vorteil einer Mikromethode aufweist [41], wodurch allerdings die Erzielung repräsentativer und verlässlicher Aussagen über die Bulk-Zusammensetzung mit erheblichem Aufwand verbunden sein kann. Die LA-ICP-MS ist unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Proben und mit Einschränkungen auch von der Geometrie der Probe. Das Einsatzfeld der LA-ICP-MS reicht über weite Bereiche, wie z. B. die Archäologie, die Geologie, Archäometrie und Medizin bis zu den neuartigen Studien in den Feldern Proteomics und Metallomics [41,42]. In der vorliegenden Arbeit wurde die LA-ICP-MS für die Untersuchungen zur Homogenität der Analytverteilung in den hergestellten Kalibrierproben eingesetzt.
- die Glimmentladungs-MS (GD-MS, engl. Glow Discharge Mass Spectrometry) [43-47]. (s. Kapitel 3.4, 3.5)
- die Funken-Massenspektrometrie (SS-MS, engl. spark source mass spectrometry), eine Methode, die in der Vergangenheit auch für die Multielement-Spurenbestimmung metallischer und nichtmetallischer Analyten in Reinstmetallen erhebliche Bedeutung erlangt hatte [48,49], jedoch heute kaum noch praktische Anwendung findet.
- die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS, engl. secondary ion mass spectrometry), die als sehr leistungsfähige, bildgebende Oberflächenmethode kaum zur quantitativen Analytik von Reinstmetallen eingesetzt werden kann. Die TOF-SIMS hat Nachweisgrenzen im  $\text{mg kg}^{-1}$ -Bereich und wird in Forschung und Technik, unter anderem auch für die Oberflächenanalyse von Halbleitern und dünnen Schichten eingesetzt [50]. Die Untersuchungen mit TOF-SIMS [51] dienen im Rahmen dieser Arbeit zur Analyse der Analytverteilung in den hergestellten synthetischen Standards. Allerdings wurde zusätzlich REM mit EDX [52]

(Rasterelektronenmikroskopie mit Energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis)) zur Klärung einiger Mechanismen einbezogen, wo die Information über die morphologische und topografische Oberflächenstruktur für die Charakterisierung eines festen Objektes nötig wurde (s. Kapitel 5.1.2 und 5.2.4).

Die ICP-MS und die TIMS erfordern beide in der Regel eine nasschemische Aufarbeitung der Proben, während die übrigen vier Methoden zur direkten Analyse oder Charakterisierung von Feststoffen eingesetzt werden. Der Vorteil von nasschemischen Methoden besteht in der einfachen Kalibrierung mit Einzel- bzw. Multielement-Standardlösungen. Nachteilig ist aber, dass die Proben für die Analyse aufgelöst werden müssen. Die Probenvorbereitung ist daher aufwändig und erfordert Zeit. Zusätzlich besteht die Gefahr der Kontamination der Probe und/oder des Analytverlustes, z. B. infolge einer unvollständigen selektiven Auflösung. Aufgrund einer starken Verdünnung der Probenlösungen für die Analyse wird Empfindlichkeit bei der Messung, bezogen auf die feste Ausgangsprobe, eingebüßt und der relative Anteil bestimmter nichtspektraler Interferenzen im Spektrum, die von Verbindungen der Atomen eines Analyten mit Wasser- und Säurenatomen stammen, wird größer.

Die Feststoffmethoden haben gegenüber den nasschemischen Methoden, wie eingangs bereits erläutert, den Vorteil, dass keine aufwändige Probenvorbereitung erforderlich ist. Der große Nachteil besteht aber darin, dass aufgrund des Matrixeffektes kompakte Proben ähnlicher Zusammensetzung und vergleichbarer physikalischer Eigenschaften für die Kalibrierung benötigt werden.

Bei den Feststoffmethoden ist die GD-MS für die Reinheitsbestimmung die Methode der Wahl. Es können unterschiedliche Quantifizierungsmöglichkeiten eingesetzt werden (s. Kapitel 3.6). Oft wird mit zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM) kalibriert, wobei diese in der Regel nur für bestimmte Matrices und für eine begrenzte Anzahl an Analyten und Massenanteilen vorhanden sind. Demzufolge wurde in dieser Arbeit eine neue Kalibrierstrategie für die GD-MS entwickelt, wobei die GD-MS mit selbst hergestellten synthetischen Standards für die meisten Analyten in einigen Matrices kalibriert wurde. Ein wesentlicher Vorteil der neuen Kalibrierungsmethode ist eine direkte Rückführung der Analysenergebnisse auf die Internationale Einheitssystem (SI) [53].

### 3.3 Rückführung auf das SI

Die Rückführung der Kalibrierungen und Messungen auf das SI wird zunehmend durch entsprechende internationale Normen (wie ISO/IEC 17025) gefordert [54]. Über die Verwendung von SI-Einheiten und die Rückführung der Messergebnisse auf diese wird

die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zwischen verschiedenen Laboratorien und Ländern und über die Zeit hin gewährleistet [55].

Das Internationale Einheitssystem SI (franz. Systeme International d'Unites) ist seit 1960 die offizielle Bezeichnung für das System von Messgrößeneinheiten, Regeln für Präfixe, kohärenten Einheiten usw. Es wurde bei der 11. "Allgemeinen Konferenz für Gewichte und Messsysteme" (CGPM, engl. General Conference on Weights and Measures) festgelegt und beinhaltet die sieben Basiseinheiten (Größen): Meter (Länge), Kilogramm (Masse), Sekunde (Zeit), Ampere (elektrischer Strom), Kelvin (Thermodynamische Temperatur), Mol (Stoffmenge) und Candela (Lichtintensität). [1]

Für chemische Messungen spielt die Identität des zu bestimmenden Stoffes (in der analytischen Chemie oft als Analyt bezeichnet) eine maßgebende Rolle - die unzureichende Selektivität der Messung kann ein verfälschtes Analysenergebnis verursachen. Demzufolge sind Stoffmenge und Identität des Stoffes immer zusammen zu betrachten [56].

Da die gesamte Zusammensetzung einer realen Probe oft nicht bekannt ist, ist die Gesamtprobe nicht über die Stoffmenge, sondern über die unspezifische Gesamtmasse zu beschreiben. Masse und Stoffmenge sind unterschiedliche Eigenschaften der Materie, sie sind jedoch über das Konzept der molaren Masse konvertierbar. Der Gehalt eines Analyten in der Probe wird meist als Massenanteil quantifiziert.

Für den Massenanteil eines Elements  $X$  in einer ideal reinen Substanz dieses Elements gilt ( $w(X,X) \equiv 1$ ). Eigentlich handelt es sich hierbei um eine dimensionslose Größe, sie wird aber meistens zum bessern Verständnis in „kg/kg“ angegeben um zu verdeutlichen, dass es sich um Kilogramm des definierten Analyten pro Kilogramm der Probe handelt. Damit diese Einheit experimentell zugänglich wird, muss sie durch ein Material realisiert werden. Da die Matrixeffekte bei der chemischen Analyse eine wesentliche Rolle spielen, ist die Realisierung der SI-Einheit für verschiedene Stoffe nützlich bzw. sogar unumgänglich. In Deutschland wird daher ein System primärer Kalibriersubstanzen als Basis für die nationalen Normale entwickelt, welche Reinstmetalle darstellen, deren absolute Reinheit bestimmt ist. Sie dienen als direkte Transfornormale der Rückführung der Messergebnisse in der anorganischen analytischen Chemie auf das SI [32,57].

Unter dem hier verwendeten Begriff „Rückführung der Analysenergebnisse auf SI“ ist die metrologische Rückführung im Sinne des VIM (Internationales Vokabular für Metrologie) [58] gemeint. Das bedeutet praktisch, dass die Analysenergebnisse durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen mit gegebenen Messunsicherheiten auf die materielle Verkörperung der entsprechenden SI-Einheit des internationalen Einheitensystems bezogen sind. Das bedeutet, dass man den Weg von

der SI-Einheit bis zum eigentlichen Analyseergebnis entsprechend der Hierarchie der Kalibrierung nachverfolgen kann. Als Beispiel werden die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vereinfacht betrachtet (Abb. 2).

Bei einer Diskussion über Rückführbarkeit sind zwei grundlegende Fragen zu beantworten: „worauf“ (Kästchen in der Abb. 2) und „wie“ (verbindende Linien in der Abb. 2) ist das Messergebnis rückführbar. Die erste Frage ist meist einfach zu beantworten, die Rückführbarkeit auf das SI lässt sich prinzipiell leicht durch Verwendung von SI-Einheiten erreichen. Die Frage „wie“, die Art und Weise der Rückführung, beinhaltet nicht nur die Darstellung der Intention, sondern auch den Nachweis der korrekten Umsetzung derselben. Letzteres erfordert das Verständnis des Messprozesses, der Probenpräparation und der Realisierung der SI-Einheit.

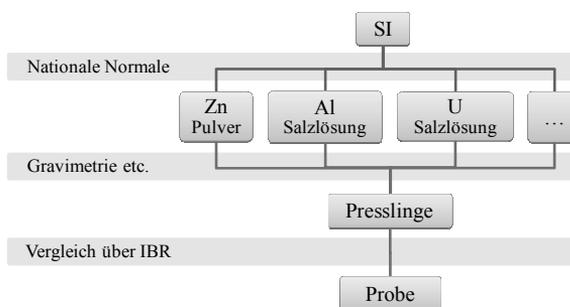


Abb. 2 Schematische Darstellung der Rückführungskette des Analyseergebnisses auf das SI

Die im Rahmen der Arbeit für die Herstellung von synthetischen Standards (Presslinge) verwendeten Matrixpulver (in dem Beispiel in der Abb. 2 - Zink) und Standardlösungen sind von hinreichend bekannter Reinheit und selbst über nationale Normale auf das SI rückführbar. Die gravimetrische Herstellung der synthetischen Standards ist im Kapitel 4.1.2 im Detail dargestellt, der Vergleich von Kalbrierstandard und Probe über die gemessenen Signale (IBR, Ionenstrahlverhältnis) ist im Abschnitt 4.1.5 beschrieben. Die Rückführung der Messergebnisse auf das SI ist somit auf kürzestem denkbarem Weg realisiert.

Bei Anwendung von Matrix-ZRM für die Kalibrierung würde ein zusätzlicher Schritt (die Kalibrierung für die Bestimmung der zertifizierten Gehalte) eingefügt und somit wäre die Rückführungskette verlängert. Mit jedem zusätzlichen Schritt in der Rückführungskette wächst nicht nur die Unsicherheit des Ergebnisses, sondern auch die Gefahr eines groben Fehlers [59,60]. Da die Rückführungskette beim Einsatz von synthetischen Kalibrierstandards deutlich kürzer und direkter als bei der Verwendung von ZRM für die Kalibrierung ist, wird im Fall einer Kalibrierung mit synthetischen Standards über eine „direkte“ Rückführung auf das SI gesprochen, wobei die Kalibrierung mit ZRM als „indirekt“ angesehen wird. Für eine Reinheitsbestimmung eines Stoffes ist die direkte

Rückführung von großem Vorteil, da in diesem Fall die Ergebnisse der GD-MS-Analyse auf gleichem metrologischen Niveau mit den Ergebnissen der ICP-MS einzustufen sind.

### 3.4 Historie und Grundlagen der Glimmentladungsquellen

Die Glimmentladung wurde zuerst von Goldstein als eine einfache Ionenquelle („Kanalstrahlen“) in der Mitte der Achtziger Jahre des 19. Jahrhunderts entdeckt [61,62]. Sie wurde dann in Verbindung mit dem ersten Massenspektrographen von Thomson [63] eingesetzt, mit dem er die Existenz von mehreren Isotopen eines Elements nachgewiesen hat [61]. Darauf folgend wurde die Glimmentladungsmassenspektrometrie (GD-MS) für die Elementcharakterisierung sowie für Messungen der Isotopenverhältnisse verwendet, sie hatte aber zunächst keine direkte Anwendung in der analytischen Chemie gefunden. Ein entsprechender Platz in der massenspektrometrischen Analyse von festen Stoffen wurde durch die Funkenmassenspektrometrie belegt, obgleich die Funkenentladung eine deutlich geringere Stabilität als die Glimmentladung aufweist [64,65]. Zur gleichen Zeit wurde jedoch die Glimmentladung in verschiedener Ausführung in Verbindung mit anderen analytischen Methoden (wie der Atomabsorption, der Atomfluoreszenz [66] und andere [67]) insbesondere aber mit der optischen Emissionsspektrometrie (GD-OES, engl. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) [21,68,69] eingesetzt. Seit dem Jahre 1947 wurden Hohlkathodenlampen als eine spezielle Art der Glimmentladung besonders populär (s. Kapitel 3.7). In den 70er Jahren hat Harrison [70] hohe Intensitäten der Ionenlinien in der Hohlkathoden-GD-OES nachgewiesen. Coburn zeigte die Möglichkeit, die Glimmentladungsquelle für die MS anzuwenden und begründete damit die Entwicklung der heutigen GD-MS. Im Jahre 1967 patentierte Grimm [71,72] eine neue Glimmentladungsquelle, die seitdem in der OES und neuerdings auch in der MS verwendet wird. Seit 1985 wurden die ersten kommerziellen GD-MS-Geräte verkauft, die eine erfolgreiche Anwendung für die direkte Analyse von festen Stoffen im Spuren- und extremen Spurenbereich gefunden haben. In den letzten 10 Jahren wurde zwei große internationale Netzwerk-Projekte gestartet – „Glow Discharge Spectroscopy for Spectrochemical Analysis“ (1999-2002) [73] und GLADNET (2007-2011) [74] -, die sich mit der Entwicklung und Forschung zur Glimmentladungs-Spektrometrie beschäftigten bzw. beschäftigen.

Eine Glimmentladung stellt eine Gasentladung dar, die in der Atmosphäre eines inerten Gases bei vermindertem Druck zwischen zwei Elektroden gezündet wird. In der Abb. 3 sind drei Arten einer Gasentladung illustriert: Townsend-Entladung, Glimmentladung und Bogenentladung. In der Analytik haben die letzteren beiden Anwendung gefunden. Die

Bogenentladung in Form von Niederstrom-Gleichstrombögen in Luft- oder auch Edelgasatmosphäre hatte seit den Anfängen der optischen Emissionsspektrometrie bis in die siebziger Jahre des 20. Jahrhunderts eine führende Rolle als Methode zur Analyse pulverförmiger Proben, aber auch von Metallen und Lösungen gehabt. Die analytische elektrische Funkenentladung stellt im Wesentlichen eine pulsierende Hochstrom-Bogenentladung, meist unter Normaldruck in Edelgasatmosphäre, dar. Sie ist traditionell für die Analyse kompakter metallischer Proben als Anregungsquelle der OES extrem weit verbreitet und aus dem Metallurgiesektor, besonders den Metallhütten, nicht wegzu-denken, wo sie sich mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ergänzt. Die Funkenentladung wurde auch als Ionisierungsquelle für die hochempfindliche Elementspurenbestimmung mit der Massenspektrometrie eingesetzt. Diese Methode wurde durch die hier beschriebene GD-MS abgelöst, die analytisch stetig zunehmende Bedeutung erlangt.

Die in der Abb. 3 von links nach rechts steigende Stromstärke kann im Prinzip auch durch einen steigenden Druck in der Quelle ersetzt werden. Druck, Stromstärke und Spannung sind in einer Glimmentladung stark miteinander korreliert [75].

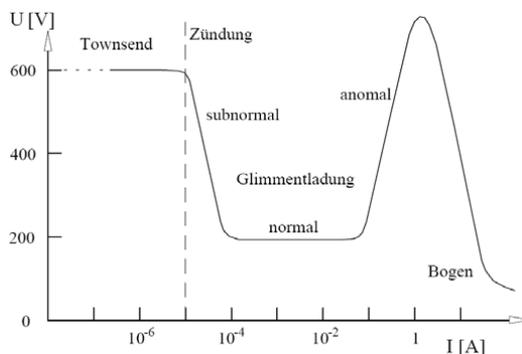


Abb. 3 Schematischer Strom-Spannungs-Verlauf bei mit Gleichstrom (DC, engl. direct current) betriebenen elektrischen Gasentladungen [76]

Wenn die zwischen zwei Elektroden bei einem Druck von einigen hundert Pa angelegte Spannung die Durchschlagspannung erreicht, so wird bei kleinen Stromstärken zunächst eine dunkle (Townsend) Gasentladung erzeugt. Bei einer Erhöhung der Stromstärke bis in den mA-Bereich wird die Anzahl der geladenen Teilchen und mit diesen die Lichtemission deutlich steigen. Von dieser „glimmenden“ Leuchterscheinung leitet sich der Name „Glimmentladung“ ab. Soweit die Entladung nicht die ganze Probenfläche bedeckt, wird eine weitere Erhöhung der Stromstärke keine Änderung der Spannung verursachen, da die Stromdichte unverändert bleibt, dabei wird von einer normalen Glimmentladung gesprochen. Ab dem Punkt, wo die Entladung die Probe vollständig bedeckt, steigt die Stromdichte und demzufolge die Spannung - das ist die Charakteristik einer anomalen Glimmentladung [64]. Ab einem bestimmten Punkt verursacht eine

weitere Erhöhung der Stromstärke eine Vergrößerung der Stromdicht dermaßen, dass die Probe erhitzt wird und die Probenatome zunehmend durch eine thermische Verdampfung freigesetzt werden. Dieser Bereich ist der Übergangsbereich zur Bogenentladung.

Es sind verschiedene Arten der Glimmentladungen bekannt, die durch unterschiedliche Geometrien der Quelle verursacht werden. Die drei wichtigsten sind die Diodengeometrie, die Hohlkathodengeometrie und Grimmsche Geometrie. Die Eigenschaften einer Hohlkathoden-Glimmentladung werden in dem Kapitel 3.7 dargestellt. Die beiden anderen Geometrien werden im Weiteren diskutiert.

Wenn die einzelnen Zonen einer Glimmentladung, die zwischen zwei parallelen Elektroden brennt (Dioden-Geometrie), vereinfacht betrachtet werden, so sind folgende Zonen zu beobachten (Abb. 4, links) [67,77]:

- 1) Der Kathodenfall (Kathodenschicht mit benachbarten Dunkelräumen) – die im Abtragprozess von der Kathode gebildeten primären Elektronen werden in die Richtung Anode beschleunigt, wobei deren Energie zuerst für die Anregung der Atome zu gering (Aston'scher-Dunkelraum), dann ausreichend (glimmendes Kathodenschicht) und schließlich zu groß ist (Kathoden-Dunkelraum). Der größte Potenzialgradient befindet sich nahe der Probenoberfläche.
- 2) Der Bereich des negativen Glimmlichts (NG-Bereich) ist dagegen fast feldfrei, dort finden zahlreiche Ionisations- und Rekombinationsprozesse statt, die für die stärkste Glimmlicht-erscheinung des Plasmas sorgen. Da dieser Bereich für die Erzeugung der analytischen Signale verantwortlich ist, wird versucht, den Abstand zwischen Kathode und Anode so einzustellen, dass der NG-Bereich möglichst groß wird.
- 3) Faraday-Dunkelraum und die positive Säule mit der anschließenden Anoden-Dunkelraum und –glimmlichtregionen sind ohne wesentliche analytische Bedeutung. Diese werden hauptsächlich bei Beschleunigung/Abbremsung primäre Elektronen gebildet.

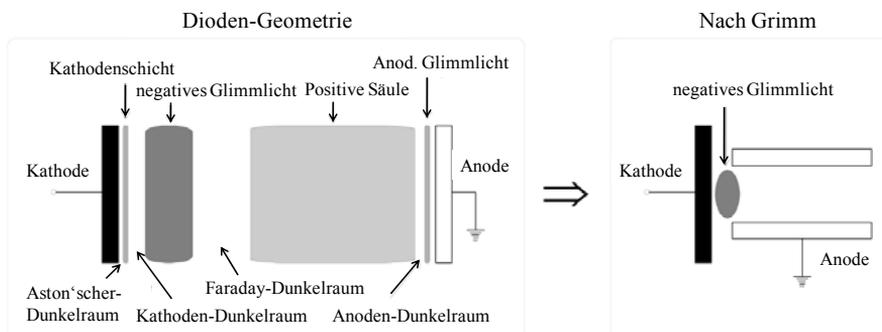


Abb. 4 Schematischer Aufbau einer Glimmentladung bei einer Dioden-Geometrie (links) bzw. nach Grimm (rechts) nach [77]

Bei der Zündung einer Glimmentladung führt ein Durchschlag des Entladungsgases zur Bildung von Gasionen und Elektronen. Die Elektronen werden von der negativ geladenen Kathode weg beschleunigt und weisen in dem NG-Bereich des Plasmas Temperaturen von einigen 10 000 K ( $> 5$  eV) auf, die sogar höher als die bei üblichen Plasmen unter Atmosphärendruck sind, obwohl die Temperatur des neutralen Gases nur wenig über der Zimmertemperatur liegt. Da die verschiedenen Teilchen unterschiedliche Temperaturen aufweisen, ist die Voraussetzung für das Vorliegen eines lokalen thermischen Gleichgewichts (LTE, engl. local thermal equilibrium) *nicht* erfüllt. Somit gehört die Glimmentladung zu den nichtthermischen Plasmen. [61,64]

Bei Glimmentladungen werden die positiv geladenen Gasionen zu der negativ geladenen Probenoberfläche, die hier als Kathode dient, so stark beschleunigt, dass die Gasteilchen aus der Oberfläche die Probenatome herausschlagen (Kathodenzerstäubung, Sputtering)[78]. Die meisten Gasionen nehmen auf dem Weg zur Kathode an mehreren Stößen mit anderen Teilchen teil, somit ist die mittlere Energie der schlagenden Gasteilchen ca. viermal kleiner als aus der angelegten Spannung gefolgert werden könnte [64]. Als Entladungsgas in analytischen GD-Quellen wird meist Argon verwendet, aber auch zahlreiche Beispiele der Verwendung von Gasmischungen [79-88] sind bekannt. Nur zerstäubte Probenatome mit ausreichender kinetischer Energie gelangen bis zu dem NG-Bereich des Plasmas, wo sie ionisiert werden. Somit sind die Zerstäubung und Ionisierung in einer Glimmentladungsquelle zeitlich und räumlich getrennt.

Die Ionisation der Probenatome findet in dem NG-Bereich der Entladung statt. Die Probenatome nehmen an folgenden drei wichtigsten Ionisationsprozessen teil (mit:  $G^{\circ}$  = neutrales Gasatom;  $G^*$  = metastabiles Gasatom;  $G^+$  = Gasion;  $M^{\circ}$  = neutrales Probenatom;  $M^+$  = Probenion;  $e^-$  = Elektron) [67,89-91]:

1) Elektronstoßionisation



2) Penningionisation:



3) Asymmetrische Ladungsübergang-Ionisation



Der asymmetrische Ladungsübergang ist unter den drei genannten Ionisationsprozessen der am wenigsten wahrscheinliche, denn er gilt nur für Probenatome, die ungefähr die gleiche Ionisationsenergie wie die Gasatome haben. Die Penningionisation ist dagegen für alle Probenatome wirksam, deren Ionisationsenergie kleiner als die Energie eines metastabilen Gasatoms ist (Dichten der metastabilen Teilchen von ca.  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  wurden berichtet [64]). Als Hauptionisationsmechanismus wird die Elektronenstoßionisation

angesehen. Der NG-Bereich weist Elektronendichten von bis zu  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  auf [64]. Es wurden mehrere Arbeiten zur Modellierung der Ablations-, Ionisations- und anderer Prozesse in einer Glimmentladung durchgeführt, die hauptsächlich von Bogaerts unter Verwendung der Monte Carlo und von Fluid-Modellen stammen [92-103].

Seit Grimm die neue Glimmentladungsquelle entwickelt hat, spricht man bei Anwendung dieser von einer „Grimmschen Entladung“. Sie hat drei maßgebende Charakteristika: sie ist eine behinderte, verkürzte und anormale Glimmentladung. In einer Grimmschen Entladung dient eine flache Probe als Kathode. Die Anode stellt ein Rohr dar, dessen Stirnfläche sich in einem 0,2 mm großen Abstand von der Kathode befindet. Der kleine Abstand erlaubt es dem Plasma nicht, außerhalb der Fläche, die der Anodeninnenfläche gegenüber liegt, auszubrechen. Das lässt sich mit dem geringen Druck in dem Raum, der zwischen der Anodenstirnfläche und der Kathode erzeugt wird, durch die große freie Weglänge der Teilchen in der Quelle sowie durch das Paschen-Gesetz erklären [61]. Da die Entladung räumlich begrenzt ist, wird mit einer steigenden Stromstärke die Spannung steigen (Abb. 3), d. h. die Entladung ist anormal. Verkürzt wird die Grimmsche Glimmentladung nicht nur im Hinblick auf den Abstand zwischen beiden Elektroden, sondern auch durch die dadurch verkürzten Entladungszonen (Abb. 4, rechts), wobei die positive Säule und der Faraday-Dunkelraum verschwinden und das negative Glimmlicht den Großteil des Plasmavolumens ausmacht. Die Eigenschaften einer Grimmschen Glimmentladung wurden in mehreren Forschungsarbeiten [104-108] meistens in einer Kombination mit einem Optischen Emissionsspektrometer untersucht. Die Grimmsche GD-Quelle ist heutzutage weit verbreitet in der modernen GD-OES [68] (Kapitel 3.7) und seit 2005 in einem speziellen Design in dem hochauflösenden GD-MS-Gerät „Element GD“ von Thermo Fisher Scientific [109] (Kapitel 3.5) integriert, da die Glimmentladung im Vergleich zu anderen Quellen für die direkte Feststoffanalytik (Bogen-, Funkenentladung) ein stabiles Signal und somit eine hohe Präzision liefert.

### **3.5 Instrumentelle Aspekte zu den verwendeten GD-MS-Geräten „VG 9000“ und „Element GD“**

In jüngster Zeit wurden zwei doppel-fokussierende GD-Massenspektrometertypen kommerziell verfügbar: das „VG 9000“ [110,111] und das „Element GD“ [112]. Heute, 2009, ist nur noch das „Element GD“ kommerziell erhältlich, da das „VG 9000“ mit dem Aufkommen des „Element GD“ nicht mehr produziert wird. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit beiden Gerätetypen und beiden dabei möglichen Probenarten (flachen und stabförmigen Proben) durchgeführt.

Das „VG 9000“ (VG Elemental Ltd., Winsford GB) war seit 1985 käuflich zu erwerben. Es war das erste kommerzielle GD-MS, das in etlichen Laboratorien der Wissenschaft und Industrie weltweit seine erfolgreiche Anwendung gefunden hat. Mit dem Gerät kann die Zusammensetzung von festen elektrisch leitenden Proben untersucht werden. Dabei können die Massenanteile der meisten Elemente des Periodischen Systems bis hinab in den  $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich bestimmt werden. Das „VG 9000“ besitzt eine GD-Quelle mit einer *normalen* Glimmentladung (s. Kapitel 3.4). Die Messung an dem „VG 9000“ erfolgt bei einer niedrigen Leistung (typisch sind 1 kV, 3 mA), dabei ist die typische Vorbrennzeit für die Signalstabilisierung und den Abtrag der kontaminierten Oberfläche mit etwa 30 Minuten recht lang. Eine Messung dauert ca. 15-20 min, somit muss für eine Analyse einer Probe mit 1-1,5 Stunden Analysenzeit gerechnet werden. [113,114]

Das „Element GD“ (Thermo Fischer Scientific) [115] erschien im Jahre 2005 auf dem Markt, nachdem für dieses Gerät, und besonders für die Modifizierung der darin enthaltenen Grimmschen GD-Quelle, erhebliche Forschungsarbeiten an verschiedenen Stellen im Rahmen des EU-Projektes „Automated GD-MS“ [116] erfolgt waren [109,117-122]. Die GD-Quelle des Gerätes „fast flow Grimm type GD-source“ (Grimm-Typ GD-Quelle mit hohen Flussraten) [99] (Abb. 5) erzeugt eine Grimmsche Glimmentladung (*anormal*, s. Kapitel 3.4) und ermöglicht einen effektiven Probenmaterialabtrag (einige  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) bei höheren Strömen und Gasflüssen als in der Quelle des „VG 9000“. Dadurch werden die Messzeiten gegenüber dem „VG 9000“ wesentlich verkürzt und der Probenumsatz wird entsprechend deutlich erhöht.

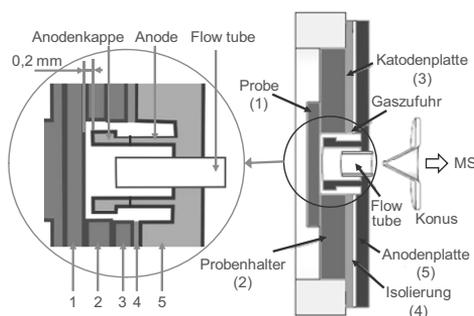


Abb. 5 Schematische Darstellung nach [125] der Grimmschen GD-Quelle für die Analyse von flachen Proben mit dem „Element GD“. Die Peltier-Kühlung ist in die Kathodenplatte eingebaut

Die modifizierte Grimmsche GD-Quelle des „Element GD“ besteht aus einer wassergekühlten Anodenplatte, die geerdet ist und aus einer Kathodenplatte, die auf einem negativen Potenzial liegt (Abb. 5). Die flache Probe wird in einem Probenhalter befestigt, der an die Kathodenplatte angeflanscht wird. Die Probe dient als Kathode und befindet sich in einem ringförmigen Bereich in einem Abstand von 0,2 mm (Voraussetzung für

eine Grimmsche GD) direkt gegenüber der Stirnfläche des Anodenrohrs, das in die Anodenplatte hinein geschraubt ist. Die Proben müssen unbedingt flach sein, damit der Abstand von 0,2 mm eingehalten wird. Der Hauptunterschied der Konstruktion gegenüber der ursprünglichen Grimmschen GD-Quelle in der OES [71,72,123] besteht in einem speziell für das „Element GD“ entwickelten Gasfluss-Röhrchen im Anodenrohr (der „Flow tube“), das eine Gasströmung zu der Probe und von der Probe in das Massenspektrometer ermöglicht [112,124]. Die „Flow tube“ und die Anodenkappe (eine seit 2006 eingeführte Konstruktion) werden für jede Probe ausgetauscht, damit das rückdeponierte Probenmaterial entfernt wird und Bedingungen zur reproduzierbaren Probenmessung gegeben sind.

Beide Massenspektrometer bestehen aus folgenden Hauptkomponenten: Anregungsquelle, Ionenoptik, Massenanalysator und Detektor (Abb. 6).

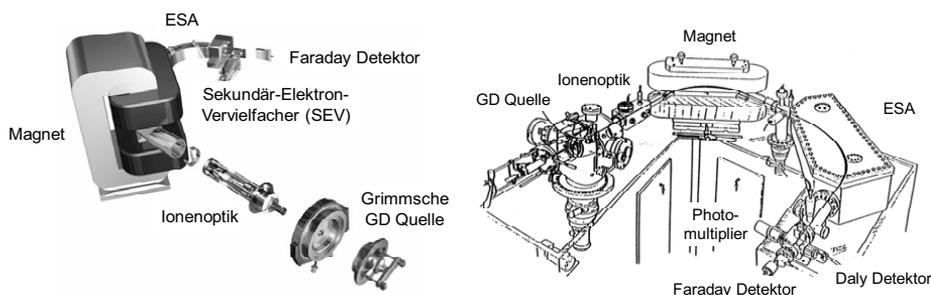


Abb. 6 Schematischer Aufbau der Glimmentladungsmassenspektrometer „Element GD“ nach [125] (links) und „VG 9000“ nach [126] (rechts)

Außer prinzipiellen Unterschieden der GD-Quellen (s. o.) wird beim „VG 9000“ eine Kryokühlung der Proben mit flüssigem Stickstoff eingesetzt, während beim „Element GD“ Peltier-Elemente für eine indirekte Kühlung über die Cu-Kathodenplatte verwendet werden ( $T \geq -25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Zusätzlich kann die Messung beim „Element GD“ in drei Massenauflösungen (niedrige 300, mittlere 4 000 und hohe 10 000) erfolgen, während beim „VG 9000“ mit einer einzigen Massenauflösung von 4 000 gemessen werden kann.

Die Unterschiede zwischen beiden Gerätetypen sind naturgemäß auch durch den Fortschritt der Technik in den 20 Jahren zwischen dem Erscheinen der Gerätetypen zu erklären. Z. B. wurde beim „Element GD“ anders als im „VG 9000“ ein neu entwickelter, wesentlich kleinerer Magnet mit hoch laminiertem Magnetkern eingesetzt, der zu der deutlich kleineren, laborgerechten Dimensionierung des „Element GD“ und der wesentlich schnelleren magnetischen Scanfähigkeit des Gerätes beitrug. Für beide Geräte wird der prinzipiell gleiche doppelfokussierende Massenanalysator, angeordnet in einer umgekehrten Nier-Johnson-Geometrie [65] eingesetzt, in dem die Ionen zuerst in dem magnetischen Sektorfeld nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (Gl. 1) und

anschließend im elektrostatischen Analysator (ESA) nach kinetischer Energie (Gl. 2) fokussiert werden [62]:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2 e}{2U} \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\frac{mv^2}{r} = ezE \quad (\text{Gl. 2})$$

mit	$m$	Ionenmasse
	$z$	Ionenladung
	$B$	Feldstärke des Magneten
	$r$	Radius des Magnetsektors (Gleichung 1) bzw. des ESA (Gleichung 2)
	$e$	Ladung eines Elektrons
	$U$	Beschleunigungsspannung
	$E$	elektrische Feldstärke des ESA
	$v$	Geschwindigkeit der Ionen

Mit dem gesamten Detektorsystem des „VG 9000“ (Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, auch „Photomultiplier“), + Daly-Detektor) lässt sich ein Dynamikbereich von  $10^{10}$  erreichen, mit dem des „Element GD“ (SEV + Faraday-Detektor) ein Dynamikbereich von  $10^{12}$  [127,128].

Abschließend lässt sich sagen, dass das „VG 9000“ der Generation der älteren analytischen Geräte angehört, die noch über Schaltschränke gesteuert werden und auf dem DOS-System zur Steuerung basieren. Die Datenauswertung nimmt relativ viel Zeit in Anspruch, da jedes gemessene Signal einzeln manuell ausgewertet werden muss.

Zu den gesamten Ausführungen lässt sich ergänzend hinzufügen, dass auch andere Typen der GD-Quellen (mit Hochfrequenz- (RF-) betrieb [85,129], mit gepulster Spannung [130,131], als kombinierte Laser-GD [132] usw. [133-136]) und Massenanalysatoren (Quadrupol- [137,138], Flugzeit-MS [131] und andere [21,61,139]), sowie auch mitunter in speziellen Anwendungen (wie z. B. für Isotopenverhältnis-messungen [140,141]) in der Forschung Verwendung finden. Die Darstellung in diesem Kapitel wurde aber nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Techniken und damit auf die zwei kommerziellen Gerätetypen beschränkt.

### 3.6 GD-MS Quantifizierungskonzepte

Trotz zahlreicher Vorteile der GD-MS, mangelt es dieser an einer geeigneten Kalibrationsmethode für die Quantifizierung von Verunreinigungen in Reinstmetallen im Ultraspurenbereich mit kleiner Unsicherheit. Generell gibt es mehrere Quantifizierungsmöglichkeiten, die schon vor 40 Jahren für das „VG 9000“ ausgearbeitet wurden und zurzeit für die Bearbeitung der Analyseergebnisse auch am „Element GD“ verwendet werden. Diese können in der Regel nicht für eine zuverlässige und sehr genaue

Reinstmetallanalytik eingesetzt werden, da sie entweder zu große Unsicherheiten aufweisen (Abb. 7, IBR, Standard-RSF) oder nur für ein sehr beschränktes Matrix- und Analytspektrum eingesetzt werden können (Abb. 7, Kalibrierung mit ZRM, matrix-abhängige RSF). Im Vorfeld dieser Arbeit wurde orientierend eine neue Kalibrierungsstrategie mit flüssig dotierten synthetischen Standards am Beispiel von Kupfer und Eisen Matrices erprobt [53], die dann im Rahmen dieser Arbeit eingehend studiert und ausgebaut wurde. Sie ermöglicht eine hohe Genauigkeit und eine direkte Rückführung der Messergebnisse auf das SI für ein großes Spektrum an Analyten und Matrices (Abb. 7, Kalibrierung mit synthetischen Standards).

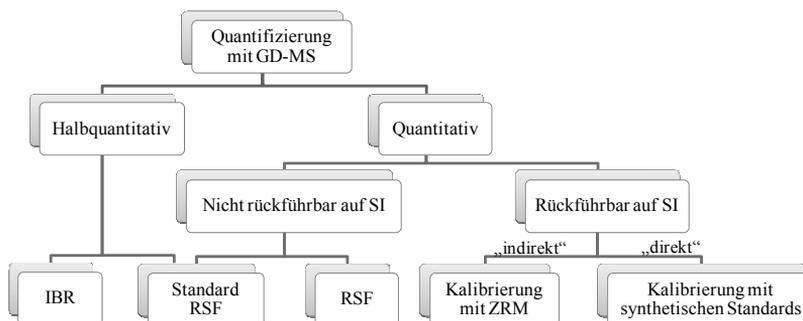


Abb. 7 Quantifizierungskonzepte für die GD-MS (SI – Internationale Einheitssystem, IBR – Ionenstrahlverhältnis, RSF – relativer Empfindlichkeitsfaktor)

IBR (engl. Ion Beam Ratio, Ionenstrahlverhältnis) – stellt ein Verhältnis der Intensitäten der gemessenen Signale für Analyt ( $I_A$ ) und Matrix ( $I_M$ ) unter Berücksichtigung der Isotopenhäufigkeiten ( $f_A$  bzw.  $f_M$ ) dar (Gl. 3,  $m_A$  und  $m_M$  sind die Masse des Analyten bzw. der Matrix in der untersuchten Probe). Unter Matrix wird hier und im Weiteren die Gesamtheit der Elemente verstanden, deren Massenanteil in der Probe über 1 % liegt.

$$IBR_M^A = \frac{I_A / f_A}{I_M / f_M} \approx \frac{m_A}{m_M} \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Normalisierung des gemessenen Analytsignals auf das Matrixsignal erlaubt es, die während der Messung auftretenden Signalschwankungen zu korrigieren, die sich aus Änderungen im Plasma, im Abtragungsverhalten der Probe oder aus einer meist durch Erwärmung einzelner Bauteile des Gerätes hervorgerufene Drift der allgemeinen Empfindlichkeit ergeben. Dabei dient die Matrix als interner Standard. Die Näherung in Gleichung 3 basiert auf der Annahme, dass die Empfindlichkeiten für Analyt und Matrix gleich sind. In der Praxis ist das aufgrund der Elementabhängigkeit der Signalstärken und der matrixabhängigen Prozesse in der Quelle und im Spektrometer nur innerhalb von

einer Unsicherheit eines Faktors von etwa 5 gegeben. Das IBR-Konzept erlaubt daher nur eine halbquantitative Abschätzung der Materialzusammensetzung.

*RSF* (engl. *Relative Sensitivity Factor, Relativer Empfindlichkeitsfaktor*) – die matrix-abhängigen Empfindlichkeitsfaktoren werden durch Kalibrierung in einer bestimmten Matrix  $M$  bestimmt. Der RSF ist umgekehrt proportional dem Tangens des Anstieges der Kalibrierkurve „IBR vs. Massenanteil“. Jeder  $RSF_M^A$  gilt für einen Analyten  $A$  in einer bestimmten Matrix  $M$ . Der Massenanteil  $w_M^A$  des Analyten  $A$  in der Matrix wird entsprechend (Gl. 4) ermittelt, wobei  $IBR_M^A$  das gemessene Intensitätsverhältnis des Analyten  $A$  zur Matrix  $M$  darstellt.

$$w_M^A = IBR_M^A \times RSF_M^A \quad (\text{Gl. 4})$$

RSF-Werte können nur für die gleiche Matrix, am gleichen Gerätetyp und unter den Bedingungen verwendet werden, bei denen sie auch bestimmt worden sind [142]. Darüber hinaus setzt dieses Konzept voraus, dass die Kalibrierkurve linear und durch den Ursprung verläuft, d. h., dass kein Blindwert (und keine Interferenz) vorhanden ist.

Da matrixabhängige RSF für eine bestimmte Matrix definiert werden, berücksichtigen sie das Verhalten dieser Matrix bei dem Abtrag und der Ionisation und liefern daher Messergebnisse mit einer deutlich kleineren relativen Unsicherheit bis zu etwa 30 %. Das RSF-Konzept wurde für das „VG 9000“ detailliert studiert. Es wurden RSF-Werte für viele Matrices mit hoher Zuverlässigkeit bestimmt [46,143,144], diese können aber auf Grund der unterschiedlichen Ionenquellen für das „Element GD“ nicht übernommen und müssen mittels Kalibrierung, mit zertifizierten Matrix-Referenzmaterialien (ZRM) (s. unten) oder noch besser mit synthetischen Standards neu bestimmt werden. Es sind zwar einige Arbeiten zur Modellierung (d. h. theoretischen Ermittlung) der RSF-Werte für das „VG 9000“ bekannt [126,145], die allerdings die Kenntnis vieler konkreter Ausgangsdaten (wie der Größe der Spatterraten) erfordern, die meist nicht hinreichend genau bekannt sind. Deshalb wird in der Praxis bei Nichtvorhandensein geeigneter ZRM oder ähnlicher Proben gewöhnlich mit dem Standard-RSF-Konzept gearbeitet.

*Standard-RSF* (auf das Element Fe normierte Relative Empfindlichkeitsfaktoren) – matrixunabhängige Empfindlichkeitsfaktoren. Für die Fälle, wo eine Kalibrierung mit ZRM oder vergleichbaren Substanzen praktisch nicht durchführbar ist, wurde ein Konzept entwickelt, die RSF-Werte mit Bezug auf ein ausgewähltes Hauptmatrixelement als sogenannte Standard-RSF-Werte festzulegen. Der Vorteil der Standard-RSF ist, dass man bei den Untersuchungen verschiedener Matrices den RSF-Wert eines Analyten  $A$  in einer bestimmten Matrix  $M$  ( $RSF_M^A$ ) aus den Standard-RSF-Werten eines Analyten ( $StdRSF^A$ ) und der Matrix ( $StdRSF^M$ ) ableitet (Gl. 5).

$$RSF_M^A = \frac{StdRSF^A}{StdRSF^M} \quad (\text{Gl. 5})$$

Eisen wurde als Bezugselement für die Standard-RSF-Werte festgelegt [145], da hierfür viele ZRM auf der Basis einer Eisenmatrix existieren und außerdem weil Eisen als das am vierthäufigsten verbreitete Element in der Erdkruste fast in jeder Probe vorhanden ist und gemessen werden kann. Somit ist mit  $StdRSF^A$  immer  $StdRSF_{Fe}^A$  gemeint. Der StdRSF-Wert kann aus matrixabhängigen RSF-Werten jeder Matrix nach Gl. 6 ermittelt werden.

$$StdRSF^A = \frac{RSF_M^A}{RSF_M^{Fe}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Standard-RSF-Werte wurden für das „VG 9000“ von mehreren Benutzern bestimmt [126,143,145]. Die Unsicherheiten bei Verwendung dieses Konzepts variieren vom Faktor 2 bis zum Faktor 10 (letzterer für Nichtmetalle wie C, N, O...), berechnet als faktorielle Abweichungen zwischen gemessenem und wahren Wert, wie dies empirisch für das „VG 9000“ bestimmt wurde. Z. B. wurden in der Dissertationsarbeit von Born [126] StdRSF-Werte von verschiedenen Matrices (Cu, Au, Fe, Ti, Sn, Al, Zn) am „VG 9000“ bei gleichen Parametern (10 mA, 1 kV) verglichen, wobei eine Abweichung der StdRSF-Werte von einem Faktor von 1,5 festgestellt wurde.

Die großen Unsicherheiten des StdRSF-Konzeptes werden durch matrixabhängige Unterschiede im Ablationsprozess, durch die Abhängigkeit der Prozesse in der GD-Quelle von den jeweils gewählten Arbeitsparametern sowie durch Effekte 2. Ordnung, wie z. B. Massenfraktionierung, bei verschiedenen Matrices verursacht. Um die Standard-RSF-Werte von einem anderen GD-Massenspektrometer zu verwenden, müssen gleiche Voraussetzungen wie für matrixabhängige RSF erfüllt sein (gleiche Ionenquelle, Linearität der Kalibrierkurve usw.), ausgenommen die Voraussetzung gleicher Matrix. Für das „Element GD“ können die Standard-RSF-Werte des „VG 9000“ aufgrund der anderen GD-Ionenquelle nicht übernommen werden. Zurzeit sind für das „Element GD“ nur von dem Hersteller bestimmte Standard-RSF-Werte verfügbar. Die Eignung dieses Konzepts für die Grimmsche Ionenquelle des neuen Massenspektrometers muss aber noch nachgewiesen werden. Auch diese Frage wurde in der vorliegenden Arbeit überprüft und diskutiert (s. Kapitel 5.1.7).

*Kalibrierung mit ZRM* (oder vergleichbaren Substanzen definierter Zusammensetzung)  
- Im Vergleich zu matrixabhängigen RSF-Werten wird bei einer direkten Kalibrierung nicht nur der Anstieg, sondern auch der y-Achsenabschnitt („Intercept“) der Kalibrierkurve berücksichtigt, und damit werden in manchen Fällen grobe Fehler ausgeschlossen. Allerdings kann die Kalibrierung mit ZRM oft nicht durchgeführt werden, da es an ZRM,

die sämtlichen Analyten in den interessierenden Matrices erhalten, mangelt und außerdem meist ZRM für den interessierenden kleinen Gehaltsbereich nicht existieren (Massenanteile unter  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  sind kaum zertifiziert).

Eine neue Kalibrierungsstrategie war daher dringend erforderlich, die die Vorteile der Multielementquantifizierung für jede Matrixzusammensetzung wie beim IBR- und beim Standard-RSF-Konzept) mit denen einer hohen Genauigkeit der Messergebnisse (wie beim RSF-Konzept oder bei der direkten Kalibrierung mit ZRM) verbindet, sowie außerdem zusätzliche Vorteile einer direkten Rückführung auf SI mit sich bringt.

*Kalibrierung mit synthetischen Standards* – Über die ersten Untersuchungen zur Kalibrierung des „Element GD“ mit selbst hergestellten synthetischen Standards wurde Ende 2005 für Eisen- und Kupfer-Matrices berichtet [53]. Die synthetischen Standards können für verschiedene Matrices und Analyten, sowie unterschiedliche Massenanteile (bis hinab zu Massenanteilen von  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) hergestellt werden (s. Kapitel 4.1.2). Auf diese Weise kann das GD-MS-Gerät für gewünschte Matrices und Analyten mit Massenanteilen nahezu denen in der zu analysierenden Probe kalibriert werden, wobei Messergebnisse mit kleinen Unsicherheiten erreicht werden.

Einige Untersuchungen in dieser Richtung sind auch in der vorhergegangenen Literatur beschrieben. Mehrere Forschungsarbeiten beschäftigten sich mit dem Mischen von nichtleitenden Pulvern mit den Pulvern von leitenden Elementen und dem anschließenden Pressen der Proben zu einer kompakten Form für die nachfolgende GD-OES- [146-151] oder GD-MS-Analyse [152-154]. Es wurden Versuche zur Kalibrierung der GD-MS mit aus den Pulvern hergestellten Kalibrierstandards [155], mit Pulvern der mit den Elementspuren dotierten Matrixpulver [156] oder mit dem mit einer flüssigen Standardlösung von Np dotierten zertifizierten Meeressediment [157] durchgeführt. Barshick *et al.* [158,159] haben das „VG 9000“ mit flüssig dotierten und gepressten pinförmigen Proben kalibriert, um Mikrovolumina mit der GD-MS analysieren zu können. Das Matrixpulver wurde mit einem vergleichsweise großen Volumen an flüssigen Standards dotiert. Bei solch einem Vorgehen ist die Gefahr groß, dass in der Suspension erhaltene Elementspuren durch Adsorption an der Gefäßwand verloren gehen. Außerdem wurden die Interceptwerte bei der Kalibrierkurve nicht berücksichtigt. Von einer Überprüfung der Richtigkeit der Kalibrierung wurde in dieser Arbeit auch nicht berichtet. Jäger *et al.* [160] gelang ein RF-GD-MS mit flüssig dotierter Keramik ( $\text{La}_{0,65}\text{Si}_{0,3}\text{MnO}_3$ ) zu kalibrieren. Der Analyt lag in einer Suspension vor und die Dotierung erfolgte in höheren  $\text{mg kg}^{-1}$ -Bereichen im Gegensatz zu dieser Arbeit, in welcher der Schwerpunkt auf der Kalibrierung im  $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereichen liegt. Andere Versuche zur Kalibrierung von Feststoffmethoden mit selbst hergestellten Standards, z. B. durch Sintern [161] oder im Sol-Gel-

Verfahren [162] und andere [163], die aus verschiedenen Gründen für die GD-MS nicht erfolgreich eingesetzt werden können, sind in der Vergangenheit beschrieben worden.

### **3.7 GD-OES: Aufbau und Quantifizierung;**

#### **Hohlkathodeneffekt**

Mit dem Ziel, eine zur GD-MS alternative Methode für die direkte Feststoffanalyse von Reinstmetallen zu finden, wurde in dieser Arbeit alternativ und orientierend auch die Optische Emissionsspektrometrie mit Glimmentladungsanregung (GD-OES) eingesetzt (s. Kapitel 5.2).

Bei der GD-OES wird die durch die angeregten Probenatome bzw. -ionen emittierte optische Strahlung mit den für jedes Element/Energiezustand spezifischen Wellenlängen im optischen Emissionsspektrometer getrennt und detektiert. Die Intensität des emittierten optischen Signals entspricht dem Massenanteil eines Analyten in der Probe [62,68]. Es handelt sich um eine Multielementmethode, obwohl es Einschränkungen auf bestimmte Wellenlängen und damit Elemente bei manchen, besonders bei den älteren Instrumenten, gibt. Die GD-OES findet eine breite Anwendung in der Industrie sowie in analytischen Laboratorien, wobei RF- und DC-GD-OES-Geräte für Bulk- und besonders für Tiefenprofilanalysen eingesetzt werden [164,165].

Als ein Beispiel für den Aufbau eines GD optischen Emissionsspektrometers ist in der Abb. 8 das in dieser Arbeit eingesetzte GD-OES-Gerät „LECO SDP 750“ (LECO Technik GmbH, Gilching) dargestellt. Dieser Spektrometertyp besteht aus einer Grimmschen Glimmentladungsquelle und einem optischen Emissionsspektrometer. Die Grimmsche GD-Quelle (s. Kapitel 3.4) ist nicht modifiziert, d. h. es werden keine hohe Gasströme und keine „Flow tube“ eingesetzt (s. Kapitel 3.5).

Das Emissionsspektrometer des hier betrachteten GD-OES-Gerätes ist in Paschen-Runge-Konfiguration aufgebaut. Die Probenatome werden in der GD-Quelle abgetragen und anschließend als Atome oder Ionen in dem GD-Plasma bei Stößen erster und zweiter Art (Elektronenstöße, sowie Energieaustausch mit Gasteilchen usw.) angeregt. Dabei werden Photonen mit entsprechenden für jedes Element und Energieniveau charakteristischen Wellenlängen emittiert. Die erzeugte Strahlung gelangt durch den Eintrittsspalt in das Spektrometer und wird von einem holographischen Konkavgitter im Rowland-Kreis (hier Ø 750 mm) fokussiert. Hierbei wird das Licht in seine spektralen Komponenten zerlegt, die auf die Austrittsspalte fokussiert und für jede durch das Gerät detektierbare Spektrallinie (für LECO SDP 750 - 41 Wellenlängen für 35 Elemente) mit je einem Photomultiplier simultan detektiert werden.

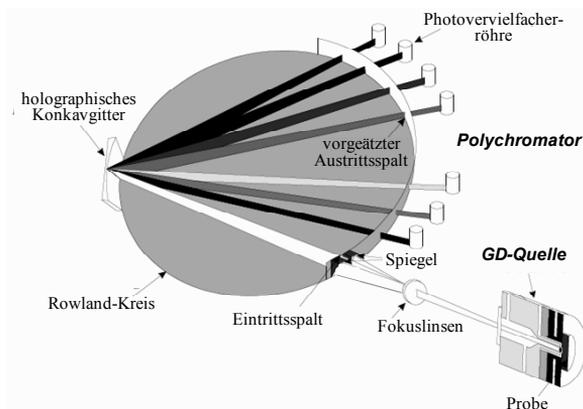


Abb. 8 Schematischer Aufbau des GD-OES LECO SDP 750 nach [77]

Die Quantifizierung bei der GD-OES basiert auf der Emissionsausbeute  $R_{A\lambda}$  eines Analyten  $A$  bei der Wellenlänge  $\lambda$ , die als Emissionsstrahlung eines Analyten/Wellenlänge  $I_{A\lambda}$  pro abgetragene Masse des Analyten in einer Zeiteinheit definiert ist [166-170] und dem Massenanteil des Analyten in der Probe  $w_A$  proportional ist. Der Matrixeinfluss wird bei Einbeziehung der Abtragrates  $q$  mit in der Auswertung berücksichtigt (Gl. 7) [171]:

$$I_{A\lambda} = R_{A\lambda} \cdot q \cdot w_A \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Massenanteile der Analyten in der Probe können aus den gemessenen Signalintensitäten nach der Gl. 7 ermittelt werden, wobei dafür unterschiedliche Algorithmen [166-170] eingesetzt werden können. Die meist verbreitete Quantifizierung wurde von Bengston [168-170] vorgeschlagen und berücksichtigt die von Boumans [104] empirisch ermittelte Abhängigkeit der Abtragrates von elektrischen Parametern.

Die Bestimmungsgrenzen der GD-OES liegen im oberen  $\mu\text{g kg}^{-1}$ - bis zum unteren  $\text{mg kg}^{-1}$  Bereich. Um die Empfindlichkeit der Grimmschen GD-OES für die Analyse von ultra-reinen Stoffen zu verbessern, wurden in dieser Arbeit Untersuchungen zu einer für flache metallische Proben gut praktikierbaren Kombination des Hohlkathodeneffekts mit einer Grimmschen Glimmentladung durchgeführt.

Die Hohlkathodenentladung (HCD, engl.: Hollow cathode discharge) wurde schon lange als eine Anregungsquelle für die OES verwendet [69]. Der Hohlkathodeneffekt wurde von Paschen [172] zuerst beschrieben und von Schüler [173,174] weiterentwickelt. Die analytischen Hauptvorteile der HCD basieren auch auf einer hohen Atomdichte und einer langen Verweilzeit der Probenatome und, dadurch mit verursacht, einer hohen Strahlungsintensität. Der Nachteil der HC-Quelle für die Analyse von festen

Ausgangspunkt ist eine relativ komplizierte Probenpräparation, die nötig ist, um diese in die geeignete Form zu bringen.

Hohlkathodenentladungen sind besondere Formen von Niederdruck-Gasentladungen, speziell von Glimmentladungen, die Plasmen mit hoher Elektronendichte hervorbringen. Diese wird verursacht durch die wechselseitige Durchdringung des negativen Glimmlichts, das von den verschiedenen geometrischen Bereichen der Kathode, im betrachteten Falle den zylindrischen Innenwänden der Hohlkathode, ausgeht. Daraus entsteht eine Pendelbewegung der Elektronen im entsprechenden elektrischen Feld. Frühe Arbeiten zur Gleichstrom-HC finden sich z. B. bei Günther und Schulze [175]. Zur Theorie der Gleichstrom-HC wurde bereits von P. F. Little und A. von Engel [176] ausführlich berichtet. Die Charakteristika der Hohlkathodenentladung wurden in den letzten 90 Jahren in zahlreichen Veröffentlichungen [177-188] untersucht (für einen Überblick s. [189-191]). Die Eigenschaften der HC wurden für verschiedene analytische Zwecke, besonders in Form von HC-Lampen als Hintergrundstrahler für Atomabsorptionsspektrometrie [192-195], aber auch als Anregungsquellen in der OES [69,190,196] ausgenutzt.

Ein wesentlicher Teil der HC-Analytik bezieht sich auf Untersuchungen von flüssigen Proben, die in einen HC-Körper aus Graphit (das „Hohlkathodennäpfchen“) eingebracht werden und dort durch die von der Entladung hervorgerufene starke Erhitzung des Hohlkathodennäpfchens thermisch verdampfen („heiße HC-Entladung“), z. B. bei [197,198]. Die erste elektrisch vollständig abgeschirmte HC-Anregungsquelle für die OES in Kombination mit einer Grimmschen GD-Quelle zur Erzeugung heißer HC-Entladungen wurde von Matschat *et al.* entwickelt und patentiert [199], sowie hinsichtlich der Ultraspurenanalytik von Lösungsresiduen mit der FANES (Furnace Atomisation Nonthermal Excitation Spectrometry) Methode verglichen [200].

Als Grimm seine prinzipiell neue Glimmentladungsquelle entwickelte [71,72,123], die eine OES-Analyse von flachen Proben mit einer minimalen Probenvorbereitung ermöglichte (s. Kapitel 3.4), führte er selbst erste Ansätze durch, seine Quelle mit einer HC-Quelle zu kombinieren [71]. Später hat Alimonti *et al.* [201] eine Grimmsche Lampe zu einer zerlegbaren HC-Quelle modifiziert. Die Vorteile dieses Aufbaus waren eine Verhinderung eines Kurzschlusses durch eine Möglichkeit der Abstandsänderung zwischen Kathode und Anode, sowie die Möglichkeit zur visuellen Beobachtung der Entladung. Bruhn und Harrison [202] haben eine neue Quelle für die Quadrupol GD-MS konstruiert, indem sie eine 25 mm tiefe Hohlkathode mit der Grimmschen Glimmentladung kombiniert haben.

In der Arbeit von Yang und Harrison [70] ist eine HC-Konfiguration ( $\varnothing$  3 mm  $\times$  2 mm, ausgebohrt in einer metallischen Probe) für ein mit einer gepulsten Grimmschen GD

ausgerüstetes Atomemissionsspektrometer dargestellt. Eine Empfindlichkeitserhöhung bis zu einem Faktor von 18 (Cu Ionenlinien) wurde unter optimalen Parametern (10  $\mu$ s, 200 Hz, 1,8 kV, 400 Pa) erreicht. Die neueste Arbeit von Qayyum und Mahmood [203] stellt eine wassergekühlte Vorrichtung für die Analyse von HC-Proben von unterschiedlichen Abmessungen dar. Bei den optimalen analytischen Parametern (130 mA, 400 V, Ar-Druck 400 Pa) für die optimierte Tiefe der HC ( $\varnothing$  6 mm  $\times$  2,5 mm) wurde eine Signalverstärkung für die Cu 327,4-Atomlinie von einem Faktor von 3 beobachtet bei ca. der Hälfte der elektrischen Leistung im Vergleich zu einer flachen Probe. Ähnlich zur vorher genannten Arbeit, wurde eine stärkere Intensitätserhöhung der Kupferionenlinien als die der Kupferatomlinien mit wachsendem Druck gezeigt.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Untersuchungen zur Verbesserung der Genauigkeit und Rückführbarkeit der hochauflösenden GD-MS

#### 4.1.1 Probenvorbereitung der Analysenproben

Bei den GD-MS Geräten „Element GD“ und „VG 9000“ können nur feste, elektrisch leitende Proben untersucht werden. Dabei sind zwei Probengeometrien möglich: pin-förmige und flache. Bei der Pin-Geometrie handelt es sich um einen Stab, mit Abmessungen von 2 mm × 2 mm × 18 mm (Pin mit quadratischem Querschnitt für „VG 9000“) oder Ø 2 mm × min. 9 mm (zylindrischer Pin für „Element GD“) besitzt. Dabei wurden die gewünschten Pin-Geometrien aus Kompaktproben durch Fräsen bzw. Wasserstrahlschneiden erreicht. Eine Flachprobe muss eine plane Oberfläche aufweisen und darf die Abmessungen Ø 70 mm × 50 mm („Element GD“) nicht überschreiten. Die verschiedenen untersuchten Probengeometrien der flachen Proben und deren Arten der Vorbehandlung sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Gleichzeitig lassen sich aus der Tabelle Hinweise zur Handhabung ähnlicher Proben ableiten.

Tabelle 1: Zur Form und Vorbehandlung der in planer Geometrie untersuchten Analysenproben

Ausgangs-Probenart	Probe (Herkunft)	Präparation
Kompaktproben, eine Fläche Ø > 20 mm*	Alle zylindrischen ZRM*, reines Fe sowie Fe-Cr (beide Tohoku Universität, Japan), Zn (PTB)	1) Abdrehen 2) die Oberfläche vor der Analyse mit Ethanol reinigen
Kompaktproben, eine Fläche 8 mm <Ø < 20 mm, („VG 9000“: Ø > 10 mm)	In (PTB), Zn (PTB)	1) Planpressen oder Abdrehen und Einbetten oder Beizen (In, Zn, etc. in verdünnter HNO <sub>3</sub> ) 2) Zu einer kompakten Form pressen (wenn nötig, einen Probenhalter (evtl. Stahlring) benutzen)
Kompaktproben, eine Fläche Ø < 8 mm („VG 9000“: Ø < 10 mm), mehrere Stücke	Co [als kleine Würfel 2 mm × 2 mm] (NMIJ, Japan)	1) Beizen (Co in CH <sub>3</sub> COOH+HNO <sub>3</sub> +HF (75+25+1,5) <sub>vol</sub> ) 2) Einzelne Probenstücke direkt nebeneinander stellen (mit planen Flächen nach unten) 3) Mit ultra-reinem Indiumpulver zusammenpressen
Leitende Pulver	Fe (5N) (AlfaAesar)	In einen Stahlring einpressen
Nichtleitende Pulver	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ThyssenKrupp) : : Fe (5N) (AlfaAesar) 1:10 (Massenteile)	1) Mit einem sehr reinen, leitenden Pulver (am besten einer der Matrixkomponenten) mischen 2) In einen Stahlring einpressen

\* Die Abmessungen Ø 20 mm bzw. Ø 8 mm sind durch die Geometrie der Ionenquelle im Gerät bestimmt: 20 mm ist der Durchmesser der Öffnung in dem Probenhalter der Quelle des „Element GD“, der mindestens mit der Probe abgedeckt werden muss, um die

Vakuumbedingungen zu verbessern; 8 mm ist der Durchmesser der durch die Glimmentladung abgetragenen Fläche beim „Element GD“ (beim „VG 9000“ beträgt dieser Durchmesser 10 mm)

Die eingesetzten ZRM (Hersteller):

Cu-Matrix: BAM-M381 bis BAM-M384, ERM-EB385 und ERM-EB386 (BAM, DE); BCR-074 (Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), BE)

Fe-, Fe-Cr-Matrizes: IRSID 822, 823, 1664, 1665, 1749 (INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDÉRURGIE FRANÇAISE (IRSID), FR); VDEH RU-11 (Stahlinstitut „Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh)“, DE); EURO 272 (= Euronorm CRM 272-1, Bureau of analysed samples limited (BAS), EN); BAM SUS-1 R (BAM, DE)

Zn-Matrix: BAM-M601 (BAM, DE); ERM-EB322 bis ERM-EB324 (IRMM, BE)

### Vorbereitung der Proben aus einer Fixpunktzelle (Kapitel 5.1.8)

An der PTB wurden kleine Fixpunktzellen entwickelt (Abb. 9), die es erlauben, Fixpunkttemperaturmessung durchzuführen, die aber mit viel weniger an teurem ultrareinem Metall auskommen (nur 34 cm<sup>3</sup> im Vergleich zu 150 cm<sup>3</sup> für eine große Zelle). Zwei an der PTB bezüglich der Thermometrie vollständig charakterisierte kleine Fixpunktzellen, je eine für die Zink- und Indium-Fixpunkte, wurden für die Untersuchung der Elementverteilung mit der GD-MS verwendet.

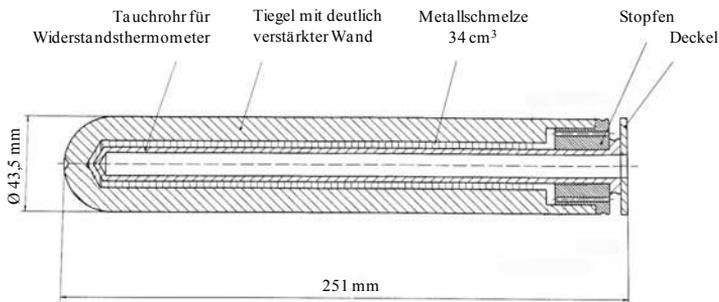


Abb. 9 Schematische Darstellung einer kleinen Fixpunktzelle nach [204]

Für die Messungen mit der GD-MS wurden kompakte Flachproben benötigt. Um diese aus der kleinen Fixpunktzelle herzustellen, wurde die Zelle bis zur Fixpunkttemperatur erwärmt und das Graphitrohr (Tauchrohr) mit dem Widerstandsthermometer aus dem geschmolzenen Material entfernt. Die ursprüngliche Metallschicht mit einer Dicke von 3 mm zwischen der Tiegelwand und dem Thermometer sank nach unten und bildete nach Abkühlen einen kompakten Metallblock mit einem Durchmesser von 21,5 mm (= Innendurchmesser des Tiegels). Auf diese Weise wurde die Anforderung nach einem Durchmesser von mindestens 20 mm für eine GD-MS-Probe („Element GD“) ohne weitere Probenverformung erfüllt.

Beim Entfernen des Thermometers aus der Schmelze, musste die mit Argon gefüllte Fixpunktzelle geöffnet werden. Um den Kontakt der Schmelze mit der Umgebungsluft möglichst kurz zu halten, wurde der Tiegel rasch abgekühlt, indem er aus dem Ofen herausgenommen wurde. Somit fiel die Außentemperatur drastisch und die Schmelze

erstarre innerhalb weniger Sekunden, wodurch der Seigerung der Elementspuren in dem Fixpunktmaterial, sowie der Verschmutzung des aufgeschmolzenen Materials durch die Umgebung entgegengewirkt wurde. Beim Entnehmen des Tauchrohrs mit dem Thermometer konnte eine radiale Diffusion des Materials aber nicht verhindert werden, jedoch wurde erwartet, dass beim schnell erstarrten Metall die Elementverteilung in der axialen Richtung nahezu erhalten bleibt. Somit wurden die Messpunkte entlang der Tiegelachse platziert, um in erster Näherung eine ähnliche Elementverteilung wie in der Fixpunkt-Zelle wiederzugeben.

Der Tiegel, in dem sich das geschmolzene Material befand, wurde oberhalb des Metallniveaus zersägt, damit blieb der erstarrte Metallkern erhalten und konnte aus dem Tiegel entnommen werden. Der Metallkern aus Zink hatte eine Gesamtlänge von 92 mm und stellte einen Zylinder dar mit einer konischen 6 mm langen Spitze am Boden des Tiegels sowie einer ca. 60 mm langen inneren Vertiefung (dem so genannten „Sumpf“) an der Oberseite der Schmelze (s. Abb. 10). Der Metallkern aus Indium hatte ebenso die Form eines Zylinders (hier aber mit einer Gesamtlänge von 99 mm) mit einer Spitze an einem und mit einem ca. 60 mm langen „Sumpf“ an dem anderem Ende (s. Abb. 12). Bei den gründlichen Untersuchungen bei der PTB wurde festgestellt, dass der „Sumpf“ während des schnellen Abkühlens der Schmelze gebildet wird. Da die Zelle von außen abgekühlt werden muss, erstarrt das Metall radial von außen nach innen. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte von festem und flüssigem Metall schrumpft die Probe beim Erstarren und in der Mitte bleibt ein Krater zurück. Der Metallkern jedes Fixpunktmaterials wurde in 7 Stücke zersägt (s. Abb. 10 für das Beispiel Zn).

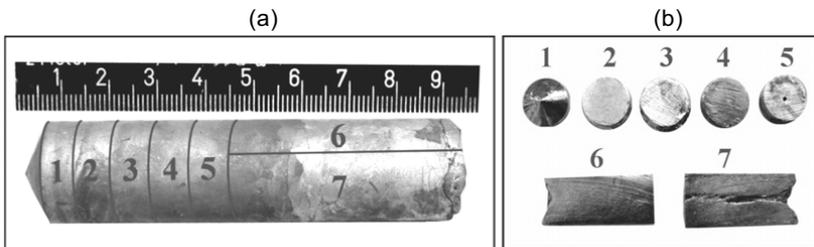


Abb. 10 Schematische Darstellung der Probenteilung (a), sowie Aufnahmen der einzelnen Proben nach dem Zersägen und ersten Beizen (b) für das Zink-Fixpunktmaterial

Für das Zink-Fixpunktmaterial wurden die Proben mit 5 %  $\text{HNO}_3^*$  für 5 min gebeizt und gründlich mit MilliQ-Wasser gespült. Um eine ebene Oberfläche zu erzeugen, wurden die Proben danach abgedreht bzw. abgefräst. Anschließend wurde der Beizvorgang wiederholt. Die Rückseite der Probe 4 weist eine kleine Vertiefung (den „Sumpf“-Anfang)

\* Hier und allgemein in dieser Arbeit sind für die Herstellung der Säuremischungen verwendete Flüssigkeiten in Volumenanteilen angegeben, unter Bezeichnung Säuren sind handelsübliche konzentrierte Säuren gemeint.

auf. Probe 5 enthält ein Loch ( $\varnothing$  2 mm), sie wurde daher zwischen zwei mit 5 %  $\text{HNO}_3$  gesäuberten Plexiglasplatten zusätzlich gepresst, um das Loch zu entfernen. Bei den Proben 4 und 5 wurden nur die Vorderseiten und bei den Proben 1-3 die Vorder- und Rückseiten untersucht. Die Probe 6 wurde im Gegensatz zu den Proben 1-5 nicht radial, sondern axial entlang des Metallkerns gemessen. Es wurden insgesamt elf Messungen an den in der Abb. 11 dargestellten Positionen durchgeführt.

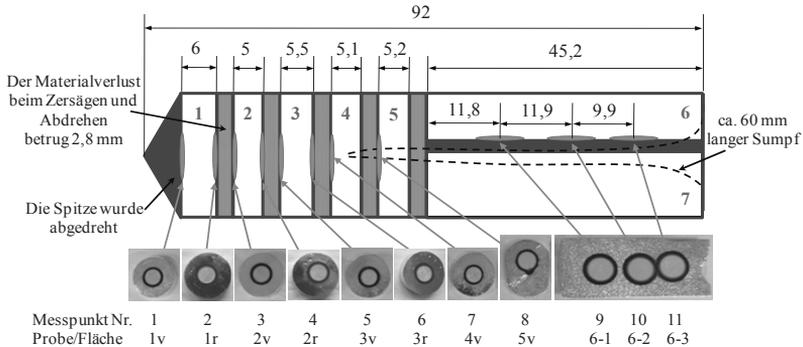


Abb. 11 Position der GD-MS-Messpunkte in dem Metallkern der Zn-Zelle  
(Probenkennzeichnung: v = Vorderseite der Probe; r = Rückseite der Probe).  
Alle Abstände sind in mm angegeben

Da das Indium ein sehr weiches Material ist, konnten die Proben nicht abgedreht werden. Demzufolge wurde jeweils eine 0,5-1 mm starke Schicht von der Oberfläche der Probe nach dem Zersägen mit einer scharfen Stahlklinge abgetrennt, die verbleibende Probe wurde zwischen zwei mit 5 %  $\text{HNO}_3$  gesäuberten Plexiglas-Platten zu einer flachen Form gepresst. Durch den Pressvorgang wurde auch das vom Sumpf herrührende Loch im Zentrum der Probe 5 zusammengepresst. Zwischen jedem Präparationsschritt sowie unmittelbar vor der Messung wurde jede Probe zweimal mit 60 %-tiger  $\text{HNO}_3$  jeweils für ca. 5 Minuten gebeizt. Die Proben wurden mit der GD-MS unter Verwendung einer speziell für diese Untersuchungen angefertigte Zusatzkühlung (s. Kapitel 4.1.3) zusätzlich zur Peltier-Kühlung untersucht. Es wurden insgesamt acht Messungen des In-Fixpunktmaterials an den in der Abb. 12 dargestellten Positionen durchgeführt.

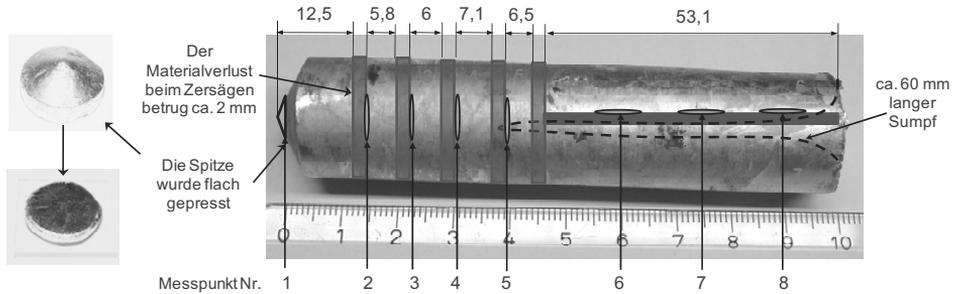


Abb. 12 Position der GD-MS-Messpunkte in dem Metallkern der In-Zelle. Alle Abstände sind in mm angegeben

### Vorbereitung der Proben für einen Ringversuch (Kapitel 5.1.9)

Die Teilnehmer eines Ringversuchs (CCQM-P107) erhielten je 6 Stück des Probenmaterials in Form von Würfeln (ca.  $4 \text{ mm}^3$ ) oder Stiften (ca.  $3,5 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ). In eigenen Untersuchungen wurden bei der Durchführung des notwendigen Homogenitätstestes beide Probenarten analysiert, für die eigentliche Teilnahme im Ringversuch wurden nur Proben aus Würfeln eingesetzt. Da es jedoch noch an ausreichenden Erfahrungen zur Analyse von Stiftproben mit dem „Element GD“ mangelte, wurden hierbei alle Proben als Flachproben untersucht. Dafür wurden die Metallstifte in 3 Teile zerteilt und (ebenso wie gesondert auch die würfelförmigen Proben) in  $\text{HNO}_3$ -Lösung (1:9  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ ) 5 Minuten lang gebeizt. Vor dem Beizen wurden alle Metallstücke mit Ethanol gereinigt und nach dem Beizen gründlich mit MilliQ-Wasser im Ultraschallbad mehrmals gespült. Nach einem kurzzeitigen Trocknen wurden die Zinkstücke in die Stahlringe, wie sie auch als Probenhalter für die Presslinge benutzt wurden (s. Kapitel 4.1.2), unter einem Druck von  $95 \text{ kN/cm}^2$  eingepresst. Es wurden je 2 Proben aus den Würfeln und je 4 Proben aus den Stiften hergestellt.

### 4.1.2 Herstellung der Kalibrierproben

Für die Kalibrierung des Gerätes mit synthetischen Kalibrierproben einer bestimmten Matrix wurde ein reines Pulver gleicher Matrix mit einem definierten Volumen an Standardlösungen dotiert, die eine definierte Konzentration der ausgewählten Elementspuren aufwiesen. Beim Dotieren wurde die Flüssigkeit auf ein möglichst großes Volumen des Matrixpulvers verteilt. Dabei musste jedoch der Kontakt zwischen der Dotierlösung und der Wand des Gefäßes, das das Pulver enthält, vermieden werden, um Analytverluste bzw. Kontaminationen an der bzw. durch die Gefäßwand auszuschließen. Nach dem Dotieren wurde das Pulver unter einer Infrarotlampe in reiner Atmosphäre getrocknet und anschließend homogenisiert. Danach wurde die dotierte

Pulverprobe in eine gewünschte Form bzw. in einen 2 mm dicken Stahling eingepresst. Einzelne Präparationsschritte sind unten detailliert aufgeführt.

## Pulverauswahl

Das Pulver der zu untersuchenden Matrix wurde von einem der Hersteller reiner Metallpulver käuflich erworben. Dabei wurde auf möglichst hohe Reinheit bei gleichzeitig optimaler Korngröße geachtet. Feinere Pulver sorgen für eine bessere Verteilung der Analyten in einem Kalibrierstandard. Zumindest bei reaktiveren Metallpulvern besteht aber die Problematik merklich größerer Anteile an Oberflächensauerstoff bei feineren Pulvern, wodurch die Berechnung der Analytgehalte erheblich verfälscht werden kann. Auch beim Homogenisieren und Pressen treten bei feineren Pulvern mehr Probleme auf, da feine Pulverkörner beim Homogenisieren zur Agglomeratbildung neigen und beim Pressen zwischen einzelnen Teilen des Presswerkzeuges geraten und das Verkleben der Pressteile verursachen.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Matrixpulver sowie deren Reinheit und Korngrößen sind in der Tabelle 2 dargestellt. Außer Pulvern nur einer Matrixkomponente wurden auch Pulver von Mehrkomponenten-Matrices (Co-C) untersucht, wobei die Pulver der einzelnen Matrixkomponenten in dem gewünschten Verhältnis zusammengemischt wurden (s. Anhang B).

Tabelle 2: Reinheit, Korngröße und Bezugsquelle der eingesetzten Pulver unterschiedlicher Matrices

Matrix	Metallische, nominale*) Reinheit, %	Korngröße, $\mu\text{m}$	Bezugsquelle
C	99,99997	-	Ringsdorff-Werke GmbH
Co	99,9985	< 800	AlfaAesar
Cu	99,999	< 150	AlfaAesar
Fe	99,999	150	AlfaAesar
In	99,999	< 44	Puratronic
Zn	99,999	< 150	GoodFellow

\*) Angaben gemäß Zertifikat, (100 % -  $\Sigma$  Massenanteile aller bestimmten metallischen Analyten)

Die Einwaage des Matrixpulvers erfolgte mit einer analytischen Waage vom Typ Sartorius MC1 RC 210 P (Wägebereich 0,001-210 g,  $d = 0,01$  mg (60 g)). Die Höhe der Einwaage hing von der gewünschten Anzahl der Proben pro Konzentrationsstufe ab.

## Dotierlösungen

Als Ausgangslösungen (Stammlösungen) für die Dotierung der Matrixpulver wurden mit eigenen Bezugslösungen auf ihre Konzentration in der BAM überprüfte kommerzielle Standardlösungen verschiedener Hersteller (wie die ICP IV-Multielementlösung sowie Einzelelementlösungen der Firma Merck (Darmstadt, Deutschland)), sowie an der BAM aus den Primärmaterialien hergestellte Lösungen mit Konzentrationen von ca. 1000 g/L

eingesetzt. Dabei wurden nur solche Lösungen miteinander gemischt bzw. dann zu demselben Matrixpulver dotiert, die die gleiche Säure enthielten, um mögliche Zwischenreaktionen und Analytverluste (z. B. bei der Bildung von flüchtigen Reaktionsprodukten) auszuschließen. Die Konzentration und das Volumen der zu dotierenden Lösung wurden aus der Masse des eingewogenen Matrixpulvers und dem gewünschten Massenanteil der Elementspur in der Kalibrierprobe berechnet (s. Anhang B). Dabei musste, wie eingangs erwähnt, beachtet werden, dass möglichst viele Pulverkörner mit Flüssigkeit benetzt werden, andererseits aber die dotierte Lösung die Gefäßwände nicht berührte. Beim Dotieren wurde die Standardlösung mit einer Eppendorf-Pipette dem Matrixpulver tropfenweise zugegeben. Das Trocknen des dotierten Pulvers erfolgte unter einer Infrarotlampe in einer Laminaflowbox (MICROFLOW, Staubklasse 100, NUNC, Wiesbaden, Deutschland). In einigen Fällen wurde die Dotierung in zwei oder auch mehreren Schritten und mit einem bzw. mehreren Zwischentrocknungs-Schritten durchgeführt.

### Homogenisieren des dotierten Pulvers

Es wurde angestrebt, dass beim Dotieren ungefähr zwei Drittel der Pulverkörner im Gefäß benetzt wurden, die dann nach dem Trocknen mit den undotierten Matrixkörnern durchgemischt wurden. Dafür wurden die Polystyren-Probengefäße mit einem Polyethylen-Deckel (Spex Ind., USA) in eine Misch- und Mahlapparatur (Mixer Mill 8000D, Spex Ind., USA) eingebracht, in der die Proben in drei Raumrichtungen geschüttelt und somit homogenisiert wurden. Um eine bessere Homogenität der Probe zu erreichen, kann zusätzlich eine Plastikkugel (Methacrylat-Kugel, Spex Ind., USA) in das Gefäß mit dem dotierten Matrixpulver eingebracht werden. Für weiche Matrices, wie z. B. Indium, haben eigene Voruntersuchungen gezeigt, dass auf die Kugel verzichtet werden muss, da sonst eine Agglomeration des Probenpulvers stattfindet.

### Pressen des homogenisierten Pulvers

Anschließend wurde das zubereitete Pulvergemisch mit einem konstruierten und angefertigten Presswerkzeug [53] in Stahlringe, die als Probenhalter dienten, gepresst. Die Teile des Presswerkzeugs (Abb. 13) wurden mit reinem Ethanol (*p. a.*) vor jedem Pressvorgang gesäubert.

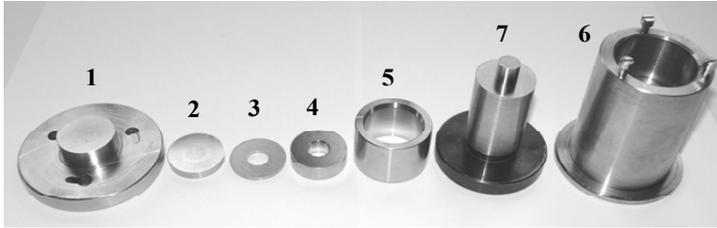


Abb. 13 Presswerkzeug für das Pressen von flachen Presslingen. In der Reihenfolge des Einsetzens: 1 – Unterplatte, 2 – Pressplatte, 3 – Stahlring (Außendurchmesser 30 mm, Innendurchmesser 11 mm, Dicke 2 mm), 4 – Füllring, 5 – Hülse, 6 – Stempelführung, 7 – Stempel

Der relativ kleine Innendurchmesser des Stahlrings, der 11 mm beträgt, erlaubt es, an teurem Ausgangsmaterial und damit auch an aufwändig zu präparierendem Probenmaterial zu sparen. Gleichzeitig ist der Innendurchmesser groß genug, um den Abtrag nur von der Probe zu gewährleisten, ohne dass der Stahlring die Analyseergebnisse beeinflusst (Abb. 14).

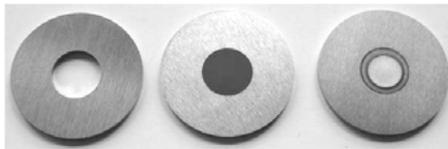


Abb. 14 Der leere Stahlring (links), Stahlring mit dem gepressten Kupferpulver (mitte) und ein Pressling mit dem Brennfleck ( $\varnothing$  8 mm) nach einer Analyse mit dem „Element GD“ (rechts)

Der Außendurchmesser des Stahlrings beträgt 30 mm und ermöglicht eine einfache Befestigung der Probe zentrisch direkt gegenüber der Anode mit Hilfe eines eigens hierfür konstruierten Zusatzteiles zum Probenhalter. Da der Außendurchmesser des Anodenrohrs 12 mm beträgt, steht die Stirnfläche des Anodenrohrs nicht nur der gepressten flachen Probe (mit ihren 11 mm Durchmesser) gegenüber, sondern im äußeren Bereich auch einer ringförmigen Fläche des Stahlrings, was für eine bessere Stabilität des Plasmas sorgt. Für die in dem Kapitel 5.1.1 beschriebenen Vergleichsmessungen wurden aber auch versuchsweise Stahlringe mit einem Innendurchmesser von 12,5 mm eingesetzt.

Für stabförmige Proben wurden keine Stahlringe oder sonstige zusätzliche Probenhalter benutzt. Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch neue Presswerkzeuge für zylindrische Pins und für Stäbe mit quadratischem Querschnitt konstruiert und speziell angefertigt, wie sie in der Abb. 15 gezeigt sind.



Abb. 15 Presswerkzeuge für das Pressen von zylindrischen Pins mit den Abmessungen  $\varnothing 3 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$  (oben) und von Pins mit quadratischem Querschnitt mit den Abmessungen  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$  (unten). In der Reihenfolge des Einsetzens: 1 – Unterplatte, 2 – Pressplatte, 3 – Füllring, 4 – Hülse, 5 – Stempelführung, 6 – Stempel, 7 – Hilfsvorrichtung zum Auspressen von den in den Füllring gepressten Pin-Proben

Das Pressen von Pins mit quadratischem Querschnitt, die für das „VG 9000“ angefertigt wurden, konnte ohne Komplikationen durchgeführt werden (Abb. 16 links). Das Pressen von zylindrischen Pins war dagegen problematisch. Da die zylindrischen Pins nur in einer senkrechten Position (mit der Längsachse in Pressrichtung) gepresst werden konnten, wurden die Reibungskräfte an der Wand des Presswerkzeuges beim Auspressen des Pins aus der Form so hoch, dass dieser bei dem Pressvorgang zerstört wurde. Um diese Reibungskräfte zu minimieren, wurden Versuche zur Abdeckung der Form mit einer Teflon-Schicht gemacht. Die Teflon-Schicht, die zunächst aus einem massiven Stück Teflon angefertigt worden war, erlaubte aufgrund ihrer Verformbarkeit nicht die volle Presskraft aufzubauen. Um die Teflon-Schicht möglichst dünn zu halten, wurde in einem zweiten Anlauf die Kontaktfläche des Presswerkzeuges vor dem Einfüllen des zu pressenden Pulvers mit einem Teflon-Spray besprüht. Das Pressen von zylindrischen Pins in dem mit Teflon beschichteten Presswerkzeug war zwar vom Prinzip her erfolgreich (Abb. 16 rechts), jedoch in dem erreichten Ergebnis nicht immer reproduzierbar.

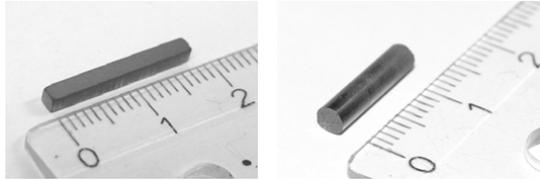


Abb. 16 Gepresste Pin-Proben mit Kupfer-Matrix: links – mit quadratischem Querschnitt (2 mm × 2 mm × 18 mm); rechts – zylindrisch (Ø 3 mm × 13 mm)

Für das Pressen von zylindrischen Pins wurde schließlich auch noch eine weitere Variante, eine Art des isostatischen Pressens eingesetzt [205]. Dabei wurde ein Röhrchen aus einem Kunststoffmaterial mit einem etwas größeren Innendurchmesser als dem des gewünschten Enddurchmessers des Pins verwendet. Der Druck wurde auf das Ende des mit Pulver gefüllten Plastikröhrchens gegeben, das sich dabei in einem Presswerkzeug befand und sich demzufolge nicht nach außen, sondern unter Ausbildung eines Innendruckes nur nach innen ausdehnen konnte. Somit drückte das Plastikmaterial nach innen und presste das Pulver gleichmäßig von allen Seiten zusammen. Diese Technik wurde erfolgreich nur für das Pressen von Kohlenstoffpulvern unter kleinen Drucken verwendet. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten höheren Drucken für das Verpressen von Metallpulvern verformte sich das Plastikröhrchen unkontrolliert, wodurch das Pressen von Pins nicht möglich war.

Das Pressen einer Pulverprobe sollte in der Regel unter dem maximal möglichen Druck erfolgen, da die Ergebnisse der Analyse von gepressten Pulvern von dem Pressdruck abhängen können (mehr dazu s. Kapitel 5.1.1). Da die Teile des Presswerkzeugs, die den Druck beim Pressen aufnehmen müssen, aus Stahl hergestellt sind, ist der maximale Druck durch die Festigkeit des Stahls begrenzt und darf im konkreten Fall einen Wert von ca.  $100 \text{ kN cm}^{-2}$  nicht überschreiten. Der Druck sollte mit einer konstanten Geschwindigkeit aufgebaut werden und einige Zeit (1-2 min) auf seinem höchsten Niveau gehalten werden. In der Tabelle 3 sind die Abmessungen der Proben und die entsprechenden verwendeten Pressdrucke aufgelistet. Dabei sind außer dem maximal eingesetzten Druck von  $95 \text{ kN cm}^{-2}$  für die flachen Proben und die Pins mit quadratischem Querschnitt auch die Drucke angezeigt, die für die Untersuchungen des Einflusses des Pressdruckes auf die Analysenergebnisse eingesetzt wurden.

Tabelle 3: Probengeometrie, Probenabmessungen, Druckfläche und verwendeter Druck beim Pressen von Pulverproben

Probengeometrie	Probenabmessungen	Druckfläche, $\text{mm}^2$	Verwendeter Druck, $\text{kN cm}^2$
Flach, im Stahling	Ø 11 mm × 2 mm	95	95, 63, 32
Stab, quadratischer Querschnitt	2 mm × 2 mm × 18 mm	36	95, 63, 32
Stab zylindrisch	Ø 2 mm × min. 9 mm	3	95

Für die Kalibrierung der GD-MS-Geräte wurden alle in dieser Arbeit untersuchten Matrices (ausgenommen Indium) unter maximalem Druck gepresst. Bei Vorversuchen für die Indiummatrix wurde festgestellt, dass die Pulverkörner des Indiums beim Pressen unter ca.  $30 \text{ kN cm}^{-2}$  ineinander fließen und ein kompaktes Material bilden. Bei höheren Drucken fließt die Probe aus dem Stahlring heraus und geht somit verloren. Aus diesem Grund wurde für die Indium-Pulverproben ein Druck von  $32 \text{ kN cm}^{-2}$  eingesetzt.

Abhängig vom Matrixelement, dem Pressdruck und weiteren Parametern (wie der Korngröße) werden unterschiedliche Massen des Pulvers gebraucht, um einen Pressling herzustellen, der das Innenvolumen des Stahlringes völlig ausfüllt (z. B. 1,56 g für das hier verwendete Kupferpulver, wenn es unter  $95 \text{ kN cm}^{-2}$  gepresst wird). Bei einem Materialmangel wurden auch kleinere Massen gepresst. Es kann aber von Vorteil sein, wenn der Pressling den Innenzylinder des Stahlringes genau ausfüllt. In diesem Fall liegt das gepresste Pulver von beiden Seiten in gleicher Ebene mit dem Stahlring und kann daher von beiden Seiten in einer Grimmschen GD-Quelle eingesetzt werden, da der 0,2 mm große Abstand zur Anodenstirnfläche jedes mal eingehalten wird.

### Feste Dotierung

Die oben beschriebene Herstellung der Kalibrierstandards durch Dotieren von Matrixpulvern mit Standardlösungen wird in dieser Arbeit als „flüssige Dotierung“ bezeichnet. Zum Vergleich wurden auch einige Versuche zu einer „festen Dotierung“ gemacht. Dazu wurde das Matrixpulver für die Matrix Cu (maximaler Korndurchmesser  $150 \mu\text{m}$ ) mit Pulvern von 63 Analyten dotiert. Bei den ersten Versuchen wurden die Pulver der Elementspuren, sowie deren Verbindungen (Oxide, Chloride, etc.) mit einer Korngröße im  $\mu\text{m}$ -Bereich eingesetzt (Anhang C). Dabei wurden die Proben mit den unterschiedlichen Massenanteilen an Elementspuren nicht einzeln dotiert, sondern von einer Probe mit höherem Massenanteil ausgehend, weiter verdünnt. Die erste Verdünnung erfolgte mit einem Massenverhältnis von 1:1 an Matrixpulver und Pulvergemisch der Elementspuren. Im zweiten Schritt wurde ein Teil dieser Mischung mit 9 Teilen Matrixpulver gemischt und genauso wurde weiter fort gefahren, bis der gewünschte Massenanteil der Elementspuren erreicht wurde. Schon bei ersten orientierenden GD-MS-Messungen ist eine inhomogene Verteilung von Elementspuren in dem Pressling durch starke Signalschwankungen festgestellt worden. Ebenso waren bereits bei optischer Betrachtung (z. B. Abb. 17) einzelne agglomerierte Körner ( $\varnothing$  ca.  $50 \mu\text{m}$ ) der dotierten Pulver in den Kupferpresslingen zu erkennen.

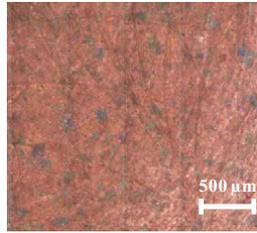


Abb. 17 Aufnahme einer fest dotierten Kupferprobe (Dotierter Massenanteil von 63 Analyten je  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ )

Weiterhin wurde versucht, eine feste Dotierung mit Pulvern von Elementspuren durchzuführen, deren Korngrößen deutlich kleiner als  $1 \mu\text{m}$  waren. Hierfür wurden Nano-Pulver eingesetzt. Es bestand das Problem des homogenen Mischens, da zwei Pulver sich nur in dem Fall optimal durchmischen lassen, wenn sie beide etwa gleiche Korngröße, gleiche Form und etwa gleiche Dichte haben. Zwei Versuchsreihen zum Mischen eines Nano-Pulvers mit dem Kupfer-Matrixpulver (Korngröße ca.  $150 \mu\text{m}$ , 99.999 %) wurden unternommen. Beim ersten wurde das Matrixpulver mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (mittlere Korngröße 25-50 nm, > 98,5 %, PlasmaChem GmbH, Berlin) versetzt (1:10) und in 5 Stufen bis zu einem Al-Gehalt von  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  herunter verdünnt. Beim zweiten Anlauf wurde eine wässrige Suspension von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulver (mittlere Korngröße 4-8 nm, 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ aq}$ , PlasmaChem GmbH, Berlin) auf das Kupferpulver pipettiert, wobei ein Eisen-Massenanteil von  $7 \text{ mg kg}^{-1}$  erreicht wurde (mehr dazu s. Kapitel 5.1.1).

Die hergestellten Kalibrierproben, und demzufolge auch die Analyseergebnisse einer unbekannt Probe nach der Kalibrierung mit diesen synthetischen Standards, sind über die überprüften Konzentrationen der Dotierlösungen und über deren Dotiervolumina sowie die Massen der dotierten Matrixpulver auf die jeweilige SI-Einheit auf direktem Wege rückführbar (s. Kapitel 3.3). Dies ist völlig analog zu den mit Lösungen bekannter Konzentrationen kalibrierten Methoden der Flüssigprobenanalytik, wie der ICP-MS oder ICP-OES. Die Massenanteile der Analyten in der Kalibrierprobe können für jeden gewünschten Gehaltsbereich und jede gewünschte Zusammensetzung hergestellt werden. Somit können die Kalibrieproben an die zu untersuchende Probe maximal angepasst sein. Dabei wird die Genauigkeit der Bestimmung wesentlich erhöht.

### 4.1.3 Optimierung der Messparameter

„VG 9000“

Für die Untersuchungen mit dem „VG 9000“, die im Rahmen dieser Arbeit in den analytischen Laboratorien des NRC (Kanada) und der AQura GmbH (Deutschland)

durchgeführt wurden, sind die optimalen Parameter den Arbeitsanweisungen entnommen worden, die in den entsprechenden Untersuchungslabors vorhanden waren (Tabelle 4).

*Tabelle 4: Optimale Werte der Stromstärke und Spannung für die Analyse unterschiedlicher Matrices mit dem „VG 9000“ entsprechend den Arbeitsanweisungen der analytischen Laboratorien*

Matrix	Probengeometrie	Labor	Stromstärke, mA	Spannung, kV
Cu	Stab (Pin)	NRC	3,5	1,1
Zn	Stab (Pin)	NRC	3,5	1,1
Zn	Flache Probe	AQura	3	1

Bei den Untersuchungen von Pin-Proben mit dem „VG 9000“ sollte die Probe 9,5-10 mm über den Probenhalter herausragen. Die Länge von 10 mm wurde in früheren Untersuchungen für die Bestimmung der Werte der Standard-RSF und der matrixabhängigen RSF beim NRC eingesetzt und sollte bei diesen Untersuchungen eingehalten werden, um den Vergleich der RSF-Werte mit den früher bestimmten RSF-Werten zu ermöglichen. Die Proben wurden vor der Analyse ca. 15 Minuten lang bei einem Strom von 5 mA abgeglüht, um die kontaminierte Oberfläche zu entfernen.

### „Element GD“

Für das „Element GD“ wurde eine Vorgehensweise zur Vorbereitung jeder Messung und zur Parameteroptimierung entwickelt. Bei Untersuchungen jeder neuen Matrix wurden folgende Schritte durchgeführt:

Die kontaminierbaren Teile der GD-Quelle wurden im ausgebauten Zustand mit verdünnter Salpetersäure und MilliQ-Wasser gereinigt. Für die Messung von ultrareinen Materialien war es in manchen Fällen erforderlich, die Extraktionslinse in dem Ionenoptik-Abschnitt des „Element GD“ auszuwechseln. Dafür musste das Gerät belüftet werden.

Vierteljährlich (und nach jedem Wechseln des Eintrittspaltes) wurde eine Massenkalisierung des Magneten durchgeführt.

Wöchentlich wurde eine Kalibrierung der Detektoren („Faraday Kalibrierung“) durchgeführt, damit beide Detektoren (Faraday-Empfänger und SEV) gegeneinander abgestimmt wurden. Dadurch wird der große dynamische Bereich des Detektorsystems von  $10^{12}$  gewährleistet.

Die Stromstärke und der Gasfluss wurden für jede Matrix auf das Maximum des Matrixsignals und auf eine allgemein hohe zeitliche Signalstabilität optimiert. Bei der Optimierung wurde von der Intensität des Matrixsignals ausgegangen, da bekannt ist, dass die Signalintensitäten der verschiedenen Elemente sich mit Änderung des Stromes und Gasflusses unterschiedlich verhalten (Abb. 18).

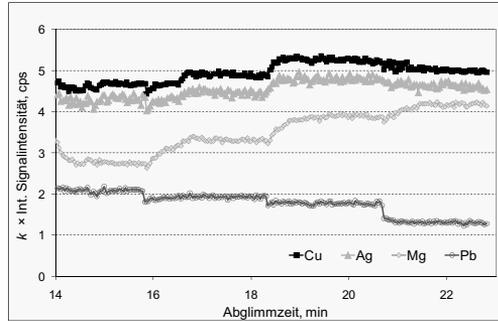


Abb. 18 Zeitlicher Verlauf der Signale von  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  und  $^{206}\text{Pb}$  in mittlerer Auflösung bei Änderung des Gasflusses. Stromstärke 45 mA. Die Signalintensität ist dargestellt als über die Signalfäche integrierte Intensität, multipliziert mit einem elementabhängigen Faktor „k“, um einen übersichtlichen Vergleich der vier Analytsignale zu erhalten ( $k = 3 \times 10^{10}$  für  $^{63}\text{Cu}$ ,  $4 \times 10^5$  für  $^{107}\text{Ag}$ ,  $1,2 \times 10^6$  für  $^{24}\text{Mg}$ ,  $4 \times 10^5$  für  $^{206}\text{Pb}$ )

Aus der Abb. 18 ist ersichtlich, dass sich manche Elemente mit Änderung des Gasflusses gleich verhalten (Cu und Ag). Andere zeigen dagegen einen abweichenden Signalverlauf (Mg und Pb). Es ist zu vermuten, dass der Unterschied durch die Massendiskriminierung von Elementen mit verschiedenen Atommassen oder/und durch Unterschiede in den Ionisationspotenzialen verursacht wird. Um vergleichbare Analyseergebnisse für eine Matrix zu erhalten, wurde stets auf das Maximum des Matrixsignals optimiert. Für spezielle Aufgaben, wie z. B. die Bestimmung eines ausgewählten Analyten in einer Matrix, kann natürlich auch speziell auf das interessierende Analytsignal optimiert werden.

Bei der Optimierung der Stromstärke und des Gasflusses muss berücksichtigt werden, dass die drei Parameter (Stromstärke, Gasdruck und Spannung) bei einer Glimmentladung stark korreliert sind. Demzufolge wurden während einer Optimierung die Gasflusswerte für jede schrittweise Änderung der Stromeinstellung variiert. Zusätzlich wurde die Fokusslinse auf einen optimalen Wert (max. Signalintensität) für jede Strom- und Spannungseinstellung eingestellt, da diese von allen fokussierenden Linsen den größten Einfluss auf die Signalintensität ausübt. Bei jeder Einstellung wurde das Signal 1-2 Minuten beobachtet, um die zeitliche Signalstabilität abschätzen zu können (Abb. 19).

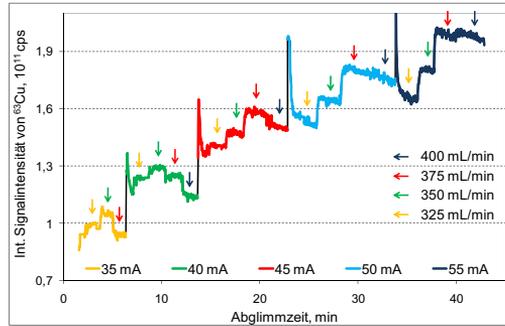


Abb. 19 Zeitlicher Verlauf des  $^{63}\text{Cu}$ -Signals in mittlerer Auflösung während einer Parameteroptimierung (Stromstärke: 35 mA, 40 mA, 45 mA, 50 mA, 55 mA; Gasfluss: 325 mL/min, 350 mL/min, 375 mL/min, 400 mL/min). Die Signalintensität ist dargestellt als über die Signalfäche integrierte Intensität

Es wurde festgestellt, dass die Änderung der Stromstärke die Signalintensität meist stärker beeinflusst, als eine prozentual gleiche Änderung des Gasflusses. Außerdem führt die Erhöhung der Stromstärke zur Erhöhung der Signalintensität, während eine Erhöhung des Gasflusses die Signalintensität in unterschiedliche Richtung ändern kann (Abb. 19).

Diese Untersuchungen dienen dazu, für die späteren Analysen eine ausreichende Signalstabilität zu erreichen. Für diese Messungen wurde die Forderung erhoben, dass die Signalintensität sich während der gesamten analytischen Untersuchungsdauer nicht stark verändern darf (max. 20 %). In den Fällen, wo die Signalintensität sehr hoch war, jedoch schnell abfiel, wurde die Stromstärke verringert und der Gasfluss dementsprechend angepasst bis die Signalintensität ausreichend stabil blieb. Z. B. wurden nach der Untersuchung der Signalstabilität über längere Zeit die Stromstärke von 45 mA und der Gasfluss von 375 mL/min als optimale Parameter für die Cu-Matrix ausgewählt, obwohl bei höheren Stromstärken eine höhere Signalintensität beobachtet wurde (Abb. 19). Die optimierten Werte von Stromstärke und Gasfluss für die flachen Proben der untersuchten Matrices sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Optimierte Werte der Stromstärke und des Gasflusses für die Analyse von flachen Proben unterschiedlicher Matrices mit dem „Element GD“

Matrix	Stromstärke, mA	Gasfluss, mL min <sup>-1</sup>	Spannung, V
Cu	45	375	ca. 700
Cu-Nano	50	320	ca. 940
Fe, Fe-Cr	45	350	ca. 880
Co, Co-C	45	400	ca. 800
Zn	25	325	ca. 550
In	35	300	ca. 600

Für die untersuchten Pin-Proben der Kupfermatrix (s. Kapitel 5.1.5), die aus den kompakten ZRM stammen, wurden eine Stromstärke von 20 mA und ein Gasfluss von 575 mL min<sup>-1</sup> gewählt, was einer Spannung von 450 V entsprach. Für gepresste Pin-Proben mit Kupfermatrix und die ZRM-Pins, die für einen Vergleich beider Probenarten verwendet wurden, musste die Stromstärke auf 10 mA abgesenkt werden. Bei höheren Stromstärken war das Signal der gepressten Pins instabil. Der Gasfluss wurde auf 700 mL/min gesetzt, die Spannung betrug in diesem Fall ca. 400 V.

Für die Untersuchungen des Einflusses der Stromstärke und des Ar-Gasflusses auf die Messergebnisse (s. Kapitel 5.1.3) wurden die in der Tabelle 6 dargestellten Parameter für Presslinge und ZRM von Kupfermatrix eingesetzt.

*Tabelle 6: Arbeitsparameterpaare, die für die Untersuchungen des Einflusses von Stromstärke und Ar-Gasfluss in der modifizierten Grimmschen Anregungsquelle des „Element GD“ auf die Messergebnisse von Cu-Proben eingesetzt wurden*

Zeile	Beschreibung der Parametersätze	Stromstärke, mA	Gasfluss, mL/min
1	Stromstärke konstant, Gasfluss variabel	45	350
			375
			400
2	Stromstärke variabel, Gasfluss konstant	30	375
		45	
		60	

Bei den ausgewählten Werten von Stromstärke und Gasfluss wurde eine Optimierung der Spannung an den niedrigauflösenden Linsen des Spektrometers auf das Maximum der Signalintensität durchgeführt. Danach wurden die hochauflösenden Linsen optimiert mit dem Ziel, eine Massenauflösung von ca. 4 000 im mittleren und 10 000 im hohen Auflösungsmodus bei gleichzeitig symmetrischer Form des Signals zu erreichen.

Ein Messprogramm für die gewünschten Elementisotope wurde anschließend erstellt. Die Korrektur der Massenverschiebung (MassOffset) wurde schnell und zuverlässig unter Verwendung von Presslingen mit höheren Analytmassenanteilen durchgeführt. Diese synthetischen Kalibrierproben bieten den Vorteil, dass sie mit vielen Elementen versetzt sind, wodurch sie ein hohes Signal für jede Elementspur in unterschiedlichen Massenbereichen erzeugen. Damit kann eine Massenkorrektur der Magneteinstellung für jedes gemessene Isotop (auch der seltenen Erden) durchgeführt werden. Somit wird die Richtigkeit der Methode in der nachfolgenden Messung bei einer Korrektur der Massenverschiebung durch Einsatz der dotierten Pulverpresslinge verbessert.

Die Kühltemperatur („Peltier Temperature“) der Probe während einer Messung wurde entsprechend den Materialeigenschaften (vor allem der Schmelztemperatur) ausgewählt. Sie liegt für die meisten untersuchten Matrices bei 15 °C. Für Indium wurden eine Kühltemperatur von -23 °C und des Weiteren eine speziell im Rahmen dieser Arbeit

angefertigte Zusatzkühlung (Abb. 20) mit einer Vorlauftemperatur des Kühlwassers von 9.5 °C verwendet, um wirksam das Schmelzen des Materials zu verhindern. Die mit einem separaten Kühlaggregat betriebene Zusatzkühlung hat direkten Kontakt über einen Kupferblock zu der Probenrückseite und ermöglicht dadurch deren effektive zusätzliche Kühlung, während die Peltierkühlung über einen langen Weg (Peltier Element – Kathodenplatte – Probenhalter – Probe) eine nur sehr mittelbare Kühlung der Probenvorderseite bewirkte.

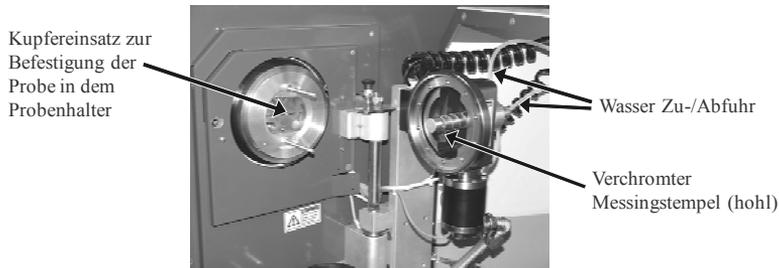


Abb. 20 GD-Quelle mit Zusatzkühlung (angefertigt bei Spectral Systems Peter R. Perzl, Deutschland), am „Element GD“

Bei den Untersuchungen unter Verwendung einer Peltier-Kühltemperatur unter 0 °C wurde vor dem Einschalten der Peltier-Elektronik das Vakuum in der Quelle (< 100 Pa) hergestellt. Das Plasma wurde erst gezündet wenn die Temperatur der Quelle -13 °C erreicht hatte. Am Ende der Messung wurde die GD-Quelle erst nach Erwärmung der Probe auf ca. 10 °C wieder belüftet. Damit wurde einer Kondensation von Wasser aus der Atmosphäre in der GD-Quelle entgegengewirkt. Allerdings dauerte ein Messvorgang der In-Proben dadurch insgesamt ca. 50 Minuten.

Während der Untersuchungen an der Matrix Zink wurde festgestellt, dass die Zink-Presslinge den Abkühltemperaturen unter 15 °C nicht ausgesetzt werden dürfen. Bei niedrigen Temperaturen schrumpfte das gepresste Zn-Material soweit zusammen, dass es aus dem Stahling herausfiel, weshalb höhere Kühltemperaturen ( $\geq 15$  °C) eingesetzt wurden. Nach der Analyse jeder Zn-Probe wurde eine weiße Schicht an der Probenoberfläche beobachtet, die innerhalb weniger Sekunden dunkel anlief. Raman-Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich bei der ursprünglich weißen Schicht um eine Zn-ZnO-Phase handelt, die anscheinend nach der Ablation der Probe in der Glimmentladung beim Ausbau der Probe aus der Quelle an der Luft gebildet wird.

### Ergänzend eingesetzte Methoden

Zur Aufklärung der Fragen, die mit der Homogenität, der Zuverlässigkeit der Herstellung der erzeugten Pulverpresslinge (Kapitel 5.1.1 und 5.1.2), die Richtigkeit der Analyseergebnisse (Kapitel 5.1.1), sowie mit den thermischen Einflüssen bei den

Untersuchungen des Hohlkathodeneffekts (Kapitel 5.2.4) zusammenhängen, wurden ergänzend weitere Methoden eingesetzt. Diese waren die Massenspektrometrie mit Induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), ICP-MS mit Laserablation (LA-ICP-MS), Rasterelektronmikroskopie mit Energiedispersiver Röntgenspektrometrie (REM+EDX) und Sekundärionenmassenspektrometrie mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-SIMS). Hierfür wurden die folgenden Geräteparameter verwendet (Tabelle 7).

Tabelle 7: Für einige Probenotypen ergänzend eingesetzte Methoden und Geräte, sowie deren wichtigste Parameter

Methode	Gerät (Hersteller)	Probe	Parameter
ICP-MS	Element (Thermo Fisher Scientific, Bremen)	Zn: Presslinge und Proben	Plasma power 1325 Sample gas: 1,2 Additional gas: 0,3 PFA-Zerstäuber (ScCH) 50µL
LA-ICP-MS	Element XR (Thermo Fisher Scientific, Bremen) in Kombination mit Laserablationssystem LSX-213 (CETAC, USA)	Cu: nanodotierte und fest mit Pulvern mit einer Korngröße in µm-Bereich dotierte Presslinge	Linienscan Spot-Größe: 200 µm Scanrate: 5 µm/s Frequenz: 20 Hz Fluenz: 2,9 J/cm <sup>2</sup> Zell-Gas: 0,5 L/min He + 1,2 L/min Ar
REM + EDX	Zeiss Gemini Supra 40 (Carl Zeiss AG, Jena) + Thermo NSS 2.1 (Thermo Fisher Scientific, Bremen)	Cu: HC und flach ZRM; Presslinge und dotierte/undotierte Pulvern	Winkel: 0° Anregungsspannung: 5-20 kV
TOF-SIMS	TOF-SIMS IV, Fa. ION-TOF GmbH, Münster	Cu: dotierter Pressling	Bunched mode (Spektren), Burst mode (Spektren, Verteilungsbilder) Primärionen: <sup>69</sup> Ga, U = 25 keV, I = 2 pA

#### 4.1.4 Durchführung der Messungen

Über den konkreten Verlauf der Untersuchungen mit dem „Element GD“ und dem „VG 9000“ wird weiter unten separat berichtet.

##### „Element GD“

Die Kalibrierproben, ZRM und die zu analysierenden Proben wurden im Wechsel gemessen. Es wurden dabei jeweils 3 bis 5 Messungen an einem Brennfleck durchgeführt. Eine Messung dauerte in Abhängigkeit von der Anzahl der zu bestimmenden Elemente und Integrationszeiten 3 bis 15 Minuten. Jede Messung bestand aus 3 „runs“ und je 1 „pass“, gemessen in Mode 2, was bedeutet, dass in niedriger (LR), mittlerer (MR) und hoher Auflösung (HR) während einer Messung dreimal nacheinander gemessen wurde. Damit ergab sich folgende Reihenfolge der Messungen: LR-MR-HR-LR-MR-HR-LR-MR-HR. Bei Untersuchungen der Bestimmungsgrenzen wurde in den

verschiedenen Auflösungen fünfmal nacheinander gemessen (5 „runs“), um bessere Präzision der Werte und somit niedrigere Bestimmungsgrenzen zu erreichen.

Vor der ersten Messung wurde die Probe einige Zeit (3-10 Minuten) abgeglüht. Während dieses Vorglühens stabilisierte sich das Messsignal und die kontaminierte Oberfläche der Probe wurde entfernt. Somit wurden die Messungen im Inneren der Probe bei einem stabilen Plasma durchgeführt. Bei jedem Probenwechsel wurden die verschmutzten Anodenteile (Anodenkappen und „Flow tubes“) gegen gesäuberte austauscht, sowie die Konusöffnung gereinigt.

Bei mehreren erneuten Untersuchungen an der gleichen Probe wurde deren Position zum Anodenrohr beim Probenwechsel so geändert, dass immer wieder eine neue, frische Probenoberfläche zu untersuchen war (reproduzierbare Ausgangsparameter). Wenn die Probe aber nicht groß genug war, wie es bei den Presslingen der Fall war, wurde die Probe erneut in der gleichen Position im Probenhalter befestigt. Somit wurde bei diesen Proben wieder der gleiche Brennfleck wie bei den vorherigen Messungen abgeglüht. Ab einer bestimmten Tiefe des Brennflecks (ca. 0,5 mm) durfte die Probe allerdings nicht mehr an dem gleichen Brennfleck untersucht werden, da die Analyseergebnisse sich deutlich von der Messung mit wesentlich flacherem Krater unterschieden. In diesem Fall war die Verwendung der Oberfläche des gepressten Pulvers an der Rückseite des Presslings von Vorteil, vorausgesetzt, die Oberfläche des Presslings befand sich in einer Ebene mit der Oberfläche der Rückseite des Stahlringes.

#### „VG 9000“

Bei der Untersuchung mit dem „VG 9000“ wurde jede Probe drei- bis fünfmal nacheinander gemessen. Jede Messung dauerte 15-25 Minuten und bestand aus 1-10 „runs“, die separat für jedes einzelne Element ausgewählt wurden. Vor der Messung wurde die Probe 15-20 Minuten abgeglüht. Während dieser Zeit wurden die Linseneinstellungen optimiert. In einigen Fällen wurde das Vorglühen unter höheren Strömen durchgeführt, um die kontaminierte Probenoberfläche schneller und effektiver zu entfernen. 1-2 Minuten vor dem Beginn der eigentlichen Messung wurden jedoch die optimalen Parameter für die Analyse eingestellt, damit sich das Plasma stabilisierte.

Bei Untersuchungen von Pin-Proben wurde festgestellt, dass der auswechselbare Teil der GD-Quelle am Anfang jedes neuen Messtages gewechselt werden musste. Beim Versuch ohne Quellenwechsel an einem neuem Messtag zu arbeiten, zündete das Plasma nicht, unabhängig davon, ob gepresste oder kompakte Pin-Proben untersucht werden sollten. Wenn gereinigte Teile der GD-Quelle verwendet wurden, konnten ohne Beschränkungen die Pin-Proben während eines Messtages nacheinander untersucht werden. Offensichtlich hing das Problem mit dem Ausschalten der Kühlung der Quelle

über Nacht zusammen. Ein Hinweis auf die Ursache des Problems könnten lose Materialpartikel sein, die an der Oberfläche der Isolationen beim Wechsel der GD-Quelle entdeckt wurden.

#### 4.1.5 Quantifizierung der Analysenergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen wurden als Signalintensitäten, Intensitätsverhältnisse (IBR) oder als Massenanteile dargestellt. Dabei stellt das Ergebnis einer Messung für ein Elementisotop in einer Auflösung einen Mittelwert der Werte von gemessenen „runs“ (meistens 3) dar. Diese Mittelwerte wurden bei weiterer Quantifizierung wie gemessene Einzelwerte behandelt, die Standardabweichung dieser Mittelwerte wurde nicht berücksichtigt. Zur Berechnung des IBR wurde das Analytsignal auf die Summe aller Matrixkomponenten, deren Massenanteil in der Probe 1 % überschreitet, bezogen. Die Massenanteile wurden über Standard-RSF-Werte, Matrix-RSF-Werte oder Kalibrierkurven berechnet. Die Standard-RSF-Werte wurden vom Gerätehersteller übernommen, auf die RSF-Werte der untersuchten Matrix umgerechnet und mit den gemessenen IBR-Werten multipliziert, um den Massenanteil eines Elementes nach dem Standard-RSF-Konzept zu erhalten (s. Kapitel 3.6). Matrix-RSF-Werte ergaben sich aus den Kalibrierkurven für die entsprechende Matrix (IBR vs. Massenanteil), diese Werte sind umgekehrt proportional zum Tangens des Kalibriergeradenanstiegs. Die lineare Korrelation der Kalibrierpunkte einer Kalibriergerade ist durch das „lineare“ (analog zu engl. „linear correlation coefficient“) Bestimmtheitsmaß dargestellt.

Bei einer Kalibrierung mit synthetischen Kalibrierproben wurde das IBR eines Elements in der Blindprobe von den IBR-Werten aller dotierten Proben subtrahiert. Auf diese Weise wurde die Reinheit des Ausgangspulvers bei der Herstellung der Presslinge berücksichtigt. Die Matrix-RSF-Werte wurden mit den IBR-Werten multipliziert (s. Kapitel 3.6). In manchen Fällen („VG 9000“) waren die Matrix-RSF-Werte aus vorherigen Messungen bekannt.

Die Standard-RSF-Werte und Matrix-RSF-Werte dürfen für die Quantifizierung verwendet werden unter der Voraussetzung, dass keine Interferenzen das zu messenden Signal stören. Wenn aber vermutet wurde bzw. bekannt war, dass ein Teil des gemessenen Signals eine Interferenz ist, wurde der Blindwert des Ausgangspulvers durch Messung mit ZRM bei der Kalibrierung oder mit der ICP-MS bestimmt. Der auf diese Weise bestimmte Blindwert wurde zu den dotierten Massenanteilen aller synthetischen Standards addiert. Somit wurde auch dort der Blindwert des Ausgangspulvers berücksichtigt. Die Kalibrierkurve ihrerseits beinhaltete aber auch die störende Interferenz, die in der zu analysierenden Probe ebenso vorkommt. Bei der

Quantifizierung des Massenanteils  $w(A)$  eines gestörten Elements  $A$  wurde nicht nur die Steigung  $a$  der Kalibriergeraden, sondern auch der Schnittpunkt  $b$  der Kalibriergeraden mit der Ordinate in die Berechnung einbezogen (Gl. 8):

$$w(A) = \frac{(IBR - b)}{a} = (IBR - b) \times RSF \quad (\text{Gl. 8})$$

Diese Vorgehensweise darf jedoch nur angewendet werden, wenn es sich um eine „konstante“ Interferenz handelt (z. B. eine Matrixinterferenz, wobei die Matrix in beiden Fällen den gleichen Anteil der Probe ausmacht, oder eine Interferenz durch das Arbeitsgas, wenn gleiche Gasflüsse für beide Proben eingesetzt werden). Bei einer „variierenden“ Interferenz, deren Variabilität sich aus dem Unterschied im Gehalt des die Interferenz verursachenden Elements in beiden Proben erklärt, würde die Berechnung deutlich komplizierter. In dieser Arbeit wurde dieser Fall nicht betrachtet, da bei der Reinstmetallanalyse das Auftreten einer Interferenz durch Elementspuren aufgrund deren kleiner Massenanteile in den Proben unwahrscheinlich ist, und die meisten Interferenzen durch die Matrix verursacht wurden, die in allen Reinstmetallproben einen Massenanteil von fast 100 % aufweist.

In jedem Brennfleck wurden normalerweise 3 Messungen (jede wiederum als Mittelwert aus 3 runs) durchgeführt. Bei der Indiummatrix wurden 9 Einzelmessungen (1 run) durchgeführt. Der Massenanteil einer Elementspur in der Probe wurde als der Mittelwert der drei bzw. neun Messungen berechnet. Bei der Unsicherheitsbestimmung wurden die Streuung der einzelnen Werte sowie die Unsicherheit der Kalibrierkurven wie im Anhang A beschrieben einbezogen. Die Unsicherheit der Massenanteile der einzelnen Kalibrierstandards wurde als vergleichsweise klein angesehen (Kapitel 5.1.1) und daher hier nicht weiter berücksichtigt.

Bei der Bestimmung von Nachweisgrenzen wurde die reinste vorhandene Probe der analysierten Matrix mindestens neunmal gemessen. Ebenso wurden mindestens 3 Kalibrierstandards je dreimal gemessen, um den Anstieg der Kalibriergeraden zu bestimmen. Die Standardabweichung  $s$  der IBR-Werte der reinen Probe wurde bestimmt. Die Nachweisgrenze (NG = LOD, engl. Limit of Detection) errechnete sich als der Massenanteil, der aus der Kalibriergeraden für den dreifachen Wert dieser Standardabweichung ( $3s$ ) ermittelt wurde, die Bestimmungsgrenze (BG = LOQ, engl. Limit of Quantification) wurde aus dem Neunfachen dieses Wertes ( $9s$ ) bestimmt.

Die Richtigkeit der Kalibrierkurven wurde, wo dies möglich war, durch Messungen von ZRM und durch Bestimmung der gemessenen Massenanteile der zertifizierten Elemente in der gleichen Matrix überprüft. Da die Elementspuren durch Dotieren von Multielementlösungen dem Matrixpulver zugegeben worden waren, wurde davon ausgegangen, dass der Nachweis der Richtigkeit der synthetischen Kalibrierkurve eines der Elemente aus

einer solchen Lösung auch den Nachweis der Richtigkeit der Kalibrierkurven der anderen Elemente der gleichen Multielement-Dotierlösung bedeutete, vorausgesetzt es traten keine Störungen/Interferenzen auf.

## **4.2 Untersuchungen zur Empfindlichkeitserhöhung der Grimmschen GD-OES durch Einbeziehung des Hohlkathodeneffekts**

Die GD-OES-Untersuchungen wurden an dem Oberflächen- und Tiefenprofil-Emissionsspektrometer (Surface Depth Profile Emission Spectrometer) LECO SDP-750 (Wellenlängenauflösung 0,02 nm, mittlere lineare Dispersion 1. Ordnung 0,55 nm mm<sup>-1</sup>) der Firma LECO Technik GmbH durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einer Gleichstrom-Grimm-Typ GD-Quelle ausgerüstet. Es sind zwei Messmoden verfügbar: „Peak scan“ (das Aufnehmen eines Spektrums in der Umgebung eines Signals) und „Depth profile“ (Tiefenprofil-, also Intensitätsmessung vs. Zeit). Der „Peak scan“ Modus wurde verwendet für eine Bestimmung der Form und Größe eines Emissionssignals, die Ermittlung des Signal-zu-Background-Verhältnisses (SBR) und von möglichen Änderungen im Interferenzmuster. Dabei wird das Spektrum durch eine Verschiebung des Eintrittsspalt des Spektrometers von -200 µm bis +200 µm bezüglich der Signalmitte aufgenommen. Diese Verschiebung ist dargestellt als die Abszisse der entsprechenden in dieser Arbeit dargestellten Abbildungen und wurde dort bezeichnet als „Spaltverschiebung in µm“. Mit dem Tiefenprofil-Modus wurde die Signalstabilität über die Zeit abgeschätzt, und es wurden Kalibrierkurven auf der Basis der gemessenen Werte ermittelt.

Die unterschiedlichen „Detektorempfindlichkeitsfaktoren“ am Photomultiplier des Spektrometers als elektrischen Spannungen von 0 V (0 HV-Stufe) bis 1000 V (15 HV-Stufe) wurden entsprechend der jeweiligen Signalintensität ausgewählt. Das Umschalten von einer HV-Stufe zu einer höheren führt zu einer Erhöhung der gemessenen Intensitätszahl (counts) um einen Faktor von ca. 2. Alle Messungen wurden bei einer jeweils optimalen HV-Stufe durchgeführt. Bei der Betrachtung der Abbildungen ist jedoch folgendes zu beachten: Um einen Vergleich der gemessenen Werte zu erleichtern, wurden alle gemessenen Intensitäten durch Umrechnung auf die 15 HV-Stufe normalisiert und dann in den Abbildungen in normalisierten Einheiten („n.u.“) dargestellt. Alle GD-OES-Messungen wurden mit einem inneren Anodendurchmesser von 4 mm durchgeführt. Eine 4 mm im Durchmesser und 15 mm tiefe Bohrung wurde in die zu analysierenden Proben für eine Untersuchung des Hohlkathodeneffekts eingebracht. Eine Bohrungstiefe von 15 mm wurde ausgewählt um sicherzustellen, dass ein „vollständiger“

Hohlkatodeneffekt tritt im Gegensatz zu einem „verkürzten“ Hohlkathodeneffekt bei nur 2-3 mm Tiefe. Dabei wurde erwartet, dass bei einer größeren Tiefe der HC-Effekt verstärkt wird und demzufolge die Signalintensität bzw. die Empfindlichkeit erhöht werden. Es ist bekannt, dass die Tiefe der Hohlkathode zwei- bis fünfmal größer als deren Durchmesser sein soll, um den Teilchenverlust über die Öffnung der Hohlkathode weitgehend zu vermeiden [184]. Die Probenoberfläche wurde abgedreht, um eine plane, saubere Oberfläche zu erhalten, die für bessere Vakuumbedingungen in der Quelle eine wesentliche Voraussetzung bildet. Damit wurde auch der genaue Abstand von 0,2 mm zwischen Kathode und dem Anodenrohr in der Grimmischen GD-Quelle gewährleistet. Jede Probe wurde als Hohlprobe (im Weiteren „H-Probe“) unter Ausnutzung der Bohrung als Probenfläche und ebenfalls als Planarprobe (im Weiteren „P-Probe“) auf der flachen Probenoberfläche neben der Bohrung untersucht.

Bei Messung der H-Proben wurde die Bohrung der Probe zentriert gegenüber der Öffnung des Anodenrohrs platziert (Abb. 21).

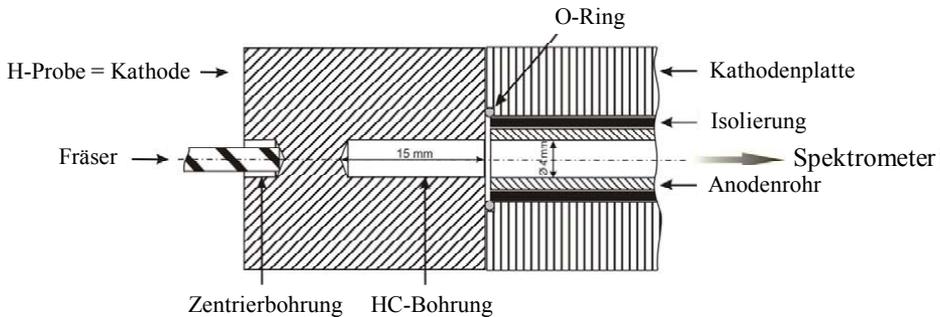


Abb. 21 Schematische Darstellung einer Grimm-Typ GD-Quelle des GD-OES Gerätes mit einer Hohlkathodenprobe (H-Probe)

Alle P-Proben wurden mit einer Kühlvorrichtung an der Probenrückseite untersucht, die von Kühlwasser mit einer Temperatur von 20 °C durchflossen wurde. Der Fräser des Spektrometers wurde benutzt, um die Metallablagerungen an der inneren Anodenrohr-oberfläche nach jeder Messung zu entfernen. Außerdem wurde er benutzt, um die Probe nach jedem Probenwechsel pneumatisch an die Kathodenplatte zu pressen. Nachteilig war, dass die Kühlung bei der Untersuchung der H-Proben nicht verwendet werden konnte, weil in diesem Fall der Fräser zusätzlich für die Zentrierung der Bohrung in der H-Probe gegenüber dem Anodenrohr benutzt wurde (Abb. 21). Für diesen Zweck wurde der Fräser in die an der Rückseite der H-Probe angebrachte Bohrung eingeführt. Diese Bohrung befand sich auf der Rückseite der Probe genau in der Achse der HC-Bohrung auf der Vorderseite der Probe, die für die Analyse eingesetzt wurde. Somit wären für die rückseitige Kühlung bei der Messung von H-Proben konstruktive Änderungen nötig

gewesen. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde diese Modifikation der Kühlvorrichtung nicht vorgenommen. Da somit die Kühlung der H-Proben bei den durchgeführten Messungen nicht möglich war, erhitzen sich diese während der Untersuchungen. Trotzdem blieb das Signal für alle gemessenen Elemente während der 500 s Messungsdauer stabil, obwohl das mögliche Auftreten von thermischen Effekten nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

Die untersuchten Proben waren kompakte Zylinder zertifizierter Referenzmaterialien (ZRM) aus Kupfer, Stahl und Zink. Diese sind mit unterschiedlichen Parametern untersucht worden (Tabelle 8). Für alle Messungen wurde die Spannung konstant gehalten und der Strom wurde durch Änderung des Gasdruckes reguliert.

Tabelle 8: *Analysierte ZRM von Kupfer-, Stahl- und Zink-Matrices und eingesetzte elektrische Parameter*

Matrix	ZRM	Elektrische Parameter	
		P-Probe	H-Probe
Cu	BAM-M381; BAM-M382; BAM-M383; BAM-M384; ERM-EB385; ERM-EB386	700 V, 20 mA (normal)	450 V, 250 mA (optimal)
		500 V, 100 mA (maximal)	
		<b>380 V, 118 mA (gleich)</b> und <b>300 V, 50 mA (gleich)</b>	
Stahl	BAM SUS-1 R	700 V, 20 mA (normal) <b>500 V, 102 mA (gleiche Leistung)</b>	350 V, 250 mA (optimal) <b>300 V, 70 mA (gleiche Leistung)</b>
Zn	BAM-M601; ERM-EB322; ERM-EB323; ERM-EB324	700 V, 20 mA (normal)	330 V, 250 mA (optimal)
		<b>300 V, 50 mA (gleich)</b>	

Parameter mit der Bezeichnung „normal“ sind konventionelle Parameter, die in Laboratorien gewöhnlich für die Routineanalyse flacher Proben mit der GD-OES eingesetzt werden. Die „optimalen“ Parameter wurden durch eine Optimierung auf maximale SBR-Werte der analytischen Signale bei ausreichender Signalstabilität bestimmt. Bei den „maximalen“ Parametern wurden ebenfalls die maximalen SBR-Werte erreicht, aber die Signalstabilität konnte nur für eine kurze Zeitperiode gewährleistet werden. Dementsprechend wurden zur Unterscheidung diese Parametersätze „maximal“ und nicht „optimal“ genannt. Die Parametersätze, mit denen beide Probenarten (P- und H-) gleichermaßen untersucht werden konnten, sind in der Tabelle fett hervorgehoben und mit dem Wort „gleich“ bezeichnet. Für die Stahlprobe konnten solche Parameter nicht erreicht werden. Die mit „gleiche Leistung“ gekennzeichneten Parameter, die einer zumindest gleichen elektrischen Leistung von 51 W für beide Probenarten entsprechen, wurden in diesem Fall eingesetzt.

Während der Analyse der P-Proben bei den maximalen Strom und Spannung wurde eine Erwärmung der Proben (auf ca. 80 °C) festgestellt. Dabei wurde eine Drift der Signalintensitäten zu höheren Werten nach ca. 150 s Messzeit beobachtet. Nach der Analyse wurde ein erhöhter Ringwall des rückdeponierten Materials um den Brennfleck herum beobachtet (Abb. 22 (b)) im Vergleich zu dem Brennfleck nach der Untersuchung der P-Probe bei den Parameter „P-Probe normal“ (Abb. 22 (a)), sowie einer HC-Probe unter „H-Probe optimal“ (Abb. 22 (c)). Zusätzlich ist eine ringförmige Vertiefung neben dem Ringwall zu sehen. Vermutlich ist sie durch einen Materialabtrag entstanden als Folge der extrem hohen Leistung. Erstaunlicherweise erfolgte der Abtrag gegenüber der Stirnfläche der Anode – dort, wo bei einer Grimmschen Entladung eigentlich kein Plasma brennen darf. Möglicherweise steht die Signaldrift mit dem beobachteten Phänomen der ringförmigen Vertiefung in Verbindung. Um den Einfluss der Signaldrift auf die Messergebnisse auszuschließen, wurden die Intensitäten gemittelt, die in einem Zeitintervall vom 50 s nach anfänglicher Signalstabilisierung bis 150 s vor Beginn der Signaldrift gemessen wurden.

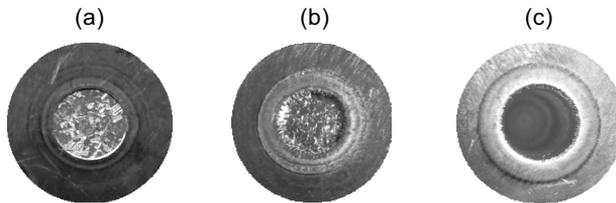


Abb. 22 Kupfer ZRM BAM-M384 nach dem Abglimmen: (a) „P-Probe normal“ (700 V, 20 mA); (b) „P-Probe maximal“ (500 V, 100 mA); (c) „H-Probe optimal“ (450 V, 250 mA)

Ein Vergleich von P- und H-Proben bei Anwendung gleicher Parameter konnte nur unter extremen Bedingungen durchgeführt werden. Hierfür musste der Massenflussregler bei Messung der P- bzw. H-Proben an seiner untersten bzw. obersten kritischen Grenze arbeiten. Einerseits war die Plasmaleistung für die P-Proben zu hoch, so dass nach kurzer Zeit die Kühlung nicht mehr ausreichte, die Probenoberfläche heiß wurde und partiell zu schmelzen anfang, wobei Kurzschlüsse auftraten. Andererseits war die Plasmaleistung für die H-Proben zu niedrig, wodurch in manchen Fällen das Plasma keinen stabilen Zustand erreichen konnte und zusammenbrach.

Während die thermischen Effekte die Signalstabilität nachteilig beeinflussen, tragen sie aber sehr wahrscheinlich dazu bei, eine Stabilisierung des Plasmas nach der Zündung bei Verwendung von H-Proben zu erreichen. Es wurde beobachtet, dass die Plasmazündung einfacher verläuft, wenn eine H-Probe vor dem analytischen Zyklus erwärmt wurde. Ein Grund für dieses Verhalten könnte der Mangel an geladenen Teilchen in dem HC-Volumen einer kalten (nicht erwärmten) Probe beim Beginn des Zündvorganges (dem Anlegen der Spannung) sein. Im Gegensatz dazu sind im HC-Volumen einer erwärmten

Probe nach Anlegen der Spannung mehr geladenen Teilchen vorhanden, da deren Bildung in diesem Fall thermisch begünstigt wird. Um die H-Probe vor der Analyse zu erwärmen, wurde diese zuerst bei kleineren Plasmaleistungen (z. B. 300 V und 270 mA für Cu Proben) für 250-300 s abgeglimmt. Die Probe wurde dann nach einem zur Verhinderung der Abkühlung zügigen Säubern des Anodenrohrs der GD-Quelle mit optimalen Parametern gemessen. Man könnte vermuten, dass die bessere Plasmazündung durch das Vorglimmen und die damit veränderten Strukturen der Probenoberfläche erklärt werden kann. Jedoch, wenn die Probe nach dem Abglimmen abgekühlt wurde, konnte sie ohne Vorerwärmen nicht noch einmal analysiert werden. Eine bessere Plasmazündung von im Voraus erwärmten H-Proben wurde für alle untersuchten Matrices beobachtet.

Nach der Analyse der Proben mit Zinkmatrix wurde ein Metallabtrag von der inneren Anodenoberfläche festgestellt. Die Anodenwände waren merklich dünner geworden im Vergleich zu einem neuen, ebenso auch zu einem bei Routinearbeiten verwendet gewesenen Anodenrohr. Da die P- und H-Proben im Wechsel gemessen worden waren und der Metallabtrag von der Anode erst am Ende der Untersuchungen der Proben mit Zinkmatrix festgestellt wurde, wurde nicht klar, ob der Abtrag während der Messung nur einer der untersuchten Probenarten stattgefunden hatte. Die Zinkmatrix wurde allerdings bei gleichen Parametern in der Routine mit P-Proben vorher schon mehrmals analysiert, wobei kein Metallabtrag von der inneren Anodenoberfläche beobachtet wurde. Damit ist zu vermuten, dass die Erscheinung auf die Untersuchung der H-Proben zurückzuführen ist.

Zusätzlich zu den beschriebenen Untersuchungen mit der GD-OES wurden einige ergänzende GD-MS-Untersuchungen mit dem doppelt fokussierenden – Massenspektrometer „Element GD“ (Thermo Fisher Scientific) durchgeführt. Es wurden die gleichen Kupfer-ZRM wie auch für die GD-OES-Messungen verwendet. Die Messungen einer flachen Probe ( $\varnothing$  8 mm Brennfleck – der einzige an dem eingesetzten Gerät vorhandenen Anodenrohr-Innendurchmesser) wurden mit den Messungen von HC-Proben unterschiedlicher Geometrie verglichen: 1)  $\varnothing$  4 mm, 15 mm Tiefe; 2)  $\varnothing$  8 mm, 15 mm Tiefe; 3)  $\varnothing$  8 mm, 5 mm Tiefe; 4)  $\varnothing$  8 mm, 3 mm Tiefe (Abb. 23). Später wurden auch die Bohrungen mit einem Durchmesser von 8 mm und Tiefen von 4 mm, 6 mm und 13,5 mm untersucht.

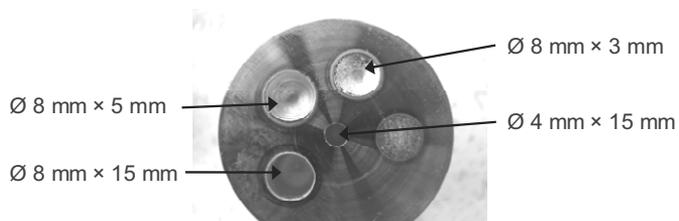


Abb. 23 Kupfer ZRM BAM-M384 mit Bohrungen unterschiedlicher Geometrie

Um das Abtragverhalten in der HC-Bohrung zu untersuchen, wurden ca.  $0,5 \mu\text{L}$  einer  $\text{HNO}_3$  – sauren Lösung von Lanthan ( $1 \text{ g/L}$ ) auf unterschiedliche Positionen an den Wänden und auf dem Boden der Bohrung pipettiert und anschließend getrocknet. Die Intensitäten der Lanthansignale wurden gemessen und verglichen. Vor jeder neuen Dotierung mit La-Lösung wurde die Probe jedes Mal solange abgeglüht, bis das Lanthansignal verschwunden war.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Teil I: Verbesserung der Genauigkeit und Rückführbarkeit der hochauflösenden GD-MS

#### 5.1.1 Systematische Untersuchungen zu synthetischen Standards unterschiedlicher Herstellung

In Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Vorgehensweisen zur Herstellung von synthetischen Standards erprobt, dabei wurden verschiedene Dotierungsmöglichkeiten, Durchmesser der gepressten Pulver und, als ein zusätzlicher wichtiger Aspekt, auch der verwendete Pressdruck betrachtet.

#### Dotierungsarten

Es wurden drei Möglichkeiten der Dotierung von Matrixpulvern mit Elementspuren untersucht: 1) flüssige Dotierung; 2) feste Dotierung; 3) (feste/flüssige) Nanodotierung. Ziel war es dabei, mehrere Alternativen zur Herstellung synthetischer Kalibrierstandards zu vergleichen und Nachteile einzelner Techniken ggf. zu kompensieren.

Bei einer flüssigen Dotierung wurden die leicht sauren Standardlösungen der Analytsalze auf die Oberfläche der Matrixpulver gegeben (s. Kapitel 4.1.2). Beim Trocknen der Probe scheiden sich die Salzkristalle der Analyten an der Oberfläche der Matrixkörner ab (s. Kapitel 5.1.2). Anschließend wird die Probe gemischt und verpresst. Bei der Untersuchung eines flüssig dotierten Pulverpresslings ergibt sich ein zeitlich stabiles Signal, das dem Signal einer kompakten Probe vergleichbarer Zusammensetzung ähnelt (Abb. 24).

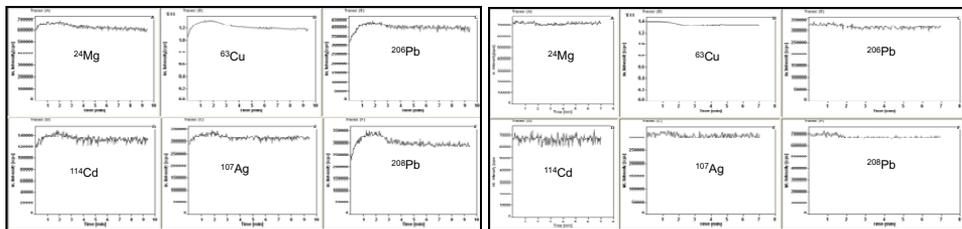


Abb. 24 Cu-Matrix: Signalverlauf für die Isotope  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}$  über 10 Minuten Messzeit, oben: in einem flüssig dotierten synthetischen Standard (10 mg/kg), unten: in einer Kompaktprobe (ZRM BAM-M384 mit 14,6 mg/kg Mg, 3,95 mg/kg Cd, 10,3 mg/kg Ag und 5,7 mg/kg Pb)

Bei der festen Dotierung wurden die Pulver der Analyten zu dem Pulver des Matrixelements hinzugegeben. Die Körner der Analytenpulver waren aber relativ groß und der zu dotierende Gehalt zu gering, um eine mikrohomogene Verteilung der Analytpulverkörner zu erreichen. Hierfür eine einfache Überlegung: Bei einem Pressling mit einem Durchmesser von 11 mm beträgt die Fläche des gepressten Pulvers ca. 95 mm<sup>2</sup>. Um in dieser Fläche einen Analytgehalt von 1 mg/kg zu realisieren, müsste das Analytpulver 10<sup>-6</sup> Anteile der Gesamtfläche des Pulverpresslings einnehmen (angenommen, dass die Matrix und der Analyt gleiche Dichte und Korngröße besitzen). Dieser durch das gesamte Analytpulver besetzte Anteil der analytisch zugänglichen Gesamtfläche des Presslings entspricht in diesem einfachen Beispiel einem kreisförmigen Gebiet mit einem Durchmesser von 11 µm. Dabei liegen die Größen der einzelnen Körner für die dotierten Elemente bereits zwischen Ø 2 µm und Ø 700 µm. Diese sind offensichtlich viel zu groß, um eine statistisch ausreichende Verteilung der Pulverkörner der Analyten zu erreichen. Der Massenanteil in diesem Beispiel ist sogar noch 200-fach höher als der niedrigste bei der Flüssigdotierung erzielte Massenanteil von 5 µg/kg. Auch die wenigen Analytpulver mit einem Korndurchmesser um nur 5 µm konnten nicht erfolgreich für die Dotierungen im µg/kg-Bereich eingesetzt werden. Erwartungsgemäß wurden sehr instabile Signale beobachtet (Abb. 25), die auf eine Inhomogenität der Probe deuten und für die Bulk-Analyse nicht verwendet werden können.

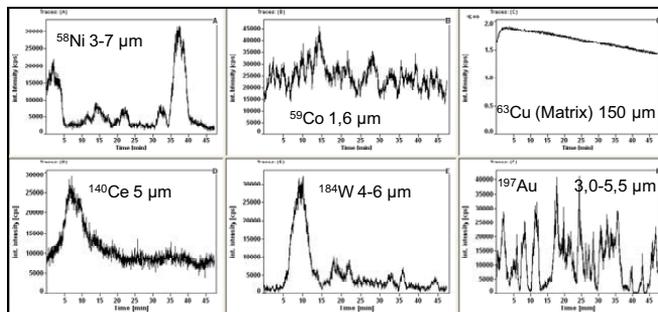


Abb. 25 Cu-Matrix: Signalverlauf für die Isotope von <sup>58</sup>Ni, <sup>59</sup>Co, <sup>63</sup>Cu, <sup>140</sup>Ce, <sup>184</sup>W und <sup>197</sup>Au in einem fest dotierten synthetischen Standard, ( $w(\text{Analyt}) = 1 \text{ mg/kg}$ ) über ca. 50 Minuten Messzeit

Aus den obigen Betrachtungen und Messungen zur Mikro-Homogenität bei einer festen Dotierung wurde die Notwendigkeit der Prüfung einer Dotierung mit Nanopulvern abgeleitet. Dafür wurden als zu dotierende Analytpulver Eisenoxid und Aluminiumoxid mit mittleren Korndurchmessern von 6 nm (suspendiertes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 95 % H<sub>2</sub>O) bzw. 25-50 nm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eingesetzt. Wie bereits erwähnt (s. Kapitel 4.1.2, Feste Dotierung), sollten für ein optimales Durchmischen zweier Pulver diese idealer Weise zumindest etwa gleiche Dichte, Größe und Form haben. Bei einer Nanodotierung im Rahmen dieser Arbeit

können lediglich Matrixpulver mit Korndurchmessern im  $\mu\text{m}$ -Bereich mit den Nano-Analytenpulvern gemischt werden. Matrixpulver mit Korngrößen im nm-Bereich dürfen nicht eingesetzt werden, da diese für die meisten Elemente mehr das Oxid als das Reinmetall enthalten und somit als Presslinge einerseits elektrisch nicht leitende Proben darstellen würden und andererseits eine nicht definierte Zusammensetzung aufweisen würden, die zudem zu weit von den jeweils zu analysierenden metallischen Kompaktproben abweichen würde. Aus diesen Gründen mussten stark unterschiedliche Korngrößen der Matrix- und den Analytpulvern verwendet werden. Dabei wurden zwei Proben hergestellt: a) – Cu-Pulver mit einer Suspension von Eisenoxid-Nanopulver dotiert (= flüssige Nanodotierung), b) – Cu-Pulver mit Aluminiumoxid-Nanopulver fest dotiert.

Während bei der GD-MS-Untersuchung das zeitliche Eisensignal des flüssig nanodotierten Presslings relativ stabil war, deutete das zeitliche Aluminiumsignal des fest nanodotierten Presslings erkennbar auf Inhomogenitäten der Probe hin (Abb. 26).

Die nachfolgenden Untersuchungen mit der LA-ICP-MS zeigten, dass in beiden Fällen das Nanopulver in den Presslingen mikro-inhomogen verteilt ist (Abb. 27).

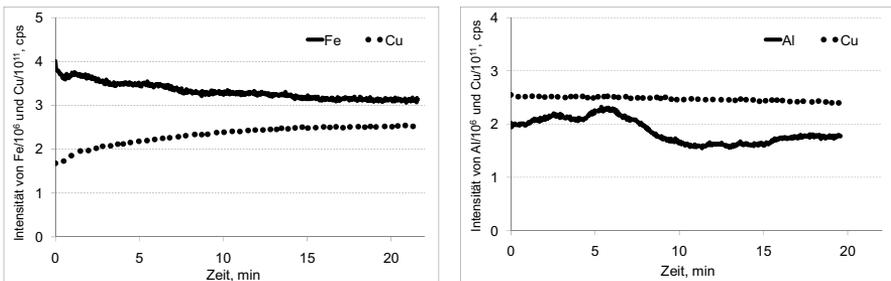


Abb. 26 Zeitliche Stabilität der GD-MS Signale (MR) von  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{27}\text{Al}$  und  $^{63}\text{Cu}$  in nanodotierten synthetischen Kalibrierproben mit Kupfermatrix. Links: flüssige Nanodotierung ( $w(\text{Fe}) \approx 7 \text{ mg/kg}$ ); rechts: feste Nanodotierung ( $w(\text{Al}) = 5 \text{ mg/kg}$ )

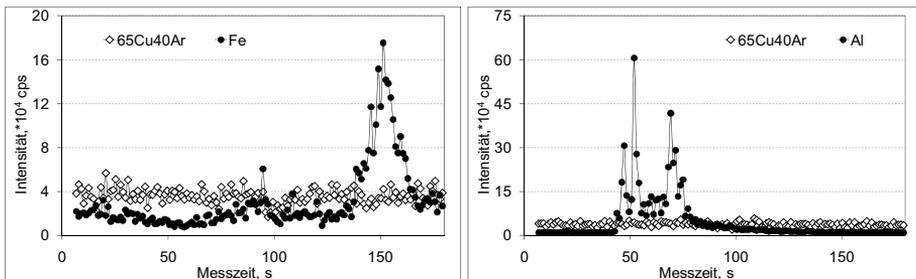


Abb. 27 Zeitliche Stabilität der LA-ICP-MS Signale (MR) von  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{27}\text{Al}$  und  $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$  in nanodotierten synthetischen Standards aus Kupfermatrix. Links: flüssige Nanodotierung (ca.  $7 \text{ mg/kg Fe in Cu}$ ); rechts: feste Nanodotierung ( $5 \text{ mg/kg Al in Cu}$ )

In der Abb. 27 entspricht die gesamte Messzeit von 180 s einer Länge des mit dem Laser abgetragenen geradlinigen Scans von 0,9 mm (Messparameter für LA-ICP-MS - s. Kapitel 4.1.3). Bei je 15 Linienscans über beide Arten von Presslingen wurde nur zweimal ein vom Blindsignal verschiedenes Signal für Al bzw. nur fünfmal ein solches für Fe registriert, in den meisten Fällen konnte kein signifikantes Al- bzw. Fe-Signal detektiert werden. Die Mikro-Inhomogenität der mit Nanopulvern dotierten Presslinge könnte u. a. mit einer Agglomeration der Nanopartikel beim Durchmischen mit dem Matrixpulver erheblich größerer Korngröße erklärt werden.

Aus den durchgeführten Untersuchungen wurde gefolgert, für die weiteren Arbeiten ausschließlich eine Dotierung mit flüssigen Standardlösungen für die Herstellung von synthetischen Kalibrierstandards zu verwenden.

### Durchmesser des Pulverpresslings im Stahlring

Bei anfänglichen Untersuchungen zur Kalibrierung mit gepressten, flüssig dotierten Metallpulvern wurde ein unverhältnismäßig hoher Eisenblindwert gemessen, der eine Kalibrierung für den Analyten Fe im unteren  $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich verhinderte. Es wurde vermutet, dass der Blindwert entweder durch den Pressvorgang mit dem Stahlpresswerkzeug oder durch den Stahlring verursacht sein könnte, in den das dotierte Pulver hinein gepresst wurde. Aus diesem Grund wurden Stahlringe mit einem größeren Innendurchmesser von 12,5 mm, im Gegensatz zu den zuvor benutzten 11 mm, unter Verwendung von entsprechend modifizierten Teilen des Presswerkzeugs hergestellt. Der Glimmentladungskrater entspricht dem inneren Durchmesser der Anode und beträgt beim „Element GD“  $\varnothing$  8 mm. Bei einem Durchmesser des Presslings im Stahlring von 11 mm befinden sich die äußeren 3 mm dieses Durchmessers zusammen mit einem 1 mm breiten ringförmigen Innenbereich des Stahlringes in gegenüberliegender Position zur Anodenrohrstirnfläche ( $\varnothing$  12 mm außen,  $\varnothing$  8 mm innen). In einer Grimmschen Glimmentladungsquelle wird die Oberfläche gegenüber der Anodenstirnfläche bei Einhaltung eines Abstands von 0,2 mm zur kathodischen gegenüberliegenden Fläche und bei ausreichend vermindertem Druck (wie hier bei 100 Pa) nicht abgetragen (s. Kapitel 3.4). Im Hinblick darauf und aufgrund der, im Gegensatz zu den Pulverpresslingen, bis in den Mikromaßstab ebenen Oberfläche der Stahlringe wurde vermutet, dass die Plasmazündung und auch die spätere Entladung stabiler verlaufen könnten, wenn die Kathodenfläche gegenüber der Anodenstirnfläche nicht nur durch das gepresste Pulver, sondern zusätzlich durch den kompakten Stahlring gebildet wird. Jedoch sollte andererseits auch überprüft werden, ob der Stahlring tatsächlich keinen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse bzw. Blindwerte ausübt. Bei einem

größeren Innendurchmesser des Stahlringes von 12,5 mm befindet sich nur das gepresste Pulver (also der Pressling) der Anodenrohrstirnfläche gegenüber.

Proben gleicher Zusammensetzung wurden vergleichend mit beiden Anordnungen unter gleichen Bedingungen gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass der Innendurchmesser des Stahlringes zwar einen Einfluss auf die Messergebnisse für einige Analyten (Mg, Al und Fe in der Abb. 28) ausübt, dieser Vorteil aber nicht den Nachteil des erhöhten Materialverbrauchs bei den Stahlringen mit größeren Durchmessern aufwiegt.

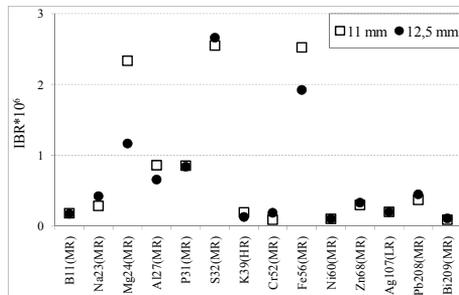


Abb. 28 Gemessene IBR einiger Analyten in reinem Cu-Pulver, das in die Stahlringe mit einem Durchmesser von 11 mm bzw. 12,5 mm eingepresst wurden. Die relative Standardabweichung auf der Basis von drei Einzelmessungen lag unter 30 %

Somit konnte im Weiteren der kleinere Innendurchmesser des Stahlringes von 11 mm verwendet werden, da bei diesem Durchmesser der Verbrauch von teurem, hochreinem Matrixpulver einerseits und damit verbunden, von aufwändig zu präparierendem, dotiertem Matrixpulver verringert wird.

Es wurde gefolgert, dass der hohe Eisenblindwert anscheinend von dem Presswerkzeug herrührt, in dem die synthetischen Standards bei der Herstellung gepresst werden. Diese Schlussfolgerung wurde durch entsprechende Untersuchungen mit der ICP-MS unterstützt. Dabei wurden sowohl das Ausgangspulver von reinem Zink als auch zwei daraus gepresste Blindproben, die nur mit 1 % HNO<sub>3</sub> dotiert worden waren, mit der ICP-MS analysiert. Einer der Presslinge wurde dabei zuvor nicht mit der GD-MS abgeglimmt, der andere wurde hingegen zuvor von beiden Seiten mit der GD-MS abgeglimmt. Die analytischen Bedingungen für den Abglimmvorgang sind Kapitel 4.1.3 zu entnehmen, die Abglimmzeit betrug ca. 30 min. Auf diese Weise wurde die potentiell durch den Pressvorgang kontaminierte Oberfläche an den Stellen der GD-MS-Brennflecke von je Ø 8 mm entfernt. Die durch das Pressen potentiell verschmutzte Oberfläche bei dem ersten nicht abgegliminten Pressling betrug 260,9 mm<sup>2</sup>. Hingegen wurde bei dem von beiden Seiten abgegliminten Pressling die doppelte Fläche eines GD-MS-Kraters von dieser Fläche subtrahiert, so dass sich für diesen eine potentiell

kontaminierte Oberfläche von nur 170 mm<sup>2</sup> ergab. Alle drei Proben wurden mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossen und mit ICP-MS analysiert. Der Eisengehalt in dem Ausgangspulver betrug 0,15 mg kg<sup>-1</sup>, in dem nicht abgeglimmten Pressling 1,8 mg kg<sup>-1</sup> und in dem von beiden Seiten abgeglimmten Pressling 1,2 mg kg<sup>-1</sup>. Das Verhältnis der in den Presslingen ermittelten blindwertkorrigierten Eisengehalte stimmte mit dem Verhältnis der potentiell kontaminierten Oberflächen beider Presslinge überein und betrug etwa 1,5.

Darüber hinaus wurde die Richtigkeit der Massenanteile der dotierten Elementspuren in den durch flüssige Dotierung hergestellten Presslingen mit der ICP-MS überprüft, um sicher zu stellen, dass keine Analytverluste beim Herstellen der Presslinge (Dotierfehler u. ä.) auftreten. Dafür wurden drei Zn-Presslinge benutzt, dotiert mit den in Tabelle 9 angegebenen Analyten, und zwar mit den nominalen (= bei der Dotierung angestrebten) Massenanteilen von: a) 1 mg kg<sup>-1</sup> für alle 10 Analyten b) 5 mg kg<sup>-1</sup> für die 4 Seltenen Erden Elemente Y, La, Sm, Eu, sowie c) 10 mg kg<sup>-1</sup> für die 4 Seltenen Erden Elemente.

Tabelle 9: Massenanteile an Elementspuren in mg kg<sup>-1</sup>, die mit ICP-MS in flüssig dotierten Kalibrierstandards von Zn-Matrix bestimmt wurden

Element	1 mg kg <sup>-1</sup> *	5 mg kg <sup>-1</sup> (RE)**	10 mg kg <sup>-1</sup> (RE)**
Li	0,97	< 0,2	< 0,2
V	0,97	< 0,02	< 0,02
Y	0,98	4,94	9,70
Ag	0,99	< 0,02	< 0,02
In	1,46	0,04	0,13
La	0,98	5,00	9,66
Sm	0,99	4,97	9,82
Eu	0,99	5,00	9,98
Pb	1,00	0,03	0,03
U	0,98	< 0,001	< 0,001

\* Der nominale Massenanteil bezieht sich auf alle 10 Analyten

\*\*Der nominale Massenanteil bezieht sich nur auf die Seltenen Erden Elemente Y, La, Sm und Eu

Die zu den Analyseergebnissen der ICP-MS-Bestimmungen im Massenanteils-Bereich von 1-10 mg kg<sup>-1</sup> gehörenden erweiterten relativen Ergebnisunsicherheiten belaufen sich auf etwa ± 10 % rel. ( $k = 2$ ). Die Unsicherheiten für die in der Tabelle auch angegebenen deutlich niedrigeren (Blind-)Gehalte und Bestimmungsgrenzen sind dagegen naturgemäß deutlich höher (Faktor 5 bis maximal ca. Faktor 10).

Die in der Tabelle 9 dargestellten Werte stimmen im Rahmen ihrer Unsicherheiten mit einer Ausnahme sehr gut mit den nominalen dotierten Gehalten überein. Der Massenanteil an Indium bildet diese Ausnahme und ist deutlich höher als erwartet. Die ICP-MS-Untersuchungen der Blindproben haben aber auch eine ungewöhnlich große Schwankung der In-Werte gezeigt. Mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit ist die Abweichung des Indium-Gehaltes durch eine Kontamination zu erklären, die durch die Handhabung der Indiumproben verursacht wurde, die im gleichen Zeitraum mit den

Zinkproben und mit dem selben Presswerkzeug hergestellt wurden. Daraus ließ sich für weitere Arbeiten folgern, für jede Matrix möglichst ein separates Pressgestell bzw. ein Set entsprechender kritischer Einzelteile benötigt wird. In Rahmen dieser Arbeit wurden drei komplette Presswerkzeuge und zusätzlich mehrere bzgl. möglicher Memory-Effekte kritische Einzelteile gefertigt, um beim Wechsel der untersuchten Matrices eine Kontamination der Proben durch andere Matrices zu vermeiden.

Aus den Ergebnissen der ICP-MS-Messungen wurde geschlussfolgert, dass die in den hergestellten flüssig dotierten synthetischen Kalibrierstandards vorhandenen Elementspuren tatsächlich in den Massenanteilen vorliegen, die bei der Dotierung nominal vorgegeben wurden. Es lässt sich aussagen, dass die in dieser Arbeit dargestellte Kalibrierprobenherstellung zu richtigen und zuverlässigen Ergebnissen führt.

### Einfluss des verwendeten Pressdruckes auf die Messergebnisse

Es wurden Versuche zum Einfluss des Pressdruckes bei der Herstellung von synthetischen Standards auf die Messergebnisse durchgeführt. Dafür wurden die Pulverproben von Kupfermatrix unter  $95 \text{ kN cm}^{-2}$ ,  $63 \text{ kN cm}^{-2}$  und  $32 \text{ kN cm}^{-2}$  gepresst und als flache Proben am „Element GD“ sowie als Pin-Proben am „VG 9000“ analysiert. Für jeden Pressdruck wurden drei Kalibrierpunkte aus demselben dotierten Pulver (Blindprobe, mit  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  und  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  dotierte Presslinge) hergestellt.

#### Flache Kupferpresslinge

Die Kalibriergeraden aus flachen Cu-Presslingen zeigten überwiegend für alle verwendeten Pressdrucke eine recht gute Korrelation der Kalibrierpunkte (Abb. 29). Dies deutete auf eine gute Homogenität der Presslinge auch bei kleineren Pressdrucken hin, wo die Kristalle der dotierten Analytsalze wesentlich größer sein könnten (s. Kapitel 5.1.2).

Die Steigungen der Kalibriergeraden von unter verschiedenen Drucken gepressten Standards unterschieden sich jedoch. Dabei lagen die Ergebnisse der Proben, die mit  $95 \text{ kN cm}^{-2}$  gepresst worden sind, deutlich näher an den zertifizierten Werten eines gemessenen kompakten ZRM von Cu-Matrix (Abb. 30). Die einem Pressdruck von  $63 \text{ kN cm}^{-2}$  entsprechenden Ergebnisse zeigen die schlechteste Richtigkeit. Jedoch überschneiden sich in den meisten Fällen die Unsicherheitsbereiche der Werte, die mit den drei Kalibrierkurven bestimmt wurden, mit den entsprechenden Unsicherheitsbereichen der zertifizierten Werte. Aus der Abb. 30 lässt sich schlussfolgern, dass eine Kalibrierung mit unter  $95 \text{ kN cm}^{-2}$  gepressten Presslingen eine bessere Richtigkeit der Analysenergebnisse gewährleistet.

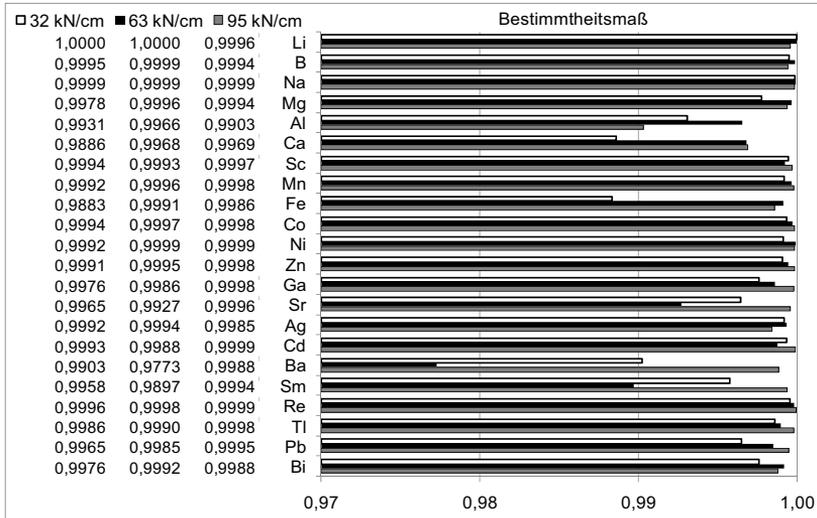


Abb. 29 Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden von 12 dotierten Analyten in Kupfer-Presslingen, die unter 32 kN cm<sup>-2</sup>, 63 kN cm<sup>-2</sup> und 95 kN cm<sup>-2</sup> gepresst wurden

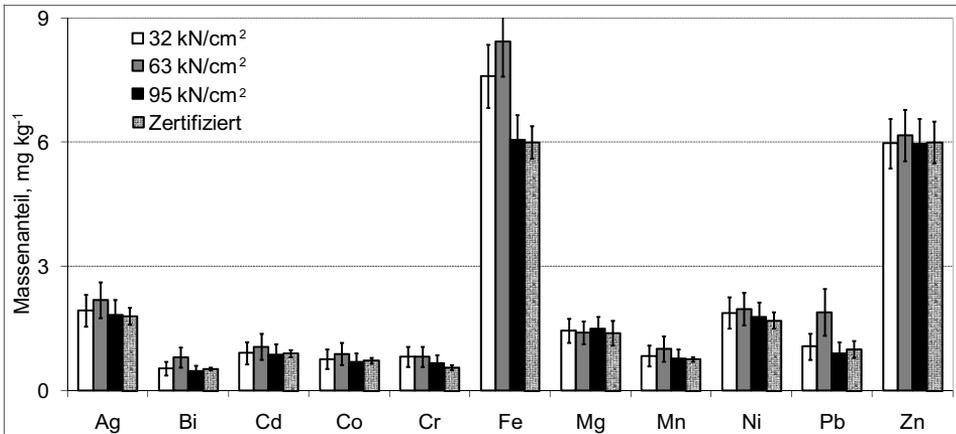


Abb. 30 Massenanteile der 11 Analyten, die mit Kalibriergeraden von unter 32 kN cm<sup>-2</sup>, 63 kN cm<sup>-2</sup> und 95 kN cm<sup>-2</sup> gepressten synthetischen Standards für das Cu ZRM BAM-M382 ermittelt wurden, sowie der entsprechende zertifizierte Wert (Mg – Richtwert). Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheit des zertifizierten (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) bzw. des ermittelten Wertes (Abschätzung: bei Massenanteilen  $< 1 \text{ mg kg}^{-1} = 30 \%$ ,  $1 \text{ mg kg}^{-1} - 5 \text{ mg kg}^{-1} = 20 \%$ ,  $> 5 \text{ mg kg}^{-1} = 10 \%$ )

### Pin-förmige Presslinge mit Kupfer- und Zinkmatrix

Bei den Untersuchungen der Pin-Proben mit dem „VG 9000“ wurde beobachtet, dass, je kleiner der Pressdruck bei der Probenvorbereitung war, desto instabiler das Signal während der Analyse wurde. Elektrische Kurzschlüsse kamen bei mit niedrigerem Druck

gepressten Pulvern deutlich häufiger vor, was in manchen Fällen einen Austausch der Anodenteile in der GD-Quelle des „VG 9000“ nötig machte. Aus der zeitlich hohen Instabilität der analytischen Signale bei den mit relativ niedrigem Druck gepressten Proben ergab sich zwangsläufig eine schlechtere Übereinstimmung der Kalibrierpunkte als bei den mit hohem Druck gepressten Proben, wie man auch an den Bestimmtheitsmaßen für Zinkmatrix erkennen kann (Anhang D). Die unter  $32 \text{ kN cm}^{-2}$  gepressten Zink-Pins konnten aufgrund eines zu instabilen Signals praktisch nicht analysiert werden.

Die relativen Abweichungen der RSF-Werte voneinander, errechnet aus den Kalibrierkurven, die mit den bei  $95 \text{ kN cm}^{-2}$ ,  $63 \text{ kN cm}^{-2}$  und  $32 \text{ kN cm}^{-2}$  gepressten Pins erhalten wurden, lag für die meisten Analyten in einer Kupfermatrix in einem Intervall von  $\pm 30 \%$ . Jedoch konnte eine Tendenz beobachtet werden: mit zunehmendem Pressdruck wurde die Steigung der Kalibrierkurven größer und demzufolge wurden die entsprechenden RSF-Werte kleiner (Abb. 31). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit zunehmendem Druck beim Herstellen von synthetischen pin-förmigen Kalibrierstandards die Empfindlichkeit der Methode steigt.

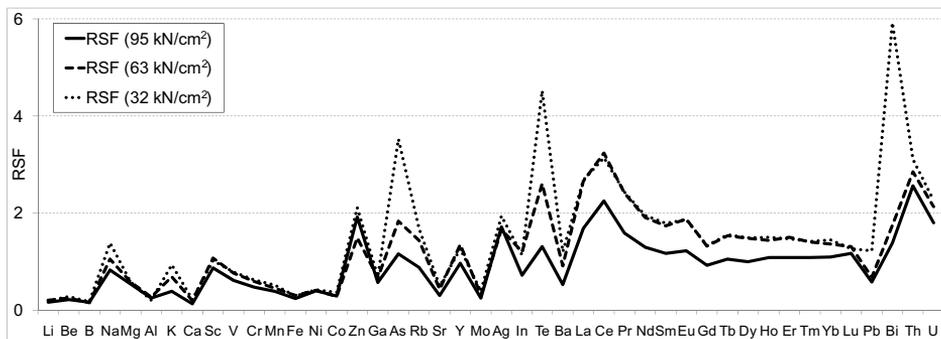


Abb. 31 Vergleich der am „VG 9000“ ermittelten RSF-Werte von 46 dotierten Analyten in Kupfermatrix von unter Drucken von  $95 \text{ kN cm}^{-2}$ ,  $63 \text{ kN cm}^{-2}$  und  $32 \text{ kN cm}^{-2}$  gepressten pin-förmigen Kalibrierstandards

Man könnte vermuten, dass der Unterschied der unter verschiedenen Drucken gepressten Pins durch die zwischen den Pulverkörnern eingeschlossene Luft verursacht wird. Bei kleineren Pressdrucken sind die Hohlräume zwischen den Körnern größer und können somit mehr Luftanteile in sich einschließen. Die Analysenergebnisse mit dem „VG 9000“ haben aber gezeigt, dass alle Pins ungefähr die gleiche Menge an Sauerstoff enthalten.

Um festzustellen, bei welchen Pressdrucken die richtigen RSF-Werte erhalten werden, wurden die Kalibrierkurven für unterschiedliche Pressdrucke der Pin-Proben mit Messungen an verschiedenen ZRM verglichen (Abb. 32 und Abb. 33). Offensichtlich weisen die Kalibrierstandards, die unter  $95 \text{ kN cm}^{-2}$  gepresst wurden, die beste Linearität (Abb. 32) auf und stimmen mit den Werten der gemessenen ZRM gut überein (Abb. 32

und Abb. 33). Daraus wird klar, dass je höher der Pressdruck beim Herstellen von synthetischen pin-förmigen Standards ist, desto mehr ähneln diese einer Kompaktprobe und desto besser sind die Richtigkeit der mit ihnen erzielbaren Ergebnisse und die Linearität der Kalibrierfunktionen.

Die Untersuchungen zum Einfluss des Druckes beim Herstellen von möglichst kompakten Proben aus Pulvern ist ein wichtiger Aspekt, denn meistens werden in der Laborpraxis zu analysierende Pulverproben unter kleinen Drucken ( $< 35 \text{ kN cm}^{-2}$ ) gepresst und die Massenanteile mit einer Kalibrierung mit kompakten ZRM ermittelt. Dabei wird aber nicht berücksichtigt, dass sich die GD-Entladungsbedingungen bei der Untersuchung von bei geringen Drucken gepressten Pulverproben von denen bei der Untersuchung kompakter Proben unterscheiden können.

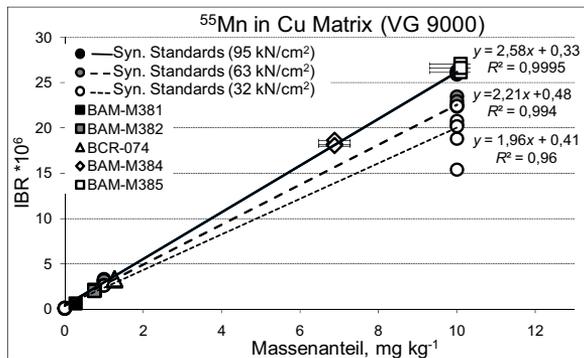


Abb. 32 Kalibrierkurven für Mangan in Kupfermatrix, die mit bei  $95 \text{ kN cm}^{-2}$ ,  $63 \text{ kN cm}^{-2}$  und  $32 \text{ kN cm}^{-2}$  gepressten Pins erhalten wurden, sowie Messwerte für Mn an fünf ZRM: BAM-M381, BAM-M382, BCR-074, BAM-M384 und ERM-EB385. Die horizontalen Balken bei den Werten der ZRM stellen die Unsicherheiten der zertifizierten Werte dar

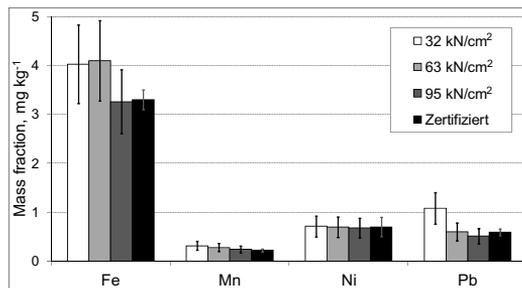


Abb. 33 Massenanteile von Fe, Mn, Ni und Pb (gemessen über  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  und  $^{208}\text{Pb}$ ), die mit Kalibriergeraden mit bei Drucken von  $32 \text{ kN cm}^{-2}$ ,  $63 \text{ kN cm}^{-2}$  und  $95 \text{ kN cm}^{-2}$  gepressten synthetischen Standards in dem Cu ZRM BAM-M381 ermittelt wurden, sowie der entsprechende zertifizierte Wert. Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheit des zertifizierten (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) bzw. des ermittelten Wertes (Abschätzung: bei Massenanteilen  $< 1 \text{ mg kg}^{-1} = 30 \%$ ,  $1 \text{ mg kg}^{-1} - 5 \text{ mg kg}^{-1} = 20 \%$ )

## Abschätzung der Langzeitstabilität und Wirtschaftlichkeit von synthetischen Standards

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die hergestellten synthetischen Kalibrierstandards für die Kalibrierung der GD-MS so lange zuverlässig eingesetzt werden können, bis die durch mehrfache Analysen hervorgerufene Kratertiefe ca. 0,5 mm beträgt. Die Anzahl der möglichen Messungen hängt dabei von der Matrix, den gewählten Parametern und der gesamten Messdauer ab. Z. B. für eine Matrix mit einer hohen Abtragsrate, wie Kupfer, und bei einer Brenndauer von 20 Minuten unter optimalen Parametern, kann ein Pressling 5 bis 7 Mal eingesetzt werden. Für Materialien mit einem nur geringen Abtrag, wie Zink, liegt die Anzahl der möglichen Einsätze über 10.

Wenn der Pressling zwei plane Flächen, beide in einer Ebene mit den Flächen des umgebenden Stahlringes, hat (Vorder- und Rückseite), dann kann dieser doppelt so oft verwendet werden. Somit bietet ein synthetischer Standard, der von beiden Seiten eine plane Oberfläche aufweist, die Möglichkeit, mehr als 10 zuverlässige Messungen im Rahmen von Kalibrierungen zu machen. Dabei liegen die Materialkosten für einen Pressling in Abhängigkeit von der Matrix zwischen 50 und 100 Euro. Ein ZRM einer reinen Metallmatrix kostet typischerweise 200 Euro, kann aber bei üblichen Abmessungen über 350 Mal mit der GD-MS gemessen werden.

Obwohl die Verwendung von ZRM somit etwa eine Größenordnung kostengünstiger ist, ist die Messung eines synthetischen Standards im Bezug auf die Anzahl an Analyten und den Grad der Rückführung auf die SI-Einheit viel informativer bzw. wesentlich direkter. Zusätzlich kann ein GD-MS Gerät mit den synthetischen Presslingen sogar für Massenanteile von Elementspuren im unterem  $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich kalibriert werden und dies auch für Matrices, für die keinerlei ZRM existieren.

### 5.1.2 Verteilung der dotierten Elemente - Untersuchungen zur Homogenität der synthetischen Standards

Bei der Probenvorbereitung von flüssig dotierten synthetischen Standards werden wässrige Salzlösungen auf die Oberfläche der Pulverkörper eines Matrixelements dotiert und anschließend getrocknet. Ziel dieser Art der Dotierung war es, dass die Salze beim Eintrocknen der Lösung so auskristallisieren, dass sie sich gleichmäßig auf den meist mikro-rauen Oberflächen der Matrixkörner absetzen und nicht isoliert als größere Einzelkristalle auftreten. Nur in diesem Falle ist ein hoher Grad an Mikrohomogenität der Analytverteilung in den synthetischen Proben zu erwarten. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurden einige Untersuchungen mit bildgebenden Mikromethoden durchgeführt, und zwar mit der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS, engl. Time-

of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) und der Rasterelektronmikroskopie (REM = SEM, Scanning Electron Microscopy). Die TOF-SIMS ist für eine hohe Empfindlichkeit bekannt, mit REM kann man hingegen eine bessere geometrische Auflösung erreichen.

Die TOF-SIMS-Untersuchungen einer Bruchfläche von einem mit  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  Massenanteil verschiedener Analyten dotierten Kupferpressling haben gezeigt, dass die dotierten Spuren tatsächlich im oben genannten Sinne mikro-homogen an der Cu-Oberfläche verteilt sind (Abb. 34).

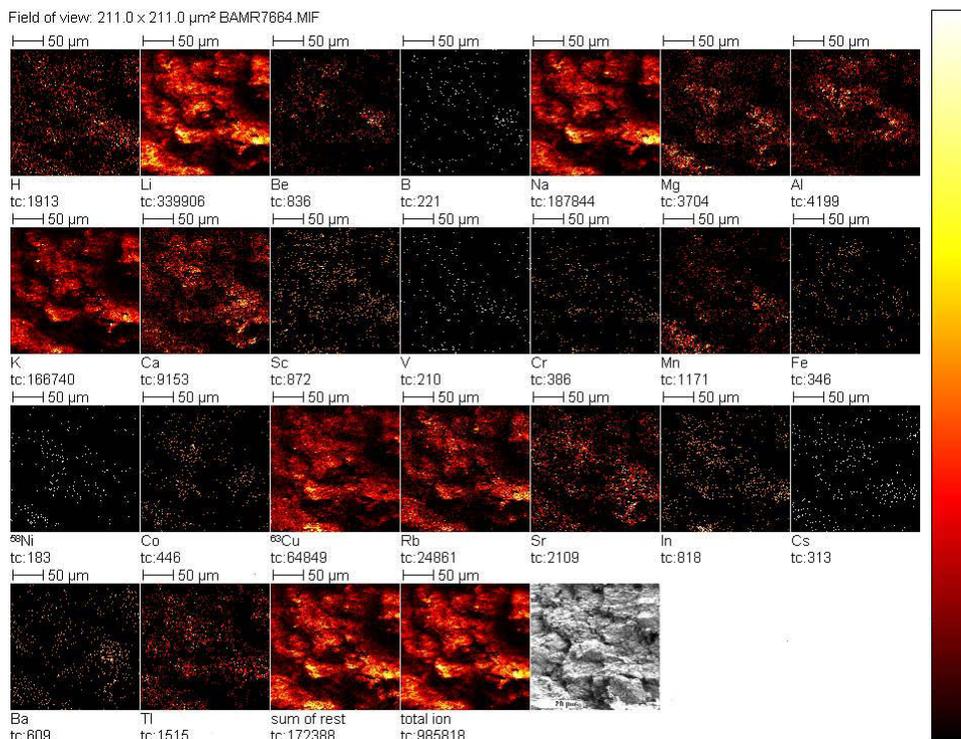


Abb. 34 TOF-SIMS-Aufnahme einer Bruchfläche von einem mit  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  dotierten Cu-Pressling. Kantenlänge der beobachteten Fläche:  $211 \mu\text{m}$

Die in der Abb. 34 wiedergegebene Verteilung der Analyten ist repräsentativ für zahlreiche weitere Aufnahmen dieser Art. Die ersten 23 Teilbilder der Abb. 34 geben die geometrische Abbildung der Ionenstromstärken von 23 verschiedenen Analyten in einer Intensitäts-Farbskalierung wieder, die auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt ist. Zusätzlich ist die Abbildung der Summe der übrigen Ionenstromstärken dargestellt, des Weiteren die Abbildung des Gesamtionenstroms. Das letzte Bild stellt ein topographisches Bild des untersuchten Bereichs, unabhängig von den Elementkonzentrationen, dar. Die unterschiedliche Helligkeit der Bilder ist eine Folge der

elementabhängigen Empfindlichkeit der Methode. Hierdurch ergibt sich die Einschränkung, dass die folgenden Aussagen hauptsächlich auf der Bewertung der helleren Bilder beruhen. Da dies aber eine größere Anzahl sehr unterschiedlicher Elemente betrifft, wird der Umstand nicht als Beschränkung einer allgemeineren Schlussfolgerung angesehen. Als Schlussfolgerungen ergeben sich:

- Die Intensitätsverteilung in allen auswertbaren Analytbildern ist sehr ähnlich.
- Die Intensitätsverteilung in den auswertbaren Analytbildern ähnelt stark der des Matrixelementes Cu.
- Die Intensitätsverteilung der auswertbaren Bilder der Analyten, des Matrixelementes, der übrigen Ionenströme und des Gesamtionenstromes können der elementunabhängigen Struktur und Morphologie der beobachteten Zone (letztes Teilbild) zugeordnet werden.
- Es wurden keine singulären Intensitätshäufungen (singuläre Kristalle), die unabhängig von der Verteilung des Matrixelementes (Cu) waren, beobachtet.

Es ist zu berücksichtigen, dass die geometrische Verteilung des Sekundärionenstroms eines Elementes bei völlig homogener Verteilung desselben eine Funktion der geometrischen Verteilung des Elementes ist. Mikrohomogen verteilte Elemente ergeben deshalb Helligkeitsunterschiede allein durch die geometrische Struktur der beobachteten Fläche. Nur bei völlig ebener Fläche erhielte man gleichmäßig helle Elementbilder. Die Herstellung einer solchen Fläche durch Nacharbeitung der beobachteten Bruchfläche hätte aber zu einer Veränderung der Verteilung geführt im Sinne einer „Verschmierung“ der Analyten. Geometrieinflüsse in den Abbildungen mussten deshalb prinzipiell in Kauf genommen werden. Unter Beachtung dieses Umstandes lässt sich folgern, dass die Analyten weitgehend gleichmäßig an der Oberfläche der Kupfer-Matrixkörner verteilt sind und dass sie keine singulären Mikrokristalle bilden.

Bei den Untersuchungen mit TOF-SIMS konnte nicht festgestellt werden, in welcher geometrischen Form die Elemente bzw. Salze an der Oberfläche des Matrixkorns verteilt sind, da die geometrische Auflösung der TOF-SIMS dafür unzureichend ist. Demzufolge wurde für die weiteren Untersuchungen REM, z. T. mit EDX (engl. Energy Dispersive X-Ray Analysis, Energiedispersive Röntgenanalyse) eingesetzt.

Der Massenanteil der dotierten Analyten von  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  lag für die Untersuchungen mit der EDX unter der Bestimmungsgrenze. Aus diesem Grund wurde das Kupferpulver mit einer wesentlich höher konzentrierten Kobaltilösung ( $6 \text{ g/L Co}$  in  $5 \% \text{ HNO}_3$ ) dotiert. Nach dem Trocknen wurde ein kleiner Teil der dotierten Kupferkörner für die nachfolgenden REM-EDX Untersuchungen aus der Probe entnommen, der Rest wurde mit einer Plastikkugel gemischt und gepresst. Der Massenanteil von Kobalt in dem Pressling betrug ca.  $0,12 \%$  und lag im Bereich der Bestimmungsgrenze der EDX. Es konnte keine

noch höhere Konzentrationen der Lösung verwendet werden, da der Säuregehalt dementsprechend auch hätte höher sein müssen, wodurch das Matrixpulver stärker als bei einer Dotierung eines synthetischen Kalibrierstandards durch die Säure angegriffen worden wäre. Das wiederum hätte zu Unterschieden in der Art der Analytverteilung gegenüber der gewöhnlich verwendeten Prozedur führen können.

Beim Dotieren wurde festgestellt, dass nach der Zugabe von sauren Lösungen das Pulver zuerst heller wird und sich während des Trocknungsvorgangs verdunkelt. Vermutlich greift die Säure aus der Lösung das Matrixkorn an, wobei sich Kupfernitrat bildet. Mit diesem zusammen bilden sich auch die Salzkristalle der dotierten Elementspuren. Das reine Kupferpulver wurde versuchsweise sowohl mit 5 %  $\text{HNO}_3$  Lösung als auch mit 0,1 %  $\text{HNO}_3$  Lösung dotiert. In beiden Fällen wurde schließlich eine Graufärbung des roten Kupferpulvers beobachtet.

Auf den REM Aufnahmen des undotierten, des mit 0,1 %  $\text{HNO}_3$  bzw. 5 %  $\text{HNO}_3$  versetzten Kupferpulvers (Abb. 35) ist bei gleicher Vergrößerung zu sehen, dass in dem undotierten Pulver das Matrixkorn aus mehreren Verzweigungen besteht, die jeweils eine glatte Oberfläche aufweisen (Abb. 35 (a)). Im Gegensatz dazu zeigt das mit  $\text{HNO}_3$  dotierte Pulver Kristallite an der Oberfläche, die bei der Dotierung mit 0,1 %  $\text{HNO}_3$  kleiner und bei der Dotierung mit 5 %  $\text{HNO}_3$  wesentlich größer sind (Abb. 35 (b) bzw. (c)). Bei den Kristalliten handelt es sich sehr wahrscheinlich um Kupfernitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ).

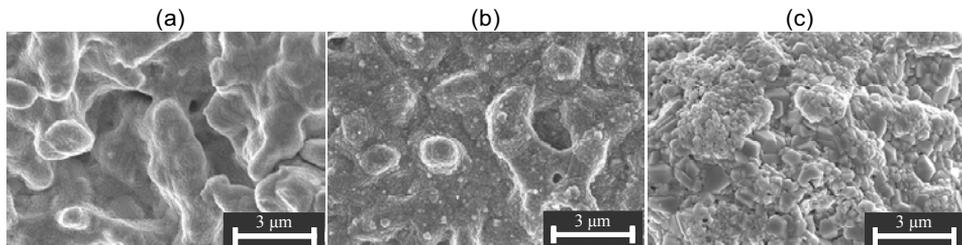


Abb. 35 REM Aufnahmen von losem Kupferpulver: (a) undotiert; (b) mit 0,1 %  $\text{HNO}_3$  behandelt; (c) mit 5 %  $\text{HNO}_3$  behandelt

In dem mit Kobaltlösung dotierten losen Kupferpulver wurden ähnlich große Kristallite wie nach der Behandlung mit 5 %  $\text{HNO}_3$  beobachtet, wahrscheinlich aus Kobalt- und Kupfernitrat bestehend, (Abb. 36). Durchschnittlich beträgt die Größe eines einzelnen Salzkristallits ca. 700 nm. Es wurden jedoch auch kleinere Kristallite des auskristallisierten Salzes (ca. 300 nm Längsausdehnung) detektiert, in denen mit EDX Kobalt nachgewiesen wurde (Abb. 37).

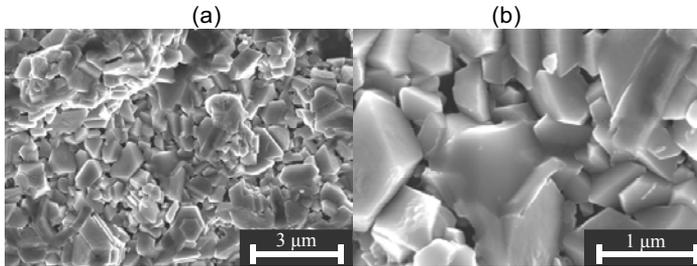


Abb. 36 REM Aufnahmen von losem Kupferpulver, dotiert mit Kobaltlösung in 5 % HNO<sub>3</sub>

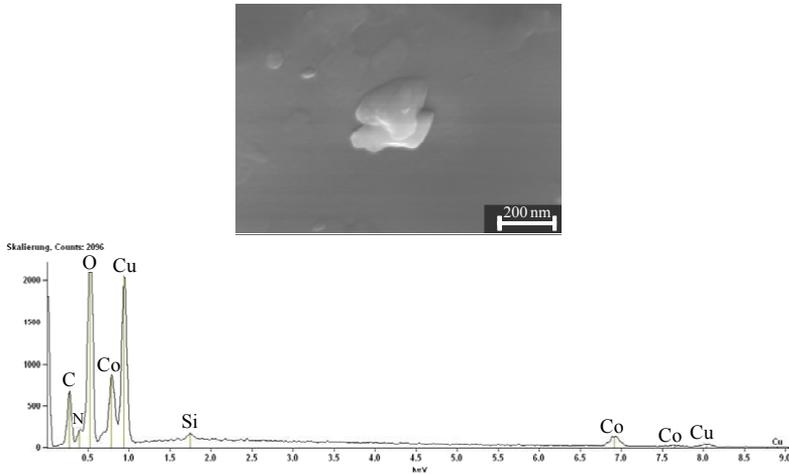


Abb. 37 REM Aufnahme eines Kornes mit angereichertem Kobaltsalz (vermutlich  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) mit EDX Scan (Beschleunigungsspannung 10 kV)

In dem unter einem Druck von  $95 \text{ kN/cm}^2$  gepressten dotierten Kupferpulver konnten die einzelnen Pulverkörner nicht mehr unterschieden werden (Abb. 38). Offensichtlich sind in der gepressten Pulverprobe keine größeren Kristallite vorhanden. Jedoch konnte Kobalt an der Oberfläche des Kupfers mit EDX detektiert werden (Abb. 39).

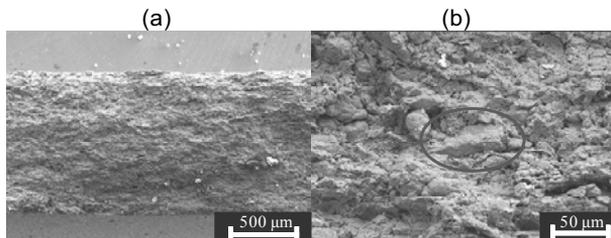


Abb. 38 REM Aufnahmen einer Bruchfläche eines gepressten Pulverpressling (EDX Scan aus der rot markierten Fläche s. in der Abb. 39)

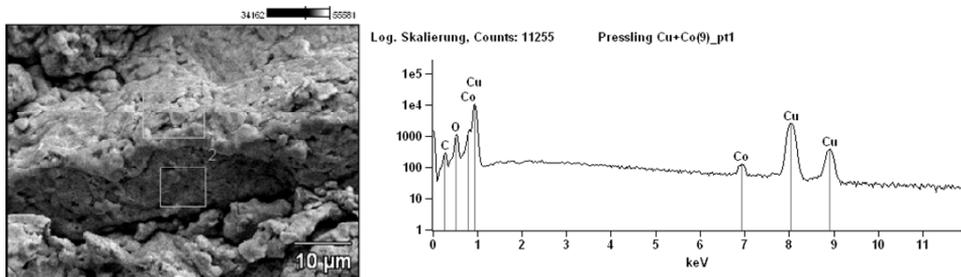


Abb. 39 EDX-Scan einer Fläche (Nr. 1) von der Bruchfläche eines mit 0,12 % Co dotierten Cu Presslinges (Beschleunigungsspannung 20 kV), der EDX-Scan auf der Fläche (Nr. 2) hat ein ähnliches Aussehen

Der Pressdruck beim Herstellen eines synthetischen Standards ist offenbar so hoch, dass die Struktur des dotierten Pulvers stark verändert wird. Man sieht keine Verzweigungen des Kupferkorns mehr (Abb. 40 (a)), die an der Oberfläche des Kupfers vorliegenden Kristalle sind wesentlich feiner geworden (Abb. 40 (b)), und an manchen Stellen wurden für REM durchsichtige, amorphe Phasen beobachtet (Abb. 40 (c)).

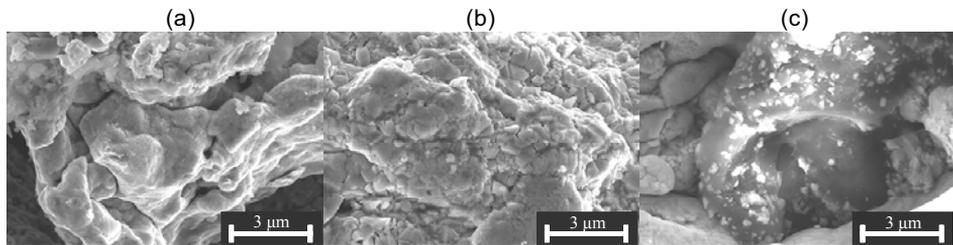


Abb. 40 REM Aufnahmen von einzelnen Bereichen in einer Bruchfläche eines Kupferpulverpresslinges, dotiert mit Co (ca. 0,12 % Co)

Es wird geschlussfolgert, dass nach dem Dotieren während des Mischens, besonders aber während des Pressens die an der Oberfläche der Matrixkörner vorhandenen Salzkristallite weitgehend zerstört werden. Die Reste sind im Pressling mikrohomogen wie sehr feiner Staub verteilt.

Die mit TOF-SIMS und REM/EDX durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die dotierten Elementspuren in einem synthetischen Standard mikrohomogen verteilt sind. Dabei wurde auf den folgenden Mechanismus geschlossen: Nach dem Dotieren der Elementspuren auf die Oberfläche des Kornes eines Matrixpulvers, wird die Matrix durch die in der Lösung vorhandenen Säure angegriffen. Beim Trocknen unter der Infrarotlampe entstehen an der Oberfläche des Matrixkorns Salzkristallite, in denen die dotierten Elemente angereichert sind. Beim Mischen und Pressen unter hohen Pressdrücken werden diese Kristallite zerstört, und deren Reste werden in Form noch feinerer Kristallite und quasi amorpher Feinstanteile in dem Pressling mikrohomogen verteilt.

### 5.1.3 Einfluss der Stromstärke und des Ar-Gasflusses in einer modifizierten Grimmschen Anregungsquelle auf die Messergebnisse

Über den Einfluss der Arbeitsparameter auf die Messergebnisse wurde für das „Element GD“ bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht berichtet, während für das „VG 9000“ solche Untersuchungen bekannt sind [126,206].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Cu-Matrix für die Untersuchungen des Einflusses der Arbeitsparameter eingesetzt. In der modifizierten Grimmschen Anregungsquelle (s. Kapitel 3.5) werden wesentlich höhere Gasflüsse als beim „VG 9000“ verwendet, weshalb zu vermuten war, dass der Gasfluss die RSF-Werte maßgeblich beeinflussen könnte. Nachteilig ist jedoch, dass beim „Element GD“ keine Möglichkeit zur genauen Ablesung des Gasdruckes in der Quelle gegeben ist, somit muss von dem Einfluss der an der Anzeige angegebenen Werte des Messparameters „Ar-Gasfluss“ gesprochen werden. Es wurde aber von einem proportionalen Zusammenhang des Gasdruckes in der Quelle mit dem eingestellten Wert des Gasflusses ausgegangen, natürlich unter der Voraussetzung, dass das Pumpsystem mit einer konstanten Leistung das Gas aus der Quelle abpumpt. Der zweite Arbeitsparameter, dessen Einfluss untersucht wurde, ist die Stromstärke. Beim „VG 9000“ wird, im Gegensatz zum „Element GD“, mit wesentlich kleineren Stromstärken und in einem vergleichsweise engen Bereich gearbeitet (3-10 mA im Vergleich zu 5-90 mA beim „Element GD“). Somit wurde eine deutliche Beeinflussung der RSF-Werte durch die gewählte Stromstärke erwartet. Gasdruck, Strom und Spannung sind in einer Grimmschen Glimmentladung stark miteinander korreliert, woraus resultiert, dass die Spannung aus den eingestellten Werten von Stromstärke und Gasdruck (bzw. des Gasflusses) resultiert (s. Kapitel 3.4).

Es wurden zwei Untersuchungsreihen am „Element GD“ mit einer Kupfermatrix durchgeführt. In der ersten Untersuchungsreihe wurde die Stromstärke auf 45 mA konstant gehalten und der Gasfluss zwischen 350 mL/min, 375 mL/min und 400 mL/min variiert. Bei der zweiten Reihe wurde der Gasfluss auf 375 mL/min fest eingestellt und die Stromstärke zwischen 30 mA, 45 mA und 60 mA verändert.

Die mit jedem Parametersatz gemessenen Proben waren synthetische Standards (Blindprobe und eine mit  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  dotierte Probe) und verschiedene ZRM (BAM-M382 und BAM-M384). Bei jedem Parametersatz wurde dementsprechend eine Zweipunkte-Kalibriergerade ermittelt (s. unten Abb. 41 für Cu), da eine höhere Punktzahl, trotz höheren Zeitaufwandes, in Anbetracht der weitgehenden Linearität der Kalibriergeraden bei der GD-MS keinen wesentlichen zusätzlichen Informationsgewinn bewirkt hätte. Die Linearität konnte in dem betrachteten Massenbereich durch Untersuchungen in dieser

Arbeit (s. Kapitel 5.1.4) nachgewiesen werden. Der hohe Grad an Richtigkeit der synthetischen Zweipunkt-Kalibrierung bei Verwendung der unterschiedlichen Arbeitsparametersätze wurde für einige Elemente mittels ZRM nachgewiesen, wie am Beispiel der Analyse des ZRM BAM-M382 in Tabelle 10 gezeigt wird, wobei die Übereinstimmung des gemessenen mit dem zertifizierten Wert befriedigend bis sehr gut war.

Tabelle 10: Die zertifizierten Massenanteile ( $w_{\text{zertif}}$ ) und deren erweiterte Unsicherheiten ( $U$ , angegeben als relative Werte in %) der Analyten in dem Kupfer-ZRM BAM-M382 sowie die relative Abweichungen zu den zertifizierten Werten in % ( $D = (w_{\text{gem}} - w_{\text{zertif}}) / w_{\text{zertif}}$ ) nach der Kalibrierung mit Pulverpresslingen und unter Verwendung von unterschiedlichen Parametersätzen

Element	$w_{\text{zertif}}$ , mg kg <sup>-1</sup>	$U$ , %	D in %: Gaseinflüsse bei einer Stromstärke von 45 mA			D in %: Stromstärken bei einem Ar-Gasfluss von 375 mL/min		
			350 mL/min	375 mL/min	400 mL/min	30 mA	45 mA	60 mA
Ag	1,8	±11	+5	+2	+7	+13	+12	+4
Bi	0,53	± 6	+0,3	+1	+9	+13	+15	+3
Cd	0,9	±10	-2	-4	+5	-7	+8	+9
Co	0,73	±10	-5	-1	+3	+3	-5	+0,03
Cr	0,56	±11	-2	+11	+6	+17	+5	+6
Fe	6,0	± 7	+3	+15	+9	+19	+8	+7
Mg	1,4	±21	-9	-13	+3	-16	-3	+9
Mn	0,76	± 8	-2	+1	+8	+10	+8	+4
Ni	1,7	±12	-8	-3	-0,1	-8	-7	+1
Pb	1,0	±20	-4	-1	-1	+8	+8	-8
Zn	6,0	± 8	-5	-4	-14	-3	-4	+0,5

\* Richtwert

Für den Vergleich der Parametereinflüsse wurden RSF-Werte benutzt, die umgekehrt proportional den Steigungen der Kalibriergeraden (IBR vs. Massenanteil) sind (s. Kapitel 3.5). Die IBR-Werte wurden aus den auf die Intensität der Matrix bezogenen Analytsignalen gebildet. Das bedeutet, dass durch die IBR-Werte nicht nur mögliche Veränderungen der Analytsignale, sondern auch die entsprechenden Veränderungen des Matrixsignals berücksichtigt werden. Das hat zwar den Nachteil, dass die Einflüsse der Parametersätze auf die absoluten Intensitäten nicht erkennbar werden, hat aber andererseits den ausschlaggebenden Vorteil, dass zufällige Änderungen der Intensitäten durch die üblichen Schwankungen im Plasma, ebenso wie Drifterscheinungen u. ä., durch den Bezug der Analytsignale auf das Matrixsignal weitgehend kompensiert werden. Aus diesem Grund und zusätzlich mit dem Anliegen, die Ergebnisse auf die für die GD-MS typische Auswertung mit IBR zu beziehen, wurden in diesem Kapitel durchgängig die IBR-Werte und ihre Änderungen betrachtet. Diese Vorgehensweise wird auch gestützt durch den Umstand, dass, wie in der Tabelle 11 zu ersehen, sich die für jeden Parametersatz ermittelten durchschnittlichen Matrixintensitäten nicht stark unterscheiden.

Tabelle 11: Mittlere Intensitäten des Matrixelements ( $^{63}\text{Cu}$ , niedrige Auflösung) in Abhängigkeit von den Werten von Stromstärke und Gasfluss, sowie die resultierte mittlere Spannung

Reihe	Stromstärke, mA	Gasfluss, mL/min	Spannung, V	Matrixintensität, $10^{11}$ cps
1	45	350	750	2,8
		375	700	3,0
		400	650	2,8
2	30	375	600	1,8
	45		700	3,1
	60		800	3,4

Ein Vergleich der Kalibriergeraden bei den unterschiedlichen Parametern wurde für 25 Analyten in unterschiedlichen Auflösungen durchgeführt. Bei jeder Untersuchungsreihe wurden für einige Analyten Änderungen der Kalibrierkurven durch die verschiedenen Parametersätze festgestellt, wie es am Beispiel von Cr und Fe in Abb. 41 dargestellt ist.

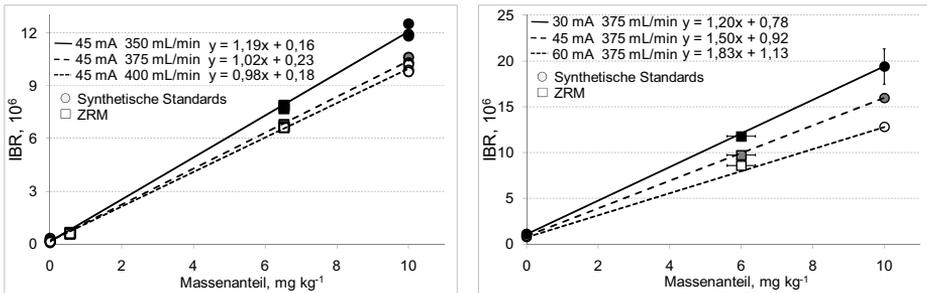


Abb. 41 Kalibriergeraden für  $^{52}\text{Cr}$  (links) bei verschiedenen Gasflüssen (1. Untersuchungsreihe) und für  $^{56}\text{Fe}$  (rechts) bei verschiedenen Stromstärken (2. Untersuchungsreihe), sowie Messwerte für die Cu-ZRM BAM-M382 und BAM-M384, gemessen in mittlerer Massenauflösung. Vertikale Unsicherheitsbalken zeigen die Standardabweichungen der 3 Messwerte (z. T. kleiner als Punktgröße), horizontale Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheiten der zertifizierten Massenanteile der ZRM

Die Kalibriergeraden, basierend auf unterschiedlichen Parametersätzen, wurden für die gemessenen Elemente anhand der daraus abgeleiteten RSF-Werte verglichen. In der Abb. 42 ist zu sehen, dass die RSF-Werte der Analyten im unteren und oberen Massenbereich stärker durch die Arbeitsparameter beeinflusst sind als im mittleren Massenbereich, wo der Einfluss der Arbeitsparameter eher geringfügig ist. Insgesamt ist jedoch mit wenigen Ausnahmen der Trend in den gewählten Darstellungen ähnlich und unabhängig von den gewählten Parametern.

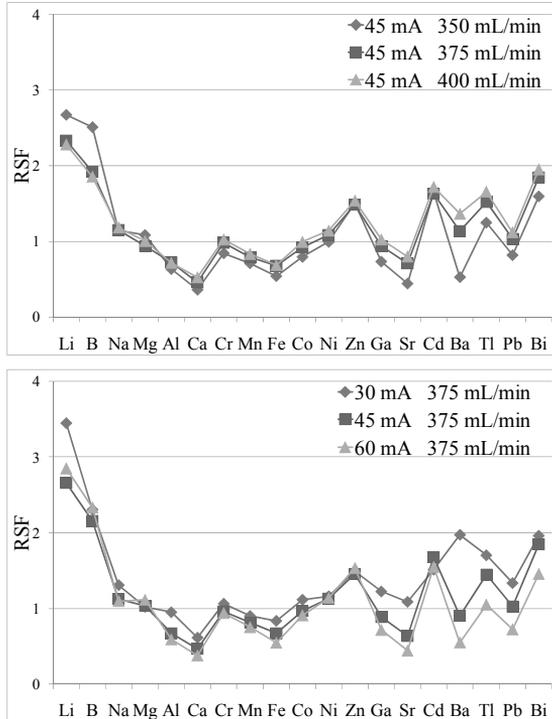


Abb. 42 Vergleich der RSF-Werte für 19 Analyten (Atommasse aufsteigend) in Cu-Matrix, gemessen in mittlerer Auflösung bei verschiedenen Gasflüssen (1. Untersuchungsreihe, oben) und bei verschiedenen Stromstärken (2. Untersuchungsreihe, unten)

Die relativen Abweichungen der RSF-Werte bei minimalem Gasfluss von denen bei maximalem Gasfluss bzw. bei maximaler Stromstärke von denen bei minimaler Stromstärke sind in der Abb. 43 für die gemessenen Analyten in Abhängigkeit vom 1. Ionisationspotenzial der Elemente sind in der Abb. 43 dargestellt.

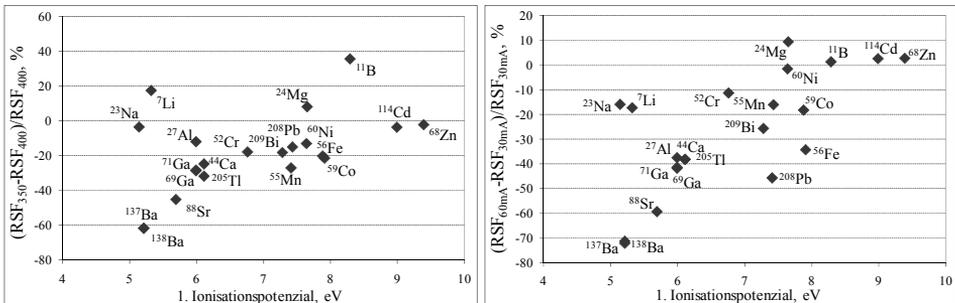


Abb. 43 Relative Abweichung der RSF-Werte für Cu-Matrix (gemessen in mittlerer Auflösung) bei minimalem und maximalem Gasfluss (1. Untersuchungsreihe, links) bzw. bei maximaler und minimaler Stromstärke (2. Untersuchungsreihe, rechts) in Abhängigkeit vom 1. Ionisationspotenzial der Elemente

Obwohl keine gute Korrelation zwischen der Abweichung der RSF-Werte bei unterschiedlichen Arbeitsparametern und dem Ionisationspotenzial festgestellt werden konnte, deutet das Verhalten in der Abb. 43 auf einen erhöhten Einfluss der Arbeitsparameter auf die Elemente mit einem kleineren Ionisationspotenzial hin. Dabei werden die RSF-Werte mit einem sinkendem Gasfluss (bei einer Stromstärke von 45 mA) bzw. einer steigenden Stromstärke (bei einem Ar-Gasfluss von 375 mL/min) kleiner (Abb. 42). Demzufolge sind in den meisten Fällen die Steigungen der Kalibrierkurven und somit die Empfindlichkeiten bei der Messung bei kleineren Gasflüssen und höheren Stromstärken für Elemente mit einem niedrigen Ionisationspotenzial höher.

Bei einer hohen Stromstärke bzw. einem niedrigen Gasfluss (Gasdruck) steigt in einer Grimmschen Glimmentladung die Spannung (s. Kapitel 3.4), was durch die experimentellen Werte bestätigt wird (s. Tabelle 11 oben). Die erhöhte Spannung verursacht eine höhere Energie der Elektronen und begünstigt somit die Ionisation. Das wird auch durch die höhere Cu-Intensität (Tabelle 11) bei einer Stromstärke von 60 mA im Vergleich zu kleineren Stromstärken bestätigt. Allerdings wird bei einer Senkung der Gasflusses die Abtragsrate verringert, wodurch die absoluten Intensitäten vermindert werden, so dass dieser Effekt der die Intensität erhöhenden Wirkung der erhöhten Spannung entgegenwirkt. Dies könnte erklären, dass die Cu-Intensität bei einer Senkung des Gasflusses annähernd konstant bleibt. Auch wenn die erhöhte Spannung zur Erhöhung der gemessenen Intensitäten beiträgt, werden sich die RSF-Werte nur dann verändern, wenn sich die Intensitäten von Matrix und Analyten dabei unterschiedlich vergrößern. Dabei zeigt ein veränderter RSF-Wert an, wie stark sich die Intensität eines Analyten im Vergleich zu der des Matrixelements verändert hat. So zeigt z. B. die Abweichung des RSF-Wertes für Ba, dass die Signalintensität von Ba bei sinkendem Gasfluss bzw. erhöhtem Entladungsstrom viel stärker als die Matrixintensität erhöht wurde. Das bedeutet, dass die Ionisation der Analyten mit niedrigeren Ionisationspotenzialen stärker begünstigt wurde als die der schwerer ionisierbaren Elemente. Offensichtlich wird dies durch eine begünstigte Elektronenstoßionisation verursacht, die für die Ionisation von Elementen mit einer kleineren Ionisierungsenergie maßgeblich ist (s. Kapitel 3.4). Es ist verständlich, dass bei einer erhöhten Spannung die Anzahl an Elektronen und deren Energie erhöht wird. In einem bestimmten Bereich dieser Energieerhöhung vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenstoßes ehe sie wieder abnimmt (Spannungsabhängigkeit des Stoßquerschnittes). Die Ionisationsenergie von Cu liegt im oberen Teil des mittleren Bereichs (7,73 eV), die Cu-Atome werden in größerem Maße durch Stoß mit einem metastabilen Ar-Atom (11,55 eV und 11,72 eV) [61] durch Penningionisation und nicht durch Elektronenstoß ionisiert. Somit wird durch die oben beschriebene Veränderung eine stärkere Intensitätserhöhung bei Elementen mit

kleineren Ionisationspotenzialen auftreten, wodurch die vergrößerten RSF-Werte für diese Elemente erklärt werden könnten. Zusätzlich lässt sich aus der Abb. 43 schlussfolgern, dass die Änderung des Gasflusses einen höheren Einfluss auf die IBR-Werte ausübt als eine prozentual gleiche Änderung der Stromstärke, im Gegensatz zu dem beobachteten Einfluss auf die Intensitäten (Kapitel 4.1.3, Abb. 19).

Die maximale Abweichung zwischen den bei unterschiedlichen Parametern bestimmten RSF-Werten für Kupfer-Matrix betrug 72 % für Ba, gemessen bei einem Ar-Gasfluss von 375 mL/min und beim Wechsel des Entladungsstroms von 30 mA auf 60 mA. Diese große Abweichung ist nicht mit einer schlechten Reproduzierbarkeit der Messung zu erklären, denn die RSF-Werte für Elemente, die unter gleichen Arbeitsparametern (45 mA, 375 mL/min) an gleichen Proben, aber an unterschiedlichen Tagen gemessen wurden, weichen maximal um 26 % (für Ba) voneinander ab (Abb. 44).

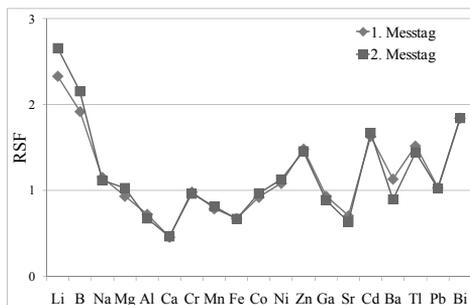


Abb. 44 RSF-Werte für 19 Analyten in Kupfer, gemessen in mittlerer Massenauflösung mit gleichen Arbeitsparametern (45 mA und 375 mL/min) am ersten (1. Untersuchungsreihe) und am zweiten (2. Untersuchungsreihe) Messtag

Die durchgeführten Untersuchungen haben einen deutlichen Einfluss der Arbeitsparameter auf die RSF-Werte gezeigt. Die maximalen Abweichungen der RSF-Werte wurden für Ba beobachtet, und zwar bei einer Erhöhung des Ar-Gasflusses von 350 mL/min auf 400 mL/min bei einer konstanten Stromstärke von 45 mA, die Abweichung betrug hier 62 %, – des weiteren nach einer Erhöhung der Stromstärke von 30 mA auf 60 mA bei einem konstanten Gasfluss von 375 mL/min, hier betrug die Abweichung 72 %. Dies zeigt einen stärkeren Einfluss des Gasflusses auf die IBR, obwohl die Matrixintensität nahezu unverändert bleibt. Es wurde beobachtet, dass die Elemente mit niedrigeren Ionisationspotenzialen durch die Veränderung der Arbeitsparameter meist stärker beeinflusst werden, was mit der Erhöhung der Spannung und damit der erhöhten Wahrscheinlichkeit einer Elektronenstoßionisation erklärt werden könnte. Die beobachtete Erhöhung der RSF-Werte für Cu-Matrix bei erhöhten Gasdrücken stimmt überein mit Ergebnissen, die für das „VG 9000“ und andere GD-Massenspektrometer berichtet wurden [126,207].

### 5.1.4 Analytik der Matrices Eisen (Eisen-Chrom), Kobalt (Kobalt-Kohlenstoff), Indium und Zink mit dem „Element GD“

Mit der dargestellten Methode zur Kalibrierung eines GD-MS-Gerätes unter Verwendung von selbst hergestellten synthetischen Standards wurden Flachproben für unterschiedliche Matrices mit dem „Element GD“ untersucht. In diesem Kapitel sind Ergebnisse der Kalibrierung für die reinen Matrices Eisen (sowie Eisen-Chrom-Legierungen), Kobalt (sowie Kobalt-Kohlenstoff-Eutektika), Indium und Zink dargestellt. Die letzten drei Gruppen von reinen Matrices sind für die Thermometrie von großer Bedeutung. Hierbei werden reines Zink sowie reines Indium direkt in den Fixpunktzellen eingesetzt, während das Kobalt-Kohlenstoff-Eutektikum (mit ca. 2,56 % C) für die Bestimmung einer Fixpunkttemperatur im oberen Temperaturbereich verwendet wird (s. Kapitel 3.1). Die Analyse von reinem Eisen (insbesondere von reinsten Eisen-Chrom-Legierungen) wird in technischer Hinsicht zukünftig von eminenter Bedeutung sein, da diese Materialien über außergewöhnliche Eigenschaften verfügen, die ihren Einsatz u. a. in Bereichen der konventionellen Energieerzeugung (z. B. als Turbinenschaufeln) und bei der drastischen Sicherheitsverbesserung in der Kernenergietechnik (z. B. als hochdrucksichere, kaum versprödungsgefährdete Wandungen) sehr wahrscheinlich machen [208]. Darüber hinaus ist die Analyse von reinem Eisen, Chrom, Zink und Indium auch von hoher metrologischer Bedeutung, weil diese Reinstmetalle im Rahmen des deutschen Projektes der Nationalen Normale der Elementanalytik, einem Gemeinschaftsprojekt von BAM und PTB, als Primäre Rückführnormale der Anorganisch-Chemischen Analytik dienen sollen.

Um die Tragfähigkeit des hier dargestellten Quantifizierungskonzepts zu prüfen, wurden RSF-Werte verglichen, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ( $RSF_{cal}$ ) bzw. aus Standard-RSF-Werten ( $RSF_{StdRSF}$ ) ermittelt wurden. Dabei wurde angenommen, dass die Unsicherheit des Standard-RSF-Konzeptes von einem Faktor von zwei auch als Unsicherheit der aus den Standard-RSF-Werten abgeleiteten matrix-bezogenen RSF-Werte ( $RSF_{StdRSF}$ ) betrachtet werden kann. Somit sollte das Verhältnis  $RSF_{StdRSF}/RSF_{cal}$  innerhalb eines Wertebereichs von 0,5-2 bleiben, damit die beiden Konzepte akzeptierbar übereinstimmen (s. auch Kapitel 5.1.7).

#### Eisen- (Eisen-Chrom-) Matrix

Es wurde eine Kalibrierung des GD-MS mit Eisenpresslingen unter optimalen Parametern (s. Kapitel 4.1.3) durchgeführt, die von Matschat *et al.* hergestellt und für die ersten orientierenden Untersuchungen eingesetzt worden sind [53]. Die Kalibrierung erfolgte bis zu einem Massenanteil von  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  und stimmte gut mit den gemessenen Werten von

auf Eisenmatrix basierenden Referenzmaterialien (RM) überein (Abb. 45), – der kleinste dotierte Massenanteil betrug dabei  $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

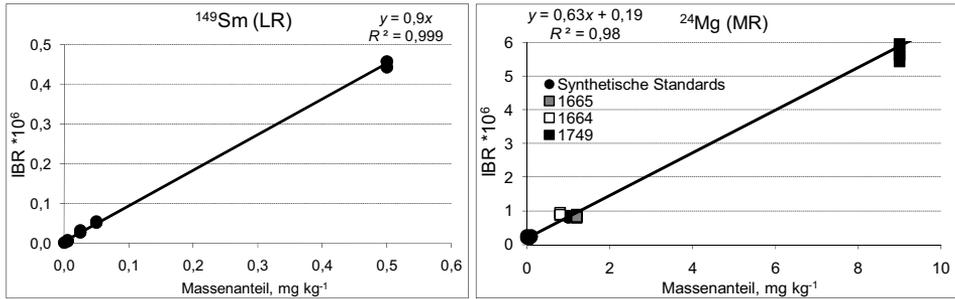


Abb. 45 Kalibrierkurven von synthetischen Standards für die Analyten Samarium in niedriger (links) und Magnesium in mittlerer Auflösung (rechts) in Eisenmatrix. Bei Magnesium sind zusätzlich die an drei Eisen-RM (IRSID 1665, IRSID 1664, IRSID 1749) ermittelten Werte dargestellt

Die gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den Werten der RM-Herstellerangaben für drei RM der Fe-Matrix ist beispielhaft für einige Analyten in Tabelle 12 zu sehen. Die Absolutwerte der relativen Abweichungen zwischen gemessenen und vom Hersteller der RM angegebenen Werten sind kleiner als die Unsicherheit von je 30 % der beiden jeweiligen Werte.

Tabelle 12: Massenanteile der Elementspuren in  $\text{mg kg}^{-1}$ , bestimmt mit GD-MS ( $w_{\text{GD-MS}}$ ) und verglichen mit den Herstellerangaben ( $w_n$ ) für drei RM von Fe-Matrix: IRSID 1665; IRSID 1664 und IRSID 1748. Die relative Differenz der beiden Werte ( $D = (w_{\text{GD-MS}} - w_n) / w_n$ ) ist in % angegeben

Element	IRSID 1665			IRSID 1664			IRSID 1748		
	$w_n$	$w_{\text{GD-MS}}$	$D, \%$	$w_n$	$w_{\text{GD-MS}}$	$D, \%$	$w_n$	$w_{\text{GD-MS}}$	$D, \%$
<b>Al</b>	-	-	-	-	-	-	22	19,3	-12
<b>Ca</b>	17	15	-12	5	5,7	14	6	6,6	10
<b>Co</b>	46	44	-4	84	74	-12	-	-	-
<b>Pb</b>	14	14	0	2	1,95	-3	2,4	2,5	5

Die Bestimmtheitsmaße für die Kalibriergeraden der 39 dotierten Elementspuren liegen fast durchgängig nahe an eins (s. Anhang E, Abb. E.1). Daraus, zusammen mit der guten Übereinstimmung der unter Verwendung der Kalibriergeraden gemessenen Werte der RM mit ihren nominal angegebenen Werten, lässt sich schlussfolgern, dass die Kalibrierung mit synthetischen Presslingen für die Eisenmatrix erfolgreich angewandt werden kann. Aus der Kalibriergeraden wurden die RSF-Werte ermittelt ( $\text{RSF}_{\text{Cal}}$ ) und mit den vom Hersteller des Spektrometers angegebenen Standard-RSF-Werten ( $\text{StdRSF}$ ) sowie mit den von Matschat *et al.* veröffentlichten RSF-Werten ( $\text{RSF}_{\text{Ma}}$ ) [53] verglichen (s. Anhang E, Tabelle E.1). Der Unterschied zwischen den ermittelten  $\text{RSF}_{\text{Cal}}$  und den

Standard-RSF-Werten überschreitet nur in wenigen Fällen (s. Anhang E, Tabelle E.1, fett hervorgehoben) die gemeinhin angenommene Unsicherheit der Standard-RSF-Quantifizierung eines Faktors von zwei. Trotzdem wäre eine bessere Übereinstimmung wünschenswert, besonders zwischen  $RSF_{Cal}$  und  $RSF_{Ma}$ , da in beiden Fällen die gleiche Matrix analysiert wurde. Hierbei handelt es sich ja eigentlich um die matrixabhängigen RSF-Werte, die normalerweise nur eine Unsicherheit kleiner 30 % aufweisen. Die großen Abweichungen dieser RSF-Werte voneinander werden mit der Tatsache erklärt, dass zwar derselbe Spektrometertyp, nicht jedoch dasselbe Massenspektrometer bei den verschiedenen Messungen eingesetzt wurde und dass sich zusätzlich die verwendeten Stromstärken und die Gasflüsse unterschieden (Einfluss der Arbeitsparameter s. im Kapitel 5.1.3). Aus dem Vergleich der RSF-Werte in der Tabelle E.1 (Anhang E) ist jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten  $StdRSF$  und  $RSF_{Ma}$  und folglich eine große Abweichung der Werte  $RSF_{Ma}$  von den Werten  $RSF_{Cal}$  festzustellen. Dies erklärt sich in der Weise, dass die Kalibrierung von Matschat *et al.* [53] seinerzeit im Labor des Geräteherstellers durchgeführt wurde. Der Gerätehersteller hat nach eigener Auskunft diese Werte zum größten Teil als Standard-RSF-Werte an die Kunden weitergegeben.

Beim Arbeiten mit dem Massenspektrometer „Element GD“ ist es gängige Praxis, dass bei der Benutzung sowohl der matrixabhängigen RSF-Werte als auch der Standard-RSF-Werte, die Faktoren für ein Element unabhängig von dem gemessenem Isotop und/oder der verwendeten Massenauflösung angegeben werden. Diese Werte können dann für jedes Isotop des Elementes und für jede Auflösung verwendet werden, vorausgesetzt, es stören keine Interferenzen bei der Messung eines Isotops. Die Messergebnisse haben gezeigt, dass sich die RSF-Werte für unterschiedliche Isotope eines Elements tatsächlich nur insignifikant voneinander unterscheiden (z. B.  $^{151}Eu$  und  $^{153}Eu$  in LR, s. Anhang E, Tabelle E.1), dies gilt aber nur, wenn alle Isotope in der selben Auflösung gemessen worden sind. Wenn man die Auflösung wechselte, wurde eine Veränderung der RSF-Werte festgestellt (zum Beispiel  $^{151}Eu$  und  $^{153}Eu$  in LR und MR, s. Anhang E, Tabelle E.1). Für das Spektrometer „VG 9000“ ist dieses Problem irrelevant, da an diesem Gerät nur in einer Auflösung von ca. 4 000 gearbeitet werden kann. Für das „Element GD“ wurde der genannte Umstand jedoch offenbar, da man zwischen drei Auflösungsmodi umschalten kann. In der Abb. 46 ist eine gute Korrelation der RSF-Werten in MR und LR deutlich zu sehen, wobei die in MR ermittelten RSF-Werte um einen Faktor von ca. 1,6 größer sind als die von LR. Auch beim Übergang von MR zu HR ist eine Vergrößerung der RSF-Werte um einem Faktor von ca. 1,2 zu erkennen.

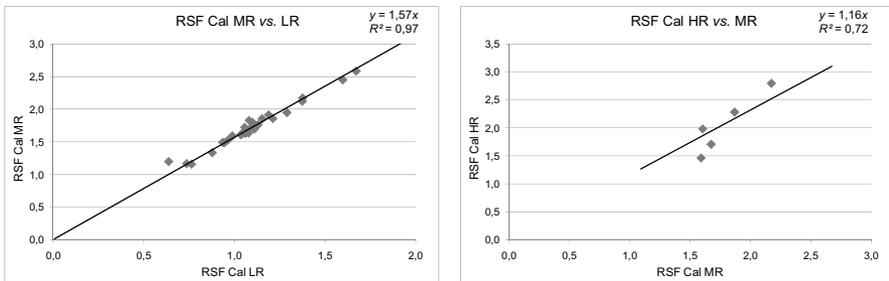


Abb. 46 Korrelation zwischen RSF-Werten unterschiedlicher Elemente in niedriger (RSF Cal LR), mittlerer (RSF Cal MR) und hoher (RSF Cal HR) Auflösung, die bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmt wurden

Eine ähnliche Abweichung der RSF-Werte in verschiedenen Auflösungen wurde auch für Co- (Co-C-) Matrix festgestellt (s. u. Abb. 52), wobei bei einer nach 10 Monaten wiederholten Kalibrierung mit gleichen synthetischen Standards der Effekt nicht beobachtet wurde (s. u. Abb. 53). Der Grund für diesen Umstand ist nicht völlig klar. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird jedoch angenommen, dass die beobachteten Abweichungen der RSF-Werte in unterschiedlichen Massenaufösungen durch ein technisches Problem verursacht wurde, das mit dem nicht vollständigen Abgleich der verschiedenen Messmoden des Spektrometers zusammenhängen könnte. Im Fall einer Kalibrierung mit synthetischen Standards störte dies nicht, denn es wurde in jeder Auflösung für jedes Isotop kalibriert. Beim Standard-RSF-Konzept führt es zwangsläufig zu groben Fehlern, da der gleicher RSF-Wert für alle Auflösungen angenommen wird.

Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen war, dass keine gute Korrelation zwischen den  $RSF_{Cal}$  in einer der Auflösungen und den Standard-RSF gefunden wurde (Abb. 47).

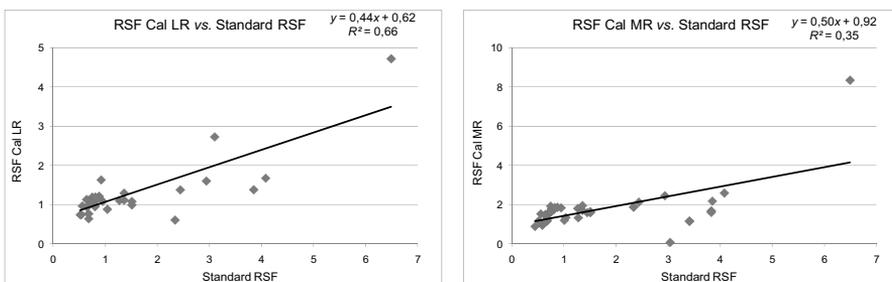


Abb. 47 Geringe Korrelation zwischen Standard-RSF-Werte und den  $RSF_{Cal}$  in LR (links) und MR (rechts). Die Korrelationsgeraden gehen auch nicht durch Null

Um das Verhalten von nichtleitenden Pulvern zu untersuchen, wurde exemplarisch  $Fe_2O_3$ -Pulver analysiert, indem dieses mit reinem Eisenpulver im Verhältnis 1:9 (10 %  $Fe_2O_3$ , 90 % Fe) gemischt und verpresst wurde. Die Ergebnisse der Untersuchung dienen der Übersichtsanalyse einer Eisenoxidprobe, die aus Beizbädern stammte und die in der Eisenmetallurgie als Referenzmaterial eingesetzt werden soll. Der Blindwert

des reinen Eisenpulvers wurde von den Ergebnissen der Mischung abgezogen und somit wurden die Massenanteile der Analyten im Fe(III)-Oxid bestimmt. Diese Vorgehensweise kann jedoch generell nur für die Analyten angewendet werden, deren Massenanteile in einem nicht leitenden Pulver deutlich größer als in dem zugemischtem leitenden Pulver (mit gleichem metallischem Matrixelement) sind. Bei der Eisenoxid-Probe wurden 16 Analyten mit Massenanteilen von  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  bis  $1200 \text{ mg kg}^{-1}$  bestimmt. Dreifache Messungen ergaben RSD-Werte unter 15 % für alle Elemente, ausgenommen As ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) und Gd ( $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), für welche die RSD knapp unter 30 % lagen. Daraus lässt sich ableiten, dass eine gute Homogenität der Probe erreicht wurde, obwohl der Anteil des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulvers in dem gemischten Pressling nur 10 % betrug. Der Vorteil dieser Technik der Probenuntersuchung besteht in der Möglichkeit auch nichtleitende Proben mit der DC GD-MS untersuchen zu können, der Nachteil ist aber ein Verlust an Nachweisstärke für die eigentliche Probe, die mit dem abnehmenden Anteil der Probe in dem Gemisch abnimmt sowie die Beschränkung durch die Blindwerte aus dem leitenden Pulver. Die Technik der Analyse von gemischten Proben, die hier für das „Element GD“ angewendet wurde, wird verschiedentlich nicht nur in der GD-MS eingesetzt [62,146-150,209,210].

Neben den reinen Eisenproben wurden auch Proben einer sehr reinen Fe-Cr-Legierung analysiert. Synthetische Standards für diese Matrixzusammensetzung sowie für eine reine Cr-Matrix waren allerdings nicht vorhanden. Es wurde deshalb die Kalibrierung für die reine Eisenmatrix zur Auswertung der Fe-Cr-Proben verwendet. Dabei wurde berücksichtigt, dass die RSF-Werte bei Änderung der Arbeitsparameter an der GD-Quelle variieren können (s. Kapitel 5.1.3). Deshalb wurden alle Fe-Cr-Proben mit denselben Arbeitsparametern wie die Fe-Presslinge gemessen.

Die Fe-Cr-Proben bestehen aus zwei Matrixkomponenten. Deswegen müssen die IBRs auch auf beide Matrixelemente (Fe und Cr) bezogen werden d. h. diese IBRs müssten mit RSF-Werten für eine Fe-Cr-Matrix entsprechender Zusammensetzung ( $\text{RSF}_{\text{Fe-Cr}}$ ) multipliziert werden. Da aber keine Kalibrierstandards für diese Matrix verfügbar sind, wurden die  $\text{RSF}_{\text{Fe-Cr}}$  aus den RSF-Werte für Fe bzw. Cr Matrices ( $\text{RSF}_{\text{Fe}}$  bzw.  $\text{RSF}_{\text{Cr}}$ ) annähernd nach der Gl. 9 berechnet. Dabei wurden  $\text{RSF}_{\text{Cr}}$  aus den Standard-RSF-Werten des Geräteherstellers bzw. RSF-Werten von der Kalibrierung mit Eisenpresslingen ermittelt (s. Gl. 5, Kapitel 3.6).

$$\text{RSF}_{\text{Fe-Cr}} = w_{\text{Fe}} \cdot \text{RSF}_{\text{Fe}} + w_{\text{Cr}} \cdot \text{RSF}_{\text{Cr}} \quad (\text{Gl. 9})$$

mit  $\text{RSF}_{\text{Fe-Cr}}$ ,  $\text{RSF}_{\text{Fe}}$ ,  $\text{RSF}_{\text{Cr}}$  = RSF-Werte des betrachteten Elements in Fe-Cr-, in Fe- bzw. in Cr-Matrices;

$w_{\text{Fe}}$  und  $w_{\text{Cr}}$  = Fe- bzw. Cr-Massenanteil in der Fe-Cr-Probe.

Dabei ist in manchen Fällen die Matrixzusammensetzung in der Fe-Cr-Probe ( $x$  und  $y$ ) nicht genau bekannt. Die gemessene IBRs von Fe und Cr entsprechen auch nicht genau (nur mit einer Unsicherheit von einem Faktor von 5) deren Anteilen in der Probe aufgrund der unterschiedlichen Ausbeuten der unterschiedlichen Ionen in der GD-MS. Um aus den IBR-Werten die entsprechende Massenanteile zu ermitteln, müsste man die IBR mit den  $RSF_{Fe-Cr}$ -Werten multiplizieren, die wiederum nicht bekannt sind.

Hierzu wird in dieser Arbeit folgender Ansatz vorgeschlagen. Die RSF-Werte für die Fe-Cr Matrix sind nicht bekannt. Wenn man aber nach dem Standard-RSF-Konzept vorgeht, gilt:

$$RSF_{Fe-Cr}^{Fe} = \frac{StdRSF^{Fe}}{StdRSF^{Fe-Cr}} \quad (Gl. 10)$$

$$RSF_{Fe-Cr}^{Cr} = \frac{StdRSF^{Cr}}{StdRSF^{Fe-Cr}} \quad (Gl. 11)$$

mit  $RSF_{Fe-Cr}^{Fe}$ ,  $RSF_{Fe-Cr}^{Cr}$  = RSF-Werte von Fe bzw. Cr in Fe-Cr-Matrix,  
 $StdRSF^{Fe}$ ,  $StdRSF^{Cr}$  = Standard-RSF-Werte von Fe, Cr bzw. Fe-Cr,  
 $StdRSF^{Fe-Cr}$  = ein theoretischer Standard-RSF-Wert, der der Fe-Cr-Matrix-zusammensetzung entspricht.

Der Wert des  $StdRSF^{Fe-Cr}$  ist zwar nicht bekannt, ist aber in beiden Gleichungen (Gl. 10 und Gl. 11) gleich. Somit gilt:

$$\frac{w_{Fe}}{w_{Cr}} = \frac{IBR^{Fe} * RSF_{Fe-Cr}^{Fe}}{IBR^{Cr} * RSF_{Fe-Cr}^{Cr}} = \frac{IBR^{Fe}}{IBR^{Cr}} * \frac{StdRSF^{Fe}}{StdRSF^{Cr}} \quad (Gl. 12)$$

mit  $IBR^{Fe}$ ,  $IBR^{Cr}$  = gemessene IBR von Fe bzw. Cr.

Dazu kommt die Annahme, dass es sich tatsächlich um eine reine Fe-Cr-Legierung handelt, wo die Massenanteile an Elementspuren so klein sind, dass diese vernachlässigt werden können:

$$w_{Fe} + w_{Cr} \approx 1 (100\%) \quad (Gl. 13)$$

Wenn man das System der Gleichungen 12 und 13 nach den Massenanteilen der Hauptkomponenten auflöst, erhält man:

$$w_{Cr} = \frac{1}{1 + \frac{IBR^{Fe}}{IBR^{Cr}} * \frac{StdRSF^{Fe}}{StdRSF^{Cr}}} \quad (Gl. 14)$$

$$\text{und } w_{Fe} = 1 - w_{Cr} \quad (Gl. 15)$$

Die Ergebnisse, die nach diesen Gleichungen ermittelt wurden, wurden mit Fe-Cr-RM bekannter Zusammensetzung überprüft. Die entsprechenden Werte stimmen ausreichend gut überein, wie man der Tabelle 13 (Spalten 2 und 3) entnehmen kann. Diese Massenanteile sind dabei nicht als Endergebnis der Bestimmung von  $w_{Fe}$  und  $w_{Cr}$  zu betrachten. Sie sind nur die Annäherungen, die zur Ermittlung der  $RSF_{Fe-Cr}$  Faktoren nach Gleichung 9 eingesetzt wurden. Die so erhaltenen Werte wurden mit den entsprechenden IBR-Werten multipliziert. Auf diese Weise bekommt man den zu bestimmenden Massenanteil eines Analyten (in der Tabelle 13, Spalten 4-5 für Massenanteil von Cu) in der Fe-Cr-Matrix.

Tabelle 13: Vergleich der nach den Gleichungen 14 erhaltenen Massenanteile von Cr mit den Herstellerangaben und damit ausgewerteten Messwerte für den Analyten Cu in vier Fe-Cr-Referenzmaterialien, sowie die zertifizierten Massenanteile von Cu in den RM

RM	Cr Massenanteil, % zur Auswertung eingesetzt		Ermittelter Cu Massenanteil, mg kg <sup>-1</sup> RSF <sub>Fe-Cr</sub> ausgerechnet nach Gl. 9 mit w(Cr) und w(Fe)		Herstellerangabe Cu- Massenanteile, mg kg <sup>-1</sup>
	Aus IBR nach Gl. 14	Hersteller- angaben	w(Cr) und w(Fe) nach Gl. 14 und 15	nach Herstellerangaben	
IRSID 822	28,8	27,1	371	373	370 ± 55
IRSID 823	18,4	16,9	883	888	930 ± 38
VDEH RU11	14,0	13,1	1138	1141	1190 ± 12
EURO 272	13,3	11,9	194	195	192 ± 3

Aus der Tabelle 13 ist zu ersehen, dass die Abweichung des zur Auswertung eingesetzten Wertes des Cr-Massenanteils nach Gl. 14 gegenüber der vom Hersteller angegebenen Massenzusammensetzung ca. 6 % (rel.) beträgt (Tabelle 13, relative Differenz der Spalten 2-3), wobei die mit diesen Werten ermittelten Ergebnisse für den Massenanteil von Cu (nach Gl. 4, Kapitel 3.6 mit RSF-Werten nach Gl. 9) eine Abweichung kleiner 0,6 % (rel.) aufweisen (Tabelle 13, relative Differenz der Spalten 4-5), die vernachlässigbar gering ist. Beide Ergebnisse liegen unter Berücksichtigung einer 30 % Unsicherheit der ermittelten Massenanteile innerhalb der Unsicherheitsangaben der für die RM angegebenen Werte (für den Cu-Massenanteil s. Tabelle 13, Spalte 6). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Gl. 14 und Gl. 15 für die Bestimmung der Matrixzusammensetzung als Basis für die nachfolgende Ermittlung der RSF-Werte für die Fe-Cr-Matrix zuverlässige Ergebnisse liefern. Dabei wird sich die Unsicherheit der Quantifizierung des Massenanteils von Cr nicht erheblich vergrößern, da die Unsicherheiten der Standard-RSF-Werte wesentlich durch ähnlich große multiplikative (und damit in eine Richtung wirkende) Abweichungen bestimmt sind, wenn diese an derselben Matrix und mit demselben Gerät bestimmt wurden. Hieraus folgt eben, dass durch die Quotientenbildung beider StdRSF-Werte im Nenner von Gl. 14 eine

weitgehende Aufhebung dieser maßgeblich die Unsicherheit der Einzelbeiträge bestimmenden Faktoren erfolgt.

Schlussfolgernd wird empfohlen, die Herstellerangaben zur Matrixzusammensetzung in die Auswertung der Massenanteile von Analyten nicht einzubeziehen, wenn diese nicht genau genug bekannt sind, sondern in diesem Falle die Matrixzusammensetzung nur mit selbst erhaltenen Messwerten nach Gl. 14 zu bestimmen. Wenn trotzdem die Herstellerangaben eingesetzt werden sollen, sollte deren Richtigkeit nach Gl. 14 überprüft werden.

Die Analysenergebnisse an den Fe-Cr Proben, basierend auf Berechnungen (s. Gl. 5, Kapitel 3.6 und Gl. 9) mit Standard-RSF-Werten und mit  $RSF_{Cal}$ -Werten, die mit einer Eisenmatrix bestimmt worden waren, wurden mit den angegebenen Werten für die untersuchten RM von Fe-Cr-Matrix verglichen (Abb. 48).

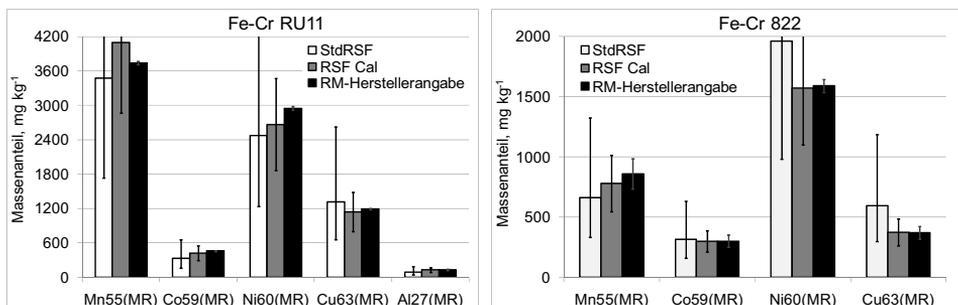


Abb. 48 Vergleich der Analysenergebnisse, basierend auf Standard-RSF-Werten (StdRSF) des Spektrometerherstellers bzw. auf Werten von  $RSF_{Cal}$  (für Fe-Matrix), mit den Referenzmaterial-Herstellerangaben für die Fe-Cr-RM „VDEH RU11“ (links) und „IRSID 822“ (rechts). Die Unsicherheitsbalken für die mit den StdRSF berechneten Werte entsprechen einem Faktor von 2 und für die mit  $RSF_{Cal}$  ermittelten Werte einer Größe von 30 %

Aus der Abb. 48 geht hervor, dass die auf den  $RSF_{Cal}$  basierenden Ergebnisse in fast allen Fällen deutlich näher an den von den Herstellern der RM angegebenen Werte liegen als die Werte nach dem Standard-RSF-Konzept. Außerdem weisen erstere kleinere Unsicherheiten auf. Die rot angezeigten Ergebnisse wurden mit den Werten von  $RSF_{Cal}$  sowie mit aus den Gl. 14 und Gl. 15 errechneten Massenanteilen von Cr und Fe ermittelt. In diesem Fall wurde eine theoretische Matrixanpassung der RSF-Werte an die Fe-Cr-Matrix durchgeführt (s. Gl. 9), allerdings wurden dafür die  $RSF_{Cal}$  von der Kalibrierung des Gerätes eingesetzt. Somit ist die Qualität der Messwerte höher als bei Standard-RSF-Werten, jedoch niedriger als bei einer matrixangepassten Kalibrierung. In diesem speziellen Fall wurde die Unsicherheit der Werte auf 30 % geschätzt. Diese kann nicht ohne Kalibrierung mit matrixangepassten Standards weiter verringert werden.

Die Gehalte der analysierten Proben der Fe-Cr-Materialien, die im Bereich der Energiegewinnung eine hervorragende Bedeutung erlangen könnten, wurden aus den IBR-Werten errechnet, indem auf beide Matrixkomponenten bezogen wurde und mit den  $RSF_{\text{cal}}$ -Werten von Fe-Matrix ausgewertet wurde (Gl. 5, Kapitel 3.6 und Gl. 9). Die Ergebnisse erlaubten es den Kooperationspartnern vom Institute for Materials Research (IMR) der Tohoku University, Sendai, Japan, nach deren eigenen Angaben [211] viele nützliche Informationen über die Reinheit der Materialien und demzufolge über die Qualität des Reinigungsprozesses zu gewinnen. Z. B. wurden bei den GD-MS-Messungen unerwartet hohe Massenanteile an Schwefel und Arsen festgestellt, die beim Vakuumschmelzen (unter 30 kPa in Ar) aus dem Material nicht entfernt worden waren. Aufgrund der Ergebnisse ist klar geworden, dass eine weitere Modifikation der Reinigungsschritte zum Entfernen bestimmter Verunreinigungen für die eingesetzten Materialien unverzichtbar war. Auf diese Weise konnte erstmals mit der eingesetzten Methode der GD-MS-Analytik ein erheblicher Beitrag zur Forschung an Materialien auf den o. g. wichtigen Gebieten der Energiegewinnung geleistet werden.

### Kobalt- und Kobalt-Kohlenstoff-Matrix

Eine wichtige Aufgabe bestand darin, ein Kobalt – Kohlenstoff – Eutektikum mit einem Massenanteil von 2,56 % C zu analysieren. Diese Matrix wird in der Thermometrie für die Bestimmung einer Fixpunkttemperatur im oberen Bereich eingesetzt (s. Kapitel 3.1) [5]. Da es sich um eine Legierung handelt, ist es in jedem Fall vorteilhaft, das Gerät mit synthetischen Standards gleicher Matrixzusammensetzung zu kalibrieren. Um einen Vergleich zur vereinfachenden Vorgehensweise zu erhalten, die in der Verwendung einer kohlenstofffreien Kobaltmatrix besteht, wurde in der folgenden Weise verfahren. Zunächst wurde reines Kobaltpulver (nominale metallische Reinheit 99,9985 %, Korngröße < 800  $\mu\text{m}$ , AlfaAesar) in der bereits beschriebenen Weise (s. Kapitel 4.1.2 und Anhang B, 1. Beispiel) flüssig dotiert. Ein Teil davon wurde in Stahlringe verpresst, dem anderen Teil wurden 2,56 % reines Kohlenstoffpulver (99,99997 %, Ringsdorf-Werke GmbH) zugemischt. Dadurch wurden zwei Reihen dotierter Presslinge unterschiedlicher Matrixzusammensetzung (einerseits 100 % Co und andererseits 97,44 % Co + 2,56 % C) hergestellt. Zusätzlich, um den Effekt der Kohlenstoffzugabe noch umfassender zu untersuchen, wurden Presslinge aus Kobalt- und Kohlenstoffpulver im Massenverhältnis 1:1 gefertigt. Dabei wurden drei Dotierungs-varianten untersucht:

- 1) Co Pulver wurde dotiert und danach C Pulver zugegeben;
- 2) C Pulver wurde dotiert und danach Co Pulver zugegeben;
- 3) Co Pulver wurde zuerst mit C Pulver gemischt, das Pulvergemisch wurde anschließend dotiert.

Die Analyse von allen hergestellten Proben wurde mit für die Co-Matrix optimalen Parametern (s. Kapitel 4.1.3) durchgeführt.

Zunächst wurde das Gerät mit den synthetischen Standards von reiner Kobaltmatrix und dem Kobalt-Kohlenstoff-Gemisch mit 2,56 % C kalibriert. Es wurde untersucht, ob sich die Kalibrierkurven für ein und dasselbe Element in beiden Matrices signifikant unterscheiden. Da beide Reihen von derselben Dotierung des Kobaltpulvers stammen, kann sichergestellt werden, dass die Differenz in den Kalibriergeraden tatsächlich durch Unterschiede in den Matrices und nicht durch Dotierungsfehler verursacht sind. Wenn kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Kalibrierungen aufträte, würde es zudem ausreichen, das Gerät nur mit Proben von reinem Kobalt zu kalibrieren. Beim Auftreten deutlicher Unterschiede zwischen den beiden Kalibrierungen, müssten jedoch für jede Matrixzusammensetzung synthetische Standards hergestellt werden.

Die Kalibrierung erfolgte bis zu oberen Analytgehalten von  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nachteilig ist, dass zur Kontrolle der Richtigkeit der Kalibrierungen keine massiven Kalibrierstandards in Form von ZRM für die untersuchten Co- bzw. Co-C-Matrices verfügbar sind. Es wurde davon ausgegangen, dass die Kalibrierung des GD-MS mit synthetischen Standards für diese Matrices ebenso frei von systematischen Abweichungen ist, wie es für die anderen untersuchten Matrices anhand von Kontrollmessungen gegen ZRM nachgewiesen wurde.

Eine Schwierigkeit während der Messung entstand durch die Kohlenstoffkomponente in den Proben. Jedoch ist aber gerade der Einsatz der direkten Feststofftechniken für die Analytik von Kohlenstoff oder hochkohlenstoffhaltigen Matrices von großer Bedeutung. Das beruht auf der Tatsache, dass sich Proben solcher Zusammensetzung nur sehr aufwändig nasschemisch aufschließen lassen. Für eine Analyse mit Flüssig-Methoden kann Graphit nur unter sehr aggressiven Bedingungen und mit enormem Zeitaufwand aufgelöst werden. Die oben genannten Schwierigkeiten bei der direkten Feststoffanalytik von hochkohlenstoffhaltigen Proben mit der GD-MS rühren von nicht fest haftenden Probenpartien her, die sich mitunter in Spikes der analytischen Signale äußern. Diese werden vermutlich beim Abreißen kleiner Graphitpartikel von der Probenoberfläche hervorgerufen. Infolgedessen wird das Signal instabil, die Streuung der Messwerte wird höher und Ausreißer treten auf. Trotz dieser Probleme konnte eine gute lineare Korrelation der Kalibrierpunkte erreicht werden (s. Anhang E, Abb. E.2). Exemplarisch sind in der Abb. 49 die Kalibriergeraden für zwei Analyten (Be und Zn) in der Co-Matrix und der Co-C-(2,56 % C)-Matrix dargestellt.

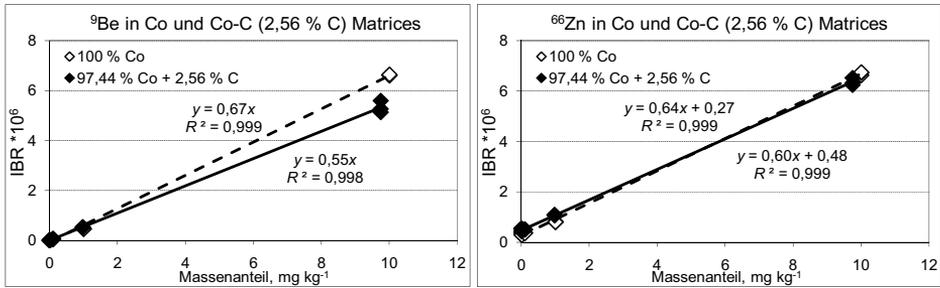


Abb. 49 Kalibrierkurven für Beryllium (links) und Zink (rechts) in niedrigerer Auflösung in Co- und Co-C(2,56 % C)-Matrices

Aus den aufgeführten Beispielen wird klar, dass für manche Elemente, wie Zn, die Kalibriergeraden für beide Matrices im Bereich von 0 bis 10 mg kg<sup>-1</sup> übereinstimmen. Für andere Analyten, wie z. B. Be, dies aber nicht der Fall ist. Die abweichenden Steigungen von Kalibriergeraden werden nicht durch Interferenzen verursacht, sondern sind auf die Unterschiede in Atomisations- und Ionisationsprozessen in der Quelle zwischen beiden Matrices zurückzuführen. Die Zusammenwirkung von verschiedenen Prozessen ist jedoch so komplex, dass kein Zusammenhang zwischen der Steigungen der Kalibriergeraden bzw. der Differenz der RSF-Werte und Kenngrößen der dotierten Elemente, wie den Ionisationsenergien, gefunden werden konnte (Abb. 50).

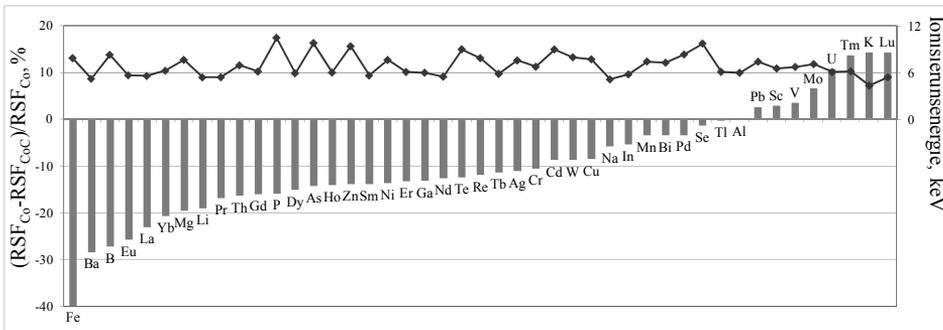


Abb. 50 Relative Differenz der RSF-Werte in Co- ( $RSF_{Co}$ ) und Co-C- ( $RSF_{Co-C}$ ; 2,56 % C) Matrices ( $(RSF_{Co} - RSF_{CoC}) / RSF_{Co}$ , (blau) sowie Ionisationsenergie (rot) der dotierten Analyten

Die Differenz der RSF-Werte aus beiden Kalibriergeraden in mittlerer Auflösung (MR) wurde auf den entsprechenden Wert für die Co-Matrix ( $RSF_{Co}$ ) normiert und ist in Prozent als relative Differenz in der Abb. 50 dargestellt. Man sieht, dass die Abweichung der RSF-Werte zwischen den Matrices durchschnittlich bei Werten von etwa  $\pm 10\%$  liegt und nur in wenigen Fällen die 20 %-Grenzen überschreitet. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die ermittelten Werte von  $RSF_{Co}$  auch für die Co-C-Legierung mit 2,56 % C angewendet werden können, wenn man das Standard-RSF-Konzept verwendet, da die

beobachteten Abweichungen die akzeptierten Unsicherheiten des Standard-RSF-Konzeptes in der Größe eines Faktors von 2 nicht erheblich aufweiten würden. Wenn kleinere Unsicherheiten der Messergebnisse angestrebt sind, wird jedoch empfohlen, eine Kalibrierung mit synthetischen Standards gleicher Zusammensetzung durchzuführen.

Die bei der Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelten RSF-Werte für reine Co-Matrix, sowie für Co-C-Matrices mit verschiedenen C-Anteilen und Dotierungsvarianten sind in dem Anhang E (Tabelle E.2) zu finden. Beide Reihen der RSF-Werte, die nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards von Co- und Co-C-Matrices erhalten worden waren, wurden mit den RSF-Werte verglichen, die aus den Standard-RSF-Werten ermittelt wurden (Abb. 51). Eine zum Teil erhebliche Abweichung der durch Kalibrierung ermittelten RSF-Werte von den Standard-RSF-Werten (gemäß Hersteller) wurde festgestellt. Hauptsächlich sind die Seltenen Erden Elemente betroffen (s. Kapitel 5.1.7), bei denen die relative Abweichung den Faktor von zwei (Unsicherheit beim Standard-RSF-Konzept) überschreitet.

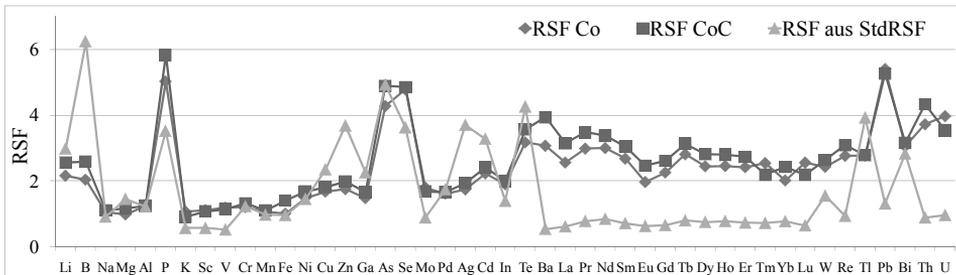


Abb. 51 Vergleich von RSF-Werten (Isotope gemäß Abb. 6 in MR, ausgenommen  $^{39}\text{K}$  und  $^{75}\text{As}$  - HR), die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards für Co- ( $\text{RSF}_{\text{Co}}$ ) und Co-C- ( $\text{RSF}_{\text{Co-C}}$ ; 2,56 % C) Matrices erhalten wurden und RSF-Werte, die aus den Standard-RSF-Werten des Herstellers ( $\text{RSF}_{\text{aus StdRSF}}$ ) ermittelt wurden

Für die Co- und Co-C-Matrices, wie auch für die Fe-Matrix zuvor, wurde eine Korrelation zwischen den RSF-Werten in niedriger und mittlerer Auflösung detektiert (Abb. 52). Die Kalibrierung mit synthetischen Standards von Co und Co-C wurde nach 10 Monaten wiederholt. Die relative Abweichung der RSF-Werte zwischen der Messung in niedriger Auflösung jeweils am ersten und zweiten Zeitpunkt der Kalibrierung lag unter 10 %. Dabei waren die RSF-Werte in niedriger und mittlerer Auflösung bei der zweiten Kalibrierung jedoch ungefähr gleich (Abb. 53). Während der 10 Monate zwischen den beiden Kalibrierungen wurden einige Teile des Gerätes ersetzt (z. B. Spaltzunge, Extraktionslinse, usw.). Es ist zu vermuten, dass die gegenseitigen Abweichungen der RSF-Werte in unterschiedlichen Auflösungen mit der Ausführung und Funktion von einigen Geräteteilen verbunden war, was im Detail nicht aufgeklärt werden konnte.

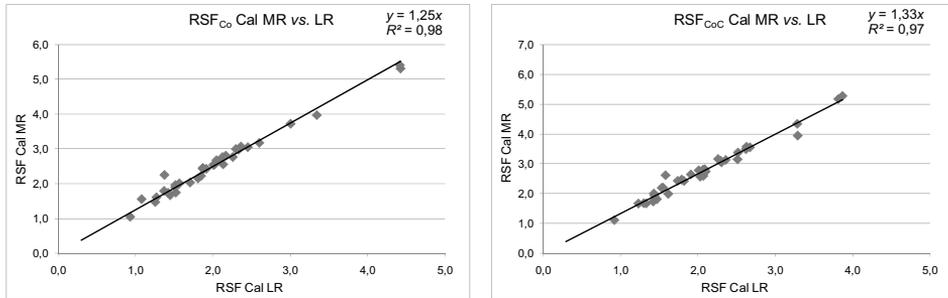


Abb. 52 Korrelation zwischen RSF-Werten der verschiedenen Elemente in Co- (links) und Co-C-Matrices (rechts) in niedriger (RSF Cal LR) und mittlerer (RSF Cal MR) Auflösung, die bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmt wurden

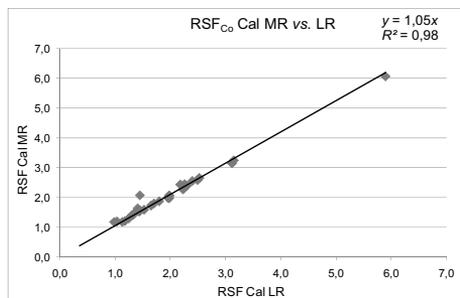


Abb. 53 Korrelation zwischen RSF-Werten unterschiedlicher Elemente in Co-Matrix in niedriger (RSF Cal LR) und mittlerer (RSF Cal MR) Auflösung, die bei der zweiten Kalibrierung mit synthetischen Standards (nach 10 Monaten) bestimmt wurden

Die RSF-Werte der verschiedenen Analyten, die bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards von Co-C-Matrix (1:1) entsprechend den verschiedenen Dotierungsvarianten ermittelt wurden, zeigten zum großen Teil Abweichungen innerhalb eines Faktors von zwei (Abb. 54). Die Abweichung der RSF-Werte, die bei den Proben mit ausschließlicher Dotierung des Co-Pulvers und Mischen mit undotiertem C-Pulver hergestellt worden waren ( $RSF_{Co}$ ) war z. T. erheblich größer. Das lässt sich wie folgt erklären: Es wurden die gleichen Massen der Pulver der Matrixkomponenten (Co und C) zusammengemischt. Allerdings betrug das Volumen der C-Pulvers ca. das 3- bis 5-fache des Volumens des Co-Pulvers. Das bedeutet, dass in einer Brennofenfläche viel mehr undotierte C- als dotierte Co-Partikel vorlagen. Dadurch und zusätzlich durch den ungleichmäßigeren Abtrag des C-Pulvers entstand die beobachtete stärkere Streuung der Kalibrierkurven, die auch zu größeren Abweichungen der  $RSF_{Co}$ -Werte von den entsprechenden anderen RSF-Werten führten. Die beobachteten Abweichungen tragen deshalb hauptsächlich Zufallscharakter.

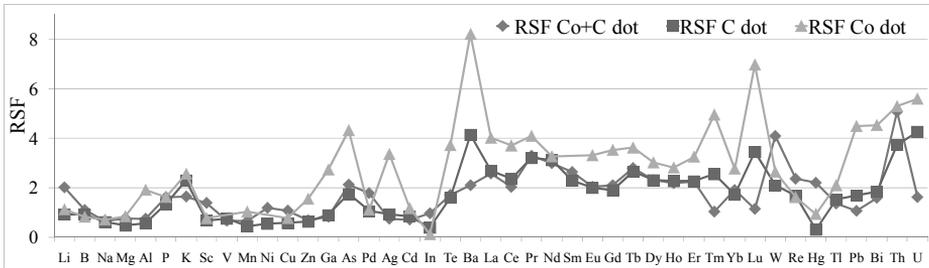


Abb. 54 RSF-Werte unterschiedlicher Elemente in Co-C- (1:1) Matrix in mittlerer Auflösung (MR, ausgenommen  $^{39}\text{K}$  und  $^{75}\text{As}$  – hohe Auflösung (HR)): RSF Co+C dot  $\rightarrow$  RSF Co- und C-Pulver gemischt und danach dotiert; RSF C dot  $\rightarrow$  RSF C-Pulver dotiert und anschließend mit undotiertem Co-Pulver gemischt; RSF Co dot  $\rightarrow$  RSF Co-Pulver dotiert und anschließend mit undotiertem C-Pulver gemischt

Für weitere Vergleiche wurden die  $\text{RSF}_{\text{Co+C}}$ -Werte verwendet, da in den realen Proben, die eine Legierung darstellen, eine gleichmäßige Verteilung der Elementspuren zu erwarten ist. In der Abb. 55 ist eine überwiegend gute Langzeit-Reproduzierbarkeit der Kalibrierung dargestellt, indem die  $\text{RSF}_{\text{Co+C}}$ -Werte der Kalibrierung vom 09. Oktober 2007 und vom 21. August 2008 verglichen wurden.

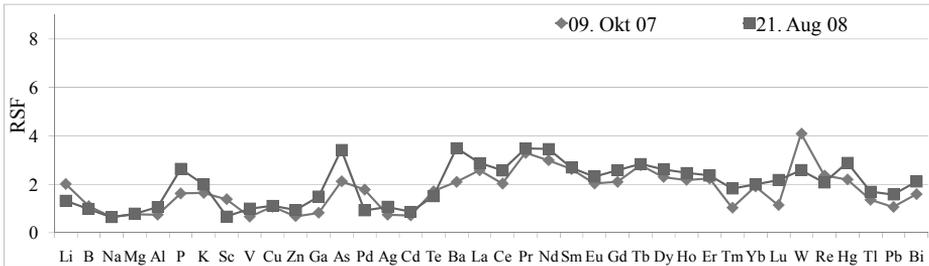


Abb. 55 Werte von  $\text{RSF}_{\text{Co+C}}$  unterschiedlicher Elemente in Co-C- (1:1) Matrix in mittlerer Auflösung (MR, ausgenommen  $^{39}\text{K}$  und  $^{75}\text{As}$  – hohe Auflösung (HR)), ermittelt im Oktober 2007 und im August 2008

Die  $\text{RSF}_{\text{Co+C}}$  (50 % C) wurden verglichen mit den  $\text{RSF}_{\text{Co}}$  und  $\text{RSF}_{\text{CoC}}$  (2,56 % C), wobei alle RSF-Werte bei der Kalibrierung im August 2008 ermittelt worden sind (Abb. 56). Die Abweichung des maximalen RSF-Wertes dieser drei Matrices von dem jeweils minimalen RSF-Wert beträgt durchschnittlich 50 %. In einigen Fällen (z. B.  $^{11}\text{B}$  – gestört durch das benachbarte Matrixsignal von  $^{12}\text{C}$ ) kommt es zu einer Abweichung von bis zu 200 %. Die große Abweichung der RSF-Werte bei verschiedenen C-Anteilen sind mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften der Matrixkomponenten (langsameres Abtragen bei C, kleinere Ionisationsenergie von Co) zu erklären. Dies wird durch den Fakt unterstützt, dass die gemessenen IBR in Co-C-Matrix mit 2,56 % C nur ca. 0,004 für C und 0,996 für

Co betragen, während bei Co:C 1:1 Matrix für Co ein IBR von 0,8 und für C ein IBR von 0,2 gemessen wurde.

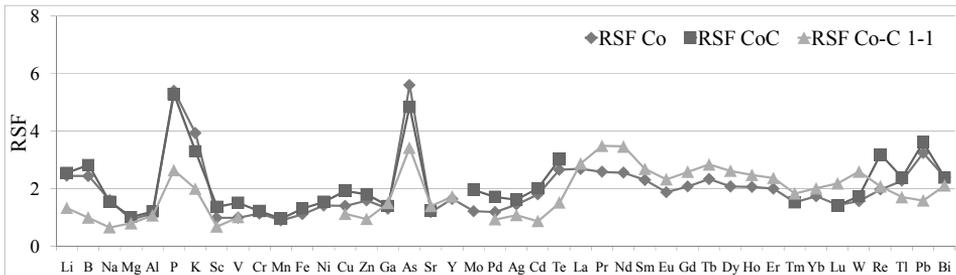


Abb. 56 Werte von  $RSF_{Co}$  (0 % C),  $RSF_{CoC}$  (2,56 % C) und  $RSF_{Co-C}$  (50 % C) unterschiedlicher Elemente in mittlerer Auflösung (MR, ausgenommen  $^{39}K$  und  $^{75}As$  – hohe Auflösung (HR)): Messungen vom August 2008

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die meisten Elementspuren in Co-C-Legierungen mit einem Massenanteil an C bis zu 50 % nach einer Kalibrierung, die auf einer reinen Co-Matrix basiert, analysiert werden können, da der Einfluss der C-Matrixkomponente auf die Messergebnisse innerhalb einer Unsicherheit eines Faktors von 2 bleibt. In einigen Fällen (z. B. bei Bor) kann es jedoch zu einer größeren Abweichung der Werte kommen. Wenn eine genauere Kalibrierung mit synthetischen Standards gleicher Matrixzusammensetzung wie die zu untersuchenden Proben durchgeführt werden soll, so ist es von Vorteil, die Matrixpulver zuerst zusammenzumischen und danach zu dotieren.

## Indium-Matrix

Die synthetischen Standards der In-Matrix enthielten 51 dotierte Elementspuren mit Massenanteilen in acht verschiedenen Dotierungsniveaus von  $5 \mu\text{g kg}^{-1}$  bis  $10 \text{mg kg}^{-1}$ . Bei der Untersuchung der synthetischen Kalibrierstandards und der kompakten Proben wurde die Peltier-Kühlung auf  $-23 \text{ }^\circ\text{C}$  gesetzt, sowie eine speziell angefertigte Zusatzkühlung (s. Kapitel 4.1.3), die für die Ableitung der Wärmeenergie von der Rückseite der Probe her sorgt, auf  $+9,5 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. Die doppelte Probenkühlung erlaubte es, die niedrig schmelzenden Proben der reinen In-Matrix unter relativ hohen Entladungsströmen (35 mA bei 300 mL/min) zu analysieren und somit eine höhere Empfindlichkeit der Messung als ohne Zusatzkühlung, und demzufolge mit niedrigeren Entladungsströmen, zu erreichen.

Für die In-Matrix sind keine ZRM zum Vergleich vorhanden. Aus diesem Grund war eine Kalibrierung mit ZRM bzw. eine Bestimmung von matrixspezifischen RSF-Werten bis zum Zeitpunkt der hier beschriebenen Untersuchungen nicht möglich gewesen. Mit den synthetischen Kalibrierstandards konnte das „Element GD“ für 51 Analyten in der

In-Matrix erfolgreich kalibriert werden, d. h. die Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden lagen nahe dem Wert von eins (s. Anhang E, Abb. E.3). Dabei wurden auch die matrixspezifischen RSF-Werte bestimmt und mit den aus den Standard-RSF abgeleiteten RSF-Werten für In verglichen (s. Anhang E, Tabelle E.3). Aus dem Vergleich geht hervor, dass die RSF-Werte, die nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards erhalten wurden ( $RSF_{Cal}$ ), für ein und dasselbe Element, das in verschiedenen Massenaufösungen und/oder an verschiedenen Isotopen gemessen wurde, gut übereinstimmen. Zwischen den ermittelten  $RSF_{Cal}$ -Werten und den RSF-Werten, die aus den Standard-RSF des Herstellers errechnet wurden, wurden teilweise Abweichungen von mehr als einem Faktor von zwei (bzw. von weniger als dem Faktor 0,5) festgestellt. Damit werden die Unsicherheitsangaben des Standard-RSF-Konzepts überschritten.

Durch die Kalibrierung mit synthetischen Standards ist es möglich geworden, reine Indiummaterialien zu untersuchen und die Gehalte der Elementspuren mit hoher Genauigkeit und kleinen Unsicherheiten zu bestimmen. Dabei wurden zwei In-Materialien der PTB untersucht, wovon eines für die Bestimmung der Fixpunkttemperatur benutzt werden soll, während das andere für die Temperaturkalibrierung von Kalorimetern [212-214] (insbesondere für dynamische Differenzkalorimeter) eingesetzt werden soll. Des Weiteren wurde auch das In-Material der BAM untersucht, das das Kandidatmaterial für das entsprechende Nationale Normal der Elementanalytik darstellt. Da für diese wichtigen Anwendungen hochreine Materialien eingesetzt wurden, lagen die Gehalte der meisten Verunreinigungen unter deren Bestimmungsgrenzen, die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelt wurden (s. Anhang F, Tabelle F.1). Der Vergleich der drei Proben hinsichtlich der gemessenen Massenanteile solcher Elementspuren, die über den Bestimmungsgrenzen (Anhang F, Tabelle F.1) lagen, ist in der Tabelle 14 dargestellt. Die Unsicherheiten der Bestimmung der Massenanteile der Analyten lagen in den meisten Fällen unter 30 % rel. Zusätzlich zu den in Tabelle 14 angegebenen wurden folgende Elemente detektiert, deren Gehalt mindestens in einer der drei Proben oberhalb der Nachweisgrenze (3s) aber unterhalb der Bestimmungsgrenze (9s) lag: Al, As, Bi, Cl, Co, F, Ge, I, Mg, P und Ti.

Aus dem Vergleich der drei In-Proben ist zu ersehen, dass die Reinheit der Probe „PTB Kalorimeter“ am geringsten ist. Die Gehalte von Pb, Ti und Tl liegen über  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  und der Cu-Massenanteil beträgt sogar  $29 \text{ mg kg}^{-1}$ . Insgesamt lässt sich eine metallische Reinheit dieses Materials von 4N6 auf der Basis aller Messungen errechnen. Hierbei wurde, wie auch bei der Bestimmung der metallischen Reinheit der beiden anderen Proben, nach dem in der BAM benutzten Konzept der Reinheitsbestimmung vorgegangen, bei dem alle untersuchten Analytmassenanteile von einem Wert von 100 % einer gedacht absolut reinen Probe subtrahiert werden. Dabei werden alle Massen-

anteile, die oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen wurden, als solche subtrahiert, alle unterhalb ihrer Bestimmungsgrenze bestimmten Analyten werden mit ihrem wahrscheinlichsten, nämlich dem halben Wert ihrer Bestimmungsgrenze, subtrahiert [215]. Die Probe „PTB Fixpunkt“ ist anscheinend die reinste von allen mit einer nach dieser Rechnung ermittelten metallischen Reinheit von 5N8, die jedoch nicht der vom Hersteller mit 7N angegebenen nominalen metallischen Reinheit des Materials entspricht. Das Kandidatmaterial für das Primärnormal von In, die Probe „BAM Primärmaterial“, besitzt eine metallische Reinheit von 5N5, wobei ihr Pb- und ihr Sn-Gehalt über 1 mg kg<sup>-1</sup> liegen.

Tabelle 14: Massenanteile der Elementspuren in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , die in drei Proben von reinem Indium zumindest in einem der drei untersuchten Materialien oberhalb der ermittelten Bestimmungsgrenze (Anhang F, Tabelle F.1) gemessen wurden

Element	PTB Fixpunkt	PTB Kalorimeter	BAM Primärmaterial (Kandidat)
Ag	< 3	<b>60</b>	<b>8</b>
Ca	<b>185</b>	< 120	< 120
Cd	< 64	<b>495</b>	<b>160</b>
Cr	< 40	< 40	<b>41</b>
Cu	< 130	<b>29 000</b>	< 130
Fe	< 100	< 100	<b>215</b>
Ga	<b>29</b>	<b>16</b>	<b>24</b>
Hg	< 40	<b>155</b>	<b>42</b>
Na	<b>150</b>	< 70	< 70
Ni	< 30	<b>45</b>	<b>75</b>
Pb	< 150	<b>2 800</b>	<b>1 200</b>
Rh <sup>*</sup>	< 4	<b>10</b>	< 4
Sb <sup>*</sup>	< 10	<b>145</b>	<b>25</b>
Si <sup>†</sup>	<b>430</b>	< 420	< 420
Sn <sup>*</sup>	< 120	<b>1 100</b>	<b>1 900</b>
Tl	<b>16</b>	<b>1 240</b>	<b>60</b>
V	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>15</b>
Zn	< 85	<b>340</b>	< 85

\* Für Rh, Sb, Si und Sn wurde keine Kalibrierung mit synthetischen Standards durchgeführt. Die Massenanteile dieser Analyten wurden mit dem Standard-RSF-Konzept bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Kalibrierung des GD-MS-Gerätes für die In-Matrix und die Bestimmung von matrixspezifischen RSF-Werten erst durch die vorliegenden Untersuchungen und mit der Anwendung von synthetischen Standards möglich geworden ist. Kalibriergeraden wurden für 51 Elemente ermittelt. Bei dem Vergleich dieser Kalibrierung mit dem Standard-RSF-Konzept wurden teilweise große Diskrepanzen festgestellt, die die Unsicherheit der Standard-RSF-Quantifizierung von einem Faktor von 2 überschritten. Drei Materialien von hochreinem Indium, die für wesentliche metrologische Zwecke eingesetzt werden, wurden nach der Kalibrierung

analysiert und miteinander verglichen. Weitere detaillierte Untersuchungen des Indium-Materials aus einer Fixpunktzelle sind in dem Kapitel 5.1.8 dargestellt.

## Zink-Matrix

Das Zink hat eine höhere Schmelztemperatur ( $T_s = 693 \text{ K}$ ) im Vergleich zum Indium ( $T_s = 430 \text{ K}$ ), deswegen konnten alle Zn-Proben ohne zusätzliche Kühlung und lediglich mit der standardmäßigen Peltier-Kühlung des „Element GD“ untersucht werden. Die Kalibrierung erfolgte mit synthetischen Zink-Standards, die mit ca. 50 Analyten mit Massenanteilen von  $5 \mu\text{g kg}^{-1}$  bis  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  in acht Kalibrierniveaus dotiert worden waren. Die ermittelten Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden von 33 repräsentativen Analyten sind im Anhang E (Abb. E.4) zu finden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Kalibrierung für die Zn-Matrix am „Element GD“ mehrmals wiederholt (mehr hierzu s. Kapitel 5.1.7). Aus dem Vergleich der nach der letzten Kalibrierung ermittelten  $\text{RSF}_{\text{Cal}}$ -Werte mit den entsprechenden nach dem Standard-RSF-Konzept bestimmten RSF-Werten ist zu ersehen (s. Anhang E, Tabelle E.4), dass für die letzte durchgeführte synthetische Kalibrierung die Abweichung beider die gesetzten Grenzen deutlich überschreitet und zwar für die meisten untersuchten Elemente im Gegensatz zu anderen analysierten Matrices (s. Anhang E). Ein Grund hierfür könnte der wesentliche Unterschied der verwendeten Arbeitsparameter sein (25 mA und 325 mL/min für  $\text{RSF}_{\text{Cal}}$  von Zn-Matrix, bzw. 45 mA und 430 mL/min bei der Bestimmung der Standard-RSF-Werte beim Hersteller – mehr hierzu s. Kapitel 5.1.7).

Die Richtigkeit der Kalibriergeraden wurde, soweit möglich, mit Zink-ZRM überprüft (Tabelle 15). Die Übereinstimmung der zertifizierten mit den nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelten Werten war befriedigend bis sehr gut.

Tabelle 15: *Zertifizierte und nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmte Massenanteile von Cd, Fe, Pb und Tl mit den erweiterten Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) in  $\text{mg kg}^{-1}$ . (Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB322 und ERM-EB323)*

Element	BAM-M601		ERM-EB322		ERM-EB323	
	zertifiziert	bestimmt	zertifiziert	bestimmt	zertifiziert	bestimmt
Cd	$0,55 \pm 0,06$	$0,6 \pm 0,2$	$15,1 \pm 0,3$	$15,8 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,3$
Fe	$2,20 \pm 0,09$	$4 \pm 3$	$19,1 \pm 0,8$	$19,5 \pm 7$	$11,3 \pm 0,7$	$19,1 \pm 7$
Pb	$15,7 \pm 0,3$	$13,4 \pm 0,3$	$15,0 \pm 0,5$	$15,1 \pm 0,4$	$48,6 \pm 0,9$	$48,5 \pm 0,9$
Tl	$2,25 \pm 0,09$	$2,2 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,4$	$10,8 \pm 0,5$	$11,2 \pm 0,7$

Große Unsicherheiten wurden in der Tabelle 15 für die gemessenen Massenanteile von Fe angegeben. Ein Grund hierfür ist, dass die synthetischen Standards beim Pressen durch das Presswerkzeug mit Fe kontaminiert sind (s. Kapitel 5.1.1). Als eine Folge weisen die Kalibriergeraden für Fe eine unverhältnismäßig große Streuung auf, die in die

Unsicherheitsauswertung der zu bestimmenden Massenanteile von Fe in der Probe mit einbezogen wird. Bei dem ZRM BAM-M601 stimmte der zertifizierte Wert für Pb mit dem gemessenen Wert nicht ausreichend gut überein. Jedoch lagen die auf der Basis der Kalibrierung ermittelten Pb-Werte sowohl beim ZRM ERM-EB322 (mit einem sehr ähnlichen zertifizierten Pb-Massenanteil) ebenso wie beim ZRM ERB-EB323 (mit einem deutlich höheren Pb-Gehalt) nahe an den entsprechenden zertifizierten Werten. Die Kalibriergeraden konnten in manchen Fällen erfolgreich deutlich über den größten dotierten Massenanteil hinaus extrapoliert werden (Abb. 57).

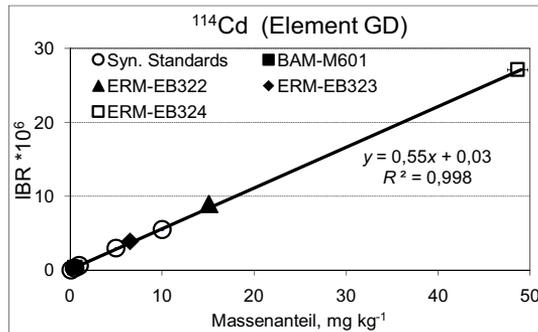


Abb. 57 Extrapolierte Kalibriergerade für  $^{114}\text{Cd}$  in niedriger Auflösung und Cd-Messwerte in den vier untersuchten Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB322, ERM-EB323 und ERM-EB324

Aus den Anstiegen der Kalibriergeraden bei einer mehrmals (neunmal) wiederholten Messung eines reinen Zn-Materials wurden die Bestimmungsgrenzen für die dotierten Analyten in Zn ermittelt (s. Anhang F, Tabelle F.2).

Mit der Kalibrierung mit synthetischen Standards wurden drei Zn-Materialien untersucht: das Nationale Normal von Zn für die Elementanalytik und zwei Zn-Proben für die thermometrischen Fixpunktzellen. Diese Proben besaßen eine hohe Reinheit, trotzdem wurden einige Analyten mit Massenanteilen über den Bestimmungsgrenzen detektiert. In der Tabelle 16 sind die bestimmten Massenanteile für diese Analyten in dem Zn-Material, das als Nationales Normal von Zink für die Elementanalytik gilt, zusammengefasst und mit den „Soll-Werten“ der ICP-MS-Bestimmung verglichen.

Die Unsicherheiten der in beiden Spalten der Tabelle 16 aufgeführten Massenanteile lagen unter 30 %. Bei den meisten Analyten wurde eine Abweichung des mit GD-MS und des mit ICP-MS gemessenen Wertes von unter 30 % erreicht (Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni), bei anderen ist die Abweichung der beiden Werte größer bis deutlich größer (Cu, Pb, Tl und V). Lediglich die für V ermittelten Massenanteile weichen in jedem Falle untolerierbar weit voneinander ab. Im Falle der Elemente Cu, Fe und V wurde bei der Untersuchung mit GD-MS ein kontinuierlich abfallendes Signal detektiert, was auf eine Kontamination der Probe hindeutet. Vermutlich wurde die Probe während der

Probenpräparation kontaminiert, da die Probe für die Erzeugung der für die GD-MS-Analyse notwendigen planen Fläche in einen Stahling (90MnCrV8 Stahl) mit demselben Presswerkzeug eingepresst werden musste, das auch für das Cu-Pulver zuvor verwendet wurde. Für Pb und Tl waren die analytischen Signale nach der Einbrennphase hingegen stabil. Die Richtigkeit der Kalibrierkurven für diese zwei Elemente konnte auch anhand der untersuchten ZRM bestätigt werden. Somit bleibt der Grund der geringeren gemessenen Gehalte unklar. Hierzu wären weitere Untersuchungen der Probe mit einer alternativen Methode notwendig. Für die meisten Analyten (Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni) wurde jedoch eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der GD-MS und der ICP-MS innerhalb der Messunsicherheit beider Methoden erreicht.

Tabelle 16: Massenanteile der Elementspuren in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , die in dem Zn-Nationalnormal der Elementbestimmung mit der Kalibrierung mit synthetischen Standards durch die GD-MS bestimmt wurden ( $w_{\text{GD-MS}}$ ). Als Vergleichswerte angegeben wurden die bei der Zertifizierung des Materials mit ICP-MS ermittelten Werte ( $w_{\text{ICP-MS}}$ ), des Weiteren angegeben ist die relative Abweichung der beiden Werte ( $D$ ) in %

Element	$w_{\text{ICP-MS}}$	$w_{\text{GD-MS}}$	$D = (w_{\text{GD-MS}} - w_{\text{ICP-MS}}) / w_{\text{ICP-MS}}, \%$
<b>Ag</b>	1,1	1,4	27
<b>Bi</b>	0,047	0,044	-6
<b>Cd</b>	1,1	1,0	-9
<b>Co</b>	0,094	0,093	-1
<b>Cr</b>	2,6	2,6	0
<b>Cu</b>	8,1	14	73
<b>Fe</b>	37,3	45	21
<b>Mn</b>	1,1	1,1	0
<b>Ni</b>	3,5	3,6	3
<b>Pb</b>	23,8	15	-37
<b>Tl</b>	0,79	0,5	-37
<b>V</b>	0,022	10	>> 100

Die zwei Zn-Proben von der PTB stellten Fixpunkt-Kandidatmaterialien dar, wobei deren Reinheiten verglichen werden sollten. Die detektierten Analyten, deren Massenanteile oberhalb ihrer Bestimmungsgrenze (s. Anhang F, Tabelle F.2) in der Zn-Matrix lagen, sind in der Tabelle 17 aufgelistet und mit ICP-Ergebnissen verglichen.

Aus der Tabelle 17 ist eine gute, zumindest aber eine widerspruchsfreie (bei Werten mit Kleiner-Zeichen) Übereinstimmung der Werte von ICP-MS und GD-MS zu erkennen, ausgenommen für Ag und Cu bei der Probe PTB Zn 1 und für Pb bei der Probe PTB Zn 2. Die drei Ausnahmen wurden mit einer Inhomogenität der Probe erklärt, die auch im Rahmen der ICP-MS-Untersuchungen für den Analyten Cu festgestellt wurde (daher der zweite Wert in Klammern). Beachtenswert ist eine höhere Empfindlichkeit der GD-MS-Technik für die thermisch schwerer ionisierbaren halb- bzw. nichtmetallischen

Analyten (B, P und S). Es muss jedoch vermerkt werden, dass die ICP-MS bei bestimmten anderen Analyten (hier Ag, Pb) eine bessere Nachweisstärke aufweist, was auch mit der Möglichkeit einer Blindprobenmessung mit sehr niedrigen Gehalten (ultrareines Wasser) bei der ICP-MS verbunden sein kann. Bei der GD-MS kann hingegen kein quasi 100 % reines Material einer Matrix gemessen werden, wenn die Materialien mit einer entsprechend hinreichenden „idealen Reinheit“ nicht existieren. Dadurch entstehen bei der GD-MS-Messung der für die Berechnung der Bestimmungsgrenze erforderlichen Standardabweichungen höhere Werte als bei einer „ideal reinen Probe“ entstehen würden, was zu einem höheren Wert der Bestimmungsgrenze führt. Der ermittelte Wert kann jedoch als eine „worst-case“-Abschätzung der entsprechenden Bestimmungsgrenze angesehen werden.

*Tabelle 17: Massenanteile der Elementspuren in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , die in zwei Zn-Materialien der PTB mit der GD-MS unter Verwendung einer Kalibrierung mit synth. Standards für Zn-Matrix bestimmt wurden und entsprechende mit ICP-MS bestimmte Vergleichswerte. Die Unsicherheiten der ermittelten Massenanteile lagen für beide Messreihen unter 30 %*

Element	PTB Zn 1		PTB Zn 2	
	ICP-MS	GD-MS	ICP-MS	GD-MS
Ag	< 5	1 200	< 5	< 160
B	< 500	10	< 500	53
Cd	96 500	98 000	< 20	20
Cu	56 (1 900) <sup>*</sup>	441	360	362
P	< 500	105	< 500	< 50
Pb	2 100	1 800	< 5	200
S	< 20 000	7 600	< 20 000	1 900
Tl	56	60	< 5	4

<sup>\*</sup> Bei Cu wurden mit ICP-MS unterschiedliche Werte von verschiedenen Parallelproben detektiert

Der Vergleich beider PTB-Proben hat eine bessere Reinheit des Materials PTB Zn 2 gezeigt, weshalb dieses für den Einsatz in den Zn-Fixpunkt-Zellen ausgewählt wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kalibrierung mit synthetischen Standards für die Zn-Matrix erfolgreich durchgeführt wurde. Die Richtigkeit der Kalibriergeraden wurde anhand vorhandener ZRM für die zertifizierten Analyten überprüft. Die RSF-Werte sowie die Bestimmungsgrenzen wurden für ca. 50 Analyten ermittelt. Mithilfe der synthetischen Kalibrierung wurden drei Zn-Materialien analysiert, die für wesentliche metrologische Zwecke eingesetzt werden. Der Vergleich mit entsprechenden ICP-MS-Ergebnissen hat eine hohe Qualität der Messergebnisse der GD-MS, die mit einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt wurden, nachgewiesen. Damit wurde gezeigt, dass die GD-MS-Technik mit einer Kalibrierung mit synthetischen Standards erfolgreich auch für Aufgaben mit hochgenauen Anforderungen eingesetzt werden kann.

Wesentliche Vorteile hierbei sind u. a. die geringe Zeit für die Probenvorbereitung sowie eine teilweise höhere gegenüber der ICP-MS-Technik erreichte Empfindlichkeit.

Detaillierte Untersuchungen des Zink-Materials aus der Fixpunktzelle sind in dem Kapitel 5.1.8 dargestellt. Die Ergebnisse der erfolgreichen Teilnahme an dem internationalen metrologischen Ringversuch CCQM-P107 für eine Zn-Matrix sind in dem Kapitel 5.1.9 zu finden.

### 5.1.5 Untersuchung von Pin-Proben mit dem „Element GD“

Neben der Analyse flacher Proben besteht seit dem Jahr 2007 auch die Möglichkeit, pin-förmige Proben (Stäbe) mit Hilfe eines Zusatzprobenhalters an dem „Element GD“ zu analysieren (Abb. 58).

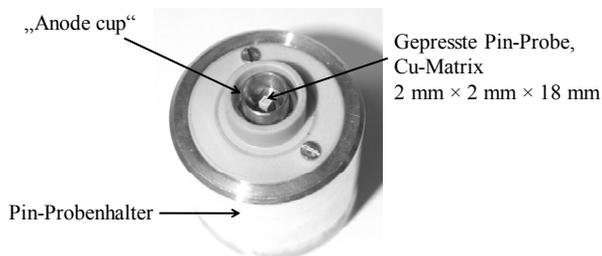


Abb. 58 Pin-Probenhalter für das „Element GD“ (Thermo Fisher Scientific, Deutschland) mit einem gepressten Pin (Cu-Matrix)

Die Pin-Form eignet sich am besten für kleine Probenmengen, wo nicht ausreichend Material für eine Analyse als flache Proben vorhanden ist und bei den Proben, wo eine ebene Fläche nicht gewährleistet werden kann. Für die Untersuchungen mit pin-förmigen Proben wurde eine Kupfermatrix eingesetzt. Das Reinstkupfer löst heutzutage zunehmend Reinstaluminium in der Mikroelektronikindustrie ab, wobei die Reinstkupfermatrix in dem Hochtechnologie-Bereich der Mikroelektronik an Bedeutung gewinnt und somit eine Aufgabe für die Reinstmetall-Analytik darstellt.

Die durch die Glimmentladung abgetragene Fläche ist im Fall einer Pin-Probe ( $0,52 \text{ cm}^2$  bei Pin-Abmessungen von  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$  und einer Brennfläche von  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ) etwa so groß wie bei einer flachen Probe ( $0,5 \text{ cm}^2$ ). Da der Pin-Probenhalter die Quellengeometrie aber prinzipiell verändert (Abb. 59), unterscheiden sich die Einstellungen der zu optimierenden Arbeitsparameter (Stromstärke und Argasfluss) maßgeblich für beide Probengeometrien. Aus der veränderten Geometrie selbst und aus der Verwendung anderer Arbeitsparameter resultieren Unterschiede im GD-Plasma und damit in der Empfindlichkeit der Messungen, so dass die RSF-Werte für Pin-Proben von denen für flache Proben abweichen und neu bestimmt werden müssen.

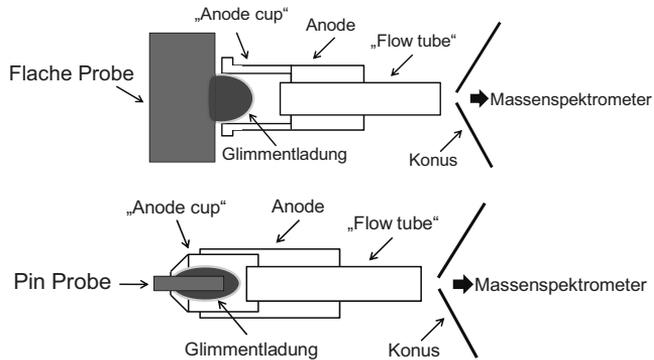


Abb. 59 Schematische Darstellung der Quellengeometrie einer flachen (oben) und einer Pin-Probe (unten)

Für die Untersuchungen von Pin-Proben am „Element GD“ sind nach Herstellervorgaben zylindrische Pins vorteilhaft. Allerdings lassen sich Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt einfacher herstellen als zylindrische Pins, sowohl als gepresste Pulverproben (s. Kapitel 4.1.2), oftmals aber auch als Kompaktproben. Die Verwendung von Pins mit quadratischem Querschnitt würde Zeit und Aufwand der Probenvorbereitung beträchtlich reduzieren. Erste Versuche zeigten, dass auch Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt mit dem „Element GD“ analysiert werden können. Hier besteht jedoch eine größere Gefahr eines elektrischen Überschlages von den Kanten des Pins zur Anode als bei einem kreisförmigen Querschnitt, was die Reproduzierbarkeit der Messungen stark beeinträchtigen könnte.

Um den Einfluss der Pin-Probengeometrie auf die Analysenergebnisse abzuschätzen, wurden beide Probenformen aus kompakten Kupfer-ZRM hergestellt: zylindrische Pins ( $\varnothing$  2 mm) und Pins mit quadratischem Querschnitt (2 mm×2 mm) (Abb. 60).

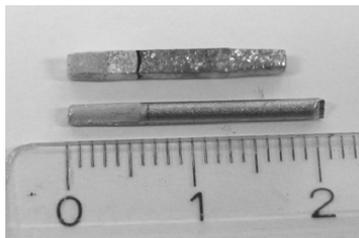


Abb. 60 Zylindrische Pins und Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt nach einer Analyse mit dem „Element GD“

Als die Untersuchungen durchgeführt wurden, lagen noch keinerlei Erfahrungen mit dem Pin-Probenhalter für das „Element GD“ vor. Somit sollten die Untersuchungen auf zwei grundlegende Fragen eine Antwort geben:

- a) Gibt es einen wesentlichen Unterschied in den Ergebnissen von zylindrischen Pins und Pins mit quadratischem Querschnitt?
- b) Kann man das „Element GD“ auch mit synthetischen Pin-Proben als Standards kalibrieren?

Zuerst wurden aus sechs Kupfer-ZRM (BAM-M381, BAM-M382, BAM-M383, BAM-M384, ERM-EB385, ERM-EB386) Pin-Proben mit quadratischem und mit kreisförmigem Querschnitt herausgearbeitet und unter gleichen Bedingungen gemessen. Die Übereinstimmung des Anstiegs der Kalibrierkurven von beiden Pin-Arten war generell sehr gut. Die Abweichung der ermittelten RSF-Werte für die zertifizierten Elemente lag zwischen den beiden Geometrien innerhalb von 15 % (Tabelle 18).

Aus Tabelle 18 lässt sich schlussfolgern, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den Analyseergebnissen von Pins mit rundem ( $\varnothing$  2 mm) und quadratischem (2 mm  $\times$  2 mm) Querschnitt besteht. Die RSF-Werte der entsprechenden Kalibrierkurven sind für beide Probenformen sowie für unterschiedliche Isotope eines Elements und verschiedene Auflösungen etwa gleich geblieben. Somit kann auf die oft aufwändigere Probenvorbereitung für zylindrische Pins bei kompakten Proben verzichtet werden. Für die Herstellung von Pulverproben ist ein quadratischer Querschnitt von deutlichem Vorteil, da das Pressen von zylindrischen Pins nicht wirklich erfolgreich war (s. Kapitel 4.1.2). Die Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt konnten hingegen erfolgreich gepresst werden.

Tabelle 18: RSF-Werte für Pin-Proben aus Kupfer-ZRM und relative Abweichung der an quadratischen Pins ermittelten Werte von den an zylindrischen Pins ermittelten Werten in Prozent.  $RSF_z$ : Kalibrierung mit zylindrischen Pins ( $\varnothing$  2 mm).  $RSF_q$ : Kalibrierung mit Pins mit quadratischem Querschnitt (2 mm  $\times$  2 mm)

Isotop (Auflösung)	$RSF_z$	$RSF_q$	$(RSF_q - RSF_z) / RSF_z$ , %	Isotop (Auflösung)	$RSF_z$	$RSF_q$	$(RSF_q - RSF_z) / RSF_z$ , %
<sup>109</sup> Ag (LR)	1,59	1,40	-12	<sup>24</sup> Mg (LR)	1,13	1,05	-7
<sup>107</sup> Ag (MR)	1,53	1,42	-7	<sup>24</sup> Mg (MR)	0,99	1,00	1
<sup>27</sup> Al (LR)	0,68	0,69	1	<sup>55</sup> Mn (MR)	0,62	0,59	-4
<sup>27</sup> Al (MR)	0,57	0,59	4	<sup>60</sup> Ni (MR)	0,97	0,90	-7
<sup>75</sup> As (LR)	3,82	3,35	-12	<sup>208</sup> Pb (LR)	1,38	1,43	3
<sup>75</sup> As (MR)	3,98	3,36	-15	<sup>206</sup> Pb (MR)	1,36	1,33	-2
<sup>75</sup> As (HR)	3,93	3,38	-14	<sup>207</sup> Pb (MR)	1,41	1,39	-1
<sup>209</sup> Bi (LR)	2,23	2,08	-7	<sup>32</sup> S (MR)	5,37	5,22	-3
<sup>209</sup> Bi (MR)	2,05	1,85	-10	<sup>123</sup> Sb (LR)	1,48	1,49	1
<sup>114</sup> Cd (LR)	1,66	1,55	-6	<sup>121</sup> Sb (MR)	1,56	1,52	-2
<sup>112</sup> Cd (MR)	1,29	1,32	2	<sup>123</sup> Sb (MR)	1,51	1,47	-3
<sup>114</sup> Cd (MR)	1,63	1,50	-8	<sup>77</sup> Se (HR)	3,12	3,21	3
<sup>59</sup> Co (LR)	0,75	0,73	-2	<sup>118</sup> Sn (LR)	1,16	1,05	-9
<sup>59</sup> Co (MR)	0,78	0,74	-4	<sup>120</sup> Sn (LR)	1,12	1,04	-8
<sup>53</sup> Cr (LR)	0,57	0,57	0	<sup>118</sup> Sn (MR)	1,17	1,05	-11
<sup>52</sup> Cr (MR)	0,59	0,58	-1	<sup>120</sup> Sn (MR)	1,15	1,03	-10
<sup>53</sup> Cr (MR)	0,58	0,57	-1	<sup>130</sup> Te (MR)	1,85	1,90	3
<sup>56</sup> Fe (LR)	0,65	0,67	3	<sup>48</sup> Ti (LR)	0,48	0,49	2
<sup>56</sup> Fe (MR)	0,49	0,50	2	<sup>66</sup> Zn (HR)	1,57	1,49	-5

Es zeigte sich, dass das Bestimmtheitsmaß der Kalibriergeraden bei den Proben mit zylindrischem Querschnitt etwas besser als bei denen mit quadratischem Querschnitt ist (als Beispiel in MR in der Abb. 62). Das deutet darauf hin, dass die kleinen elektrischen Überschläge von den Kanten der Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt eine Instabilität des Plasmas verursachen. Das hat zwar Einfluss auf die Unsicherheit der Ergebnisse, jedoch keinen Einfluss auf die generelle Übereinstimmung des Anstieges der Kalibrierkurven und damit auf die RSF-Werte (Tabelle 18).

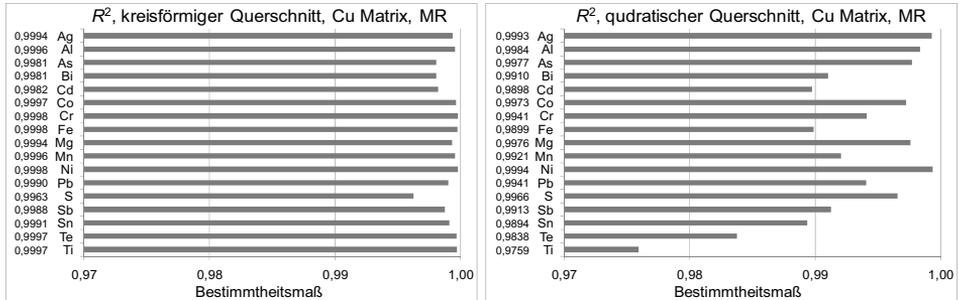


Abb. 61 Bestimmtheitsmaße verschiedener Kalibriergeraden für Kupfer-ZRM, ermittelt in mittlerer Massenauflösung des Spektrometers. Links: Pins mit kreisförmigem ( $\varnothing$  2 mm) Querschnitt. Rechts: Pins mit quadratischem (2 mm  $\times$  2 mm) Querschnitt

Für die Untersuchung der gepressten Kupfer-Pins (mit quadratischem Querschnitt) wurde die Stromstärke von 20 mA auf 10 mA gesenkt, sonst wurde das Signal instabil. Der optimale Gasfluss betrug 700 mL/min. Um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die gepressten Pins und die kompakten ZRM-Pins mit quadratischem Querschnitt mit diesem neuen Parametersatz analysiert. Nach der Kalibrierung des Gerätes mit synthetischen gepressten Standards (10 mA und 700 mL/min), wurden unter gleichen Bedingungen die Gehalte der untersuchten ZRM bestimmt (Tabelle 19). Die erweiterten Unsicherheiten der bestimmten Massenanteile in der Tabelle 19 berücksichtigen auch die Reststreuung der Kalibriergeraden. Da die lineare Korrelation der Kalibrierpunkte bei der Analyse von Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt nicht sehr gut war (Abb. 61), ist die Reststreuung bzw. Gesamtunsicherheit der Analytbestimmung entsprechend größer.

Die Abweichung des gemessenen Wertes von dem zertifiziertem lag für die meisten Elemente unter 30 % (Tabelle 19). Jedoch überschneiden sich in manchen Fällen die Vertrauensintervalle der gemessenen und zertifizierten Werte nicht. Insbesondere wurde für Blei in BAM-M383 eine große Diskrepanz des gemessenen vom zertifizierten Wert festgestellt. Dabei stimmte der Bleigehalt in zwei anderen ZRM sehr gut überein. Da das gemessene Signal in der GD-MS dem Analytgehalt in der Probe linear proportional ist und alle drei ZRM bei gleichen Bedingungen gemessen wurden, kann die große

Abweichung in diesem Falle nur mit einer Inhomogenität der Probe oder einem Memoryeffekt erklärt werden.

Tabelle 19: Gemessene und zertifizierte Massenanteile von Analyten in Kupfer-ZRM (BAM-M382, BAM-M383, BAM-M384) in mg/kg, sowie relative Abweichung der gemessenen von den zertifizierten Werten ( $D = 100 \times (w_m - w_z) / w_z$ ) in %. Die erweiterten Unsicherheiten  $U_m$  bzw.  $U_z$  wurden aus den kombinierten Unsicherheiten mit einem Erweiterungsfaktor von  $k = 2$  errechnet

	BAM-M382					BAM-M383					BAM-M384				
	gemessen		zertifiziert		$D, \%$	gemessen		zertifiziert		$D, \%$	gemessen		zertifiziert		$D, \%$
	$w_m$	$U_m$	$w_z$	$U_z$		$w_m$	$U_m$	$w_z$	$U_z$		$w_m$	$U_m$	$w_z$	$U_z$	
Ag	2,1 ± 0,3		1,8 ± 0,2		16	5,3 ± 0,4		4,7 ± 0,2		12	10,7 ± 0,7		10,3 ± 0,4		4
As	n.z.*		n.z.*			2,1 ± 0,5		1,9 ± 0,2		7	4,3 ± 0,5		5,0 ± 0,4		-14
Bi	0,5 ± 0,1		0,53 ± 0,03		-2	1,3 ± 0,1		1,02 ± 0,09		24	3,3 ± 0,1		3,3 ± 0,2		-0,4
Cd	0,9 ± 0,6		0,90 ± 0,09		-4	1,8 ± 0,6		1,5 ± 0,2		20	4,1 ± 0,3		4,0 ± 0,1		3
Co	0,6 ± 0,2		0,73 ± 0,07		-15	1,3 ± 0,2		1,37 ± 0,05		-6	3,4 ± 0,2		3,9 ± 0,2		-12
Mn	0,7 ± 0,1		0,76 ± 0,06		-8	1,2 ± 0,1		1,24 ± 0,05		-0,8	5,8 ± 0,1		6,9 ± 0,2		-16
Ni	1,8 ± 0,5		1,7 ± 0,2		7	4,2 ± 0,6		3,6 ± 0,2		16	6,2 ± 0,7		5,7 ± 0,4		8
Pb	1,2 ± 0,2		1,0 ± 0,2		22	2,2 ± 0,2		1,3 ± 0,2		68	5,5 ± 0,2		5,7 ± 0,5		-4
Te	0,8 ± 0,3		0,61 ± 0,06		24	1,8 ± 0,3		1,4 ± 0,2		28	7,9 ± 0,4		7,0 ± 0,5		13

\* n. z. – nicht zertifiziert

Zusätzlich wurden flache Proben der gleichen Kupfer-ZRM unter optimalen Parametern analysiert. Die dabei erhaltenen RSF-Werte wurden mit denen verglichen, die bei der Kalibrierung mit ZRM als Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt bei Benutzung unterschiedliche Arbeitsparameter erhalten worden waren (Abb. 62).

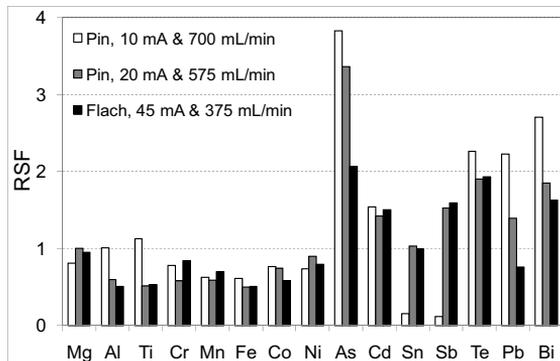


Abb. 62 Vergleich der RSF-Werte, die bei einer Kalibrierung mit Kupfer-ZRM in mittlerer Auflösung erhalten wurden, für Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt (10 mA, 700 mL/min und 20 mA, 575 mL/min), sowie für flache Proben (45 mA, 375 mL/min)

Aus der Abb. 62 ist zu sehen, dass die RSF-Werte durch die Quellengeometrie und die verwendeten Arbeitsparameter unterschiedlich beeinflusst werden. Die RSF-Werte für Pin-Proben, gemessen mit 20 mA weichen in fast allen Fällen von den RSF-Werten der flachen Proben weniger ab als die für Pin-Proben mit 10 mA Entladungsstromstärke. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, dass die Matrixintensität bei Messungen der flachen Proben und der Pin-Proben bei 20 mA Entladungsstromstärke etwa gleich war.

Bei Untersuchungen der Pin-Proben mit dem „Element GD“ wurde beobachtet, dass der Abtrag durch die Glimmentladung wesentlich geringer als bei den Untersuchungen mit dem „VG 9000“ war, obwohl etwa die gleiche elektrische Entladungsleistung (4 W bzw. 3,85 W) bei beiden gemessen wurde. Dies kann mit der verkürzten Analysenzeit und der deutlich geringeren Entladungsspannung beim „Element GD“ erklärt werden (Abb. 63).

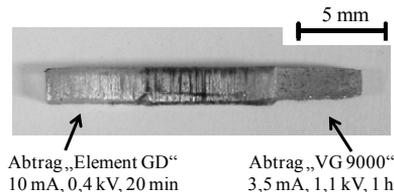


Abb. 63 Eine Pin-Probe (synthetischer Standards (nicht dotiert), Kupfer-Matrix) mit Abtrag durch die Glimmentladung: Links am „Element GD“; rechts am „VG 9000“

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben die Möglichkeit der Kalibrierung des „Element GD“ mit synthetischen Pin-Proben gezeigt. Es wurden die ersten RSF-Werte für die Analyse von Pin-Proben (Kupfer-Matrix) mit dem neuen Pin-Probenhalter des „Element GD“ unter Verwendung zwei verschiedener Parametersätze ermittelt. Es wurde beobachtet, dass die RSF-Werte durch die Quellengeometrie und die verwendeten Parameter beeinflusst werden. Bei den zusätzlichen Untersuchungen an Pin-Proben verschiedener Geometrie wurde festgestellt, dass es keinen wesentlichen Unterschied zwischen den RSF-Werten der Pin-Proben mit einem quadratischem (2 mm × 2 mm) und den RSF-Werten der vom Hersteller empfohlenen Pin-Proben mit kreisförmigem (Ø 2 mm) Querschnitt gibt. Durch diese Erkenntnis ist es u. a. möglich geworden, Zeit und Aufwand für die Formgebung von Pin-Proben aus pulverförmigen, aber auch aus kompakten Materialien zu reduzieren, indem anstelle von Pin-Proben mit kreisförmigem solche mit quadratischem Querschnitt hergestellt und am „Element GD“ ohne wesentlichen Einbußen der analytischen Qualität verwendet werden können.

### 5.1.6 Kalibrierung des „VG 9000“

Die vergleichende Kalibrierung des „VG 9000“ wurde durch jeweils eigene Messungen mit flachen Proben im Laboratorium der AQura GmbH, Hanau, sowie zusätzlich mit pin-förmigen Proben (Stäben) im Laboratorium des National Research Council Canada (NRC-CNRC), Ottawa, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden zwei Abschnitten dargestellt.

#### Kalibrierung des „VG 9000“ mit flachen Proben

Das „VG 9000“ wurde mit selbst hergestellten synthetischen Standards (flachen Presslingen; zur Herstellung s. Kapitel 4.1.2) für die Matrix Zink kalibriert. Aufgrund der begrenzten verfügbaren Messzeit wurde nur jeder zweite Pressling der hergestellten Kalibrierreihe gemessen: Blank-Probe;  $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  und  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Hierbei gab es zwei Presslinge mit Massenanteilen von je  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Einer davon wurde mit ubiquitären Elementen und der andere mit den Seltenen Erden dotiert. Das „VG 9000“ wurde mit für die Zn-Matrix optimalen Parametern (s. Kapitel 4.1.3) kalibriert. Eine gute lineare Korrelation der Kalibrierpunkte, sowohl im  $\text{mg kg}^{-1}$ -Bereich als auch im  $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich, wurde erreicht. Als typisches Beispiel ist die Kalibrierkurve von As dargestellt (s. Abb. 64).

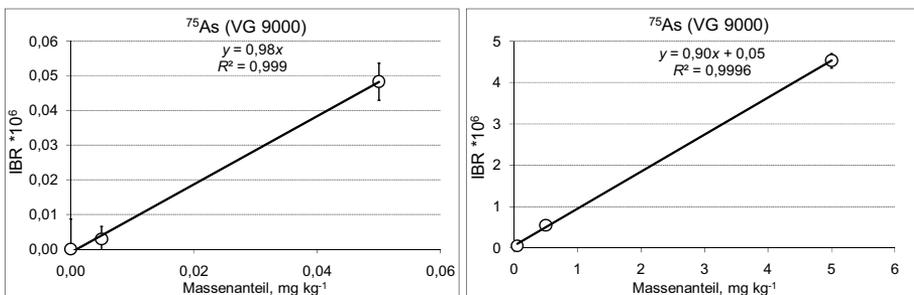


Abb. 64 Kalibrierkurven für Arsen in Zinkmatrix: im Bereich von  $0 \mu\text{g kg}^{-1}$  bis  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; (links) und im Bereich von  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  bis  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  (rechts). Die Unsicherheitsbalken stellen Standardabweichungen aus je 3 Messwerten dar

Wenn man beide Bereiche der Kalibrierkurve vergleicht, ist es zu erkennen, dass die Steigung in beiden Massenanteils-Bereichen annähernd gleich ist ( $\tan \alpha = 0,98$  bzw.  $0,90$ ) womit eine im Hinblick auf die praktische Analytik gute Linearität der Kalibriergerade am Beispiel von Arsen in einer Zn-Matrix in einem Massenbereich bis zu  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  gezeigt wird. Die Richtigkeit der erhaltenen Kalibrierkurven wurde durch Messung von drei ZRM (BAM-M601; ERM-EB 322; ERM-EB 323) überprüft. Allerdings war dies nur für die fünf zertifizierten Elemente (Cd, Cu, Fe, Pb, Ti) möglich. In der

Abb. 65 ist eine gute Übereinstimmung zwischen der Kalibrierkurve für Thallium in Zink und den in den ZRM gemessenen Werten für TI erkennbar.

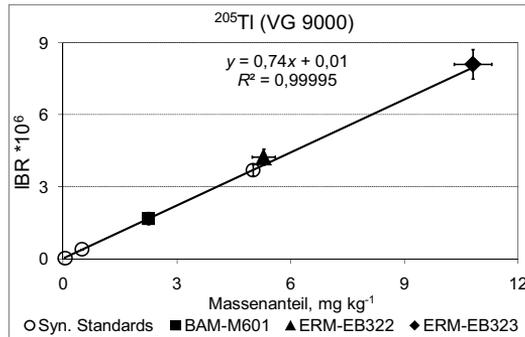


Abb. 65 Kalibrierkurve für Thallium in Zinkmatrix und drei Werte von Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB 322 und ERM-EB 323. Die vertikalen Unsicherheitsbalken stellen Standardabweichungen aus je 3 Messwerten dar. Die horizontalen Unsicherheitsbalken bei den ZRM zeigen die Unsicherheit des zertifizierten Wertes

In der Tabelle 20 sind die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelten und zertifizierten Werte für die anderen Analyten in den Zn-ZRM verglichen. Die Übereinstimmung der jeweils beiden Werte war befriedigend bis sehr gut, ausgenommen für den Analyten Eisen, für den infolge einer Kontamination der Proben beim Pressen (s. Kapitel 5.1.1) die Kalibrierung mit synthetischen Standards oft große Streuungen aufwies.

Tabelle 20: Zertifizierte und nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmte Massenanteile von Cd, Cu, Fe und Pb mit den erweiterten Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) in  $\text{mg kg}^{-1}$ . (Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB322 und ERM-EB323)

Element	BAM-M601		ERM-EB322		ERM-EB323	
	zertifiziert	bestimmt	zertifiziert	bestimmt	zertifiziert	bestimmt
Cd	$0,55 \pm 0,06$	$0,44 \pm 0,14$	$15,1 \pm 0,3$	$14,6 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$
Cu	$1,89 \pm 0,11$	$1,8 \pm 0,1$	$5,89 \pm 0,15$	$5,8 \pm 0,1$	$18,9 \pm 0,4$	$18,6 \pm 0,4$
Fe	$2,20 \pm 0,09$	$3,4 \pm 0,2$	$19,1 \pm 0,8$	$20,0 \pm 0,7$	$11,3 \pm 0,7$	$9,3 \pm 0,3$
Pb	$15,7 \pm 0,3$	$15,3 \pm 0,4$	$15,0 \pm 0,5$	$15,1 \pm 0,4$	$48,6 \pm 0,9$	$37,0 \pm 1,0$

Aus der Tabelle 20 ist zu sehen, dass eine Extrapolation der Kalibriergeraden auch über den höchsten Kalibrierpunkt hinaus in einigen Fällen gute Ergebnisse liefert (z. B. Cu in ERM-EB323, Pb in BAM-M601 und ERM-EB322), in anderen Fällen aber zeigt sich die Notwendigkeit einer Kalibrierung für höhere Massenanteile (Pb in dem ERM-EB323).

Ähnlich wie bei den dargestellten Beispielen für Arsen und Thallium in den Abb. 64 und Abb. 65, zeigten die Kalibrierkurven auch für die 46 anderen dotierten Elemente eine

gute lineare Korrelation. Dabei lagen die Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden nahe an einem Wert von eins (s. Anhang G, Abb. G.1). Aus den Steigungen der Kalibrierkurven wurden die RSF-Werte ermittelt ( $RSF_{cal}$ ) und mit den aus den Standard-RSF ermittelten RSF-Werten (s. Anhang G, Tabelle G.1), sowie mit den zu einem früheren Zeitpunkt durch Mitarbeiter der AQura GmbH mit ZRM bestimmten RSF-Werten ( $RSF_{AQura}$  für Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Ni und Pb – s. Tabelle 21) verglichen.

Tabelle 21: Vergleich der RSF-Werte, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards erhalten wurden ( $RSF_{cal}$ ), bzw. von früheren Kalibrierungen mit ZRM bekannt waren ( $RSF_{AQura}$ ) oder aus Standard-RSF-Werte ermittelt wurden ( $RSF_{StdRSF}$ )

Analyten	$RSF_{cal}$	$RSF_{AQura}$	$ (RSF_{AQura} - RSF_{cal}) / RSF_{cal}  \times 100$	$RSF_{StdRSF}$
Al	0,30	0,38	27	0,24
Cd	1,31	1,45	11	0,99
Cu	1,31	1,18	10	0,89
Fe	0,34	0,27	21	0,17
Mg	0,29	0,34	17	0,27
Ni	0,46	0,38	17	0,26
Pb	0,57	0,45	21	0,44

Für alle sieben Analyten in der Tabelle 21 liegt der Unterschied zwischen den matrixspezifischen RSF-Werten ( $(RSF_{AQura} - RSF_{cal}) / RSF_{cal}$ ) unter 30 %, dies entspricht einer für matrixspezifische RSF-Werte üblichen Abweichung. Somit ist der Unterschied zwischen den Werten nicht auffällig und für praktische analytische Fragestellungen akzeptabel. Vergleicht man die  $RSF_{cal}$  und  $RSF_{AQura}$  mit RSF-Werten, die auf der Basis von Standard-RSF-Werten errechnet wurden ( $RSF_{StdRSF}$ ), so ist die relative Abweichung naturgemäß größer. Jedoch auch hier überschreitet sie nicht die Unsicherheitsangaben des Standard-RSF-Konzeptes von einem Faktor von zwei.

Da die matrixspezifischen RSF-Werte, basierend auf Messungen mit ZRM, nur für eine begrenzte Zahl an Analyten vorhanden sind (in diesem Fall der Zink-Matrix nur für sieben Werte  $RSF_{AQura}$ ) werden in der täglichen Arbeit der AQura für alle anderen Analyten die  $RSF_{StdRSF}$ -Werte eingesetzt. Beim Vergleich der  $RSF_{cal}$ - und  $RSF_{StdRSF}$ -Werte für die dotierten Analyten sind für manche Elemente große Abweichungen festzustellen (s. Anhang G, Tabelle G.1), wobei der Standard-RSF-Wert den metrologisch rückgeführten Wert um einen Faktor von 2 über- bzw. um den Faktor von 0,5 unterschreitet (z. B. Sc, Ga, Sr, Y). Das lässt vermuten, dass das Standard-RSF-Quantifizierungskonzept für diese Elemente falsche Werte liefern kann (mehr zu diesem Thema im Kapitel 5.1.7). Für einige Analyten ist sogar kein Standard-RSF-Wert vorhanden (Rb, Cs, Re, Tl in der Tabelle G.1, Anhang G). Gemäß Standard-RSF-Konzept wird in diesem Fall  $StdRSF = 1$  angenommen, dabei sind die Ergebnisse mit einer Unsicherheit in der Größe eines Faktors von 5 belastet. Aufgrund des Mangels an geeigneten ZRM einer Zinkmatrix mit zertifizierten Werten für die meisten der in der Tabelle G.1 (Anhang G) aufgeführten

Elemente können matrixabhängige RSF-Werte für diese Analyten nicht anders bestimmt werden als durch eine Kalibrierung mit synthetischen Standards.

Durch die Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Kalibrierung mit selbst hergestellten, flachen synthetischen Standards auch für das Vorgängerinstrument „VG 9000“ erfolgreich angewendet werden kann. In manchen Fällen ist das das einzige Quantifizierungskonzept, das zu genauen Ergebnissen führt (s. Kapitel 5.1.7).

### Kalibrierung des „VG 9000“ mit pin-förmigen Proben

Mitunter sind ausreichend große flache Probenflächen für die Analyse realer Proben nicht vorhanden, oft stehen nur gespaltene Stücke oder Drähte zur Verfügung. In diesen Fällen sind die Untersuchungen von kleinen Stäben (Pins) vorteilhaft. Mit Änderung der Probengeometrie (flach → Pin) ändern sich aber auch die Plasmabedingungen und somit auch die Kalibrierfunktionen, demzufolge muss man das Gerät mit pin-förmigen Proben kalibrieren können. Es ist vergleichsweise einfach, aus kompakten ZRM eine gewünschte Form auszuschneiden. Hingegen mussten die dotierten Pulver in einem speziell im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, gefertigten und erprobten Pressgesenk (Kapitel 4.1.2) zu pin-förmigen Stäben verpresst werden (Abb. 66). Mit diesen Proben wurde das „VG 9000“ für Zink- und Kupfer-Matrices bis in den  $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich kalibriert (Abb. 67).

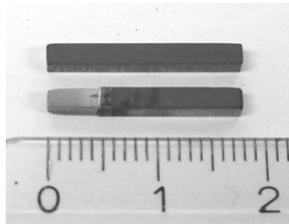


Abb. 66 Pin-förmige synthetische Standards: neu gepresst (oben) und abgeglimmt (unten)

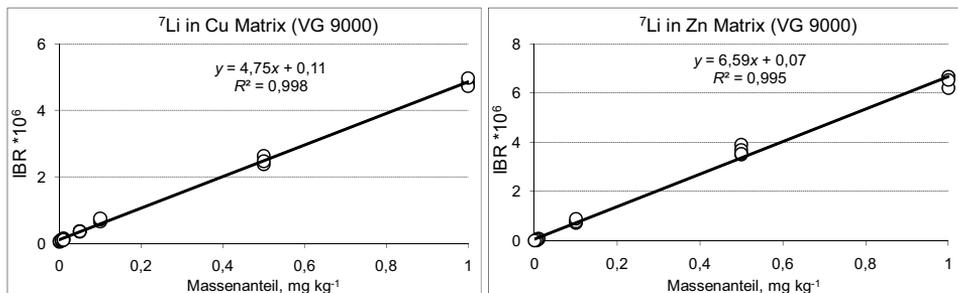


Abb. 67 Kalibrierkurve für Lithium in Zink- (rechts) und Kupfermatrix (links) im Bereich von  $0 \text{ mg kg}^{-1}$  bis  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  mit je 3 dargestellten Einzelmessungen pro dotiertem Massenanteil

Wie im Fall einer Kalibrierung mit flachen Proben wurde auch für Pins die Richtigkeit der Kalibriergeraden, hier für beide Matrices, durch Untersuchungen von kompakten ZRM gleicher Geometrie nachgewiesen (Abb. 68).

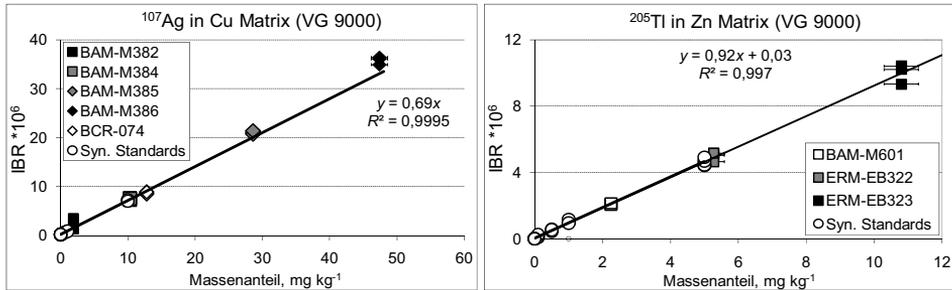


Abb. 68 Kalibrierkurven für Thallium in Zinkmatrix (rechts) und Silber in Kupfermatrix (links), sowie deren Übereinstimmung mit Werten entsprechender ZRM. Je 3 Messungen pro Pressling/ Dotierungskonzentration sind wiedergegeben. Horizontale Balken bei den Messwerten der ZRM stellen die Unsicherheit der zertifizierten Werte dar

Auch für die anderen Analyten war die Übereinstimmung der zertifizierten und im Falle einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelten Werte befriedigend bis sehr gut (Abb. 69). Die Richtigkeit der mit einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelten Werte ( $IBR \times RSF_{cal}$ ) war für die meisten Analyten besser als bei Einbeziehung der bei früheren Kalibrierungen durch Mitarbeiter des NRC mit ZRM bestimmten RSF-Werte ( $IBR \times RSF_{nrc}$ ).

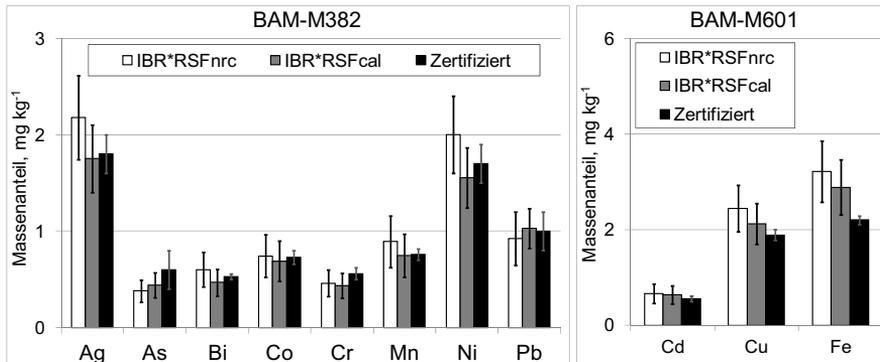


Abb. 69 Massenanteile einiger Analyten, die mittels RSF aus der Kalibrierung mit synthetischen Standards ( $RSF_{cal}$ ) oder aus einer früheren Kalibrierung mit ZRM ( $RSF_{nrc}$ ) ermittelt wurden, verglichen mit zertifizierten Werten (As und Mg - Richtwerte) in den Cu-ZRM BAM-M382 (links) und Zn ZRM BAM-M601 (rechts). Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheit des zertifizierten (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) bzw. des ermittelten Wertes (Abschätzung: bei Massenanteilen  $<1 \text{ mg kg}^{-1} = 30 \%$ ,  $>1 \text{ mg kg}^{-1} = 20 \%$ )

Die Kalibrierkurven wurden für 47 Analyten in der Zink- und 46 Analyten in der Kupfer-Matrix aufgestellt. Die Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden liegen nahe an einem Wert von eins (s. Anhang G, Abb. G.2), wobei die lineare Korrelation der Kalibrierpunkte für die Kupfermatrix besser als für die Zinkmatrix war. Eine Erklärung könnte eine beobachtete stärkere Streuung der Messwerte für die Zinkmatrix sein.

Für beide Matrices wurde bei der Analyse von gepressten Pulvern eine Signalschwankung beobachtet, die bei Untersuchungen von kompakten Proben nicht auftrat. Diese Schwankung wurde nach einer Vorbrenn-/Stabilisationszeit von 15 Minuten kleiner und könnte durch unterschiedliche Faktoren verursacht werden:

- a) Ablösung der einzelnen Pulverkörner von der Oberfläche des gepressten Presslings
- b) Feuchtigkeit der Probe. Es wurde dabei vermutet, dass während der Vorbrennzeit die Feuchte der Probe durch die relativ hohe Probertemperatur entfernt wird und sich in diesem Verlauf das Plasma stabilisiert.

Nach der Vorbrennzeit wurden Messungen der Signalstabilität an dem Cu-Pressling (Blindprobe) am Isotop  $^{63}\text{Cu}$  durchgeführt (30 Messungen mit einem Abstand von 3 s). Die Streuung der Messungen lag unter 1 % rel., was auch für Kompaktproben typisch ist.

Die Vermutung zur Ablösung der einzelnen Körner von der Probenoberfläche wird durch den Fakt unterstützt, dass die Pin-Proben nach der Analyse eine deutlich rauhere Abtragfläche hatten im Vergleich zu einem Pin vom kompakten ZRM-Material (Abb. 70).

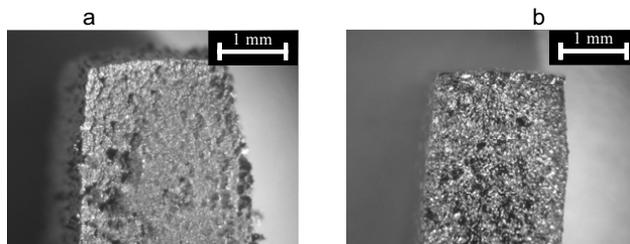


Abb. 70 Kupfer-Pins aus gepresstem Pulvermaterial (a) und aus massivem ZRM-Material (b).  
nach der analytischen Prozedur durch Abglimmen von 75 min Dauer

In der Abb. 70 ist zu sehen, dass die Oberfläche des gepressten Pins Vertiefungen hat, die offensichtlich von im Plasma bevorzugt abgetragenen Pulverkörnern stammen. Der Pin aus einer kompakten Probe hat dagegen eine relativ glatte und glänzende Oberfläche.

Die andere ebenfalls wahrscheinliche Erklärung der Signalinstabilität der gepressten Pulver ist die Feuchtigkeit der Probe. Es wurde bei allen gepressten Pulverproben ein deutlich höhere Anteil an Sauerstoff festgestellt. Beim Pressen der Pulverproben bleibt Luft aus der Umgebung zwischen den einzelnen Matrixkörnern eingeschlossen. Damit dringt auch die Feuchte aus der Atmosphäre in die Probe ein, die trotz der Kühlung der

GD-Quelle bei der analytischen Prozedur auf bis zu  $-94\text{ °C}$  durch die Glimmentladung freigesetzt wird. Der Dampfdruck erhöht vorübergehend den Druck in der Quelle und verursacht einen blitzartigen Spannungsabfall. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde eine aus Pulver gepresste Pin-Kupferprobe im Ofen für 30 Minuten auf ca.  $130\text{ °C}$  unter vermindertem Atmosphärendruck von ca.  $86\text{ kPa}$  erwärmt und auf diese Weise forciert getrocknet. Anschließend wurde die Probe analysiert und mit den Ergebnissen einer unbehandelten Probe verglichen. Dabei stammten beide Proben aus demselben mit  $0,5\text{ mg kg}^{-1}$  an Elementspuren dotierten Kupferpulver. Die Abweichung der IBR-Werte beider Proben voneinander lag für die meisten Elemente deutlich unter  $20\%$ . Es wurde auch eine gute Übereinstimmung der Messwerte der zur Trocknung erwärmten Probe mit der Kalibrierkurve, die auf den unbehandelten synthetischen Standards basiert, festgestellt. Ebenso stimmten die Messwerte der ZRM gut mit der synthetischen Kalibriergeraden überein, wie am Beispiel von Mn in Kupfer (Abb. 71) gezeigt wird. Die Signalstabilität der getrockneten Probe war jedoch deutlich besser geworden (Abb. 72), es wurde aber eine langsame Drift der Spannung während der Analyse von  $1,1\text{ kV}$  auf  $0,9\text{ kV}$  beobachtet. Die Drift lässt sich mit einer Temperaturänderung der Probe erklären, die aus dem Ofen nach der Trocknung in heißem Zustand entnommen und in die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quelle eingebracht wurde, in der sie sich dann langsam abkühlte.

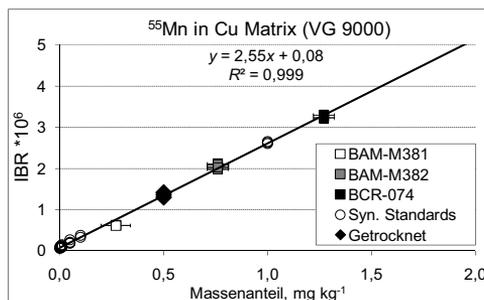


Abb. 71 Kalibrierkurve für Mangan in Kupfermatrix und Messwerte für Mn an drei ZRM: BAM-M381, BAM-M382 und BCR-074, sowie Messwert für Mn in dem im Ofen getrockneten Standard ( $0,5\text{ mg kg}^{-1}$  dotiert). Je 3 Messungen pro Pressling/Dotierungskonzentration sind wiedergegeben. Die horizontalen Fehlerbalken bei den Werten der ZRM stellen die Unsicherheit des zertifizierten Wertes dar

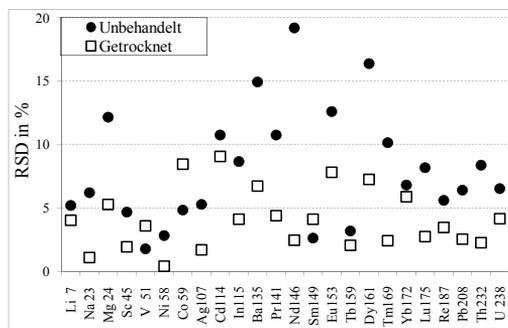


Abb. 72 Relative Standardabweichung der gemessene IBR-Werte von 24 Analyten aus je drei Einzelmessungen der unbehandeltem und im Ofen getrockneten synthetischen Standards ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  dotiert)

Allgemein ist aus der Laborpraxis bekannt, dass gepresste Pulver eine Signalinstabilität verursachen. Im Gegensatz zu Pulverpresslingen von Pin-förmigen Analysenproben, die normalerweise unter geringeren Drucken hergestellt werden, bleibt bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten gepressten synthetischen Standards das Signal über eine Stunde Analysenzeit konstant (Abb. 73). Bei einer Analyse von auf andere Weise hergestellten Pulverpresslingen fällt das Signal typischerweise während einer Analysendauer von einer Stunde kontinuierlich und deutlich ab. Dieses Verhalten ist höchstwahrscheinlich mit einem niedrigeren Druck beim Pressen der sonst verwendeten Pulverpresslinge zu erklären.

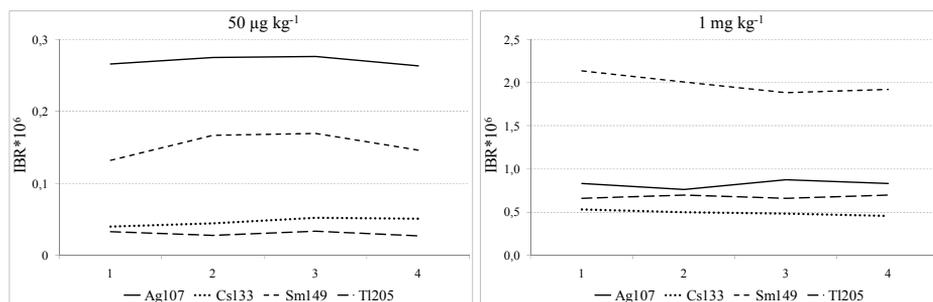


Abb. 73 Signalstabilität für  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{149}\text{Sm}$  und  $^{205}\text{Tl}$ , gemittelt über vier Einzelmessungen (Gesamtdauer ca. 1 Stunde) an mit  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  und  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  dotierten synthetischen Standards

Eine zusätzliche Untersuchung diente der Beantwortung der Frage, ob durch eine Ätzung der Pulverpresslinge auch eine Möglichkeit der Oberflächenreinigung für synthetische Standards besteht. Für eine Kompaktprobe ist ein Vorbeizen als typische Vorgehensweise zur Reinigung der Probenoberfläche vor der Analyse bekannt. Für gepresste Pulver wurde nur das Vorbrennen während der Stabilisierungsphase des Plasmas eingesetzt, in der Erwartung, dadurch die nach dem Pressen möglicherweise

kontaminierte Oberflächenschicht vor der eigentlichen Messung zu entfernen. In Rahmen eines Vorversuches wurde eine gepresste Pin-Probe ähnlich zu der Behandlung von Kompaktproben gebeizt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Kontakt der Probe mit der verdünnten Säure möglichst kurz gehalten wurde. Bei längerem Kontakt würden sich die an der Oberfläche der Matrixkörner vorhandenen Salze auflösen und aus oberflächennahen Probenschichten entfernt, was zum Verlust an Analyten führen würde. In wie weit ein solcher Prozess in die Tiefe der Probe vorschreiten würde, hinge von der Zeit des Kontaktes mit der Ätzlösung sowie von der Stärke und Konzentration der Säure ab, die die Matrixkörner angreift. Die für diesen Versuch ausgewählte Pin-Probe (mit  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  Analyten dotiert) wurde in Methanol getaucht und nach Trocknung anschließend für 45 Sekunden in 50 % Salpetersäure geätzt. Danach wurde die Probe schnell mit reinem Wasser abgespült. Es wurde erwartet, dass die nach dem kurzen Ätzen beschädigten Oberflächenschichten während eines 10-minütigen Vorglimmens mit einer theoretischen Abtragrate von  $1 \mu\text{m min}^{-1}$  zu entfernen sind.

Bei der Analyse der geätzten Probe wurde eine noch stärkere Signalinstabilität beobachtet als für Pulverpins sonst üblich. Das unterstützt die Vermutung, dass die Instabilität durch die in der Probe vorhandene Feuchte verursacht wird. Nach 10 Minuten Brennzeit wurde diese offensichtlich entfernt, denn das Signal wurde stabil.

Die an der gebeizten Probe ermittelten Analysenergebnisse wurden mit denen an einer nicht gebeizten, sonst gleichartigen Probe verglichen. Die Abweichungen der Analyseergebnisse beider Proben lagen für die meisten Elemente zwischen 10 und 60 Prozent. Dabei waren die Abweichungen bei seltenen Erden, sowie Ba, Ca, Mn und Na am höchsten. Hingegen waren die Gehalte der als mögliche Oberflächenkontamination durch den Pressvorgang vermuteten Elemente (wie Fe, Cr, Mn) nur geringfügig vermindert. Mit Sicherheit kann die Senkung der Gehalte an seltenen Erden nicht mit einer Reinigung einer kontaminierten Oberfläche erklärt werden, da eine Verschmutzung der Probenoberflächen mit diesen Elementen wenig wahrscheinlich ist, so dass hier eindeutig eine deutliche Herauslösung der Analyten aus der geätzten Probe, selbst durch den zeitlich sehr kurz gewählten Ätzvorgang nachgewiesen wurde. Allerdings konnte kein Zusammenhang zwischen dem Analytverlust und der Löslichkeit der entsprechenden Salze festgestellt werden. Aus der Abb. 74 ist für ein typisches Element (Mn) die deutliche Verringerung des Gehaltes durch den Ätzvorgang zu ersehen.

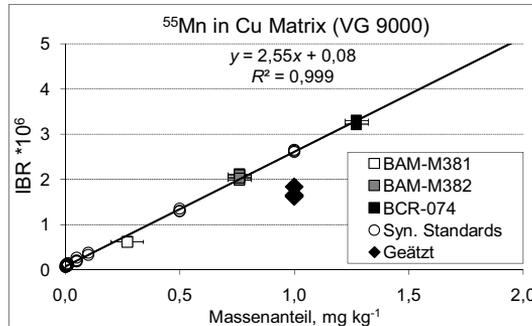


Abb. 74 Kalibrierkurve für Mangan in Kupfermatrix und Messwerte in den drei ZRM BAM-M381, BAM-M382 und BCR-074, sowie Messwerte in dem geätzten synthetischen Standard ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$  dotiert). Je 3 Messungen pro Pressling/Dotierungskonzentration sind wiedergegeben. Horizontale Balken bei den ZRM stellen die Unsicherheit der zertifizierten Werte dar

Mit diesen Ergebnissen wurde die Befürchtung bestätigt, dass die Analyten aus den Oberflächenschichten beim Ätzen ausgewaschen werden. Der deutlich verminderte Gehalt an seltenen Erden stieg nur langsam während vier aufeinander folgender Messungen an und erreichte den ursprünglichen Gehalt nicht. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung lässt sich feststellen, dass bei der Gesamtbrennzeit von einer Stunde und einem theoretischen Abtrag von  $1 \mu\text{m min}^{-1}$  die Dicke der „beschädigten“ Oberflächenschicht, aus der die dotierten Analyten ausgewaschen wurden,  $60 \mu\text{m}$  überschreitet.

Es wurden Messungen zur Reproduzierbarkeit der an den gepressten Pins ermittelten Messwerte durchgeführt (Abb. 75). Dazu wurden eine Kupfer-Pin-Probe ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) drei Mal sowie ein Kupfer-ZRM (BAM-M382) vier Mal in das Gerät eingesetzt.

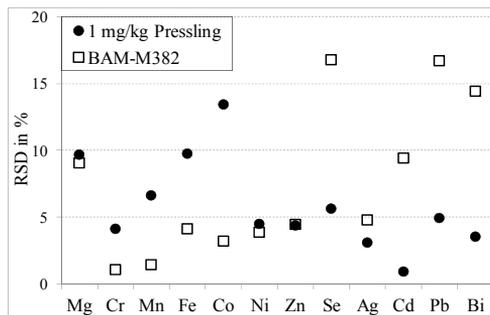


Abb. 75 Relative Standardabweichung der gemessenen IBR-Werte von 12 Analyten aus je drei bzw. vier Einzelmessungen des mit  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  dotierten Presslings und des Cu-ZRM BAM-M382

Die Streuung der vier Mittelwerte der gemessenen 35 Analyten lag bei dem gepressten Pin-Proben unter 30 %, bei den massiven Pin-Proben des ZRM lag die Streuung durchweg unter 20 %. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die Präzision der Messungen von gepressten Pin-Proben von ähnlicher Größe ist, wie die von kompakten Pin-Proben.

Aus den mit den Pulverpresslingen erhaltenen Kalibrierfunktionen wurden auch für pinförmige Proben RSF-Werte ermittelt ( $RSF_{cal}$ ). In der täglichen Praxis des NRC-Laboratoriums werden überwiegend keine Standard-RSF-Werte, sondern meistens matrixspezifische RSF-Werte verwendet. Diese wurden für viele Analytelemente in den letzten 30 Jahren auch für Zink- und Kupfer-Matrices bestimmt ( $RSF_{NRC}$ ). Wie man aus dem Vergleich der  $RSF_{cal}$  und  $RSF_{NRC}$ -Werte für beide untersuchten Matrices (s. Anhang G, Tabellen G.2 und G.3) entnehmen kann, stimmen die RSF für die meisten Elemente innerhalb eines Faktors von zwei überein. Allerdings lässt sich eigentlich bei matrixabhängigen RSF-Werten eine bessere Übereinstimmung (innerhalb einer Abweichung von 30 %) erwarten, die aber für die meisten Elemente nicht eingehalten wird. Hierbei ist zu beachten, dass die RSF-Werte besonders bei solchen Elementen stärker abweichen, bei denen eine Überprüfung mit ZRM nicht möglich ist, da deren Gehalte in den entsprechenden ZRM nicht zertifiziert sind (wie z. B. La, Th, Cs...). Mit synthetischen Standards konnten auch RSF-Werte gewonnen werden, für die noch kein matrixabhängiger RSF-Wert beim NRC bestimmt wurde.

Während der Untersuchungen wurden Bestimmungsgrenzen (BG) bei der Messung von Pin-Proben auf zwei Wegen bestimmt und miteinander verglichen (Tabelle 22): 1)  $BG_{cal}$  – nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards wurde die Blindprobe mehrmals gemessen, die BG wurden aus der Streuung dieser Messungen und der Steigung der Kalibriergeraden ermittelt (9s-Kriterium), 2)  $BG_{VG}$  – typische Auswertung für das „VG 9000“, wobei die Nachweisgrenze für eine zu analysierende Probe manuell auf ca. 2/3 der Rauschhöhe in der Software gesetzt wird und nachher mit einem Faktor von drei multipliziert wird, um die Bestimmungsgrenze zu berechnen. Es muss betont werden, dass für die Bestimmung der BG in der Tabelle 22 die gleiche Messmethode wie sonst für die Probenmessung verwendet wurde. Die Scan-Dauer und -Anzahl wurden nicht erhöht, wie es sonst manchmal gemacht wird, um extrem niedrige BG zu erreichen. Aus dem Vergleich der unterschiedlich ermittelten Bestimmungsgrenzen ist zu sehen, dass die  $BG_{cal}$  meist niedriger als die  $BG_{VG}$  sind. Der Unterschied liegt in der Auswertung, wobei  $BG_{cal}$  statistisch ermittelt wurde und für den Fall, wo echte Massenanteile eines Analyten in der Blindprobe vorhanden waren, einen „worst-case“ darstellt.

Tabelle 22: Vergleich der Bestimmungsgrenzen (BG), die nach einer Kalibrierung mit synthetischen pin-förmigen Standards ( $BG_{cal}$ ) bzw. durch die typische Auswertung am „VG 9000“ ( $BG_{VG}$ ) ermittelt wurden. Bei den  $BG_{cal}$ -Werten wurden Standardabweichung von ca. 30 bzw. 11 Einzelmessungen für die Cu- bzw. Zn-Matrix einbezogen

BG in Zn-Matrix, $\mu\text{g kg}^{-1}$			BG in Cu-Matrix, $\mu\text{g kg}^{-1}$		
Analyt	$BG_{cal}$	$BG_{VG}$	Analyt	$BG_{cal}$	$BG_{VG}$
<sup>109</sup> Ag	1500	2300	<sup>109</sup> Ag	450	2400
<sup>11</sup> B	110	60	<sup>11</sup> B	310	12
<sup>9</sup> Be	2	20	<sup>9</sup> Be	2	12
<sup>209</sup> Pb	8	20	<sup>114</sup> Cd	280	45
<sup>140</sup> Ce	13	30	<sup>161</sup> Dy	60	55
<sup>161</sup> Dy	7	150	<sup>167</sup> Er	11	50
<sup>167</sup> Er	5	120	<sup>153</sup> Eu	5	20
<sup>153</sup> Eu	6	50	<sup>69</sup> Ga	9	20
<sup>157</sup> Gd	6	180	<sup>157</sup> Gd	15	60
<sup>165</sup> Ho	1	20	<sup>165</sup> Ho	4	9
<sup>139</sup> La	3	20	<sup>95</sup> Mo	800	70
<sup>7</sup> Li	10	30	<sup>23</sup> Na	960	12
<sup>175</sup> Lu	1	20	<sup>146</sup> Nd	18	65
<sup>146</sup> Nd	920	1400	<sup>141</sup> Pr	6	12
<sup>58</sup> Ni	30	100	<sup>45</sup> Sc	2	12
<sup>141</sup> Pr	1	20	<sup>147</sup> Sm	19	75
<sup>87</sup> Rb	1200	111	<sup>159</sup> Tb	3	9
<sup>187</sup> Re	2	45	<sup>232</sup> Th	8	12
<sup>149</sup> Sm	8	210	<sup>205</sup> Tl	75	15
<sup>159</sup> Tb	1	20	<sup>51</sup> V	40	12
<sup>169</sup> Tm	1	20	<sup>172</sup> Yb	25	50
<sup>51</sup> V	25	30			
<sup>172</sup> Yb	6	120			

Insgesamt konnte mit den Untersuchungen gezeigt werden, dass die flüssig dotierten Pulverproben der untersuchten Matricelemente auch für die Kalibrierung des „VG 9000“, sowohl in Form von flachen Proben (hier für Zn-Matrix gemessen), sowie als Pins (hier für Zn- und Cu-Matrix gemessen), eingesetzt werden können. Bei der Kalibrierung des „VG 9000“ mit synthetischen Standards wurden Kalibriergeraden auch für solche Analyten ermittelt, für die bislang noch keine matrixabhängigen RSF-Werte verfügbar waren (s. Anhang G). Außerdem konnten die bereits vorhandenen matrixabhängigen RSF-Werte den durch eigene Messungen an gepressten Pulverproben bestimmten und metrologisch direkt rückgeführten RSF-Werten vergleichend für eine Vielzahl von Analyten gegenübergestellt werden. Die Bestimmungsgrenzen wurden auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt und verglichen, wobei es sich zeigte, dass bei einer statistischen Ermittlung der BG nach Kalibrierung niedrigere BG erreicht wurden.

### 5.1.7 Experimenteller Vergleich der Quantifizierungskonzepte der GD-MS

Nach der erfolgreichen Kalibrierung von beiden Gerätetypen mit synthetischen Standards wurde diese Art der Quantifizierung mit den „klassischen“ Quantifizierungskonzepten (IBR, Standard-RSF, RSF bzw. Kalibrierung mit ZRM) sowohl für das „VG 9000“ als auch für das „Element GD“ verglichen. Die Frage der universellen Anwendbarkeit des Standard-RSF-Konzepts stand dabei im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Wie aus den vorherigen Kapiteln ersichtlich, haben die nach dem Standard-RSF-Konzept ermittelten Werte teilweise nur eine ungenügende Genauigkeit, wenn diese auf reale Matrices angewendet werden. Die Anwendbarkeit der matrixunabhängigen Standard-RSF-Werte mit einer Unsicherheitsangabe von einem Faktor von zwei wurde für das „VG 9000“ in der Vergangenheit auf breiter Basis nachgewiesen. Für das neue Gerät „Element GD“, das eine andere GD-Ionenquelle besitzt (s. Kapitel 3.5), wurde die vergleichbare Anwendbarkeit des Standard-RSF-Konzepts vorausgesetzt. Dabei hat der Gerätehersteller die Standard-RSF-Werte für das „Element GD“ an verfügbaren ZRM unterschiedlicher Matrices bzw. aus den Messungen von synthetischen Standards nach [53] ermittelt und an die Benutzer des Gerätes weitergegeben. Diese Werte werden heute in den meisten Fällen in den analytischen Anwenderlaboratorien des GD-MS Gerätes „Element GD“ eingesetzt, denn eine Möglichkeit zur Kalibrierung mit ZRM und daraus die Bestimmung der matrixspezifischen RSF-Werte ist in vielen Fällen nicht gegeben. In der Tabelle 23 sind die mit der synthetischen Kalibrierung und die aus den Standard-RSF-Werten ermittelten RSF-Werte für fünf Analyten in Zn-Matrix für beide Geräte-Typen wiedergegeben.

*Tabelle 23: Vergleich von RSF-Werten für die Zn-Matrix, die am „VG 9000“ und am „Element GD“ mit einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ( $RSF_{Cal}$ ) oder mit ZRM ( $RSF_{ZRM}$ ) ermittelt wurden mit entsprechenden aus Standard-RSF berechneten Werten ( $RSF_{aus\ StdRSF}$ ). Fett hervorgehoben sind Werte, bei deren die Abweichung der Werte des Standard-RSF-Konzepts die Unsicherheit vom Faktor zwei überschreitet*

Element	„VG 9000“		„Element GD“		
	$RSF_{Cal}$	$RSF_{aus\ StdRSF}$	$RSF_{Cal}$	$RSF_{aus\ StdRSF}$	$RSF_{ZRM}$
Cd	1,31	0,99	1,81	0,89	1,96
Cu	1,31	0,89	1,20	0,64	1,06
Fe	0,34	0,17	<b>1,48</b>	<b>0,26</b>	<b>1,40</b>
Pb	0,57	0,44	<b>3,05</b>	<b>0,36</b>	<b>2,93</b>
Tl	1,36	-	<b>3,00</b>	<b>1,07</b>	<b>2,89</b>

Die Werte für das „Element GD“ sind ergänzt mit RSF-Werten, die durch eine Kalibrierung mit Zink-ZRM ermittelt wurden. Aus dem Beispiel der Tabelle 23 wird deutlich, dass das Standard-RSF-Konzept für das „VG 9000“ hier zu besseren Ergebnissen führt als für das „Element GD“, wo bei drei von fünf Analyten die propagierte Unsicherheit des Standard-RSF-Konzeptes durch die reale Abweichung überschritten wird.

Wie schon an mehreren anderen Beispielen gezeigt wurde (s. Kapitel 5.1.4 und Kapitel 5.1.6, Anhang E und Anhang G), ist der Unterschied zwischen den matrixspezifischen RSF-Werten, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmt wurden, und denen, die aus den Standard-RSF in manchen Fällen größer als die propagierte Unsicherheit des Standard-RSF-Konzeptes (von einem Faktor von zwei). Besonders oft kommt es für das „Element GD“ vor, dass eine Quantifizierung der Analyseergebnisse mit den Standard-RSF-Werten des Geräteherstellers weiter abweichende Ergebnisse liefert als nach der propagierten Unsicherheit des Standard-RSF-Konzeptes zu erwarten ist. Meistens konnte dieser Umstand mit Unterschieden zwischen den Arbeitsparametern bei der Bestimmung der Standard-RSF (Gerätehersteller: 45 mA und ca. 400 mL/min) und den optimierten Arbeitsparametern der jeweilig untersuchten Matrix (s. Kapitel 4.1.3) erklärt werden. Beim „VG 9000“ werden die Bestimmung der Standard-RSF-Werte und die Analyse unterschiedlicher Matrices meist mit wenig variierten Arbeitsparametern durchgeführt. Die Stromstärke beträgt dabei normalerweise Werte um 3 mA. Mit der neuen Grimmschen GD-Quelle mit hohem Gasdurchsatz am „Element GD“ ist es möglich, wesentlich höhere Stromstärken einzusetzen. Dabei kann die optimale Stromstärke für verschiedene Matrices zwischen 5 und 90 mA variiert werden im Vergleich zu 1-10 mA, den Arbeitsgrenzen des „VG 9000“ für die Entladungsstromstärke. Selbstverständlich könnten auch beim „Element GD“ alle Matrices mit gleichen Arbeitsparametern untersucht werden, dass würde aber zu einer zu hohen Beanspruchung von leichter schmelzenden Matrices (wie In oder Zn) bzw. einer Signalinstabilität bei Verwendung relativ hoher Stromstärken (von z. B. 45 mA) führen, oder aber es würde zu einem Empfindlichkeitsverlust der Messung führen, wenn zu kleine Stromstärken (z. B. 25 mA) für die höher schmelzenden Matrices eingesetzt würden. Somit stellten sich die zwei Fragen:

- 1 Kann das Standard-RSF-Konzept für die Untersuchungen verschiedener Matrices mit den für diese unterschiedlichen optimalen Arbeitsparametern erfolgreich eingesetzt werden?
- 2 Stimmen die Standard-RSF-Werte des Herstellers mit den in dieser Arbeit ermittelten RSF-Werten in ausreichendem Maße überein?

Um die erste Frage beantworten zu können, wurden die in dieser Arbeit ermittelten RSF-Werte für die Matrices Cu, Co, Co-C (2,56 % C und 50 % C), Fe, In und Zn auf das Element Zink normiert und verglichen (Tabelle 24). Eine für Standard-RSF-Werte typische Normierung auf Fe war dabei nicht immer sinnvoll infolge der möglichen Kontamination der synthetischen Standards mit Fe beim Pressen (s. Kapitel 5.1.1). Für die jeweiligen Arbeitsparameter s. Kapitel 4.1.3.

*Tabelle 24: Vergleich der RSF-Werte für einige Analyten in mittlerer Auflösung, die bei der Kalibrierung des „Element GD“ mit synthetischen Standards für die Matrices Cu, Co, CoC (2,56 % C), Co:C (1:1), Fe, In und Zn ermittelt und auf Zn normiert wurden. Das Verhältnis des unter allen Werten jeweils maximalen RSF-Wertes zu dem jeweils minimalen RSF-Wert wurde gebildet und ist dort fett hervorgehoben, wo die propagierte Unsicherheit der Standard-RSF-Quantifizierung (von einem Faktor von zwei) überschritten wird. Analog wurde für die letzte Spalte der Tabelle verfahren, jedoch unter Ausschluss der  $RSF_{Co:C(1:1)}$ -Werte*

Analyt	$RSF_{Zn}$	$RSF_{In/Zn}$	$RSF_{Fe/Zn}$	$RSF_{Cu/Zn}$	$RSF_{Co/Zn}$	$RSF_{CoC/Zn}$	$RSF_{Co:C(1:1)/Zn}$	$RSF_{max} / RSF_{min}$	$RSF_{max} / RSF_{min}$ ausgenommen $RSF_{Co:C(1:1)/Zn}$
Ag	1,35	0,89	1,30	-	0,91	0,90	1,14	1,5	1,5
Al	1,13	1,00	1,08	0,46	0,71	0,67	1,13	<b>2,4</b>	<b>2,4</b>
B	2,25	-	-	1,48	1,53	1,56	1,05	<b>2,1</b>	1,5
Bi	-	0,91	1,47	1,27	1,51	1,32	2,24	<b>2,5</b>	1,7
Cd	-	0,94	0,69	1,15	1,13	1,11	0,92	1,7	1,7
Cu	1,46	1,39	1,27	-	0,88	1,07	1,18	1,7	1,7
Dy	-	0,69	1,03	-	1,30	-	2,78	<b>4,0</b>	1,9
Eu	-	0,72	0,89	-	1,18	-	2,47	<b>3,4</b>	1,6
Ga	-	0,86	1,12	0,61	0,82	0,77	1,59	<b>2,6</b>	1,8
Mg	1,08	0,92	0,95	0,71	0,58	0,56	0,84	1,9	1,9
Mn	0,80	0,61	0,72	0,56	0,56	0,53	-	1,5	1,5
Na	1,28	1,16	1,10	0,77	1,00	0,85	0,69	1,9	1,7
Ni	-	0,75	0,98	0,78	0,89	0,85	-	1,3	1,3
P	4,02	2,46	-	2,97	3,40	2,93	2,80	1,6	1,6
Pb	-	0,49	1,17	0,70	2,04	2,00	1,68	<b>4,2</b>	<b>4,2</b>
Sc	1,02	0,61	0,57	-	0,62	0,76	0,72	1,8	1,8
Sr	-	0,43	0,70	0,44	0,74	0,69	1,48	<b>3,4</b>	1,7
Tl	-	0,91	1,55	0,99	1,43	1,32	1,80	2,0	1,7
V	0,85	0,61	-	-	0,62	0,84	1,07	1,8	1,4
Zn	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,0	1,0

Aus der Tabelle 24 ist zu folgern, dass das Verhältnis der normierten extremen RSF-Werte für die untersuchten Matrices in manchen Fällen oberhalb eines Faktors von zwei liegt. Es ist offensichtlich, dass die RSF-Werte für Co-C-Matrix mit 50 % Kohlenstoff am häufigsten eine große Abweichung zu anderen RSF-Werten aufweisen. Dies kann durch

den hohen Anteil an Kohlenstoff erklärt werden, der sich bzgl. der Abtrage durch Sputterprozesse extrem von den anderen untersuchten Matrices unterscheidet. Werden die entsprechenden Werte  $RSF_{Co:C(1:1)}$  nicht in die Auswertung einbezogen (letzte Spalte der Tabelle), dann überschreitet das Verhältnis des maximalen RSF-Wertes zum minimalen RSF-Wert nur selten die Unsicherheit des Standard-RSF-Konzeptes selbst unter Verwendung unterschiedlicher Arbeitsparameter. Somit lässt sich im Rahmen des untersuchten Datenmaterials folgern, dass die mit den normierten RSF-Werten nach dem Standard-RSF-Konzept *an demselben Massenspektrometer* ermittelten Analyseergebnisse mit nur wenigen Ausnahmen innerhalb der Unsicherheit eines Faktors von zwei liegen werden. Daraus lässt sich ansatzweise eine Eignung des Standard-RSF-Konzeptes für den Gerätetyp „Element GD“ schlussfolgern, soweit die Standard-RSF-Werte auch an genau dem Gerät bestimmt wurden, an dem auch die Analysen durchgeführt werden. So wurden z. B. Standard-RSF-Werte aus der synthetischen Kalibrierung des für diese Arbeit benutzten „Element GD“ für die Fe-Matrix ( $StdRSF_{(Fe)}$ ) mit Standard-RSF-Werten verglichen, die aus den  $RSF_{Co}$  nach der Kalibrierung desselben Gerätes für die Co-Matrix durch Normieren auf das Element Fe umgerechnet wurden ( $StdRSF_{(Co)}$ ). Wenn das Standard-RSF-Konzept für das „Element GD“ an einem Gerät tragfähig ist, dann sollte auch hier die Abweichung der beiden Faktoren für jeden Analyten nicht mehr als einen Faktor von 2 betragen. Das heißt, das Verhältnis ( $StdRSF_{(Co)}/StdRSF_{(Fe)}$ ) soll kleiner als zwei und größer als 0,5 sein. Wie man der Abb. 76 entnehmen kann, ist diese Bedingung für fast alle Elemente erfüllt.

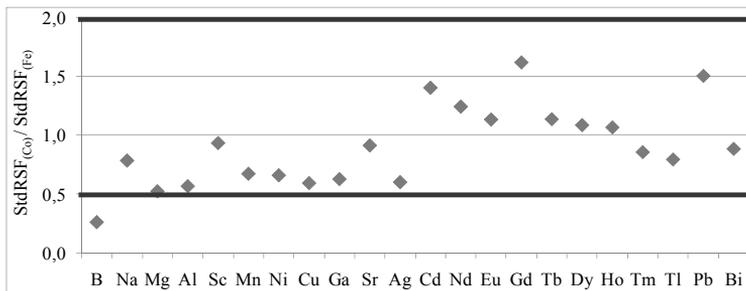


Abb. 76 Verhältnis von Standard-RSF-Werten, ermittelt nach der Kalibrierung des „Element GD“ für Fe- ( $StdRSF_{(Fe)}$ ) und Co-Matrices ( $StdRSF_{(Co)}$ ). Der hervorgehobene Bereich entspricht der propagierten Unsicherheit des Standard-RSF-Konzeptes (Faktor 0,5 bzw. Faktor 2)

Der Vergleich zeigt, dass für das benutzte Beispiel zweier verschiedener Matrices das Standard-RSF-Konzept für das „Element GD“ erfolgreich anwendbar ist, wenn die Messungen an ein und demselben Gerät erfolgen. Allerdings werden in der Praxis meist Standard-RSF-Werte eingesetzt, die vom Hersteller oder ggf. von anderen Laboratorien angegeben wurden. Da diese zwar an demselben Gerätetyp, aber nicht an demselben

Gerät, ermittelt wurden, entstand die Frage, ob die zwei Geräte vom selben Typ hinsichtlich der an ihnen ermittelten Standard-RSF-Werte vergleichbar sind. Die auf Zn normierten RSF-Werte der untersuchten Matrices (s. Tabelle 24) wurden mit den auf Zn normierten Standard-RSF-Werten in der Abb. 77 (mittlere Auflösung) verglichen.

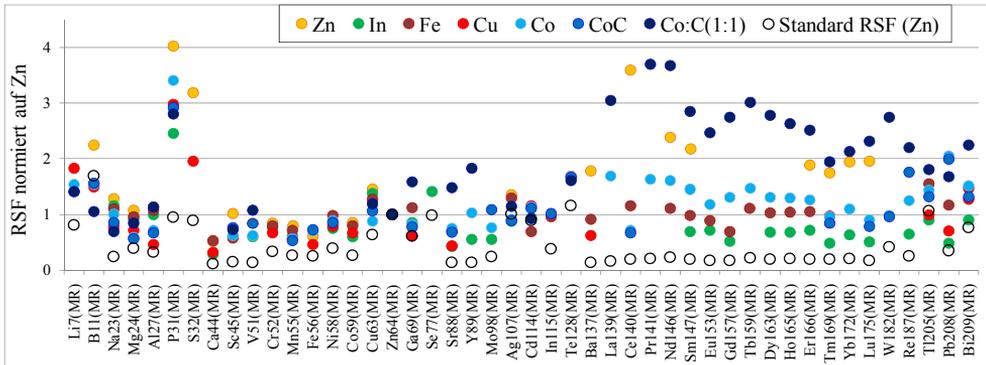


Abb. 77 Vergleich der RSF-Werte, die bei der Kalibrierung des „Element GD“ mit synthetischen Standards für Cu-, Co-, CoC- (2,56 % C), Co:C- (1:1), Fe-, In- und Zn-Matrices in mittlerer Auflösung ermittelt und auf Zn normiert wurden, mit den auf Zn normierten Standard-RSF-Werten des Geräteherstellers (Standard-RSF (Zn))

Die auf Zn normierten Standard-RSF-Werte des Geräteherstellers in der Abb. 77 sind fast durchgängig deutlich kleiner als die anderen in dieser Arbeit bestimmten RSF-Werte verschiedener Matrices. Teilweise beträgt die Abweichung eines RSF-Wertes, der an dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät ermittelt wurde, von dem ebenfalls auf Zn normierten Standard-RSF-Wert des Geräteherstellers bis zu einem Faktor von 18. Besonders groß wird diese Abweichung für Seltene Erden Elemente, wo auch die an demselben Gerät ermittelten RSF-Werte verschiedener Matrices die größten Abweichungen untereinander aufweisen. Dieses Verhalten könnte durch die niedrigen Ionisationsenergien der Seltene Erden (5-6 eV) bzw. die stärkere Abhängigkeit der Signalintensitäten für diese Analyten von den Arbeitsparametern (s. Kapitel 5.1.3) erklärt werden. Dabei besteht naturgemäß auch ein Einfluss unterschiedlicher Matrices auf die Größe dieses Effektes.

Aus der Abb. 77 geht hervor, dass die Standard-RSF-Werte des Herstellers oft falsche Ergebnisse liefern können. Anders verhält es sich bei den Standard-RSF-Werten, die an demselben Gerät ermittelt wurden (s. Abb. 76). Jedoch muss betont werden, dass die RSF-Werte nicht nur durch Abtrags- und Ionisationsprozesse bei den unterschiedlichen Matrices, sondern auch durch die Arbeitsparameter (s. Kapitel 5.1.3), mitunter auch durch technischen Probleme (s. Kapitel 5.1.4 bei Fe- und Co-Matrices) oder andere Parameter beeinflusst werden. Für eine anschauliche Darstellung sind in der Abb. 78 RSF-Werte für Zn nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards abgebildet, die an

verschiedenen Tagen und teilweise mit unterschiedlichen Arbeitsparametern bestimmt wurden.

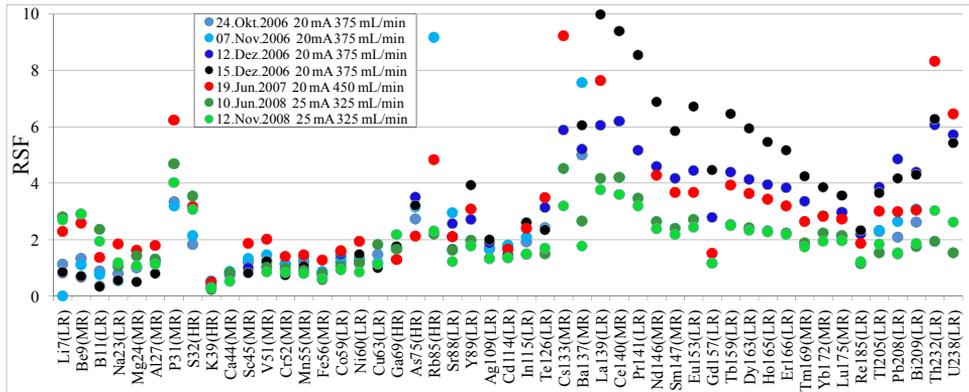


Abb. 78 Vergleich der RSF-Werte für verschiedene Analyten in Zn-Matrix, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards an verschiedenen Tagen und teilweise mit unterschiedlichen Parametern ermittelt wurden. Dabei wurden zwei Kalibrierprobensätze verwendet: einer für das Jahr 2006 und der zweite für die Jahre 2007-2008

Bei den sieben RSF-Messreihen handelt es sich um vier, die mit dem ersten Satz der Kalibrierproben von Zinkmatrix erhalten wurden (Jahr 2006), und um drei Messreihen mit dem zweiten präparierten Satz von Zn-Presslingen (Jahre 2007-2008). Dabei wurden beide Probensätze auf die gleiche Weise hergestellt und mit denselben Massenanteilen an Analyten dotiert. Somit ist kein Unterschied in der Kalibrierung mit beiden Probensätze zu erwarten. Aus der Abb. 78 ergibt sich eine gegenseitige Abweichung der RSF-Werte, die an verschiedenen Tagen und mit unterschiedlichen Arbeitsparametern ermittelt wurden, bis zu einem Faktor von sechs. Dabei wichen die RSF-Werte, gemessen mit gleichen Arbeitsparametern und an denselben Proben (4 Ergebnissätze des Jahres 2006), bis zu einem Faktor von drei ab. Im Zeitraum von über zwei Jahren zwischen der Ermittlung der zuerst und der zuletzt bestimmten RSF-Werte wurden mehrere technische Veränderungen an dem Gerät vorgenommen, so dass man nicht eindeutig schlussfolgern kann, ob die erhöhte Differenz in den RSF-Werten allein vom Zeitpunkt der Messung, von der Benutzung veränderter Arbeitsparameter oder durch gerätetechnische Veränderungen verursacht wurde. Der Gerätetyp „Element GD“ ist relativ neu und wird noch weiterentwickelt, wobei auch die Konstruktion einzelner Teile geändert wird (auswechselbare Anodenrohrkappe und veränderte Kathodenplatte in der GD-Quelle, zweiteilige Extraktionslinse im Spektrometer usw.). Dies könnte auch zu wesentlichen Einflüssen auf die Messergebnisse geführt haben. Hieraus lässt sich die Notwendigkeit einer jeweils aktuellen Kalibrierung für das „Element GD“ ableiten, da ja im Fall einer Kalibrierung an demselben Tag oder zumindest im gleichem Zeitraum wie die

übrigen Messungen, die technischen Geräteparameter sowie weitere mögliche andere Einflüsse aus der Umgebung als ausreichend konstant angesehen werden können.

Aus den Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass die Standard-RSF-Werte des Geräteherstellers nicht ohne weiteres an jedes Spektrometer vom Typ „Element GD“ übernommen werden sollten. Die Ergebnisse, die mit dem Standard-RSF-Konzept an ein und demselben Gerät bestimmt wurden, können eine deutlich bessere Richtigkeit aufweisen. Jedoch ist eine matrixangepasste Kalibrierung in dem gleichen Zeitraum wie die Probenuntersuchungen immer von einem großen Vorteil, wenn die Genauigkeit der Ergebnisse im Vordergrund steht.

Im folgenden Teil dieses Kapitels werden zusätzlich verschiedene Quantifizierungskonzepte miteinander verglichen: IBR, Kalibrierung mit ZRM bzw. matrixabhängige RSF, Standard-RSF und Kalibrierung mit synthetischen Standards.

Nach der klassischen IBR-Quantifizierung, können die IBR-Werte direkt als Massenanteile des jeweiligen Elementes jedoch mit einer Unsicherheit von einem Faktor von ca. 5 betrachtet werden. Selbstverständlich können solche Ergebnisse höchstens als halbquantitative Aussagen angesehen werden, denn die Richtigkeit der Werte ist oft gering. Als Beispiel werden die untersuchten Co-C-Matrices betrachtet (Tabelle 25).

Tabelle 25: *Dotierte Soll-Werte der Probe (synthetischer Kalibrierstandard der jeweiligen Co-C-Matrix) und die ermittelten Massenanteile von Co und C in Co-C-Matrices mit 2,56 % bzw. 50 % C: IBR, sowie IBR multipliziert mit  $RSF_{CoC}$  (Gl. 1, 6 und 7, Kapitel 5.1.4) unter Einbeziehung der  $StdRSF$  des Geräteherstellers für Co und C, sowie der  $RSF_{Fe}^{Co}$ , die mit dem in dieser Arbeit eingesetzten „Element GD“ ermittelt wurden*

	Soll	IBR	$IBR \times RSF_{CoC}$ aus $StdRSF^{Co}$ und $StdRSF^C$	$IBR \times RSF_{CoC}$ aus $RSF_{Fe}^{Co}$ und $StdRSF^C$
C	2,56	0,4	3,46	2,72
Co	97,44	99,6	96,54	97,28
C	50	20	69,0	63,5
Co	50	80	31,0	36,5

Betrachtet man nur die IBR für die Matrixkomponenten, so ergeben sich in der Co-C-Matrix mit 2,56 % zugegebenem C-Massenanteil Massenanteile von 0,4 % für C und 99,6 % für Co; bei der Co-C-Matrix mit jeweils 50 % an beiden Matrixkomponenten ergeben sich aus den IBR Massenanteile von 80 % für Co und von 20 % für C. Aus diesem Beispiel wird klar, dass die IBR-Werte, interpretiert als Massenanteile, von den realen Massenanteilen weit entfernt sein können. Nur wenn die Probenzusammensetzung nicht bekannt ist, sollte das IBR mit dem entsprechenden RSF-Wert für die untersuchte Matrix multipliziert werden, um auf den wahren Wert des Elementgehaltes zu kommen (Kapitel 3.6, Gl. 4). Für den betrachteten Fall einer Matrixmischung (Co-C) können die RSF-Werte aus den Standard-RSF-Werten berechnet werden, wenn die

Massenanteile der Matrixkomponenten bekannt sind. Wenn diese aber nicht vorhanden sind, sollte die in dieser Arbeit vorgeschlagene Auswertung (s. Kapitel 5.1.4, Fe-/Fe-Cr-Matrix, Gl. 9, 14 und 15) einbezogen werden. Die auf diese Weise ermittelten Gehalte der Matrixkomponenten stimmen deutlich besser mit den Soll-Werten überein (Tabelle 25, Spalten 4 und 5). Dabei wird die Abschätzung genauer, wenn die mit demselben Gerät ermittelten Standard-RSF-Werte bei der Berechnung verwendet werden (Tabelle 25, Spalte 5) und nicht die Standard-RSF-Werte des Geräteherstellers (Tabelle 25, Spalte 4). Die Angaben in der letzten Spalte der Tabelle 25 würden sich mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Soll-Wert nähern, wenn ein an demselben Gerät bestimmter  $RSF_{Fe}^C$ -Wert vorhanden wäre. Da dies aber nicht der Fall war, musste auf den  $StdRSF_C$ -Wert des Geräteherstellers ausgewichen werden. Da IBR-Werte sehr oft deutlich von realen Massenanteilen abweichen, werden sie nur selten und meist in den Fällen, wo keine matrixabhängigen RSF- und Standard-RSF-Werte existieren, verwendet.

Des Weiteren wurde an beiden Gerätetypen („VG 9000“ und „Element GD“) am Beispiel der Zn-Matrix ein Vergleich von Ergebnissen auf der Basis der Verwendung von Standard-RSF, von matrixabhängigen RSF und der Kalibrierung mit synthetischen Standards vorgenommen. Das ZRM für Reinzink wurde in Form von flachen Proben an beiden Geräten mit einer Kalibrierung mit Presslingen untersucht. In der Abb. 79 sind exemplarisch die Ergebnisse für nur ein Zn-ZRM vergleichend dargestellt worden. Dieselben Schlussfolgerungen bezüglich des Vergleiches der unterschiedlichen Quantifizierungskonzepte lassen sich aber auch aus den Ergebnissen für die anderen untersuchten ZRM ableiten.

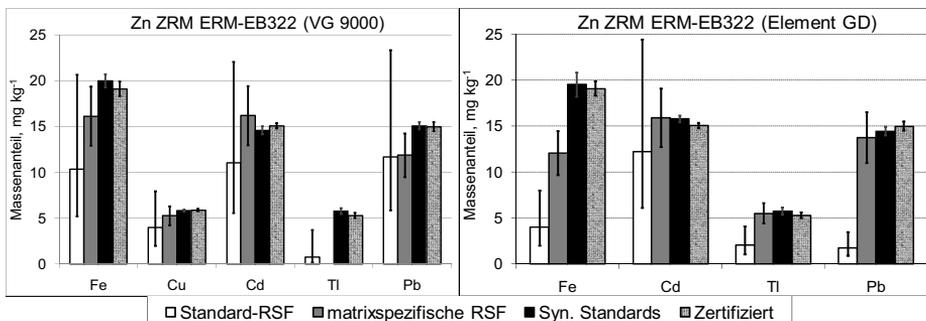


Abb. 79 Vergleich von Massenanteilen, ermittelt nach unterschiedlichen Quantifizierungskonzepten (Standard-RSF-Konzept, matrixspezifisches RSF-Konzept, Kalibrierung mit synthetischen Standards), mit zertifizierten Massenanteilen von 5 Analyten in dem Zink-ZRM ERM-EB322, untersucht am „VG 9000“ (links) und am „Element GD“ (rechts). Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) der jeweiligen Quantifizierung, wobei diese für Werte der matrixspezifischen RSF auf 20 % gesetzt wurden

Der Bestimmung des Analyten Cu beim „Element GD“ wurde durch Memoryeffekte im Gerät gestört, aus diesem Grund ist Cu nicht in dem Diagramm für das „Element GD“ gezeigt.

Aus der Abb. 79 geht hervor, dass überwiegend viel kleinere Unsicherheiten und eine insgesamt bessere Genauigkeit der Messergebnisse bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards erreicht werden. Bei den Werten, die mit dem klassischen Standard-RSF-Quantifizierungskonzept erhalten wurden (Standard-RSF-Werte des Geräteherstellers, blau), kommt es – trotz der sehr großen Unsicherheit von einem Faktor von zwei – in wenigen Fällen vor, dass die zertifizierten Werte vom gesamten Unsicherheitsbereich nicht überdeckt werden (z. B. TI an beiden Gerätetypen). Beim „Element GD“ werden mit Standard-RSF-Werten des Herstellers unrichtige Ergebnisse für die Analyten Fe, TI und Pb geliefert, wobei beim „VG 9000“ dies nur im Fall von TI auftritt. Dabei war beim „VG 9000“ kein Standard-RSF-Wert für TI vorhanden, und in diesem speziellen Fall wurde, in der Art wie oben erwähnt, der StdRSF-Wert für TI auf eins gesetzt und die Unsicherheit bis zu einem Faktor von fünf vergrößert. Der sich ergebende Massenanteil von TI überdeckt selbst mit seinem großen Unsicherheitsbereich nicht den zertifizierten Wert. Insgesamt wird anhand der Ergebnisse die Standard-RSF-Quantifizierung mit Werten des Herstellers für das „Element GD“ als nur sehr bedingt tragfähig eingeschätzt.

Durch die Verwendung von matrixspezifischen RSF-Werten werden Unterschiede in den Abtrags- und Ionisationsprozessen bei verschiedenen Matrices berücksichtigt. Deswegen sind die so bestimmten Massenanteile genauer als die mit Standard-RSF-Werten ermittelten. Beim Vergleich der Massenanteile, die mit matrixspezifischen RSF-Werten aus einer Kalibrierung mit ZRM in zurückliegenden Zeiträumen an beiden Geräten bestimmt wurden (gelb), mit Massenanteilen, die durch Kalibrierung mit synthetischen Standards am gleichen Tag der Probenuntersuchung bestimmt wurden (grün), ist festzustellen, dass letztere eine bessere Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten (rot) liefern. Dies gilt auch für den Fall einer Extrapolation der Kalibriergeraden über den höchsten Kalibrierpunkt ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) hinaus zu höheren Massenanteilen (Fe, Cd und Pb). Außerdem können matrixspezifische RSF auf der Basis von Messungen an ZRM nur für die Matrices bestimmt werden, wo auch geeignete ZRM existieren. Für solche Matrices wie In oder Mischmatrices (Co-C) können diese nicht auf diese Weise ermittelt und damit nicht eingesetzt werden. Die oft relativ hohen zertifizierten Analytgehalte in ZRM erlauben, im Gegensatz zu synthetischen Standards, zudem keine Kalibrierung im unteren  $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich, der gerade für die Reinstmetall-Analyse von besonders großem Interesse ist. Andererseits können die Kalibriergeraden von ZRM zwar zu kleinen Gehalten extrapoliert werden, allerdings resultiert dies in größeren Unsicherheiten.

Beim Vergleich der Quantifizierungskonzepte für die GD-MS wurde festgestellt, dass die Kalibrierung mit selbst hergestellten synthetischen Standards Ergebnisse mit der besten Richtigkeit und Genauigkeit liefert. Außerdem kann bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ein GD-MS-Gerät im Ultraspurenbereich für eine Vielzahl an Elementen zuverlässig kalibriert werden. Die anderen Quantifizierungskonzepte sind entweder nur für eine eingeschränkte Zahl an Analyten in bestimmten Matrices einsetzbar (Kalibrierung mit ZRM; matrixspezifische RSF aus Messungen an ZRM ermittelt), oder sie liefern Ergebnisse mit einer hohen Unsicherheit (IBR, Standard-RSF), die in etlichen Fällen fehlerhaft und in jedem Fall mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Die aus diesen Feststellungen abgeleiteten charakteristischen Merkmale der einzelnen Quantifizierungskonzepte sind in der Tabelle 26 in einer Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 26: Vergleich der Quantifizierungskonzepte im Überblick

Konzept → Eigenschaft ↓	IBR	Standard- RSF	Kalibrierung mit ZRM; matrixspezifische RSF	Kalibrierung mit synthetischen Standards
Richtigkeit	mangelhaft	befriedigend	gut	gut bis sehr gut
Unsicherheit	schlecht (Faktor 5)	schlecht (≥ Faktor 2)	gut (<30 %)	gut (<30 %)
Rückführung auf SI	keine	keine	indirekte	direkte
Matrices	alle	meiste	nur wo ZRM vorhanden	meiste
Analyten	alle	meiste	nur die in ZRM zertifizierten	meiste
Kalibrierung im $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich	interpoliert	interpoliert	interpoliert	ja

Somit schließt die Kalibrierung mit synthetischen Standards die Vorteile der anderen Quantifizierungsmethoden (Richtigkeit, geringe Unsicherheit, breite Multielementfähigkeit und breite Matrixuniversalität) gemeinsam mit dem Vorteil einer direkten Rückführung auf das SI ein bei Inkaufnahme des Nachteils aufwändigerer Herstellung der synthetischen Standards.

## 5.1.8 Untersuchungen an Fixpunktzellen

### Zn-Fixpunktzelle

Die Proben der Zn-Fixpunktzelle (s. Kapitel 4.1.1) wurden zusammen mit synthetischen Kalibrierstandards für die Zn-Matrix bei optimalen Messparametern (s. Kapitel 4.1.3) untersucht. Die Gehalte aller in den synthetischen Kalibrierstandards dotierten Analyten, wurden in den Proben über die Kalibrierung bestimmt. Die Gehalte der anderen Analyten

in den Proben wurden aus den Standard-RSF ermittelt. Bei einer Bestimmung des Massenanteils auf der Basis der Kalibrierung ergeben sich Unsicherheiten unter 30 %, bei Verwendung der Standard-RSF-Werte liegt die Unsicherheit bei einem Faktor von ca. 2.

In einer Fixpunktzelle werden Metalle höchster Reinheit eingesetzt. Deswegen lagen erwartungsgemäß die meisten Elementgehalte unter deren Bestimmungsgrenze, die anhand der zu untersuchenden Proben der Fixpunktzelle aus der empirischen Standardabweichung nach dem 9s-Kriterium bestimmt wurde (Tabelle 27). Dabei wird hier und weiter über Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für Einzelbestimmung gesprochen, die eine „worst-case“-Abschätzung darstellen und sich bei wiederholten Messungen weiter verringern.

Tabelle 27: Elementspurengehalte im Zn aus einer Fixpunktzelle, die unter der Bestimmungsgrenze lagen. Fett hervorgehoben sind Elemente, deren Gehalt mittels Standard-RSF-Werten ermittelt wurde

Element	Massenanteil, $\mu\text{g kg}^{-1}$						
Al	< 15	<b>F</b>	< 2	Nd	< 10	Sr	< 9
<b>As</b>	< 2	Gd	< 1	<b>Os</b>	< 3	<b>Ta</b>	< 0,3
<b>Au</b>	< 2	<b>Ge</b>	< 15	P	< 30	Tb	< 1
B	< 4	<b>Hf</b>	< 0,1	Pb	< 3	Te	< 40
Ba	< 20	<b>Hg</b>	< 20	Pr	< 2	Th	< 2
Be	< 2	I	< 0,5	<b>Pt</b>	< 4	<b>Ti</b>	< 2
Bi	< 2	In	< 2	Rb	< 80	Tl	< 1
<b>Br</b>	< 2	<b>Ir</b>	< 0,4	Re	< 1	Tm	< 1
Ca	< 50	K	< 5	<b>Rh</b>	< 3	U	< 2
Ce	< 7	La	< 3	<b>Ru</b>	< 100	<b>W</b>	< 2
<b>Cl</b>	< 4	Lu	< 1	<b>S</b>	< 480	Y	< 1
Cs	< 20	Mg	< 20	Sc	< 1	Yb	< 7
Cu	< 40	Mn	< 43	Se	< 100	<b>Zr</b>	< 0,8
Dy	< 35	<b>Mo</b>	< 30	<b>Si</b>	< 250		
Er	< 3	Na	< 40	Sm	< 10		
Eu	< 4	<b>Nb</b>	< 0,5	<b>Sn</b>	< 20		

Für acht Elementspuren konnten Signale detektiert werden, die allerdings dicht über oder auch unter der Bestimmungsgrenze, in jedem Falle aber über der Nachweisgrenze (3s-Kriterium) lagen. In der Abb. 80 ist der Mittelwert aus 11 Messpunkten der untersuchten Zn-Fixpunktzelle für diese Analyten dargestellt. Der Mittelwert stellt keinen wahren Wert des Analytgehaltes in der Probe dar, da u. a. der Bodenbereich und der Bereich der Oberfläche der Schmelze, wo sich die Elementspuren anreichern könnten, aufgrund der unebenen Geometrie nicht analysiert werden konnten.

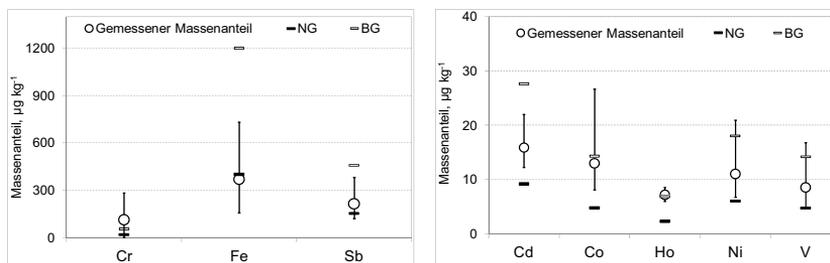


Abb. 80 Bestimmte Massenanteile von Cd, Co, Cr, Fe, Ho, Ni, Sb und V, gemittelt über 11 Messpunkte der Zn-Fixpunktzelle, sowie ermittelte Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für diese Analyten. Die Unsicherheitsbalken repräsentieren den minimalen bzw. maximalen Wert des gemessenen Massenanteils in den Fixpunkt-Proben

Aus der Abb. 80 ist zu ersehen, dass Cr, Fe und Sb in unerwartet hohen Massenanteilen vorkommen. Während die Gehalte an Fe und Cr aus den Stahl-Teilen des GD-MS-Gerätes stammen könnten, können die relativ hohen Gehalte an Sb keinesfalls mit Instrumentblindwerten oder Interferenzen erklärt werden. Das ungestörte Isotop  $^{121}\text{Sb}$  wurde in niedriger und mittlerer Auflösung gemessen, wobei es jeweils zu gleichen Ergebnissen kam (s. Anhang H, Abb. H.1). Für die Elemente, für die ein analytisches Signal detektiert wurde, konnte ein Unterschied in der Verteilung innerhalb des Metallkerns der Fixpunktzelle festgestellt werden (Abb. 81). Dabei ist zu sehen, dass das Metall im unteren Teil des Tiegels in vielen Fällen reiner als im oberen Teil ist. Zusätzlich zu dem Material aus der Fixpunkt-Zelle wurde das Ausgangsmaterial (nominale metallische Reinheit „5N“) für die Zn-Fixpunktzelle untersucht, wobei das Ergebnis dafür jeweils als rote Linie in den Diagrammen der Abb. 81 dargestellt ist. Interessant ist hierbei, dass die meisten am aus der Zelle stammenden Material gemessenen Massenanteile unter den entsprechenden Massenanteilen des Ausgangsmaterials liegen. Es wird daher vermutet, dass das Ausgangsmaterial beim Aufschmelzen in Ar-Atmosphäre gereinigt wird, z. B. durch Anreicherung der Verunreinigungen an der Oberfläche der Schmelze.

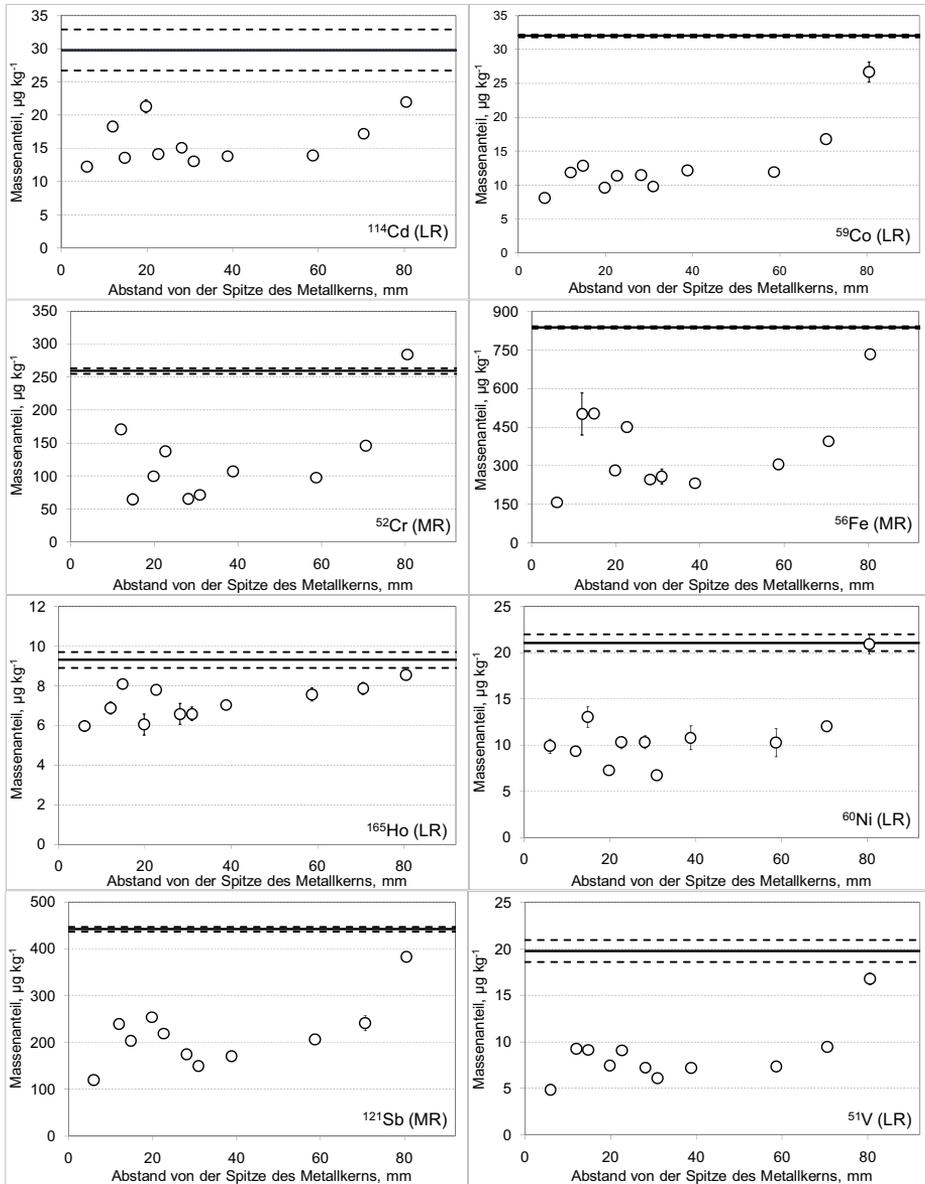


Abb. 81 In niedriger (LR) oder mittlerer (MR) Auflösung gemessene Verteilung der Elementspuren (Cd, Co, Cr, Fe, Ho, Ni, Sb und V) in dem Metallkern der Zn-Fixpunktzelle (Kreise) sowie Elementgehalt in dem Zn-Ausgangsmaterial (durchgezogene Linie). Der Gehalt von Sb wurde mittels des Standard-RSF-Wertes ermittelt (d. h. Unsicherheit = Faktor 2). Die Massenanteile aller anderen Elemente sind nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt worden. Die Unsicherheitsbalken bei den Fixpunktproben bzw. die gestrichelten Linien für das Ausgangsmaterial zeigen die Standardabweichungen des Mittelwertes aus 3 Parallelmessungen

Die Verteilung stellt nur ein vereinfachtes Modell der Verteilung von Verunreinigungen in einer realen Zn- bzw. In-Fixpunktzelle dar (s. u.), denn beim Entfernen des Thermometers aus der Zelle trat eine Veränderung der Geometrie der Schmelze und neben einer Durchmischung auch eine gewisse Diffusion der Spurengehalte während des Erstarrungsprozesses auf. Andererseits sollte die Analytverteilung in der axialen Richtung infolge der schnellen Erstarrung der Schmelze in erster Näherung unverändert bleiben (s. Kapitel 4.1.1). Somit entspricht höchst wahrscheinlich das Fixpunkt-Material aus der Spitze des Metallkerns dem unteren Niveau der Schmelze, während das Material aus dem Sumpf und die oberen Schichten sich nahe an der Oberfläche der Schmelze befanden. Der Umstand, dass sich einzelne Analyten nicht gleichmäßig über die Gesamtlänge des in der Zelle befindlichen Materials verteilt hatten, sondern besonders im oberen oder unteren Bereich angereichert waren, deutet darauf hin, dass die Analyten nicht in elementarer Form, sondern in der Schmelze als unlösliche Verbindungen vorlagen. Dadurch werden diese Analyten keinen Einfluss auf das thermometrische Verhalten der Schmelze haben [7].

### In-Fixpunktzelle

Die Proben der In-Fixpunktzelle (s. Kapitel 4.1.1) wurden zusammen mit synthetischen Kalibrierstandards für die In-Matrix bei optimalen Messparametern (s. Kapitel 4.1.3) untersucht. Die Gehalte aller Analyten, die in den synthetischen Kalibrierstandards vorlagen, wurden in den Proben über die synthetische Kalibrierung bestimmt (d. h. Unsicherheiten unter 30 %). Die Gehalte der übrigen Analyten in den Proben wurden aus den Standard-RSF ermittelt (d. h. Unsicherheit = Faktor 2).

Das Indiummaterial aus der Fixpunktzelle war, ebenso wie auch das Zinkmaterial, zuvor hochrein. Die meisten ermittelten Elementgehalte lagen deshalb erwartungsgemäß unter der Bestimmungsgrenze (Tabelle 28). Für 15 Elementspuren konnten Signale detektiert werden, die allerdings dicht über der Nachweisgrenze (3s-Kriterium) lagen. Dreizehn davon waren axial relativ gleichmäßig in dem Metallkern verteilt und sind als Mittelwerte aller Messungen zwischen den einzelnen Messpunkten zusammen mit Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des jeweiligen Analyten in der Abb. 82 dargestellt. Die Verteilung der in der Abb. 82 dargestellten Elemente in dem Metallkern der In-Fixpunktzelle ist im Anhang H zu finden. Die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination der Proben mit den dreizehn detektierten Elementen während der Probenvorbereitung ist aufgrund ihrer geringen Allgegenwärtigkeit recht gering.

Tabelle 28: Elementspurengehalte im In aus einer Fixpunktzelle, die unter der Bestimmungsgrenze lagen. Fett hervorgehoben sind Elemente, deren Gehalt mittels Standard-RSF-Werten ermittelt wurde

Element	Massenanteil, $\mu\text{g kg}^{-1}$						
Ag	< 3	Eu	< 4	<b>Nb</b>	< 5	Sm	< 8
Al	< 30	Fe	< 100	Nd	< 31	<b>Sn</b>	< 120
<b>Au</b>	< 4	Gd	< 6	Ni	< 30	Sr	< 12
B	< 65	<b>Ge</b>	< 64	<b>Os</b>	< 4	<b>Ta</b>	< 2
Ba	< 7	<b>Hf</b>	< 1	P	< 65	Tb	< 4
Be	< 50	Ho	< 5	Pd	< 6	Te	< 16
<b>Br</b>	< 30	I	< 10	Pr	< 240	Th	< 4
Cr	< 40	<b>Ir</b>	< 2	<b>Pt</b>	< 4	Tm	< 2
Cd	< 64	K	< 120	Rb	< 280	U	< 1
Ce	< 4	La	< 6	Re	< 2	<b>W</b>	< 4
<b>Cl</b>	< 80	Li	< 70	<b>Rh</b>	< 4	Y	< 2
Cs	< 200	Lu	< 1	<b>Ru</b>	< 3	Yb	< 3
Cu	< 130	Mg	< 55	Sc	< 5	<b>Zr</b>	< 2
Dy	< 2	Mn	< 16	Se	< 70		
Er	< 4	<b>Mo</b>	< 10	<b>Si</b>	< 420		

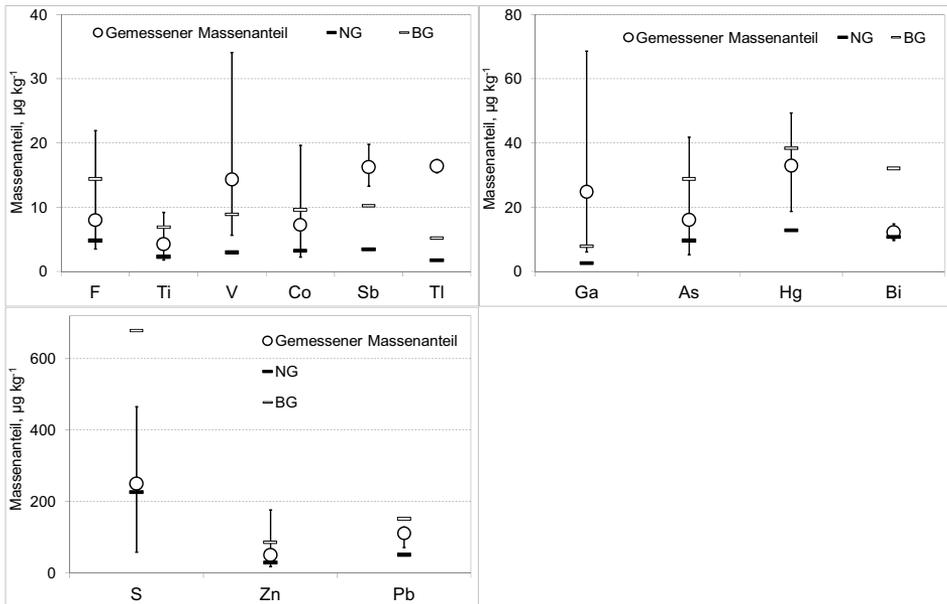


Abb. 82 Bestimmte Massenanteile von As, Bi, Co, F, Ga, Hg, Pb, S, Sb, Ti, Tl, V und Zn im In-Fixpunktmaterial, gemittelt über 8 verschiedenen Messpunkte, sowie ermittelte Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für diese Analyten. Die Unsicherheitsbalken zeigen den minimalen bzw. maximalen detektierten Massenanteil in den Fixpunkt-Proben

Aus den Verteilungsdiagrammen (Anhang H) ist zu ersehen, dass sich die Massenanteile an Zn, S, As, Ga, Co und V vom Boden des Tiegels (der Spitze des Metallkernes) hin zur Oberfläche der Schmelze im Trend erhöhen, wobei allerdings dazwischen ein mehr oder

weniger ausgeprägtes Minimum, oft am vierten Messpunkt, durchlaufen wird. Das Verteilungsbild in der In-Fixpunktzelle ähnelt für diese Elementspuren in groben Zügen dem in dem Zn-Fixpunktmaterial. Meistens liegen allerdings die letzten 3 Messpunkte bei den genannten Analyten oberhalb des Wertes, der in dem Ausgangsmaterial detektiert wurde. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Verunreinigungen an Zn, S, As, Ga, Co und V im oberen Teil der erstarrten Metallschmelze angereichert sind. Beim Schwefel befindet sich allerdings der höchste Messpunkt auf gleichem Niveau wie der des Ausgangsmaterials. Dies könnte mit der Oxidation des Schwefels und dessen Entfernung aus der Fixpunkt-Zelle über die Gasphase zu erklären sein. Interessant ist, dass insbesondere bei As, Ga, Co und V eine erhebliche Erhöhung des Massenanteils zwischen dem vierten und dem fünften Messpunkt zu sehen ist, während der Massenanteil an den nachfolgenden Messpunkten eher gleichmäßig erhöht wird. Der Grund dafür kann die Ausbildung des „Sumpfes“ in dem erstarrten Metallkern sein, der bei 39 mm Abstand von der Spitze des Metallkerns seinen Anfang nimmt (s. Kapitel 4.1.1). Der erhöhte Massenanteil könnte dabei durch die in die Messung einbezogene Metalloberfläche des „Sumpfes“ beeinflusst sein. Daraus ließe sich ableiten, dass sich die Verunreinigungen an der Oberfläche der Schmelze angereichert hatten und durch die Ausbildung des Sumpfes bis in die aus mittlerer Position entnommenen Proben gebracht wurden.

Die Verteilung von Fluor und Quecksilber in den Proben ist unregelmäßig. Hierbei ist auch zu bemerken, dass die gemessenen Massenanteile der beiden Elemente deutlich höher als in dem Ausgangsmaterial sind. Es lässt sich vermuten, dass eine Kontamination des Fixpunkt-Materials durch die Umgebung oder in der Zelle stattfindet. So könnte die Quelle der F-Kontamination der durch das Halogenieren gereinigte Graphit des Fixpunkt-Tiegels sein.

Die Gehalte von Ti, Sb, Bi, Tl und Pb sind in dem Fixpunkt-Material in axialer Richtung eher homogen verteilt. Dabei variieren sie nur wenig um den gemessenen Massenanteil in dem Ausgangsmaterial. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass diese Elemente im In gelöst sind und, im Gegensatz zu anderen Elementen, keine Verbindungen bilden, die sich an der Oberfläche der Schmelze anreichern oder auf dem Boden absetzen.

Die zwei weiteren detektierten Analyten - Na und Ca – zeigten eine abweichende Verteilung in dem Fixpunkt-Material. Die gemessenen Massenanteile dieser Elemente lagen in allen Messpunkten des In-Metallkerns unter deren Bestimmungsgrenzen, ausgenommen die Ergebnisse des jeweils ersten Messpunktes (0 mm) an der Spitze (dem Boden des Tiegels), wo die Massenanteile deutlich über der Bestimmungsgrenze detektiert wurden (Abb. 83). Zusätzlich wurde das Ausgangsmaterial „7N“ für die In-Fixpunktzelle untersucht, wobei das Ergebnis dafür jeweils als rote Linie in den

Diagrammen der Abb. 83 und im Anhang H dargestellt ist. Interessant ist, dass der Gehalt an Na und Ca in dem Ausgangsmaterial auch über der Bestimmungsgrenze liegt. Das weist darauf hin, dass die vorhandenen Verunreinigungen an Ca und Na sich höchstwahrscheinlich komplett am Boden des Tiegels abgesetzt haben.

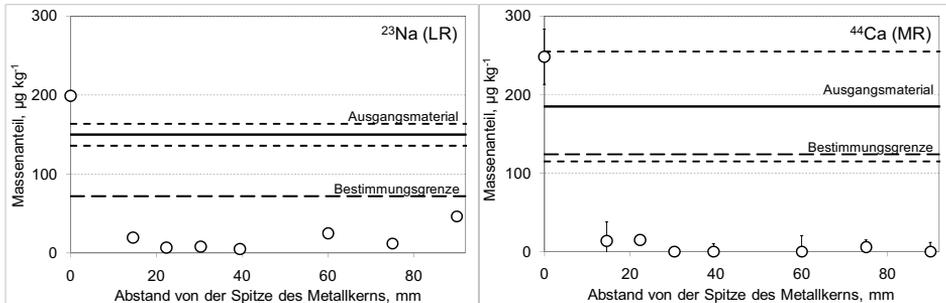


Abb. 83 In niedriger (LR) bzw. mittlerer (MR) Auflösung nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards gemessene Verteilung von  $^{23}\text{Na}$  und  $^{44}\text{Ca}$  in dem Metallkern der In-Fixpunktzelle (Kreise) sowie Elementgehalt in dem In-Ausgangsmaterial (durchgezogene Linie). Die Unsicherheitsbalken bei den Fixpunkt-Proben bzw. die gestrichelten Linien für das Ausgangsmaterial zeigen die Standardabweichungen des Mittelwertes aus meist 4 Parallelmessungen

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass das Ausgangsmaterial von reinem Zn und In beim Aufschmelzen in Ar-Atmosphäre in einer Fixpunktzelle offensichtlich bzgl. einiger Elemente gereinigt wird. Das geschieht sehr wahrscheinlich durch Verdampfung von leichtflüchtigen Elementen (wie z. B. Cs, K, Cd, Na) oder durch Bildung unlöslicher oder flüchtiger Verbindungen, wie von Carbiden bzw. von Oxiden (wie z. B. S, Ca, Mg, Al). Der axiale Anstieg der Massenanteile mancher detektierten Elementspuren (Abb. 81 und Anhang H) deutet auf eine Anreicherung an der Oberfläche der Metallschmelze hin. Aufgrund der Unebenheit der Metalloberfläche kann aber genau dort nicht gemessen werden. Der nächste Datenpunkt weist einen Abstand von ca. 1 cm unter der Oberfläche der Schmelze auf. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Massenanteile der Elementspuren in Richtung der Oberfläche der Schmelze noch weiter ansteigen. Vermutlich sammeln sich die unlöslichen und spezifisch leichteren Verbindungen an der Oberfläche der Metallschmelze im Tiegel. Einige werden dagegen am Boden des Tiegels abgesetzt (wie Na und Ca in In). Zusätzlich wurde ein gewisser Hinweis auf die Kontamination des Fixpunkt-Materials durch die im Tiegel vorhandenen Elementspuren (z. B. F) erhalten.

Diese Ergebnisse sollen konkret der Verbesserung der Qualität der Fixpunkttemperatur-Messung dienen. Dabei kann aus den gemessenen Massenanteilen und der Verteilung der vorhandenen Elementspuren ein erstes Bild des Einflusses

bestimmter Verunreinigungen auf die gemessene Fixpunkttemperatur abgeleitet werden. Bis zum jetzigen Zeitpunkt existiert noch kein geschlossenes Modell, auf dessen Basis der Einfluss unterschiedlicher Spurenverunreinigungen auf die gemessenen Fixpunkttemperaturen berechnet oder vorhergesagt werden kann. Die mit den hier durchgeführten Untersuchungen entwickelten Möglichkeiten zur genaueren Bestimmung der Massenanteile von Spurenverunreinigungen in den Fixpunktmaterialien ist eine wichtige Voraussetzung solcher Modellmessungen und eine Voraussetzung zur Herstellung definierter Bedingungen für vergleichbare Fixpunkttemperaturmessungen. Des Weiteren können aus den detektierten Massenanteilen bestimmter Analyten auch einige wichtige Schlussfolgerungen über die Reinheit der verwendeten Apparatur gezogen werden. In diesem Sinne hat sich die GD-MS mit den durchgeführten Messungen als aussagekräftige Methode zur Reinheitsbestimmung des Materials in den Zink- und Indium-Fixpunktzellen erwiesen.

### 5.1.9 Ergebnisse zum Ringversuch CCQM-P107 für Zinkmatrix

Der Ringversuch CCQM-P107 war eine Pilotstudie [216,217] auf hohem metrologischen Niveau im Rahmen des CCQM (Consultative Committee for Amount of Substance), dem internationalen Komitee für die Metrologie chemischer Messungen im Bereich der Meterkonvention. Nachdem ein vorangegangener Ringversuch mit einer Nickelmatrix (CCQM-P62) [218,219] wenig erfolgreich verlaufen war, sollte mit diesem Ringversuch der nächste Schritt getan werden, um die Messfähigkeit – insbesondere der für die Metrologie in der Chemie zuständigen Staatsinstitute interessierter Länder – für die Problematik der Spurenbestimmung in Reinstmetallen abzugleichen. Diese Messfähigkeit ist letztlich die Voraussetzung zur Schaffung von materiellen Realisierungen Primärer Nationaler Rückführnormale im Bereich der Elementbestimmung [220].

Um die notwendige Genauigkeit von z. B.  $10^{-4}$  [221] für den Massenanteil der Hauptkomponente (im vorliegenden Fall den Massenanteil von Zn in der Zinkprobe) zu erreichen, führt aufgrund mangelnder Präzision letztendlich keine Direktbestimmung der Hauptkomponente zum Ziel, vielmehr müssen die Massenanteile aller möglichen Verunreinigungen, d. h. aller anderen Elemente des Periodensystems, bestimmt und summarisch von 100 % abgezogen werden (s. Kapitel 3.2). Der vorliegende Ringversuch hatte insofern einen vereinfachten Modellcharakter, als hierbei nur 6 vorgegebene Elementspuren (Ag, Bi, Cd, Cr, Ni und Tl) und deren summarischer Massenanteil zu bestimmen waren.

Um eine genaue Bestimmung der Massenanteile der vorgegebenen Analyten in den CCQM-Proben (s. Kapitel 4.1.1) zu gewährleisten, wurden GD-MS-Kalibrierkurven mit synthetischen Standards (Blindprobe, mit  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg kg}^{-1}$

bzw.  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  dotierte Presslinge) erstellt und deren Bestimmtheitsmaße ermittelt (Abb. 84). Nur für Chrom war die Streuung der Kalibrierpunkte relativ hoch, was mit einem hohen Cr-Blindwert im Ausgangspulver erklärt wird. Bei den anderen Analyten war die lineare Korrelation der Werte sehr gut ( $R^2 > 0,99$ ). Die Richtigkeit der Kalibrierkurven wurde anhand des ZRM BAM-M601 überprüft, jedoch waren dabei von den relevanten Analyten nur Tl und Cd zertifiziert (Abb. 85).

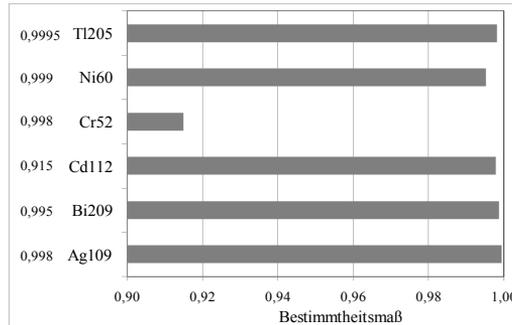


Abb. 84 Bestimmtheitsmaße aus den Kalibrierkurven für die 6 zu bestimmenden Elemente

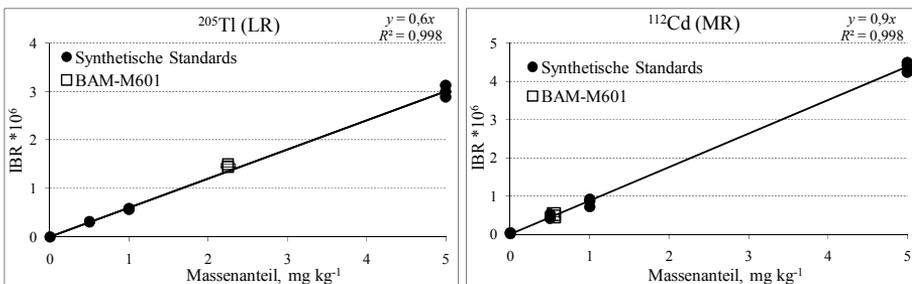


Abb. 85 Kalibrierkurven für Thallium (LR, links) und Cadmium (MR, rechts) in Zinkmatrix im Bereich von  $0 \text{ mg kg}^{-1}$  bis  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  mit je 3 dargestellten Einzelmessungen pro dotiertem Massenteil, sowie Werte von Zink-ZRM BAM-M601. Horizontale Unsicherheitsbalken bei den Messwerten des ZRM stellen die Unsicherheit der zertifizierten Werte dar

Die Massenanteile der Analyten in den CCQM-Proben (2 Proben aus Würfeln, s. Kapitel 4.1.1) wurden mit Hilfe der erhaltenen Kalibrierkurven bestimmt (Tabelle 29). Die Unsicherheit der Bestimmung der Analytmassenanteile wurde gemäß Anhang A berechnet und beinhaltet die Unsicherheit der Probenmessung sowie die Ungenauigkeit der Kalibrierkurven. Die Unsicherheiten der Massenanteile in den Kalibrierstandards wurden als vernachlässigbar klein eingeschätzt. In der Abb. 86 sind die Ergebnisse der Bestimmung von Ag, Bi, Cd, Cr, Ni und Tl mit den dazugehörigen Unsicherheiten aller teilnehmenden Laboratorien, unter Angabe der von ihnen angewendeten analytischen Methoden, verglichen.

Tabelle 29: Die mit der Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmte Massenanteile  $w$  von Ag, Bi, Cd, Cr, Ni und Tl in dem CCQM Zn-Material, die absolute ( $u$ , Erweiterungsfaktor  $k = 1$ ) und relative (RSD) Unsicherheit der Messung. Zusätzlich ist die Summe ( $\Sigma$ ) der sechs hier zu bestimmenden Verunreinigungen mit dazugehörigen Unsicherheiten angegeben

Analyt	$w(\text{Analyt}), \text{mg/kg}$	$u, \text{mg/kg}$	RSD, %
Ag	0,94	0,05	5
Bi	0,05	0,003	6
Cd	1,23	0,026	2
Cr	3,6	0,3	9
Ni	4,08	0,05	1
Tl	0,8	0,023	3
$\Sigma$	10,7	0,3	3

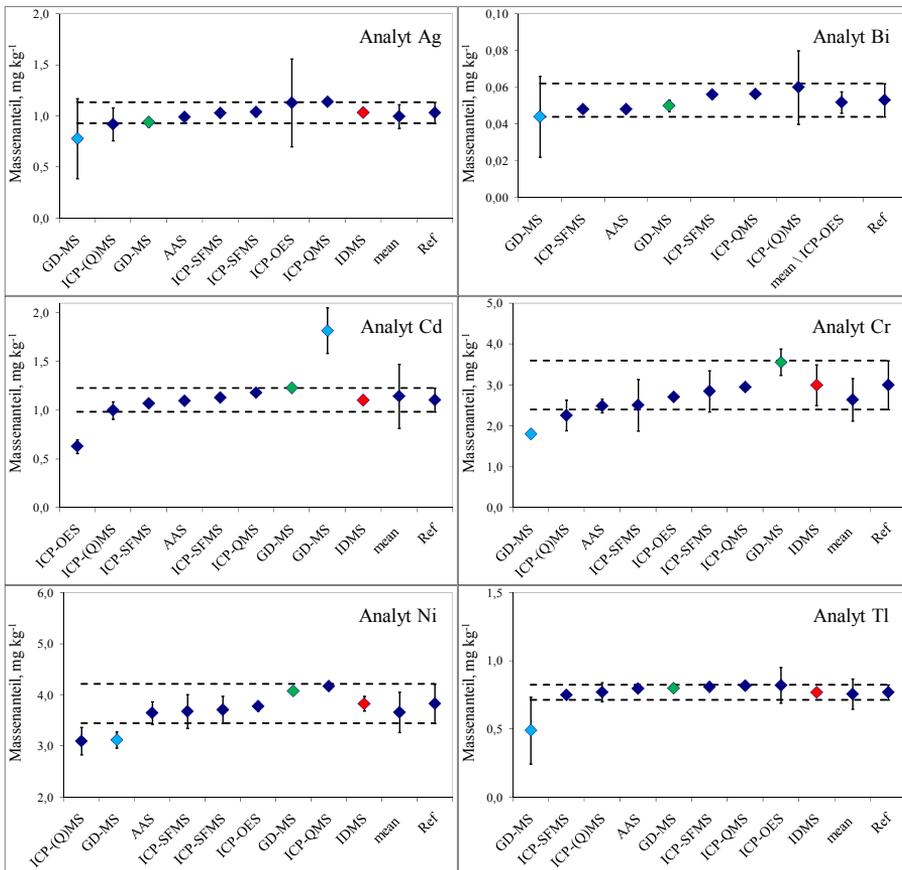


Abb. 86 Vergleich der von den teilnehmenden Laboratorien gelieferten Ergebnisse zur Gehaltsbestimmung von Ag, Bi, Cd, Cr, Ni und Tl in reinem Zink mit Angabe der angewendeten analytischen Methoden. Mittelwert aller Ergebnisse („mean“, für Bi ohne den Werte der ICP-OES - „mean\ICP-OES“) und Referenzwert (Ref). Die Darstellung der Unsicherheiten basiert auf einem Erweiterungsfaktor von  $k = 1$

Die Werte, die im Rahmen dieser Arbeit mit der GD-MS mit der Kalibrierung durch synthetische Standards ermittelt und als Ergebnisse abgegeben wurden, sind in der Abb. 86 grün hervorgehoben. Die rot markierten Punkte zeigen die Ergebnisse der Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (IDMS, Isotope Dilution Mass Spectrometry: für Cr IDMS-ICP-SF-MS; für Ag, Cd, Ni, Tl IDMS-TIMS). Die IDMS wird zu den absoluten analytischen Methoden gezählt. Die Genauigkeit der IDMS-Ergebnisse kann sehr hoch sein, weshalb ihre Ergebnisse als besonders glaubwürdig im Sinne von Referenzwerten gelten. Da die IDMS für die Bestimmung von monoisotopen Elementen nicht eingesetzt werden kann, wurde kein Wert für Bi von dem entsprechenden Laboratorium abgegeben. Die Unsicherheiten des Referenzwertes beinhalten die Unsicherheit der IDMS-Bestimmung, sowie eine Homogenitätskomponente. Für alle Unsicherheiten im Rahmen des Ringversuches wurde ein Erweiterungsfaktor von  $k = 1$  verwendet, wobei die Verwendung eines Erweiterungsfaktors von  $k = 2$  (auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von etwa 95 %) der gängigen Praxis entspricht.

Aus der Abb. 86 geht hervor, dass die von der BAM im Rahmen dieser Arbeit mit der GD-MS ermittelten Ergebnisse mit dem Mittelwert („mean“ bzw. „mean\ICP-OES“) sowie auch mit den Ergebnissen des IDMS-Laboratoriums gut bis sehr gut übereinstimmen. Außer der BAM hat nur noch ein Laboratorium die GD-MS-Methode im Rahmen der Pilotstudie CCQM-P107 eingesetzt (Abb. 86, hellblau), allerdings wurde als Spektrometer das „VG 9000“ verwendet. Auffallend sind die relativ hohen Unsicherheiten bei der Bestimmung von Ag, Bi und Tl, die von diesem Laboratorium angegeben wurden und die auf die Benutzung der Standard-RSF-Werte für die Quantifizierung zurückzuführen sind. Für die Bestimmung von Cd, Cr und Ni konnte das Gerät mit ZRM kalibriert werden, demzufolge konnten für diese Elemente kleinere Unsicherheiten erreicht werden. Im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen, die alle direkt auf die SI-Einheit zurückgeführt sind, sind sämtliche Ergebnisse des Labors, das mit dem Standard-RSF-Konzept bzw. mit ZRM für die Kalibrierung gearbeitet hat, nur über Zwischenstufen, teilweise auch nicht rückverfolgbar, auf die SI-Einheit rückführbar. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen (grüne Punkte) haben für alle bestimmten Elemente deutlich kleinere Unsicherheiten, die vergleichbar mit den Unsicherheiten von etablierten präzisen Methoden wie der ICP-MS und der AAS sind. Außerdem ist offensichtlich, dass die eigenen Ergebnisse nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards viel näher am jeweiligen Mittelwert („mean“ bzw. „mean\ICP-OES“) und an den IDMS-Ergebnissen liegen als die Werte des anderen GD-MS-Laboratoriums.

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich der notwendige Homogenitätstest des untersuchten Zinkmaterials für die Pilotstudie CCQM-P107 mit der GD-MS durchgeführt. Dabei wurden 6 Proben (aus Stiften bzw. aus Würfeln, s. Kapitel 4.1.1) je 5 Mal

gemessen, und die Ergebnisse wurden verglichen (Tabelle 30). Für Ag, Bi, Cd, Cr und Ni betrug die Standardabweichung der Einzelmessung, ermittelt aus 5 Messungen einer Probe, nur etwa die Hälfte der jeweiligen Standardabweichung der Mittelwerte aus 5 Messungen für jede der 6 Proben. Für Ti konnte kein Unterschied beider Standardabweichungen festgestellt werden. Die maximale relative Standardabweichung wurde für Cr festgestellt, diese lag bei 15 %. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass innerhalb der in der Pilotstudie angestrebten maximalen relativen Abweichung der Massenanteile der Analyten von 30 % das Zinkmaterial ausreichend homogen ist.

Tabelle 30: Ergebnisse des Homogenitätstestes mit 6 Proben (1 und 6 - Würfeln, 2-5 - Stifte). Die Werte für eine Probe stellen Mittelwerte von fünf Einzelmessungen dar

	<sup>109</sup> Ag(LR)			<sup>209</sup> Bi(LR)			<sup>111</sup> Cd(LR)		
	w / mg/kg	s / mg/kg	s <sub>rel</sub> / %	w / mg/kg	s / mg/kg	s <sub>rel</sub> / %	w / mg/kg	s / mg/kg	s <sub>rel</sub> / %
Probe 1	1,108	0,012	1	0,053	0,002	3	1,13	0,03	3
Probe 2	0,847	0,014	2	0,062	0,003	4	1,41	0,07	5
Probe 3	0,929	0,032	3	0,053	0,003	6	1,29	0,01	1
Probe 4	0,937	0,012	1	0,051	0,001	1	1,38	0,11	8
Probe 5	0,852	0,017	2	0,047	0,003	6	1,35	0,12	9
Probe 6	0,987	0,026	3	0,058	0,002	3	1,08	0,02	2
Zwischen Proben	0,943	0,097	10	0,054	0,006	10	1,27	0,14	11

	<sup>52</sup> Cr(MR)			<sup>60</sup> Ni(MR)			<sup>203</sup> Ti(MR)		
	w / mg/kg	s / mg/kg	s <sub>rel</sub> / %	w / mg/kg	s / mg/kg	s <sub>rel</sub> / %	w / mg/kg	s / mg/kg	s <sub>rel</sub> / %
Probe 1	3,96	0,28	7	4,05	0,12	3	0,77	0,02	3
Probe 2	3,64	0,05	1	4,44	0,09	2	0,87	0,06	7
Probe 3	3,64	0,04	1	4,23	0,10	2	0,85	0,06	7
Probe 4	3,36	0,73	22	3,74	0,15	4	0,79	0,05	6
Probe 5	2,71	0,07	2	3,68	0,13	4	0,73	0,06	9
Probe 6	4,22	0,30	7	4,23	0,17	4	0,75	0,04	6
Zwischen Proben	3,59	0,52	15	4,06	0,30	7	0,79	0,06	7

Im Rahmen des CCQM-P107 wurde auch bewertet, ob die Differenz zwischen einem abgegebenen Wert und dem IDMS-Ergebnis bzw. dem Mittelwert die kombinierte Unsicherheit (Unsicherheit des gelieferten Wertes, des IDMS-Wertes und möglicher Inhomogenität) bei  $k = 2$  nicht überschreitet. Zusätzlich wurde überprüft, ob die Differenz des abgegebenen Wertes mit dem der IDMS ein 30 % Unsicherheitsintervall um den IDMS-Wert nicht über- bzw. unterschreitet. Bei allen sechs Analyten, die im Rahmen dieser Arbeit mit der GD-MS durch Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmt wurden, sind diese Voraussetzungen erfüllt, was für das andere GD-MS-Laboratorium (ohne Kalibrierung mit synthetischen Standards) nicht durchgängig der Fall war.

Der Vergleich der Ergebnisse der internationalen Pilotstudie CCQM-P107 hat auf hohem metrologischen Niveau bewiesen, dass die Kalibrierung der GD-MS mit rückgeführten flüssig dotierten synthetischen Standards die Richtigkeit der Ergebnisse hochgradig verbessert und die Unsicherheiten der Bestimmung von Analytmassenanteilen maßgeblich verkleinert. Schlussfolgernd kann die GD-MS-Methode mit dieser Art

der Kalibrierung auf gleichem Qualitätsniveau wie z. B. die ICP-MS in metrologischen Ringversuchen und Zertifizierungsringversuchen eingesetzt werden, da die Analyseergebnisse bei dieser Kalibrierung auf das Internationale Einheitssystem direkt rückführbar sind und gezeigt wurde, dass sie sehr genau mit den Referenzwerten übereinstimmen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die GD-MS zeitsparend und mit hoher Aussagekraft für Homogenitätsuntersuchungen reiner Metalle im Spurenbereich der Analyten einsetzbar ist. Als Direktmethode ohne chemische Probenvorbereitung und mithin frei von den damit verbundenen Kontaminationen und Analytverlusten ist die GD-MS mit der beschriebenen Art der Kalibrierung als sehr zukunftssträchtige Bezugsmethode bei metrologischen und bei Zertifizierungsringversuchen an Metallen einzuschätzen. Der große Vorteil ergibt sich auch im Vergleich mit Flüssigproben-Methoden, für die oftmals sehr ähnliche Verfahren zum Probenaufschluss verwendet werden. Im Vergleich von deren Ergebnissen mit denen der GD-MS können leicht systematische Störungen in der Aufschlussprozedur auffindig gemacht werden.

### **5.1.10 Schlussfolgerungen und Ausblick zu den Untersuchungen mit der GD-MS**

Mit der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode zur Kalibrierung der beiden Typen der kommerziellen GD-MS-Geräte („VG 9000“ und „Element GD“) mit selbst hergestellten synthetischen Standards systematisch untersucht und in wesentlichen Punkten der Anwendung ausgeweitet und insgesamt erheblich weiterentwickelt. Es wurden detaillierte systematische Untersuchungen zur Herstellung, Homogenität und Richtigkeit der synthetischen Kalibrierproben durchgeführt. Dabei wurden die flüssige Dotierung mit Standardlösungen, die feste Dotierung mit Mikro- und Nanopulvern, sowie die flüssige Dotierung mit Nanopulvern in einer Suspension verglichen, wobei die flüssige Dotierung mit Standardlösungen die besten Ergebnisse lieferte. Bei TOF-SIMS, REM- und GD-MS-Untersuchungen der flüssig dotierten Presslinge wurde eine homogene Verteilung der dotierten Elemente in Form feinsten Partikel (sehr wahrscheinlich der Analytsalze) an der Oberfläche der Matrixkörner festgestellt, wie sie mit den anderen Methoden nicht erreicht wurde. Einzelne Schritte zur Herstellung von synthetischen Standards wurden optimiert. Es wurde gezeigt, dass der Pressdruck beim Pressen von dotierten Pulvern einen wesentlichen Einfluss auf die Messergebnisse ausübt. Dieser wichtige Aspekt wird in der Praxis bei der Analyse von gepressten Pulverproben oft vernachlässigt. Als ein Ergebnis der Untersuchungen wurden Standardarbeitsanweisungen zur Herstellung von synthetischen Standards, sowie zur Optimierung der Arbeitsparameter und Durchführung der Messung mit dem „Element GD“ erstellt.

Das an der BAM vorhandene und für diese Arbeiten benutzte „Element GD“ ist das zweite Gerät, das von der Firma Thermo Fisher Scientific verkauft wurde. Demzufolge traten naturgemäß während der Arbeit etliche technische Probleme auf, die verstanden und behoben werden mussten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Optimierung der Arbeitsparameter (Stromstärke und Ar-Gasfluss) der neuen modifizierten Grimmschen Anregungsquelle sowie deren Auswirkung auf die Messergebnisse untersucht. Eine Erhöhung der Stromstärke und/oder Senkung des Ar-Gasflusses hat zu einer Senkung der RSF-Werte bzw. Erhöhung der Empfindlichkeit der Methode, besonders für Elemente mit kleineren Ionisationspotenzialen geführt. Es liegt nahe, dass das beobachtete Verhalten mit der Erhöhung der Spannung und einer erhöhten Elektronenstoßionisation erklärt werden könnte.

Die Kalibrierung mit synthetischen Standards wurde für Fe-, Cu-, Zn-, In-, Co- und Co-C-Matrices im dotierten Massenanteilsbereich von  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  bis zu  $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  am Spektrometer „Element GD“ durchgeführt. Für binäre Stoffgemische wurde ein Modell zur Errechnung der Massenanteile der Matrixkomponenten aus den gemessenen Daten aufgestellt. Umfassende Analysen der hochreinen Metallproben mit Anwendungen in der Thermometrie (Zn- und In-Fixpunktmaterialien, sowie Co- und Co-C-Eutektika), in der chemischen Analytik (Zn- und In-Primärnormale) und in der Forschung in Richtung der verbesserten Energiegewinnung (Fe und Fe-Cr) wurden durchgeführt. Dabei wurden die RSF-Werte nach der Kalibrierung mit den entsprechenden Standard-RSF-Werten verglichen, sowie die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt. Am Beispiel der Cu-Matrix wurden die Untersuchungen mit Proben unterschiedlicher Geometrie (flach und Pins mit quadratischem und kreisförmigem Querschnitt) durchgeführt, wobei Rückschlüsse auf den Einfluss der Probengeometrie auf die Analyseergebnisse gezogen wurden. Hierbei konnte u. a. erstmals mit synthetischen, aus dotiertem Pulver gepressten, pin-förmigen Kalibrierproben gearbeitet werden, wobei die ersten RSF-Werte für die Analyse von Pin-Proben mit dem „Element GD“ ermittelt wurden. Ebenso wurde erstmals der Nachweis erbracht, dass mit nur geringen analytischen Nachteilen die wesentlich besser herstellbaren Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt anstelle von solchen mit kreisförmigem Querschnitt auch am „Element GD“ eingesetzt werden können.

Bei Aufhalten in anderen analytischen Laboratorien (NRC, Ottawa, CA und AQura, Hanau, DE) wurde erstmals die Kalibrierung des GD-Massenspektrometers „VG 9000“, des Vorgängermodells des „Element GD“, mit synthetischen Standards in Form von flachen und Pin-Proben erfolgreich durchgeführt. Dabei wurden neue matrixspezifische RSF-Werte für ca. 50 Analyten in Cu- und Zn-Matrices ermittelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anwendbarkeit des in der heutigen Praxis am häufigsten angewendeten Standard-RSF-Konzepts für das „Element GD“ hinterfragt. Es

wurde festgestellt, dass die Standard-RSF-Werte des Herstellers für das eingesetzte Gerät nicht einfach übernommen werden dürfen. Dagegen zeigten die an demselben Gerät ermittelten Standard-RSF-Werte eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Soll-Werten und bewiesen somit grundsätzlich die Anwendbarkeit des matrixfreien Standard-RSF-Konzeptes für den neuen Massenspektrometertyp „Element GD“ unter der Voraussetzung, dass diese an demselben Gerät ermittelten worden sind.

Bei den Untersuchungen von Materialien aus verschiedenen Positionen in einer Fixpunkt-Zelle konnte ein Verteilungsbild der Elementspuren in der Fixpunkt-Zelle gewonnen werden. Dabei deuteten die Analysenergebnisse der In- und Zn-Fixpunkt-Zellen auf eine Anreicherung einiger Elementspuren auf der Oberfläche der Schmelze und anderer am Boden des Tiegels. Diese Untersuchungen trugen zum Verständnis der ablaufenden Prozesse in der Zelle sowie zur Verbesserung der Genauigkeit der Fixpunkttemperaturmessung bei.

Der hohe Qualität der Messergebnisse bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards konnte durch die erfolgreiche Teilnahme an dem Ringversuch zwischen den nationalen Metrologieinstituten CCQM-P107 für die Bestimmung des Massenanteils der Hauptkomponente (Zink) durch Messung von Spurenanteilen nachgewiesen werden. Die Kalibrierung mit selbst hergestellten synthetischen Standards erwies sich auch hierbei als eine zuverlässige und sehr genaue Quantifizierungsmethode, die, im Gegensatz zu einer Kalibrierung mit ZRM, für ein wesentlich breiteres Spektrum an Matrices, und besonders an Analyten im wichtigen Ultraspuren-Massenbereich angewendet werden kann. Dabei ist ein wesentlicher Vorteil, dass die Matrix- und Analyten-Zusammensetzung maximal an die zu analysierende Probe angepasst werden kann und dass der Erhalt von direkt auf das internationale Einheitssystem rückführbaren Messergebnissen gewährleistet wird.

Die weiteren Arbeiten sollten sich mit der Analyse weiteren Matrices mit der GD-MS nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards befassen. Insbesondere ist dabei die Kohlenstoff-Matrix eine große und interessante Herausforderung, da diese Matrix für viele technische Anwendungen von erheblicher Bedeutung ist und mit nasschemischen Analysemethoden aufgrund einer sehr aufwendigen und meist unvollständigen Probenauflösung kaum untersucht werden kann.

Desweiteren stellt die Analyse von Nichtmetallen in metallischen Proben mit der GD-MS ein großes Forschungsgebiet dar. In der Publikation von Lange *et al.* [222] wurde eine bessere Empfindlichkeit der Detektionen von nichtmetallischen Analyten wie P und S durch Zugabe von He zu dem Ar-Entladungsgas mit dem „Element GD“ gezeigt. Es können aber auch andere Gas-Gemische erprobt und angewendet werden. Allerdings dürfte hierbei die verbesserte Abdichtung der GD-Quelle im Mittelpunkt der C-, N-, O- und H-Bestimmung mit „Element GD“ stehen.

## 5.2 Teil II: Empfindlichkeitserhöhung der Grimmschen GD-OES durch Einbeziehung des Hohlkathodeneffekts

### 5.2.1 Kupfermatrix

Die Kupfermatrix wurde zuerst analysiert, da sie ein relativ einfaches und gut bekanntes Spektrum hat. Zuerst wurden die Kupfer-ZRM unter Verwendung der gleichen Parameter für P- und H-Proben (300 V, 50 mA) untersucht. Eine starke Erhöhung der Signalintensität wurde bei den H-Proben beobachtet (Abb. 87). Eine Signalserhöhung ist eine Voraussetzung, um niedrigere Nachweisgrenzen und höhere Signal-zu-Untergrund-Verhältnisse (SBR) zu erreichen. Die SBR-Werte werden als Differenz des Signalmaximums  $I_{\max}$  und der Untergrundintensität  $I_{\text{bkg}}$ , also der Nettointensität, dividiert durch die Untergrundintensität neben der gemessenen analytischen Linie, ausgewertet (Gl. 16).

$$SBR = \frac{I_{\max} - I_{\text{bkg}}}{I_{\text{bkg}}} \quad (\text{Gl. 16})$$

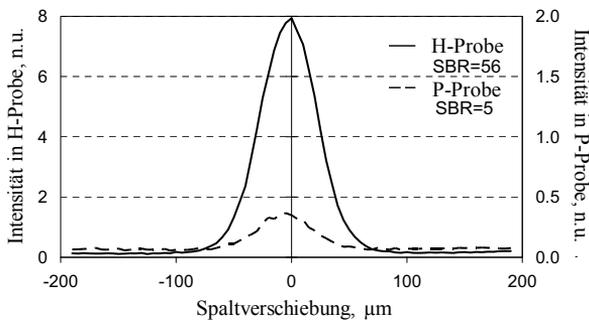


Abb. 87 Spektrum der Silicium Atominie ( $\lambda = 288,157 \text{ nm}$ ) in dem Kupfer-ZRM ERM-EB386 ( $14,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Si}$ ), gemessen als P- und als H-Probe. Beide Proben wurden mit den gleichen Parametern (300 V, 50 mA, Gasdruck ca. 1,2 kPa für P- bzw. ca. 0,4 kPa für H-Probe) untersucht. Zu beachten sind die unterschiedlichen Ordinatenkalierungen

Der Effekt der Empfindlichkeitserhöhung lässt sich in diesem Fall nicht allein mit einer Vergrößerung der abgetragenen Oberfläche bei der Untersuchung der H-Proben im Vergleich zu den P-Proben erklären. Die zu analysierende Fläche der H-Proben ist nur 16 Mal größer als die der P-Proben, während das Nettosignal (= Signalmaximum minus Untergrund) der H-Probe ca. 25 Mal höher ist als im Fall der P-Proben. Außerdem wurden deutlich kleinere Ablagerungen von abgetragenen Material an der Oberfläche

des Anodenrohrs nach der Untersuchung der H-Probe im Vergleich zur P-Probe beobachtet. Diese Beobachtung dient als qualitativer Hinweis auf eine kleinere Anzahl an Probenteilchen, die nach deren Abtrag von der H-Probenoberfläche in das innere Volumen des Anodenrohrs übergehen. Aus beiden Beobachtungen kann gefolgert werden, dass die im Fall der H-Probe beobachteten hohen Signalintensitäten sehr wahrscheinlich auch mit einer längeren Verweilzeit und mit häufigeren Anregungsprozessen der Probenteilchen in dem Hohlkörper der H-Probe zusammenhängen, d. h. dass sie mit dem Auftreten des Hohlkathodeneffekts zu erklären sind (s. Kapitel 3.7). Der Umstand geringerer Ablagerungen des abgetragenen Materials an der Anodenoberfläche ist einer der Vorteile von Analysen der H-Proben, da dies die Lebensdauer eines Anodenrohrs verlängert. Zusätzliche muss das optische Fenster nicht so oft gesäubert werden wie bei Messungen der P-Proben, was besonders für die Analyse von Elementen mit Wellenlängen der Hauptnachweislinien von unter ca. 200 nm relevant ist. Bei diesen Wellenlängen treten normalerweise Störungen auf, die durch Absorption der Strahlung von den Ablagerungen am optischen Eintritt des Spektrometers verursacht werden.

Die Verwendung der selben GD-Parameter für beide Probenarten ist allerdings nicht optimal, sondern nur ein Kompromiss für einen ausgewogenen Vergleich von beiden Arten von Probenformen. Es wurde deshalb eine Parameteroptimierung durchgeführt, um maximale Netto-Intensitäten für jeden Probentyp zu erreichen. Für die H-Proben wurden eine Spannung von 450 V und eine Stromstärke von 250 mA als optimale Parameter bestimmt, da diese das höchste und gleichzeitig stabile Signal lieferten. Für die P-Probe wurde die Parameteroptimierung entsprechend dem als typisch für den Vorgang der Optimierung ausgewählten Beispiel in der Tabelle 31 durchgeführt. Beim Vergleich unterschiedlicher Parameter führen eine Spannung von 500 V und eine Stromstärke von 100 mA zu den höchsten SBR-Werten bei gleichzeitig stabilen Signalen für die meisten Analyten.

Tabelle 31: Optimierung der Werte von Stromstärke und Spannung für die Magnesiumatomlinie ( $\lambda = 383,83 \text{ nm}$ ) in der Kupfer-P-Probe des ZRM ERM-EB386 ( $29,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Mg}$ ). SBR = Signal-zu-Rausch-Verhältnis

		Spannung, V			
		500	700	900	1100
Stromstärke, mA	20	SBR = 0,39	<b>SBR = 0,34<sup>*)</sup></b>	SBR = 0,38	unstabil
	50	SBR = 0,55	SBR = 0,60	SBR = 0,63	unstabil
	100	<b>SBR = 0,73<sup>**)</sup></b>	SBR = 0,66	unstabil	unstabil

<sup>\*)</sup> Parameter, die für eine Kupferprobenanalyse in der Routinearbeit eingesetzt werden („P-Probe normal“)

<sup>\*\*)</sup> Ermittelte maximale Parameter („P-Probe maximal“)

Aus der Tabelle 31 ist zu sehen, dass mit dem als „P-Probe maximal“ ermittelten Parametersatz wesentlich höhere SBR-Werte erreicht werden. Dieser Parametersatz sollte aber bei den in der GD-OES oft üblichen Tiefenprofilmessungen aufgrund der hohen Abtragungsraten und der demzufolge schlechten Tiefenauflösung nicht verwendet werden. Wenn die niedrigsten erreichbaren Nachweisgrenzen für die Analyse nicht entscheidend sind, ist es auch bei bulk-Analysen vorteilhaft, die Kompaktproben mit niedrigeren Strömen zu untersuchen aufgrund der bei höheren Strömen auftretenden Drift der Signale nach den ersten 150-200 s der Messung unter Verwendung des Parametersatzes „P-Probe maximal“.

Beim Vergleich der P- und H-Proben unter Verwendung optimaler Parameter wurde eine noch stärkere Signalerhöhung bei der Analyse der H-Proben erreicht. Wenn man die Abb. 88 mit der Abb. 87 vergleicht ist zu erkennen, dass für die Siliciumatomlinie 288,157 nm unter Verwendung optimaler Parameter eine Nettosignalerhöhung um einen Faktor von ca. 150 erreicht wurde, während unter Verwendung der gleichen Parameter für beide Probenarten eine Signalerhöhung um einen Faktor von nur 25 beobachtet wurde.

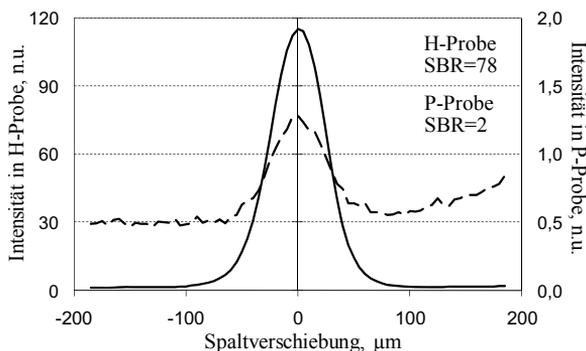


Abb. 88 Spektrum der Siliciumatomlinie ( $\lambda = 288,157 \text{ nm}$ ) im Kupfer-ZRM ERM-EB386 ( $14,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Si}$ ), gemessen als P- und als H-Probe mit den jeweils optimalen Parametern

Naturgemäß trugen in vielen Fällen die wesentlich höheren Empfindlichkeiten (signifikant größere Anstiege der Kalibrierkurven, Abb. 89) bei Messung der H-Proben zu deutlich besseren Detektionsmöglichkeiten der Analyten mit kleinen Massenanteilen bei. Zusätzlich wurde oftmals eine deutlich bessere Trennung von Spektralinterferenzen der benachbarten Linien bei den H-Proben beobachtet (z. B. Abb. 90). Das könnte damit erklärt werden, dass der Innenraum der Hohlkathode nur ein schwaches Feld aufweist [184], was zu einem schmalen Signal einer Spektrallinie führt infolge der Abwesenheit von Linienverbreiterungen durch äußere Felder. Dadurch wird auch der Untergrund in der

Nähe starker Linien verringert [223], da ja die den Untergrund bestimmenden Seitenflügel eine geringere spektrale Ausdehnung erhalten.

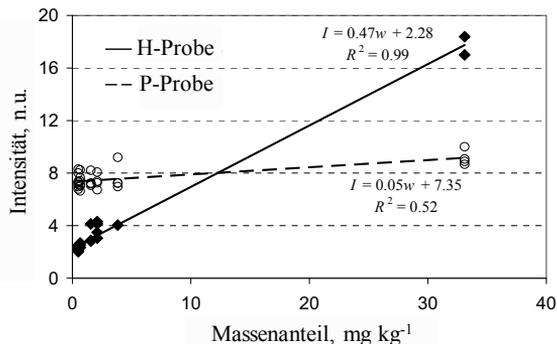


Abb. 89 Kalibrierkurven für die Titanatomlinie ( $\lambda = 365,350 \text{ nm}$ ) in den untersuchten Kupfer-ZRM (BAM M381 bis ERM-EB386), gemessen als P- und als H-Probe, ( $I = \text{Intensität}$ ,  $w = \text{Massenanteil von Ti}$ )

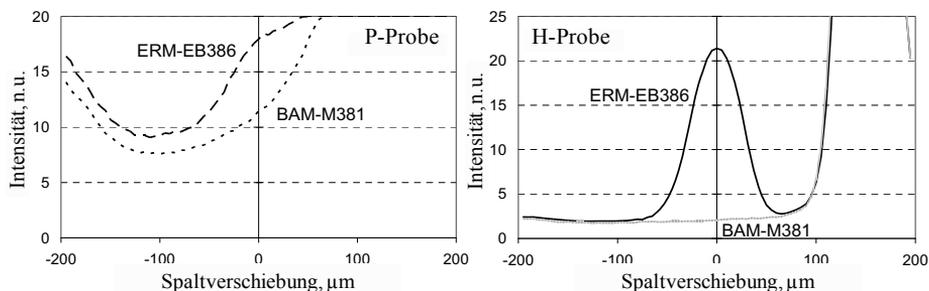


Abb. 90 Spektrum der Titanatomlinie ( $\lambda = 365,350 \text{ nm}$ ) in den Kupfer-ZRM BAM-M381 ( $<0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Ti}$ ) und ERM-EB386 ( $33,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Ti}$ ), gemessen als P- und als H-Probe

Ein Vergleich der für unterschiedliche Matrices berechneten SBR-Werte ist in der Tabelle I.1 (Anhang I) dargestellt. Eine Erhöhung der SBR-Werte bis zu einem Faktor von 53 für die Messung der H-Proben anstelle der P-Proben wurde festgestellt. Dies deutet auf z. T. erhebliche Steigerungen der Empfindlichkeit und der Nachweisstärke hin ( $\text{SBR}_H/\text{SBR}_P > 1$  in der Tabelle I.1, Anhang I). In einigen Fällen wurde bei der Messung der H-Proben ein Signal detektiert, das zu einem Analytgehalt gehört, der unter der Detektionsmöglichkeit der gewöhnlichen GD-OES lag ( $\text{SBR}_H > 0$ ,  $\text{SBR}_P = 0$  in der Tabelle I.1, Anhang I).

Eine interessante Beobachtung wurde beim Vergleich der Atom- und Ionenlinien vom Matrixelement während einer Messung an beiden Proben typen unter den gleichen Parametern (300 V und 50 mA) gemacht (Abb. 91). Hier ist zu sehen, dass im Vergleich zur Messung der P-Proben bei der Messung einer H-Probe das Atomliniensignal wesentlich erhöht wird während das Signal der Kupferionenlinie etwas gesenkt wird.

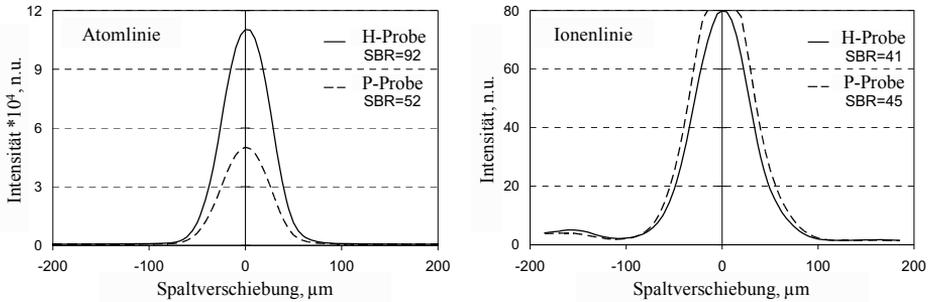


Abb. 91 Spektren von Kupfer- (Matrix)-Spektrallinien: Atomlinie ( $\lambda = 327,396 \text{ nm}$ ) und Ionenlinie ( $\lambda = 219,226 \text{ nm}$ ) in dem ZRM ERM-EB386, jeweils gemessen als P- und H-Probe

Es ist bekannt, dass eine hohe Atomdichte bei der Hohlkathodenentladung dominiert. Deswegen ist die Intensitätserhöhung der Atomlinien leicht verständlich. Es ist aber nicht so klar, warum die Ionenliniensignale nicht ebenso erhöht werden. Es kann vermutet werden, dass bei einem niedrigeren Argondruck (wie er in dieser Arbeit bei einer Messungen der H-Proben im Vergleich zu P-Proben beobachtet wurde) nicht genug Argonionen und metastabile Argonatome vorhanden sind, die in den Penning- und Ladungsübertragungs- Ionisationsmechanismen eine entscheidende Rolle spielen, sowie für den Probenablation verantwortlich sind [224]. Caroli [201] beobachtete auch niedrigere Gasdrucke, die für eine Hohlkathodenentladung charakteristisch sind. Yang und Harrison [70] haben im Gegensatz zu den hier dargestellten Ergebnissen über eine wesentlich stärkere Intensitätserhöhung für Ionenlinien als für Atomlinien berichtet. Daher haben sie vermutet, dass der HC-Effekt für massenspektrometrische Methoden besonders vorteilhaft sein könnte. Allerdings wurde dabei nicht berücksichtigt, dass in der OES nur die Signale der *angeregten* Ionen gemessen werden, die im Vergleich zu der Anzahl der Ionen im Grundzustand klein sein könnte. In einem Massenspektrometer werden jedoch alle Ionen gemessen (unabhängig vom Anregungszustand). Eine Erhöhung der Anzahl von angeregten Ionen führt aber nicht unbedingt zur Erhöhung der Gesamtanzahl von Ionen (Grundzustand plus angeregte Zustände). Daher muss eine Erhöhung des Signals einer Ionenlinie in der GD-OES nicht unbedingt eine mögliche Signalsteigerung in der GD-MS bedeuten.

Steers und Hodoroaba haben gezeigt [86], dass die Intensität der Ionenlinie Cu II 219,23 nm durch mehrere Effekte beeinflusst wird (z. B. Selbstabsorption u. ä.). Dadurch könnte die verringerte Intensität der Cu II 219,23 nm, die aus der Abb. 91 folgt, auch auf diese Weise erklärt werden. Es erwies sich als nachteilig, dass lediglich die oben diskutierte Kupferionenlinie gemessen werden konnte, da an dem vorhandenen Spektrometer die Messung des Spektrums nur auf einige bestimmte Wellenlängen beschränkt ist. Der Effekt der Intensitätserhöhung für Atomlinien im Vergleich zu der

vergleichsweise geringen Erniedrigung eines Ionenliniensignals konnte für andere Elemente mit den untersuchten ZRM aus reinem Kupfer aufgrund der zu niedrigen Massenanteile an Elementspuren (teilweise unter den Nachweisgrenzen der konventionellen GD-OES) nicht weitergehend überprüft werden. Für die weiteren HC-Untersuchungen wurde deshalb eine Stahlprobe eingesetzt.

## 5.2.2 Stahlmatrix

Um den Effekt der Intensitätserhöhung für Atomlinien und der Reduzierung der Intensität von Ionenlinien zu überprüfen, wurde das Stahl-ZRM BAM SUS-1 R (mit hohen Massenanteilen an Cu, Ni, Fe und Cr) analysiert. Beide, Atom- und Ionenlinien dieser Elemente, konnten an dem eingesetzten Gerät LECO SDP-750 zuverlässig gemessen werden. Als nachteilig erwies sich der Umstand, dass es aufgrund Signalinstabilität nicht möglich war, das untersuchte ZRM als P- und als H-Proben mit einem jeweils gleichen Parametersatz zu messen. Als Kompromiss wurde der Vergleich der Stahl- P- und H-Probe mit der jeweils gleichen elektrischen Leistung durchgeführt (s. Kapitel 4.2).

Eine starke Intensitätserhöhung der Atomlinien wurde bei den Untersuchungen der Stahl-H-Probe für Ag, Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Si, Sn und Zn beobachtet. Die Intensitäten der Ionenlinien blieben dabei den bei der Analyse der P-Proben gemessenen etwa vergleichbar oder lagen etwas niedriger (Beispiel für Analyt Ni in der Abb. 92). Dieses Ergebnis entspricht etwa den oben ausgeführten Ergebnissen bei den Untersuchungen der Kupferproben.

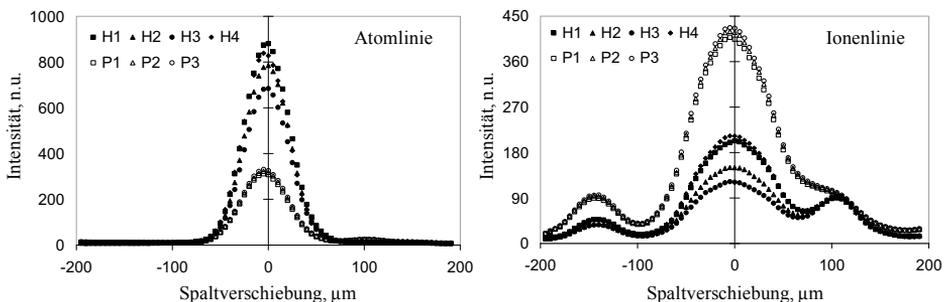


Abb. 92 Spektrum der Nickelatomlinie ( $\lambda = 349,292 \text{ nm}$ ) und der Nickelionenlinie ( $\lambda = 225,386 \text{ nm}$ ) in der Stahlprobe BAM SUS-1 R, gemessen als P- und als H-Probe (H1, H2, H3, H4 – vier unabhängige Messungen der H-Probe; P1, P2, P3 – drei unabhängige Messungen der P-Probe)

In der Abb. 92 ist eine schlechtere Wiederholpräzision der Messungen der H-Proben im Vergleich zu den Messungen der P-Proben zu sehen. Es könnten zwei möglichen Erklärungen für dieses Verhalten diskutiert werden: 1) Kontamination der Probe vom Bohrer während der Probenpräparation und/oder 2) thermische Effekte, die aus den

unterschiedlichen Proben temperaturen während der Untersuchungen von nicht gekühlten H-Proben resultieren. Die Richtigkeit der ersten Vermutung ist eher unwahrscheinlich, da die gemessenen Intensitäten nach dem mehrmaligen Abglimmen der Oberfläche der Bohrung nicht sanken. Die zweite Vermutung wird dadurch gestützt, dass die Argonflussraten und demzufolge auch der Argondruck in der Quelle eine große Streuung bei den vier unabhängigen Messung der H-Proben (11 %) gegenüber den drei unabhängigen Messungen der P-Proben (0,5 %) aufwies. Das wird so erklärt, dass der effektive Gasfluss im Inneren der Hohlkathode in stärkerem Maße als bei P-Proben von der Proben temperature beeinflusst ist, wodurch auch die volumenbezogene Anzahl an Gasatomen in der Kathodenregion beeinflusst werden kann. Daraus schlussfolgernd wird die Streuung der Messergebnisse mit der Streuung der Gasflusswerte bei Messung der H-Proben infolge der unterschiedlichen Proben temperaturen erklärt.

Es wurde außerdem bei den Untersuchungen der Stahlproben, wie auch zuvor bei den Kupferprobenanalysen, eine bessere Trennung von Interferenzen und in manchen Fällen ein ganz anderes Spektralmuster beobachtet (Abb. 93). Im Allgemeinen werden viele Spektralinterferenzen durch Atom- oder Ionenlinien von jeweils anderen Elementen verursacht. Man kann davon ausgehen, dass in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Intensitäten der interferierenden Ionenlinien eher verringert werden, während die der interferierenden Atomlinien bei einem Wechsel von P- zu H-Proben erhöht werden.

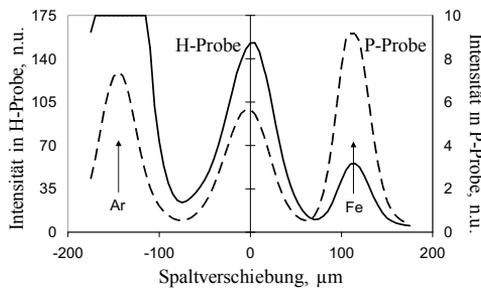


Abb. 93 Spektrum der Kobaltatomlinie ( $\lambda = 345,351 \text{ nm}$ ) in der Stahlprobe BAM SUS-1 R, gemessen als P- und H-Probe. Links – die Argonatomlinie ( $\lambda = 345,410 \text{ nm}$ ); rechts – die Eisenatomlinie ( $\lambda = 345,277 \text{ nm}$ ). Zu beachten ist die unterschiedliche Ordinatenskalierung

So wurde z. B. gemäß der Abb. 93 die Intensität der Kobalt-Atomlinie ca. 23-mal erhöht (von 6 n.u. in der P-Probe auf 140 n.u. in der H-Probe). Gleichzeitig wurde die benachbarte Atomlinie von Fe nur um einen Faktor von 6 erhöht (vom 9 n.u. in der P-Probe auf 50 n.u. in der H-Probe).

Die Stahlprobe wurde auch unter Anwendung der Parameter „P normal“ (700 V, 20 mA) bzw. „H optimal“ (350 V, 250 mA) untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den

Messungen bei jeweils gleicher elektrischer Leistung verglichen. Abb. 94 zeigt, dass die maximale Intensität für eine Silber-Atomlinie bei der Untersuchung der H-Proben unter Anwendung optimaler Parameter erreicht wurde.

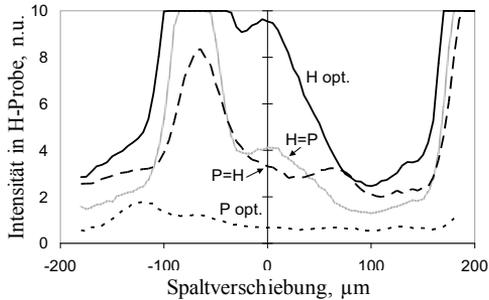


Abb. 94 Spektren der Silber-Atomlinie ( $\lambda = 338,289 \text{ nm}$ ) in der Stahlprobe BAM SUS-1 R (Massenanteil nicht zertifiziert), gemessen als P- und als H-Probe mit unterschiedlichen Parametern: H opt.: H-Probe, optimale Parameter (350 V, 250 mA); H = P: H-Probe, gleiche elektrische Leistung wie P-Probe (300 V, 170 mA) und P = H: P-Probe, gleiche elektrische Leistung wie H-Probe (500 V, 100 mA); P norm.: P-Probe, typische Parameter (700 V, 20 mA)

Der Vergleich der SBR-Werte, die bei Verwendung der Stahlprobe BAM SUS-1 R aus den Intensitäten unterschiedlicher analytischer Linien und den dazu gehörenden Untergrundintensitäten berechnet wurden, ist in der Tabelle I.2 (Anhang I) dargestellt. Zusätzlich ist die Veränderung der SBR-Werte beim Übergang von P- zu H-Proben gezeigt (SBR-Vergrößerungsfaktor). Es wurde eine Empfindlichkeitserhöhung für alle vom Spektrometer messbaren Analyt-Atomlinien in der Probe BAM SUS-1 R festgestellt. Für die Ionenlinien wurde entweder keine Empfindlichkeitserhöhung (NiII) oder eine Empfindlichkeitssenkung (FeII,  $\text{SBR}_H/\text{SBR}_P < 1$ ) detektiert. Unter optimalen Parametern konnte für die in dieser Probe gemessenen Spektrallinien eine SBR-Erhöhung bis zu einem Faktor von 17 beim Übergang zur H-Probe erreicht werden.

### 5.2.3 Zinkmatrix

Zusätzlich zu Kupfer und Stahl wurde Zink als eine der komplizierteren, weil niedrig schmelzenden, Matrices untersucht. Diese Matrix wird für die Bestimmung von Fixpunkttemperaturen in der Thermometrie eingesetzt, daher ist deren Untersuchung zusammen mit der Analyse der Indiummatrix eine wichtige Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Zuerst wurden einige Versuche mit P- und H-Proben unter den jeweils gleichen Parametern durchgeführt. Bei Untersuchungen der H-Proben unter diesen Parametern (300 V, 50 mA) wurde eine Signalinstabilität beobachtet, was eine Analyse der Zink-H-Proben unter gleichen Bedingungen schwierig machte. Somit wurde entschieden, im

Weiteren die für jede Probenart optimalen Arbeitsparameter zu verwenden. Die Zink P-Proben wurden bei 700 V und 20 mA untersucht. Diese Parameter werden auch in der Routineanalytik von Zink mit der GD-OES eingesetzt. Für H-Proben konnte nur unterhalb von Werten von 330 V und 250 mA ein stabiles Signal erreicht werden. Als Ursache der Instabilität wurde ein lokales Schmelzen der Zinkoberfläche in der Bohrung vermutet.

Ähnlich zu Kupfer- und Stahlmatrices, wurden für Zinkproben ebenfalls höhere Empfindlichkeiten bei den H-Proben beobachtet (Abb. 95).

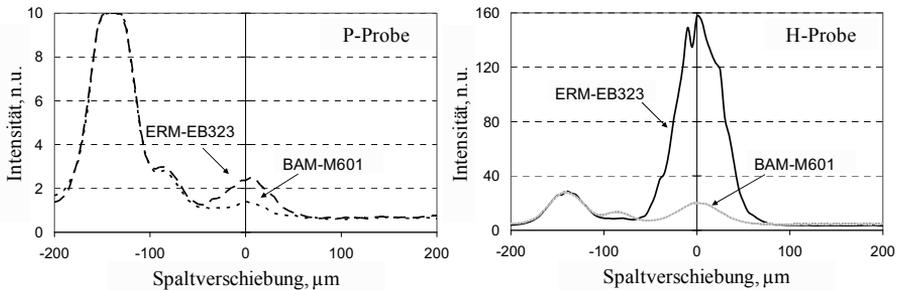


Abb. 95 Spektrum der Kupferatomlinie ( $\lambda = 327,396 \text{ nm}$ ) in den Zink-ZRM BAM-M601 ( $1,89 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cu}$ ) und ERM-EB323 ( $18,9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cu}$ ), gemessen als P- und H-Probe

Der Vergleich von SBR-Werten, die für verschiedene analytische Linien berechnet wurden, ist in der Tabelle I.3 (Anhang I) dargestellt. Eine SBR-Erhöhung bis zu einem Faktor von 21 wurde erreicht. Die Signalerhöhung beim Wechsel von P- zu H-Proben war bei der Zinkmatrix nicht so signifikant wie bei der Kupfer- oder Stahlanalyse, weil höhere Werte der GD- Parameter für die Zinkproben aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes von Zink nicht verwendet werden konnten. Eine bessere Empfindlichkeit bei der Messung der H-Proben erlaubt jedoch die Bestimmung von kleinen Massenanteilen an Elementspuren, die bei einer Untersuchung der mit einer gewöhnlichen GD-OES mit flachen Proben (P-Proben) nicht detektiert werden konnten (z. B. Nickel in der Abb. 96; weitere Beispiele s. in der Tabelle I.3, Anhang I ( $\text{SBR}_P = 0, \text{SBR}_H > 0$ )).

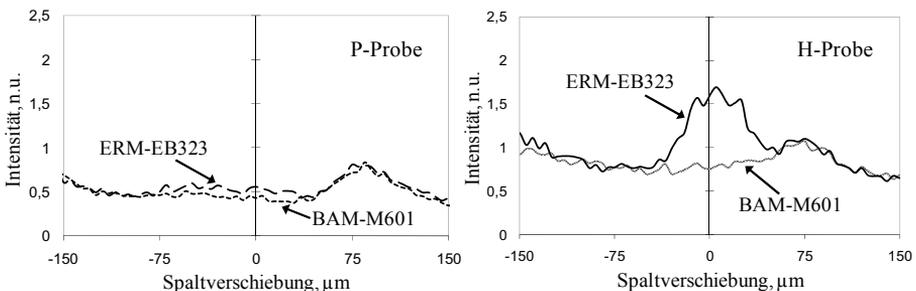


Abb. 96 Spektrum der Nickelatomlinie ( $\lambda = 349,292 \text{ nm}$ ) in den Zink-ZRM BAM-M601 und ERM-EB323 (die Ni-Massenanteile in beiden ZRM sind nicht zertifiziert), gemessen als P- und als H-Probe

Die Linienprofile der H-Probe in den Abb. 95 und Abb. 96 sind nicht so glatt wie gewöhnlich. Ein Beitrag zu den beobachteten instabilen Signalen (kein glatter Linienverlauf des Spektrums) könnte in einer möglichen Plasmainstabilität während der Untersuchungen der H- Zinkproben bestehen. Feine „Kügelchen“, anscheinend von geschmolzenem Zink, wurden an der Oberfläche der Bohrung nach der Analyse der H-Proben beobachtet. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Zink während der Messung oberflächlich aufschmilzt. Hierzu wurden zusätzliche Untersuchungen der Probenoberfläche mit REM durchgeführt (s. Kapitel 5.2.4).

Das zweite in dieser Arbeit untersuchte thermische Fixpunktmaterial – Indium - wurde für die HC-OES-Untersuchungen nicht eingesetzt. Im Vergleich zu Zink (420 °C) hat Indium eine noch niedrigere Schmelztemperatur (157 °C). Das ließ erwarten, dass bei einer Analyse von Indium als H-Probe die thermischen Effekte eine maßgebende Rolle spielen würden. Somit ließen sich eine verringerte Reproduzierbarkeit sowie eine unzureichende Empfindlichkeit der Messung infolge der Anwendbarkeit nur deutlich geringerer GD-Leistungen erwarten.

Offensichtlich können die dargestellten Untersuchungen mit der Ausnutzung des HC-Effekts an dem Grimmschen GD-OES für die niedrigschmelzenden Matrices nicht ohne erhebliche Einschränkungen der zu erwartenden Vorteile gegenüber flachen Proben durchgeführt werden. Jedoch könnte eine ausreichende Kühlung das Auftreten von thermischen Effekten vermeiden helfen oder zumindest deutlich abschwächen, um somit eine ähnliche Empfindlichkeitserhöhung wie bei Kupfer- und Stahlmatrices zu erreichen.

### **5.2.4 Untersuchung der abgeglimten Probenoberflächen mit der Rasterelektronenmikroskopie**

Bei den GD-OES-Untersuchungen wurden zwei höher schmelzende Matrices (Kupfer und Stahl) sowie eine Matrix mit einer niedrigeren Schmelztemperatur (Zink) analysiert. Es wurde beobachtet, dass Zink-H-Proben viel empfindlicher auf große Plasmaleistungen reagieren, wobei die Stabilität der Messsignale stark beeinflusst wurde. Ein lokales Aufschmelzen der Probenoberfläche wurde als Ursache vermutet.

Um die Struktur von den durch das Plasma abgeglimten Probenoberflächen zu untersuchen und sich ein Bild von den während der Messung ablaufenden Prozessen zu machen, wurden eine Kupfer- (ZRM BAM-M384) und eine Zink Probe (ZRM ERM-EB322) mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) „Zeiss Gemini Supra 40“ untersucht. Man muss hervorheben, dass die beiden Proben insgesamt länger als 30 Minuten abgeglimmt wurden (Mit den Arbeitsparametern – Cu: 300 V und 50 mA, sowie 450 V und 250 mA; Zn: 300 V und 50 mA, sowie 330 V und 250 mA –s. Kapitel 5.2.1). Die H-Proben wurden durch Korrosionserodierung längs zerschnitten (s. Anhang J), damit man die

Formänderung der ursprünglich zylindrischen Bohrung und die oberflächliche Materialstruktur unterschiedlicher Positionen entlang der Bohrung vergleichen konnte. Bei beiden Bohrungen (Abb. J.1, Anhang J) wurde eine relativ kleine Verbreiterung im Boden-Bereich festgestellt. Dieses weist darauf hin, dass das Plasma in dem unteren Teil der HC intensiver brannte. Über die im Boden-Bereich ausgeweitete HC-Form wurde auch in einigen früheren Forschungsarbeiten berichtet [190,225].

In der Abb. 97 sind Aufnahmen aus der Bohrungsöffnung in dem Kupfer-ZRM dargestellt. Man sieht bei einer geringen Vergrößerung<sup>†</sup> (Abb. 97 (a)), dass die Oberfläche ein Muster aufweist, das vermutlich von einem ungleichmäßigen Abtrag der Kristallite in der Kupferprobe stammt. Verscharen *et al.* [226] haben gezeigt, dass der Abtrag einer Probe mit einer Glimmentladung stark vom Kristallgitter und dessen Ausrichtung abhängt. Es ist somit zu vermuten, dass das Muster auf der abgeglimmten Probenoberfläche infolge eines ungleichmäßigen Abtrages der Metallkristallite mit unterschiedlichen Ausrichtungen entstanden ist. Ähnliches Muster wurde auch bei Untersuchungen von P-Proben beobachtet (s. Anhang J, Abb. J.2 und J.3).

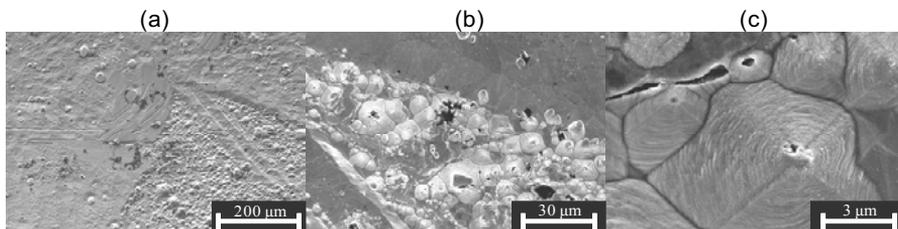


Abb. 97 REM-Aufnahmen vom Anfangsbereich der HC-Bohrung in der Kupferprobe BAM-M384. Vergrößerung (a) 500-fach; (b) 3 000-fach und (c) 10 000-fach

In der Abb. 97 (b) und (c) ist zu erkennen, dass es sich bei einer Glimmentladung um ein bzgl. der Gastemperatur kaltes Plasma ohne thermische Abtragung der Probe handelt. Eine charakteristische pyramidenförmige Struktur der kubisch flächenzentrierten Cu-Kristallite ist ein deutlicher Hinweis auf einen „mechanischen“ Abtrag der Probenatome durch Sputterprozesse ohne Aufschmelzen und Verdampfen. In der Abb. 97 (c) sind sogar die einzelnen Wachstumsschichten einer Kupfer-Kristallitpyramide zu erkennen. Wenn man aber die Struktur der Probenoberfläche entlang der Bohrung miteinander vergleicht (Abb. 98) sieht man, dass diese immer feiner wird und die scharfkantigen Kupfer-Kristallpyramiden (Abb. 98 (e)) mehr verschmolzen aussehen, je tiefer in der Bohrung fortgeschritten wird (Abb. 98 (g, h)). Dies zeigt erneut, dass die Materialabtragung im Bodenbereich der HC stärker durch thermische Prozesse dominiert wurde.

<sup>†</sup> Die in diesem Kapitel angegebenen Vergrößerungen sind die nominalen Gerätevergrößerungen des REM (19“ Bildschirm), deshalb wurde zur Orientierung zusätzlich eine Längenskalierung in den Abbildungen eingefügt.

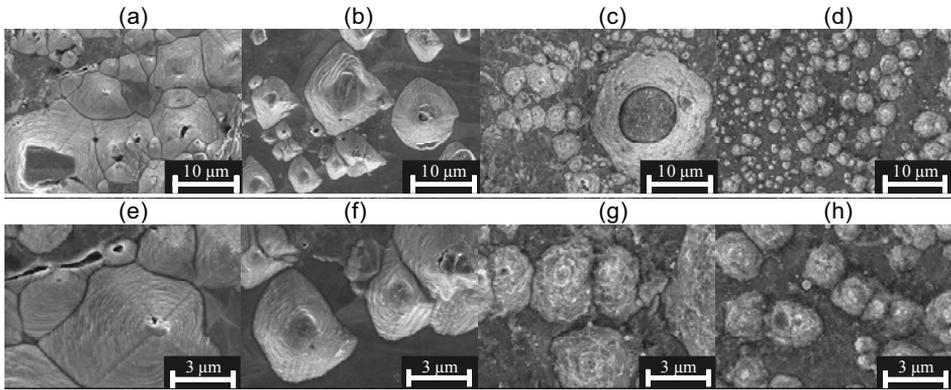


Abb. 98 REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur der Kupfer-HC-Probe aus verschiedenen Tiefen der Bohrung: a, e – Bohrungsöffnung; d, h – Boden der Bohrung; b, f ca. 5 mm Bohrungstiefe; c, g – ca. 8 mm Bohrungstiefe. Vergrößerung: a, b, c, d – 10 000-fach; e, f, g, h – 30 000-fach

Ebenso wurden Aufnahmen der Oberfläche der HC-Bohrung in der Zinkprobe gemacht. Wie schon aufgrund des Verhaltens während der Messung vermutet wurde (s. o.), traten offensichtlich bei der Analyse der Zinkmatrix lokale thermische Effekte an der abgetragenen Fläche auf. Es wurde eine verschmolzene Struktur der Kristallite in einigen Zonen entlang der HC-Bohrung beobachtet. In der Nähe der Bohrungsöffnung (Abb. 99 (a)) sowie in der Mitte (Abb. 99 (c)) und am Boden (Abb. 99 (e), (f)) der Bohrung wurden zwar einzelne Zinkkristallite zu erkennen, jedoch wurden im mittleren Bereich wiederholt Stellen von miteinander verschmolzenen Zinkkörnern festgestellt (Abb. 99 (b), (d)).

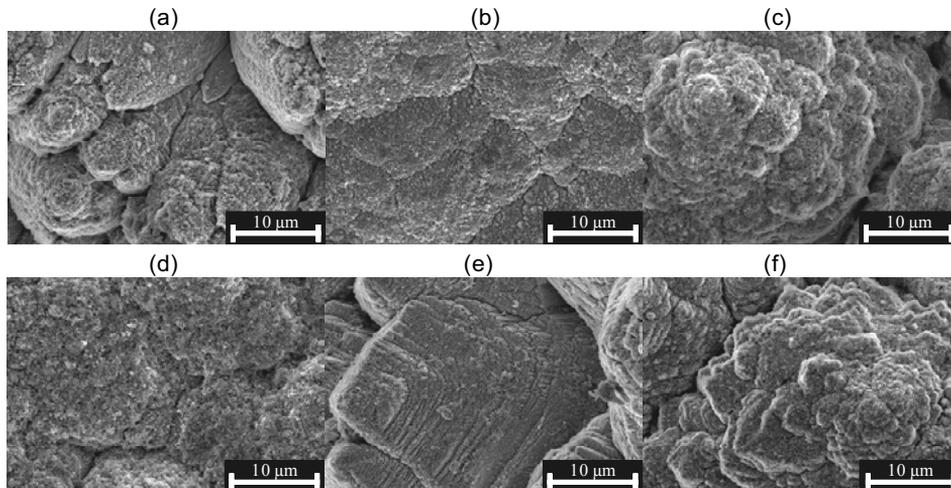


Abb. 99 REM Aufnahmen des Kraters der Zink-HC-Probe ERM-EB322 entlang der Bohrung: (a) Bereich der Bohrungsöffnung; (e), (f) Boden der Bohrung; (b), (c), (d) Bereiche in der Mitte. Vergrößerung 10 000-fach

Bei einer weiteren Vergrößerung von 30 000 (Abb. 100) wird der Unterschied zwischen einer Oberfläche, die allein durch Sputterprozesse abgetragen wurde, und einer Oberfläche, wo zusätzlich ein thermischer Abtrag stattgefunden hat, noch deutlicher.

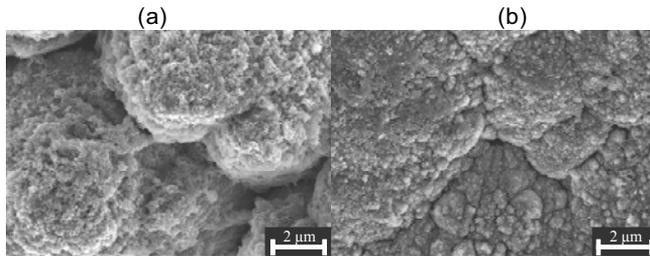


Abb. 100 REM-Aufnahmen des Kraters einer Zink-HC-Probe. (a) Ausschnitt aus der Abb. 99 (a); (b) Ausschnitt aus der Abb. 99 (b). Vergrößerung 30 000-fach

Bei einer Betrachtung der Oberflächenstruktur im Krater einer flachen Zn-Probe wurden ebenfalls einzelne Kristallite mit einer z. T. angeschmolzenen Oberfläche festgestellt (s. Abb. J.4, Anhang J). Offensichtlich treten im Fall einer Zinkprobe schon bei kleinen Plasmaleistungen thermische Effekte beim Materialabtrag auf. Das hebt noch einmal die Notwendigkeit einer intensiven Kühlung von Zinkproben während der Messung hervor.

Die REM-Untersuchungen haben bewiesen, dass die lokalen thermischen Oberflächeneffekte bei der Zinkmatrixanalyse eine größere Rolle als bei der Kupferanalyse spielen. Es wurden deutlich mehr Veränderungen der abgetragenen Oberflächenstruktur durch das lokale Schmelzen bei der Zinkmatrix beobachtet. Bei der Kupfermatrix dagegen dürfen deutlich höhere Leistungen eingesetzt werden. Diese Aussage stützt sich auf die an Kupferproben beobachtete scharfkantige Pyramidenstruktur, selbst wenn diese bei höheren Plasmaleistungen abgeglüht worden waren. Hierbei war diese Struktur offenbar nur insignifikant durch das Plasma geändert worden.

### 5.2.5 Ergänzende Untersuchungen zur Einbeziehung des Hohlkathodeneffekts bei der GD-MS

Zusätzlich zu den Untersuchungen an der GD-OES wurden einige ergänzende Untersuchungen des Hohlkathodeneffekts an dem neu entwickelten GD-Massenspektrometer „Element GD“ durchgeführt. Wie es von den GD-OES-Ergebnissen zu erwarten war, wurde keine Signalerhöhung, sondern eine Signalschwächung beobachtet (Tabelle 32). Optimale elektrische Parameter wurden entsprechend der maximalen Ionenstrahlintensität und der Signalstabilität für jede HC-Geometrie ermittelt und eingesetzt. Die Strom- und Gasflusswerte wurden vorgegeben, die Spannung stellte sich an der GD-Quelle des Massenspektrometers dementsprechend ein.

Tabelle 32: Vergleich der Ionensignale von Kupfer ( $^{63}\text{Cu}$ , niedrige Auflösung), die während der Analyse des Kupfer-ZRM BAM-M384 als P-Probe (Tiefe = 0 mm) und H-Probe (verschiedene Durchmesser und Tiefen) mit optimalen GD-Parametern gemessen wurden

Durchmesser, mm	Tiefe, mm	$^{63}\text{Cu}$ Intensität, $10^{11}$ cps	Strom, mA	Entladungsgas, mL/min	Spannung, V
8	0 <sup>a</sup>	8,0	60	350	945
8	3	4,0	60	350	635
8	3	5,0	90	300	987
8	4	4,5	160	275	916
8	5	6,0	250	300	690
8	6	6,0	300	300	618
8	13,5	2,2	300	350	325
8	15	2,1	300	325	326
4	15	3,0	300	325	293

<sup>a</sup> P-Probe

Die erhöhte Verweilzeit der Analytome, die für HC-Entladungen typisch ist, stellt einen großen Vorteil für die Intensitätserhöhung der optischen Emissionslinien dar. Andererseits führt diese Art der Entladung zu einem geschwächten Fluß von neutralen und geladenen Probenatomen zur Anode in der GD-Quelle und damit auch durch die Einlasskonen in das Massenspektrometer. Diese Feststellung wird durch den Fakt unterstützt, dass viel kleinere Ablagerungen an der Oberfläche der Anodenkappe des Anodenrohrs der GD-Quelle des GD-MS nach der Messung der H-Proben im Vergleich zur Messung der P-Proben beobachtet wurden. Dies entspricht auch den zuvor bei den Untersuchungen mit der GD-OES beschriebenen Beobachtungen. Außerdem konnte die bei den Untersuchungen mit der GD-OES festgestellte Intensitätsschwächung von Ionenlinien als ein Hinweis darauf gewertet werden, dass keine Erhöhung der massenspektrometrischen Signale bei Einsatz von H-Proben zu erwarten wäre.

In der Tabelle 32 ist zu sehen, dass sich mit zunehmender Tiefe der Hohlkathodenbohrung die Werte der optimalen Stromstärke erhöhen, während sich die Werte der entsprechenden Spannungen erniedrigen. Auch wenn die gleichen Werte für die Stromstärke und den Gasfluss des Entladungsgases am Spektrometer programmiert wurden, so stellte sich die Spannung für die H-Probe (mit  $\varnothing$  8 mm  $\times$  3 mm) niedriger ein als für die P-Probe (mit  $\varnothing$  8 mm  $\times$  0 mm). Bei der Analyse einer tief gebohrten H-Probe ( $\varnothing$  4 mm  $\times$  15 mm) blieb die Spannung über die 20 Minuten Messzeit stabil, während sie bei einer Analyse der flachen P-Probe ( $\varnothing$  8 mm  $\times$  0 mm) auch bei deutlich niedrigerer Stromstärke nach 20 Minuten abfiel (um etwa 10 V). Als Erklärung dafür könnten die geringeren Ablagerungen des abgetragenen Probenmaterials an der Anodenoberfläche im Falle der H-Probe dienen, die eine höhere zeitliche Signalstabilität begünstigen.

Um zu überprüfen, ob das Plasma bis auf den Boden einer 15 mm tiefen HC-Bohrung brennt, wurden ca. 0,5  $\mu\text{L}$  einer Lanthan-Lösung (1 g/L) auf dem Boden der Bohrung

platziert und anschließend getrocknet. Andere Tropfen wurden in verschiedenen Tiefen der Bohrung auf die hohlzylindrische Wand der Bohrung aufgebracht und getrocknet. Es wurde kein signifikanter Unterschied zwischen den Lanthansignalen der unterschiedlich platzierten Tropfen festgestellt, die auf einer Wand nahe an der Anode und auf dem Boden einer Bohrung positioniert worden waren. Jedoch war das Lanthansignal nach ca. 2 min Brennzeit (Plasmastabilisierung) bei den Bohrungstiefen von 13,5 und 15 mm ( $\varnothing$  8 mm) ca. eine Größenordnung höher als bei Bohrungen mit niedrigeren Tiefen. Es wurde beobachtet, dass während der ersten 2 min des Abglimmens das Lanthansignal bei Bohrungen mit kleineren Tiefen steiler abfiel als bei solchen mit größeren Tiefen. Das weist noch einmal auf den kleineren Abtrag des Probenmaterials bei einer Hohlkathode und/oder auf die langsamere Änderung der Gaszusammensetzung bzw. höhere effektive Verweilzeit der Teilchen in den tieferen HC-Körpern hin. Ebenso wurde festgestellt, dass in der Bohrung mit  $\varnothing$  4 mm  $\times$  15 mm noch zwei bis vier Mal höhere Lanthansignale auftraten als in der Bohrung mit  $\varnothing$  8 mm  $\times$  15 mm gemessen wurden. Anscheinend wird bei einem kleineren HC-Durchmesser der Abtragungsprozess bzw. die Erneuerung der Zusammensetzung des inneren HC-Volumens noch langsamer vollzogen.

### **5.2.6 Schlussfolgerungen und Ausblick zu den Untersuchungen mit GD-OES**

Der Hohlkathodeneffekt wurde für die Empfindlichkeitssteigerung der GD-OES ausgenutzt. Eine Signalerhöhung wurde für Emissionslinien verschiedener Analyten in allen drei Matrices (Kupfer, Stahl und Zink) bei demselben niedrigen Signaluntergrund wie bei flachen Proben erreicht. Damit wurden die Signal-zu-Untergrund-Verhältnisse (SBR) in den H-Proben im Vergleich zu den P-Proben bis um einen Faktor von 58 erhöht. Die besseren Empfindlichkeiten haben die Bestimmung von kleinen Massenanteilen an Elementspuren ermöglicht, die teilweise außerhalb der Detektionsmöglichkeiten der konventionalen (P-Proben-) GD-OES lagen. Zusätzlich wurde mit H-Proben in manchen Fällen eine bessere Trennung von durch benachbarte Linien verursachten Interferenzen erreicht. Eine z. T. sehr starke Erhöhung der Atomlinienintensitäten und relativ geringe Senkung der Ionenlinienintensitäten wurde beobachtet. Dies wurde mit einem niedrigeren Gasdruck in der HC-Entladung im Vergleich zu einer Grimmschen GD mit flachen Proben erklärt.

Ein zusätzlicher eher technischer Vorteil bei der Ausnutzung des HC-Effektes in der GD-OES mit Hilfe von gebohrten Proben ist die längere Lebensdauer eines Anodenrohrs und eine verringerte Notwendigkeit, das Fenster des Spektrometers zu säubern. Diese Aussage basiert auf der Tatsache, dass deutlich geringere Ablagerungen des abgetragenen Materials an der Anode nach der Analyse von H-Proben festgestellt

wurden. Daraus geht auch hervor, dass eine niedrigere Zahl an Probenteilchen, die in der HC-Bohrung abgetragen werden, in das innere Volumen der Anode übergehen. Es ließ sich erwarten, dass eine Kombination der HC mit einer Grimm-Typ-Quelle an einem GD-MS-Gerät nicht vorteilhaft sein würde. Dieser Umstand wurde durch die späteren zusätzlichen Untersuchungen des HC-Effektes am GD-MS-Gerät „Element GD“ bestätigt.

Während der GD-OES-Messungen der H-Proben aus Zink wurden einige Signalinstabilitäten beobachtet, die mit einem lokalen Schmelzen der Probenoberfläche erklärt wurden. Dies wurde durch REM-Untersuchungen bestätigt. Der Umstand erlaubte es nicht, die Untersuchungen an der Zinkmatrix mit höheren Plasmaleistungen durchzuführen und damit die für Analyse des Fixpunktmaterials notwendige Empfindlichkeit zu erreichen. Ungeachtet dessen wurde auch für Zink eine Erhöhung der SBR-Werte bei Messungen der H-Proben festgestellt, was eine Elementspurenbestimmung von Gehalten unter den Nachweisgrenzen der üblichen GD-OES (P-Proben) ermöglichte.

Zukünftige Arbeiten mit der HC-OES könnten auf die Variation der Größe des Hohlkathodenkörpers gerichtet sein, vor allem dessen Tiefe. Bei diesen Untersuchungen könnte ermittelt werden, in wieweit ein „vollständiger“ HC-Effekt sich analytisch von einer „verkürzten“ HC unterscheidet. Interessant wären auch Untersuchungen mit unterschiedlichen Gasströmen, um zu beweisen, dass die in dieser Arbeit beobachtete Signalschwächung der Ionenlinien bei einem höheren Gasfluss reduziert wird, bzw. ab welchem Gasfluss das Ionenliniensignal erhöht wird und wie sich dabei das Atomliniensignal verhält. Um den HC-Effekt in Verbindung mit der GD-OES für leichtschmelzende Matrices, z. B. Zink und Indium, einsetzen zu können, wäre eine programmierbare Kühl- und Heizvorrichtung von Vorteil, die gleichzeitig eine Zentrierung der Bohrung gegenüber dem Anodenrohr ermöglichte. Hiermit könnte die H-Probe vor der Analyse aufgeheizt werden, um die Plasmazündung und –stabilisierung zu verbessern. Danach könnte die Temperatur gesenkt und die Probe während der Messung mit der gleichen Vorrichtung gekühlt werden, um die negative Wirkung von thermischen Effekten auf die Signalstabilität sowie das partielle Aufschmelzen niedrig schmelzender Proben bei höheren Plasmaleistungen zu verhindern.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Analyse von ultra-reinen Metallen, die für wichtige Fragenstellungen auf höchstem metrologischem Niveau, nämlich als Fixpunktmaterialien der internationalen Temperaturskala bzw. als Nationalen Normale der Elementbestimmung, sowie für neue Technologien, wie die Mikroelektronik oder die verbesserte Energiegewinnung, verwendet werden. Methodisch lag der Schwerpunkt auf der Kalibration der GD-MS mit kleiner Unsicherheit. Die Verbesserung der GD-OES in Kombination mit dem Hohlkathodeneffekt war ein ergänzender Teil.

Die Wahl der GD-MS für die Analyse von Reinstmetallen basiert auf ihrer vergleichsweise geringen erforderlichen Probenvorbereitung, wodurch Kontaminationen und Analytverluste vermieden werden, den kurzen Gesamtanalysenzeiten, der hohen Empfindlichkeit und der Multielementfähigkeit der Methode. Wie aber viele andere Feststoffmethoden auch, ist die Kalibrierung der GD-MS kritisch: es existieren keine geeigneten matrixangepassten Standards für die Kalibrierung, meistens ergeben sich sehr große Unsicherheiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Quantifizierungskonzept zur Kalibrierung der GD-MS, basierend auf dotierten Pulverpresslingen als synthetischen Kalibrierstandards, systematisch untersucht, in wesentlichen Punkten weiterentwickelt, mit alternativen Möglichkeiten verglichen und breit eingesetzt. Hierzu wurden systematische Untersuchungen mit unterschiedlich hergestellten synthetischen Standards durchgeführt, wobei u. a. verschiedene Dotierungsarten verglichen wurden. Für Presslinge, die durch Dotieren des Matrixpulvers mit Standardlösungen verschiedener Analytsalze hergestellt worden waren, wurden eine gute Homogenität (mit LA-ICP-MS und mit TOF-SIMS) und eine hohe Richtigkeit der dotierten Massenanteile (mit ICP-MS und im Vergleich mit ZRM) gefunden. Auch die REM-Analyse dieser Presslinge zeigte eine homogene Verteilung der dotierten Analytsalze an der Oberfläche der Matrixkörner in Form feinsten Partikel, wobei diese beim Pressen des dotierten Pulvers noch weiter verkleinert wurden und eine mikrohomogene Verteilung erreichten. Einzelne Präparationsschritte für die synthetischen Standards wurden optimiert. Als ein besonders wichtiger Aspekt stellte sich die Abhängigkeit der Messergebnisse vom bei der Herstellung eingesetzten Pressdruck heraus.

Am Beispiel der Cu-Matrix, die im Bereich der Mikroelektronik zunehmend an Bedeutung gewinnt, wurde der Einfluss der Arbeitsparameter in der modifizierten GD-Quelle des „Element GD“ untersucht, wobei eine Veränderung des Gasflusses einen größeren Einfluss auf die Messergebnisse zeigte als eine Änderung der Stromstärke. Bei

kleineren Glasflüssen und höheren Stromstärken wurde eine bessere Empfindlichkeit der Methode erreicht, was mit den in der Quelle ablaufenden Prozessen der Materialzerstäubung und Ionisation erklärt wurde.

Die Kalibrierung der GD-MS mit synthetischen Standards wurde in Rahmen dieser Arbeit an den beiden existierenden kommerziellen Gerätetypen doppelfokussierender GD-Massenspektrometer, dem älteren „VG 9000“ und dem neuen „Element GD“ durchgeführt. Die Richtigkeit der Kalibrierung wurde, wo möglich, mit vorhandenen ZRM überprüft. Da am Messplatz in der BAM nur das „Element GD“-Massenspektrometer verfügbar war, wurden die Untersuchungen am „VG 9000“ bei Aufhalten am National Research Council of Canada (NRC, Ottawa, Kanada) sowie bei AQura (Hanau, Deutschland) durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte an beiden Gerätetypen jeweils mit beiden Probenformen, stabförmigen (Pin-) und flachen Proben. Für die synthetischen Pin-Proben mit kreisförmigem und mit quadratischem Querschnitt mussten dazu speziell zwei verschiedene Presswerkzeuge entwickelt und gefertigt werden.

Das „VG 9000“ wurde mit flachen Proben und mit Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt von Cu- und Zn- Matrices kalibriert. Dabei wurden neue RSF-Werte ermittelt und mit den in der Vergangenheit mit ZRM bestimmten RSF-Werten verglichen, wobei eine wesentliche Abweichung in etlichen Fällen festgestellt wurde. Außerdem konnten mit den synthetischen Standards endlich auch für deutlich mehr Elemente RSF-Werte, u. a. auch für die Seltenen Erden Elemente, gewonnen werden.

In dieser Arbeit wurden mit dem „Element GD“ hauptsächlich flache Proben untersucht. Jedoch wurde auch die Analyse von Pin-Proben studiert, weil diese für kleine Probenmengen (z. B. Drähte) oft hohe Bedeutung haben. Die Kalibrierung des „Element GD“ mit Pin-Proben wurde ausschließlich für die Cu-Matrix durchgeführt. Die Ergebnisse der mit einem kreisförmigen ( $\varnothing$  2 mm) und einem quadratischen (2 mm  $\times$  2 mm) Querschnitt gepressten Pins wurden miteinander sowie mit den Ergebnissen von aus kompakten Kupfer-ZRM hergestellten flachen und Pin-Proben verglichen. Die Auswirkung der Arbeitsparameter sowie der Proben- bzw. Quellengeometrie wurde untersucht und dargestellt. Der geringe Unterschied in den Kalibrierung zwischen Pin-Proben mit quadratischem und mit kreisförmigem Querschnitt konnte als vernachlässigbar eingestuft werden. Somit können trotz der Empfehlung des Geräteherstellers nicht nur zylindrische Pin-Proben sondern auch quadratische stabförmige Proben eingesetzt werden. Hierdurch wird nicht nur der Aufwand der Probenvorbereitung deutlich verringert sondern der Einsatz von synthetischen Pin-Presslingen am „Element GD“ wird überhaupt erst möglich. Bei diesen Untersuchungen wurden erstmals

die RSF-Werte für stabförmige Proben bestimmt, die mit seit dem Jahr 2007 kommerziell verfügbaren Pin-Probenhalter für das „Element GD“ untersucht werden können.

Das Quantifizierungskonzept bei der Kalibrierung des „Element GD“ mit synthetischen Standards (flachen Proben) wurde in dieser Arbeit für die Reinstmetalle Fe, Co, In und Zn sowie für Co-C-Eutektika mit verschiedenen C-Anteilen angewendet. Für die Analyse der In-Matrix wurde eine speziell entwickelte Zusatzkühlung verwendet. Die RSF-Werte von jeweils ca. 50 Analyten wurden in den sieben untersuchten Matrices ermittelt. Dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit der bestimmten RSF-Werte von dem jeweils verwendeten „Element GD“ gleicher Bauart infolge der verschiedenen technischen Entwicklungsstufen der GD-Quelle festgestellt.

Auf der Basis der Kalibrierung des „Element GD“ mit den synthetischen Standards war eine deutlich genauere Analytik als zuvor möglich. Hochreine Metalle und Materialien für die Thermometrie (Fixpunktmaterialien aus In, Zn, Co und Co-C Eutektika) und für die chemische Analytik (In- und Zn-Primärnormale), sowie für die Zukunft einer verbesserten Energiegewinnung (Fe- und Fe-Cr-Materialien) wurden damit untersucht. Bei den Fe-Cr-Matrices wurden zunächst die RSF-Werte aus der Kalibrierung der Fe-Matrix eingesetzt, die dann mit einem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Umrechnungsmodell zu RSF-Werten für die Fe-Cr-Matrix umgerechnet wurden. Das dem zugrundeliegende Modell erlaubt eine genauere Bestimmung der Massenanteile der Matrixkomponenten in Proben mit mehreren Hauptkomponenten. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde der Vergleich von Reinstmetallen verschiedener Hersteller bezüglich der Massenanteile an Verunreinigungen durchgeführt. Die Ergebnisse erlauben es, wichtige Rückschlüsse über die Herstellung, Reinigung und Auswahl geeigneter Materialien für die verschiedenen Anwendungen zu ziehen. Durch die detaillierte Analyse der Zink- und Indium-Reinstmaterialien aus zwei Fixpunktzellen wurde ein Bild der Verteilung der Elementspuren im Tiegel der Fixpunktzellen nach dem schnellen Erstarren der Zn- bzw. In-Schmelzen erzeugt, welches Hinweise auf die in den Schmelzen ablaufenden Prozesse und mögliche Kontaminationsquellen erlaubt. Diese Analysenergebnisse trugen zur deutlichen Verbesserung der Genauigkeit der Fixpunkt-Temperaturmessung bei.

Die klassischen Quantifizierungskonzepte (IBR, Standard-RSF, Kalibrierung mit ZRM bzw. matrixspezifische RSF) für die GD-MS wurden mit der Kalibrierung mit synthetischen Standards verglichen. Dabei wurde die Eignung des weltweit eingesetzten Standard-RSF-Konzeptes hinterfragt. Dieses Konzept wurde für das „VG 9000“ entwickelt und dann für das „Element GD“ übernommen, obwohl beide Gerätetypen unterschiedliche GD-Quelle besitzen. Das „Element GD“ arbeitet mit wesentlich höheren und variierbaren Stromstärken und Gasflüssen. Es wurde nachgewiesen, dass das Standard-

RSF-Konzept für das „Element GD“ nur eingeschränkt eingesetzt werden kann, wobei die Standard-RSF-Werte des Geräteherstellers für das hier verwendete Gerät in etlichen Fällen nicht einfach übernommen werden sollten. Die an demselben Gerät bestimmten Standard-RSF-Werte lieferten wesentlich bessere Ergebnisse.

Im Vergleich der Quantifizierungskonzepte für die GD-MS zeigten sich zahlreiche Vorteile einer Kalibrierung mit synthetischen Standards, vor allem eine wesentlich niedrigere Unsicherheit der Messwerte (meist unter 30 % gegenüber sonst einem Faktor von mitunter der Größe von 2 und darüber). Außerdem können die Presslinge für beliebige Matrix- und Analytenzusammensetzungen, auch mit extrem niedrigen Massenanteilen bis in den  $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich, hergestellt werden, was es erlaubt, die Kalibrierproben optimal an die zu untersuchenden Proben, insbesondere im Bereich reiner Materialien, anzupassen. Die Qualität der entsprechenden analytischen Ergebnisse wird dadurch drastisch erhöht. Die Kalibrierung mit synthetischen Standards liefert Analysenergebnisse mit hoher Genauigkeit. Zusätzlich ist mit dieser Kalibrierung eine direkte Rückführung der bestimmten Massenanteile auf das Internationale Einheitssystem (SI) gegeben, was es auch erlaubt, die GD-MS auf hohem metrologischen Niveau für die Zertifizierung von Referenzmaterialien, sowie sogar für die Charakterisierung von metrologischen Primärsubstanzen einzusetzen. Das hier ausgearbeitete Quantifizierungskonzept erlaubt es, die bisherigen Grenzen der GD-MS-Analyse zu überwinden und diese Methode für ein deutlich erweitertes Anwendungsspektrum einzusetzen.

Die Richtigkeit und die zuverlässige Anwendbarkeit der Quantifizierungsstrategie unter Verwendung der Kalibrierung mit den flüssig dotierten synthetischen Pulverpresslingen wurde auch mit der erfolgreichen Teilnahme am internationalen Ringversuch CCQM-P107 der nationalen metrologischen Institute für reines Zink nachgewiesen.

Ein ergänzender Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der möglichen Empfindlichkeitserhöhung der kommerziellen GD-OES am Beispiel von Cu-, Stahl- und Zn-Matrices. Dafür wurde der Hohlkathodeneffekt ausgenutzt, wobei die in der Bulk-Analytik mit GD-OES üblicherweise verwendeten flachen metallischen Proben mit einer zylindrischen Vertiefung von 15 mm Länge versehen wurden. Nach Optimierung der Arbeitsparameter wurden dann Signalintensitätserhöhungen für Atomlinien (und damit auch für die Hauptnachweislinien) bis zu einem Faktor von 150 und in den meisten Fällen eine Signalreduzierung für Ionenlinien im Vergleich zu den konventionellen flachen Proben festgestellt. Zusätzlich änderte sich dabei oftmals das spektrale Interferenzmuster vorteilhaft. Beide Effekte erlaubten es, auch Analyten zu detektieren, deren Massenanteil unter der Nachweisgrenze der konventionellen GD-OES lagen. Trotz der

wesentlichen Verbesserungen der Nachweisstärke der GD-OES unter Ausnutzung des Hohlkathodeneffekts war eine zuverlässige extreme Spurenanalyse von reinem Zink sowie anderen niedrig schmelzenden Metallen, wie Indium, infolge einer hohen thermischen Beanspruchung des Materials bei der Hohlkathodenuntersuchung unter den optimalen Arbeitsparametern, nicht möglich. Für andere Matrices ist aber, analog zu den untersuchten Matrices Cu und Stahl, eine wesentliche Verbesserung der Empfindlichkeit unter Einbeziehung des Hohlkathodeneffekts zu erwarten. Dabei ist mit dem entwickelten und untersuchten Konzept die Möglichkeit gegeben, dieselben Proben sowohl mit der üblichen Form der Glimmentladung als auch mit einer sich ausbildenden analytisch empfindlicheren Hohlkathodenentladung zu untersuchen, wodurch die prinzipiellen Anwendungsmöglichkeiten der GD-OES für metallische Proben und unter Verwendung kommerzieller Spektrometer erheblich erweitert werden konnten.

## Anhang A Ermittlung der Unsicherheit

Zur Vereinfachung sind hier und im Weiteren die Massenanteile eines Elements in der Probe als  $x$  bezeichnet, die gemessene IBR-Werte als  $y$ .

$$U = \frac{s_{yx}}{a} \cdot t_{n-2, \alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(x_p - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Gl. A.1})$$

- mit  $U$       Erweiterte Unsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor  $k = t_{n-2, \alpha}$
- $s_{yx}$      Reststreuung der linearen Kalibrierfunktion ( $x$  bzw.  $y$  Koordinaten der Kalibrierpunkte: gemessener Massenanteil bzw. IBR)
- $a$          Steigung der linearen Kalibrierfunktion
- $t_{n-2, \alpha}$    Erweiterungsfaktor  $k$  der Unsicherheit, hier als Student'scher t-Faktor
- $n$          Anzahl der Kalibriermessungen (= [Anzahl der Kalibrierniveaus] mal [Anzahl der Messungen pro Kalibrierniveau])
- $m$          Anzahl der Messungen der zu analysierenden Probe (hier = 3)
- $x_p$         Massenanteil des Analyten in der Probe (Mittelwert), berechnet nach Gl. A.3
- $x_i$         Massenanteil des Analyten bei der  $i$ -ten Messung der Kalibrierproben
- $\bar{x}$          Mittelwert der Massenanteile des Analyten in den Kalibrierproben

Die Reststreuung der Kalibrierpunkte ( $s_{yx}$ ) und der mittlere Analytgehalt der Probe ( $x_p$ ) wurden nach den Gleichungen A.2 bzw. A.3 bestimmt:

$$s_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2 - b \cdot \sum_{i=1}^n y_i - a \cdot \sum_{i=1}^n y_i x_i}{n-2}} \quad (\text{Gl. A.2})$$

- mit  $n$       Anzahl der Kalibriermessungen (= [Anzahl der Kalibrierniveaus] mal [Anzahl der Messungen pro Kalibrierniveau])
- $a$          Steigung der Kalibrierfunktion
- $b$          Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion
- $y_i$         IBR-Werte der Einzelmessungen des Analyten ( $i$ -te Messung, gezählt über alle Messungen aller Kalibrierproben)
- $\hat{y}_i$         Über die Kalibrierfunktion berechneter IBR-Wert für den Massenanteil  $x_i$  der Kalibrierprobe, zu der die  $i$ -te Messung gehört

$$x_p = \frac{\bar{y}_p - b}{a} \quad (\text{Gl. A.3})$$

- mit  $\bar{y}_p$     Mittelwert der IBR-Werte aus den Einzelmessungen eines Analyten in der Analysenprobe (IBR)

## Anhang B Beispiele für die flüssige Dotierung bei der Herstellung von den synthetischen Standards, die für die Kalibrierung eingesetzt wurden

### 1. Beispiel: Kobalt- und Kobalt-Kohlenstoff-Matrices, flache Proben

Für die Untersuchungen zum Vergleich einer Kalibrierung für Kobaltmatrix mit dem Kobalt-Kohlenstoff-Eutektikum ( $w(C) = 2,56\%$ ) (Kapitel 5.1.4) wurde das Kobaltpulver gemäß Tabelle B.1 dotiert. Daraus wurde zunächst ein Teil zu Kobalt-Presslingen gepresst, der andere Teil wurde mit dem entsprechenden Anteil an Kohlenstoffmatrix ( $w(C) = 2,56\%$ ) zusammengemischt, homogenisiert und gepresst.

Tabelle B.1 Dotierungstabelle für die Kalibrierung des „Element GD“ mit flachen Proben für Kobalt- und Kobalt-Kohlenstoff-Matrices. Es wurde eine Zwischentrocknung nach der Zugabe der ersten 500  $\mu\text{L}$  (bei Nr. 5: 400  $\mu\text{L}$  = ICPIV+ und  $\text{HNO}_3$ ) Lösung durchgeführt

Nr.	Massenanteil des Analyten im Pressling, $\text{mg kg}^{-1}$	Masse jedes Analyten in den 6 g des dotierten Co-Pulvers, $\mu\text{g}$	Verwendete Stammlösungen und Verdünnungen zur Dotierlösung, $\text{HNO}_3$ -Lösung	Dotiervolumen, $\mu\text{L}$
1	0	0	$\text{HNO}_3$ 1 %	700
			ICPIV+* 1:1000 0,2 mg/L	300
2	0,01	0,06	28RE* 1:100 0,3 mg/L	200
			$\text{HNO}_3$ 1 %	200
3	0,1	0,6	ICPIV+* 1:100 2 mg/L	300
			28RE* 1:10 3 mg/L	200
4	1	6	$\text{HNO}_3$ 1 %	200
			ICPIV+* 1:10 20 mg/L	300
5	10	60	28RE* 30 mg/L	200
			ICPIV+* 200 mg/L	300
			5RE* 200 mg/L	300
			$\text{HNO}_3$ 1 %	100

\* Die Lösungen (hergestellt aus Stammlösungen der Fa. Merck (Darmstadt, Deutschland), sowie den an der BAM aus Primärmaterialien hergestellten Lösungen) enthalten folgende Elementspuren:

ICPIV+:	Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn "+ " As, Be, Te, S
28RE:	Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Mo, Nd, P, Pd, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb
5RE:	Hg, Lu, P, Tm, U

Für die Untersuchungen zum Einfluss der ursprünglich dotierten Matrix auf die Messergebnisse bei Kobalt-Kohlenstoff-Kalibrierung (1:1) (Kapitel 5.1.4) wurden drei Dotierungsvarianten ausprobiert:

- 1) 1,5 g Co Pulver wurde dotiert und danach 1,5 g C Pulver zugegeben;
- 2) 1,5 g C Pulver wurde dotiert und danach 1,5 g Co Pulver zugegeben;
- 3) 1,5 g Co Pulver wurde zuerst mit 1,5 g C Pulver gemischt, das Pulvergemisch wurde anschließend dotiert.

Die Dotierung erfolgte nach der Tabelle B.2. Obwohl bei der ersten und zweiten Dotierung nur 1,5 g des Pulvers mit Lösungen versetzt wurden, wurde das Dotiervolumen auf die Endmasse der Probenmischung bezogen, die bei allen drei Varianten 3 g betrug.

*Tabelle B.2 Dotierungstabelle für die Kalibrierung des „Element GD“ mit flachen Proben für Kobalt-Kohlenstoff-Matrix (1:1). Es wurde eine Zwischentrocknung nach der Zugabe der ersten 150 µL Lösung durchgeführt*

Nr.	Massenanteil des Analyten im Pressling, mg kg <sup>-1</sup>	Masse jedes Analyten in den 3 g des dotierten Pulvers, µg	Verwendete Stammlösungen und Verdünnungen zur Dotierlösung, HNO <sub>3</sub> -Lösung	Dotiervolumen, µL
1	0	0	HNO <sub>3</sub> 1 %	300
			ICPIV+a <sup>*</sup> 1:100 2 mg/L	150
2	0,1	0,3	28RE <sup>*</sup> 1:10 3 mg/L	100
			HNO <sub>3</sub> 1 %	50
			ICPIV+a <sup>*</sup> 1:10 20 mg/L	150
3	1	3	28RE <sup>*</sup> 30 mg/L	100
			HNO <sub>3</sub> 1 %	50
			ICPIV+a <sup>*</sup> 1:2 100 mg/L	150
4	5	15	ICPIV+a <sup>*</sup> 1:2 100 mg/L	150
	10	30	5RE <sup>*</sup> 200 mg/L	150

\* Die Lösungen (hergestellt aus Stammlösungen der Fa. Merck (Darmstadt, Deutschland), sowie den an der BAM aus Primärmaterialien hergestellten Lösungen) enthalten folgende Elementspuren:

ICPIV+a:	Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn "+" As, Be, Te, V
28RE:	Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Mo, Nd, P, Pd, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb
5RE:	Hg, Lu, P, Tm, U

## 2. Beispiel: Kupfermatrix, Pin-Proben

Tabelle B.3 Dotierungstabelle für die Kalibrierung der GD-MS mit Pins quadratischen Querschnittes für Cu-Matrix. Es wurde eine Zwischentrocknung nach der Zugabe der ersten 100 µL Lösung durchgeführt

Nr.	Massenanteil des Analyten im Pressling, mg kg <sup>-1</sup>	Masse jedes Analyten in den 2 g des dotierten Cu-Pulvers, µg	Verwendete Stammlösungen und Verdünnungen zur Dotierlösung, HNO <sub>3</sub> -Lösung	Dotiervolumen, µL
1	0,005	0,01	ICPIV+b <sup>*</sup> 1:1000 0,2 mg/L	50
			25RE <sup>†</sup> 1:200 0,2 mg/L	50
			HNO <sub>3</sub> 1 %	100
2	0,01	0,02	ICPIV+b <sup>*</sup> 1:1000 0,2 mg/L	100
			25RE <sup>†</sup> 1:200 0,2 mg/L	100
3	0,05	0,1	ICPIV+b <sup>*</sup> 1:100 2 mg/L	50
			25RE <sup>†</sup> 1:20 2 mg/L	50
			HNO <sub>3</sub> 1 %	100
4	0,1	0,2	ICPIV+b <sup>*</sup> 1:100 2 mg/L	100
			25RE <sup>†</sup> 1:20 2 mg/L	100
5	0,5	1	ICPIV+b <sup>*</sup> 1:10 20 mg/L	50
			25RE <sup>†</sup> 1:2 20 mg/L	50
			HNO <sub>3</sub> 1 %	100
6	1	2	ICPIV+b <sup>*</sup> 1:10 20 mg/L	100
			25RE <sup>†</sup> 1:2 20 mg/L	100
7	5	10	ICPIV+b <sup>*</sup> 200 mg/L	50
			5RE <sup>‡</sup> 200 mg/L	50
			HNO <sub>3</sub> 1 %	100
8	5	10	25RE <sup>†</sup> 40 mg/L	250
9	10	20	ICPIV+b <sup>*</sup> 200 mg/L	100
			5RE <sup>‡</sup> 200 mg/L	100
10	0	0	HNO <sub>3</sub> 1 %	200

\* Die Lösungen (hergestellt aus Stammlösungen der Fa. Merck (Darmstadt, Deutschland), sowie den an der BAM aus Primärmaterialien hergestellten Lösungen) enthalten folgende Elementspuren:

ICPIV+b:	Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn "+" As, Be, Te, Mo
25RE:	Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, P, Pd, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb
5RE:	Hg, Lu, P, Tm, U

## Anhang C Feste Dotierung mit Pulvern von Elementspuren in $\mu\text{m}$ -Korngrößen

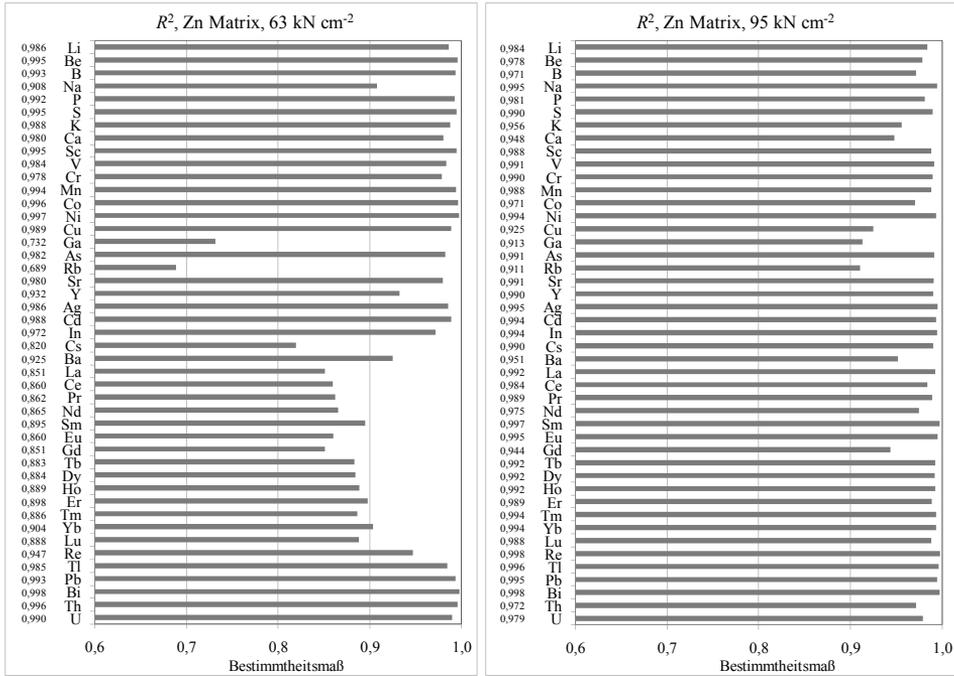
Tabelle C.1 Einige Beispiele der Ausgangspulver für die Dotierung der Elementspuren im Kupferpulver. Alle Pulver für die 63 Analyten wurden beim Hersteller AlfaAesar erworben

Analyt	Verbindung	Nominale metallische Reinheit, %	Korngröße, $\mu\text{m}$
Au	-	99,96+	3,0-5,5
B	-	99	< 40
Ce	CeO <sub>2</sub>	99,99	-
Ge	-	99,999	< 150
Fe	-	99,998	< 800
Pr	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	99,996	-
S	-	99,999	44 - 840
Zr	ZrO <sub>2</sub>	99,978	-

Tabelle C.2 Verdünnung einer festen Dotierung mit Kupferpulver zu den gewünschten Massenanteilen an Elementspuren aus der Pulvermischung mit 63 Analyten

Nr. der Verdünnung	Anteil von Cu zu einem Teil der Zugabe	Bezeichnung	Massenanteil einer Elementspur, $\text{mg kg}^{-1}$
1	2	Analytmischung (13 000 $\text{mg kg}^{-1}$ jedes Analyten)	5 000
2	9	Verdünnung 1	500
3	4	Verdünnung 2	100
4	9	Verdünnung 2	50
5	9	Verdünnung 3	10
6	9	Verdünnung 4	5
7	9	Verdünnung 5	1
8	9	Verdünnung 6	0,5
9	9	Verdünnung 7	0,1
10	9	Verdünnung 8	0,05
11	9	Verdünnung 9	0,01
12	9	Verdünnung 10	0,005
13	9	Verdünnung 11	0,001

**Anhang D Bestimmtheitsmaße der Kalibrierkurven von 45 dotierten Analyten in Zink-Pins, die unter  $63 \text{ kN cm}^{-2}$  und  $95 \text{ kN cm}^{-2}$  gepresst wurden (Kapitel 5.1.1)**



## Anhang E Bestimmtheitsmaße und RSF-Werte, die bei der Kalibrierung des „Element GD“ mit synthetischen Standards von Fe-, Co-, Co-C-, Zn- und In-Matrices ermittelt wurden (Kapitel 5.1.4)

### Fe-Matrix

Die Bestimmtheitsmaße für die Kalibriergeraden der 39 dotierten Elementspuren in Fe-Matrix (Abb. E.1) und die ermittelten RSF-Werte ( $RSF_{Cal}$ ) im Vergleich mit den vom Hersteller des Spektrometers angegebenen Standard-RSF-Werten (StdRSF) sowie mit den von Matschat *et al.* veröffentlichten RSF-Werten ( $RSF_{Ma}$ ) [53] (Tabelle E.1).

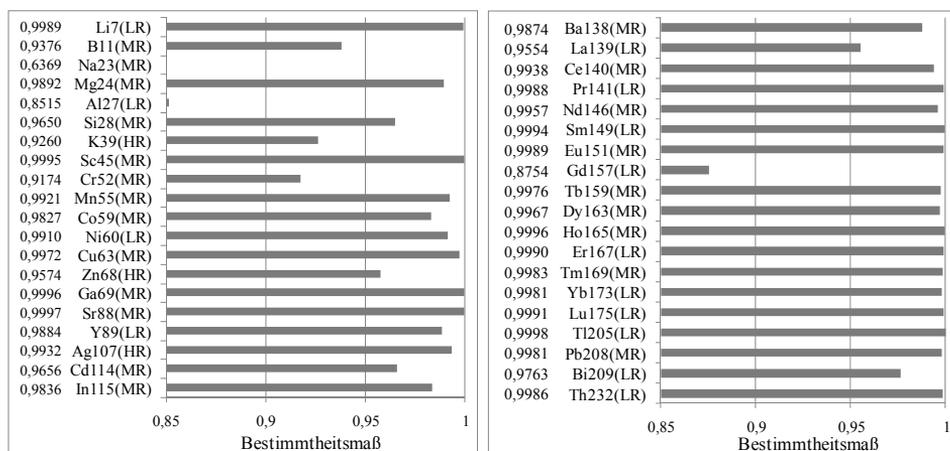


Abb. E.1 Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden der 39 dotierten Elementspuren in der Eisenmatrix für einen Bereich der Analyt-Massenanteile von „0“ µg/kg bis 10 mg/kg

Bei den Elementen Na, Al und Gd war die lineare Korrelation der Kalibrierpunkte nicht ausreichend gut ( $R^2 < 0,9$ ), was mit hohen Blindwerten von diesen Elementen in dem Ausgangspulver und einer großen Streuung der Kalibrierpunkte zu erklären ist. Offenbar sind diese Ausnahmen jedoch nicht prinzipieller Natur.

Tabelle E.1 Vergleich von RSF-Werten für Fe-Matrix die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt wurden ( $RSF_{Cal}$ ), mit den Standard-RSF-Werten (StdRSF) des Geräteherstellers und mit RSF-Werten, die mit denselben synthetischen Standards von Matschat *et al.* [53] bestimmt worden waren ( $RSF_{Ma}$ ). In den Fällen, wo der Unterschied zwischen  $RSF_{Cal}$  und StdRSF einen Faktor von zwei überschreitet, sind die Werte fett hervorgehoben

Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	$RSF_{Cal}$	StdRSF	$RSF_{Ma}[53]$	Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	$RSF_{Cal}$	StdRSF	$RSF_{Ma}[53]$
<sup>107</sup> Ag (LR)	<b>1,38</b>	<b>3,85</b>	-	<sup>115</sup> In (MR)	1,59	1,45	1,49
<sup>109</sup> Ag (MR)	2,17	3,85	3,91	<sup>39</sup> K (HR)	0,95	0,59	0,59

Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	RSF <sub>Cal</sub>	StdRSF	RSF <sub>Ma[53]</sub>	Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	RSF <sub>Cal</sub>	StdRSF	RSF <sub>Ma[53]</sub>
<sup>107</sup> Ag (HR)	2,80	3,85	-	<sup>139</sup> La (LR)	1,13	0,64	0,64
<sup>27</sup> Al (LR)	1,10	1,27	-	<sup>7</sup> Li (LR)	2,72	3,1	3,11
<sup>27</sup> Al (MR)	1,80	1,27	0,95	<sup>175</sup> Lu (LR)	1,10	0,67	0,67
<sup>137</sup> Ba (LR)	0,96	0,56	-	<sup>24</sup> Mg (LR)	0,99	1,51	-
<sup>138</sup> Ba (LR)	0,96	0,56	-	<sup>24</sup> Mg (MR)	1,59	1,51	2,16
<b><sup>138</sup>Ba (MR)</b>	<b>1,52</b>	<b>0,56</b>	0,51	<sup>55</sup> Mn (MR)	1,20	1,01	1,04
<sup>209</sup> Bi (LR)	1,60	2,94	-	<sup>55</sup> Mn (HR)	1,46	1,01	-
<sup>209</sup> Bi (MR)	2,45	2,94	2,90	<sup>23</sup> Na (LR)	1,08	0,95	-
<sup>44</sup> Ca (MR)	0,88	0,45	-	<sup>23</sup> Na (MR)	1,83	0,95	0,94
<b><sup>111</sup>Cd (MR)</b>	<b>1,15</b>	<b>3,41</b>	-	<sup>143</sup> Nd (LR)	1,21	0,88	-
<b><sup>114</sup>Cd (MR)</b>	<b>1,16</b>	<b>3,41</b>	3,40	<sup>146</sup> Nd (LR)	1,18	0,88	-
<sup>140</sup> Ce (LR)	1,19	0,75	-	<b><sup>146</sup>Nd (MR)</b>	<b>1,86</b>	<b>0,88</b>	0,89
<b><sup>140</sup>Ce (MR)</b>	<b>1,92</b>	<b>0,75</b>	0,69	<sup>60</sup> Ni (LR)	1,08	1,51	-
<sup>59</sup> Co (LR)	0,88	1,04	-	<sup>60</sup> Ni (MR)	1,64	1,51	1,72
<sup>59</sup> Co (MR)	1,33	1,04	1,08	<sup>206</sup> Pb (LR)	1,11	1,36	-
<sup>52</sup> Cr (MR)	1,33	1,28	1,12	<sup>208</sup> Pb (LR)	1,29	1,36	-
<sup>63</sup> Cu (LR)	1,37	2,44	-	<sup>206</sup> Pb (MR)	1,70	1,36	-
<sup>63</sup> Cu (MR)	2,12	2,44	2,40	<sup>208</sup> Pb (MR)	1,95	1,36	1,18
<sup>162</sup> Dy (LR)	1,06	0,78	-	<sup>141</sup> Pr (LR)	1,19	0,81	0,81
<sup>163</sup> Dy (LR)	1,09	0,78	-	<sup>45</sup> Sc (MR)	0,95	0,59	0,59
<b><sup>163</sup>Dy (MR)</b>	<b>1,72</b>	<b>0,78</b>	0,78	<sup>149</sup> Sm (LR)	1,06	0,74	-
<sup>167</sup> Er (LR)	1,13	0,76	-	<sup>152</sup> Sm (LR)	1,04	0,74	-
<sup>168</sup> Er (LR)	1,09	0,76	-	<b><sup>149</sup>Sm (MR)</b>	<b>1,63</b>	<b>0,74</b>	-
<b><sup>167</sup>Er (MR)</b>	<b>1,76</b>	<b>0,76</b>	-	<b><sup>152</sup>Sm (MR)</b>	<b>1,63</b>	<b>0,74</b>	0,74
<b><sup>168</sup>Er (MR)</b>	<b>1,70</b>	<b>0,76</b>	0,76	<sup>88</sup> Sr (LR)	0,74	0,52	-
<sup>151</sup> Eu (LR)	0,94	0,65	-	<b><sup>88</sup>Sr (MR)</b>	<b>1,17</b>	<b>0,52</b>	-
<sup>153</sup> Eu (LR)	0,94	0,65	-	<sup>159</sup> Tb (LR)	1,15	0,83	-
<b><sup>151</sup>Eu (MR)</b>	<b>1,49</b>	<b>0,65</b>	-	<b><sup>159</sup>Tb (MR)</b>	<b>1,86</b>	<b>0,83</b>	0,83
<b><sup>153</sup>Eu (MR)</b>	<b>1,49</b>	<b>0,65</b>	0,65	<sup>232</sup> Th (LR)	1,63	0,92	0,93
<sup>71</sup> Ga (LR)	<b>0,60</b>	<b>2,34</b>	-	<b><sup>205</sup>Tl (LR)</b>	<b>1,67</b>	<b>4,08</b>	-
<sup>69</sup> Ga (MR)	1,87	2,34	2,36	<sup>205</sup> Tl (MR)	2,59	4,08	4,02 <sup>2)</sup>
<sup>71</sup> Ga (MR)	1,88	2,34	-	<sup>169</sup> Tm (LR)	1,04	0,75	-
<sup>69</sup> Ga (HR)	2,28	2,34	-	<b><sup>169</sup>Tm (MR)</b>	<b>1,61</b>	<b>0,75</b>	0,75
<sup>157</sup> Gd (LR)	0,64	0,68	-	<sup>89</sup> Y (LR)	0,74	0,54	0,53
<sup>158</sup> Gd (LR)	0,76	0,68	-	<sup>173</sup> Yb (LR)	0,95	0,8	0,81 <sup>3)</sup>
<sup>155</sup> Gd (MR)	1,20	0,68	-	<sup>174</sup> Yb (LR)	0,95	0,8	-
<sup>157</sup> Gd (MR)	1,16	0,68	-	<b><sup>66</sup>Zn (MR)</b>	<b>1,67</b>	<b>3,83</b>	-
<sup>158</sup> Gd (MR)	1,31	0,68	-	<b><sup>68</sup>Zn (MR)</b>	<b>1,60</b>	<b>3,83</b>	-
<sup>165</sup> Ho (LR)	1,12	0,81	-	<b><sup>66</sup>Zn (HR)</b>	<b>1,71</b>	<b>3,83</b>	-
<b><sup>165</sup>Ho (MR)</b>	<b>1,74</b>	<b>0,81</b>	0,81	<sup>68</sup> Zn (HR)	1,98	3,83	-

1) Die bei Kalibrierung mit synthetischen Standards (RSF<sub>Cal</sub>) gemessenen Isotope mit entsprechender Auflösung (niedrige – LR, mittlere – MR, hohe – HR). Bei den StdRSF-Werten gibt es keine unterschiedlichen Angaben zu den verschiedenen Isotopen eines Elementes und/oder verschiedenen Auflösungen. Bei RSF<sub>Ma</sub> wurden die gleichen Isotope wie in dieser Arbeit (ausgenommen Tl und Yb) in mittlerer Auflösung gemessen, außer K, das in hoher Auflösung gemessen wurde.

2) Wurde bei [53] als <sup>172</sup>Yb (MR) gemessen.

3) Wurde bei [53] als <sup>203</sup>Tl (MR) gemessen.

## Co-(Co-C)-Matrix

Die Bestimmtheitsmaße für die Kalibriergeraden der 47 dotierten Analyten in Co und Co-C (2,56 % C)-Matrices (Abb. E.2) und die ermittelten RSF-Werte für Co- ( $RSF_{Co}$ ) bzw. Co-C-Matrices mit 2,56 % C ( $RSF_{Co-C, 2,56}$ ) und 50 % C (drei Dotierungsvarianten: Co dotiert –  $RSF_{Co\ dot}$ , C dotiert –  $RSF_{C\ dot}$ , (C+Co)-Gemisch dotiert –  $RSF_{C+Co\ dot}$ ) im Vergleich mit den von den Standard-RSF-Werten des Herstellers des Spektrometers abgeleiteten RSF-Werten ( $RSF_{StdRSF}$ ) (Tabelle E.2).

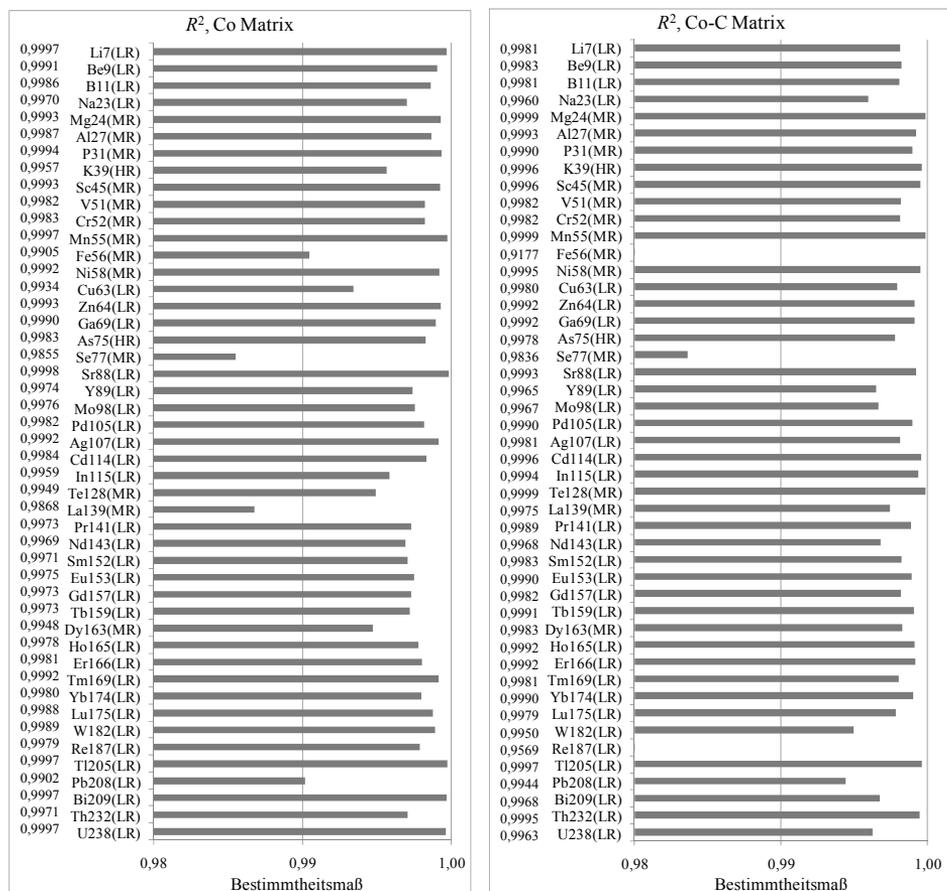


Abb. E.2 Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden für 47 Analyten in Co- (links) und Co-C (2,56 %)-Matrices (rechts), gemessen in jeweils optimaler Auflösung (LR, MR oder HR) für einen Bereich der Analyt-Massenanteile von „0“  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis 10  $\text{mg}/\text{kg}$

Tabelle E.2 Vergleich der RSF-Werte die für Co-Matrix aus StdRSF-Werten ermittelt wurden (RSF<sub>StdRSF</sub>) mit bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmten RSF-Werten für reine Co-Matrix (RSF<sub>Co</sub>); für Co-C-Eutektika mit 2,56 % C (RSF<sub>Co-C 2,56</sub>); für Co-C-Matrix mit 50 % C, wobei das Gemisch (RSF<sub>C+Co dot</sub>), oder nur der Co- (RSF<sub>Co dot</sub>) bzw. der C-Anteil (RSF<sub>C dot</sub>) dotiert wurde. Die Bestimmung der RSF<sub>Co-</sub> und RSF<sub>Co-C 2,56</sub>-Werte wurde am 23. Oktober 2007, hingegen die der RSF<sub>C+Co dot</sub>, RSF<sub>Co dot</sub>- und RSF<sub>C dot</sub>-Werte am 9. Oktober 2007 durchgeführt. Die Arbeitsparameter sind dem Kapitel 4.1.3 zu entnehmen

Isotop (Auflösung)	RSF <sub>StdRSF</sub>	RSF <sub>Co</sub>	RSF <sub>Co-C 2,56</sub>	RSF <sub>C+Co dot</sub>	RSF <sub>Co dot</sub>	RSF <sub>C dot</sub>
<sup>7</sup> Li (LR)	2,98	1,81	2,03	1,76	1,02	0,80
<sup>7</sup> Li (MR)	2,98	2,15	2,56	2,02	1,13	0,92
<sup>11</sup> B (LR)	6,24	1,70	2,07	0,97	0,78	0,84
<sup>11</sup> B (MR)	6,24	2,03	2,59	1,10	0,83	0,93
<sup>23</sup> Na (LR)	0,91	0,93	0,92	0,62	0,71	0,60
<sup>23</sup> Na (MR)	0,91	1,05	1,11	0,67	0,71	0,62
<sup>24</sup> Mg (MR)	1,45	0,97	1,16	0,77	0,84	0,48
<sup>27</sup> Al (MR)	1,22	1,24	1,24	0,75	1,92	0,57
<sup>39</sup> K (HR)	0,57	1,06	0,91	1,65	2,56	2,29
<sup>45</sup> Sc (MR)	0,57	1,10	1,07	1,39	0,77	0,68
<sup>51</sup> V (MR)	0,52	1,18	1,14	0,67	-	0,76
<sup>55</sup> Mn (MR)	0,97	1,06	1,10	0,66	1,03	0,45
<sup>58</sup> Ni (MR)	1,45	1,47	1,68	1,19	-	0,55
<sup>60</sup> Ni (MR)	1,45	1,56	1,73	0,87	-	0,43
<sup>63</sup> Cu (LR)	2,35	1,44	1,47	--	0,97	0,52
<sup>63</sup> Cu (MR)	2,35	1,67	1,81	1,08	0,77	0,58
<sup>64</sup> Zn (LR)	3,68	1,52	1,62	0,71	1,51	0,62
<sup>64</sup> Zn (MR)	3,68	1,74	1,99	0,69	1,55	0,64
<sup>69</sup> Ga (MR)	2,25	1,47	1,67	0,83	2,73	0,91
<sup>105</sup> Pd (LR)	1,74	1,27	1,23	1,81	1,34	1,07
<sup>105</sup> Pd (MR)	1,74	1,61	1,66	1,79	1,11	1,06
<sup>107</sup> Ag (LR)	3,70	1,42	1,44	0,66	3,37	0,88
<sup>107</sup> Ag (MR)	3,70	1,74	1,93	0,75	3,36	0,93
<sup>109</sup> Ag (LR)	3,70	1,41	1,43	0,66	3,30	0,88
<sup>111</sup> Cd (LR)	3,28	1,86	1,83	0,71	1,20	0,85
<sup>114</sup> Cd (LR)	3,28	1,85	1,82	0,65	1,24	0,85
<sup>114</sup> Cd (MR)	3,28	2,22	2,42	0,72	1,17	0,85
<sup>115</sup> In (LR)	1,39	1,51	1,43		0,11	0,41
<sup>115</sup> In (MR)	1,39	1,89	2,00	0,97	0,12	0,39
<sup>126</sup> Te (LR)	4,26	2,67	2,70	1,55	3,80	1,46
<sup>128</sup> Te (LR)	4,26	2,60	2,63	1,48	3,73	1,41
<sup>128</sup> Te (MR)	4,26	3,17	3,57	1,72	3,72	1,60
<sup>139</sup> La (LR)	0,62	2,13	2,51	2,06	-	2,03
<sup>139</sup> La (MR)	0,62	2,55	3,14	2,58	4,02	2,69
<sup>141</sup> Pr (LR)	0,78	2,33	2,62	3,13	4,12	2,98
<sup>141</sup> Pr (MR)	0,78	2,98	3,48	3,29	4,09	3,22
<sup>143</sup> Nd (LR)	0,85	2,32	2,52	3,20	4,07	3,29

Anhang E

Isotop (Auflösung)	RSF <sub>StdRSF</sub>	RSF <sub>Co</sub>	RSF <sub>Co-C 2,56</sub>	RSF <sub>C+Co dot</sub>	RSF <sub>Co dot</sub>	RSF <sub>C dot</sub>
<sup>146</sup> Nd (LR)	0,85	2,30	2,52	2,87	3,76	2,90
<sup>146</sup> Nd (MR)	0,85	3,00	3,37	2,99	3,27	3,12
<sup>147</sup> Sm (LR)	0,71	2,05	2,30	2,76	3,43	2,66
<sup>147</sup> Sm (MR)	0,71	2,67	3,05	2,64	-	2,30
<sup>151</sup> Eu (LR)	0,63	1,54	1,83	1,96	3,17	2,08
<sup>152</sup> Sm (LR)	0,71	2,00	2,27	2,66	3,46	2,39
<sup>153</sup> Eu (LR)	0,63	1,51	1,79	1,98	3,02	2,12
<sup>153</sup> Eu (MR)	0,63	1,96	2,47	2,04	3,31	2,01
<sup>157</sup> Gd (LR)	0,65	1,37	1,58	1,69	2,36	1,81
<sup>157</sup> Gd (MR)	0,65	2,25	2,61	2,10	3,53	1,90
<sup>159</sup> Tb (LR)	0,80	2,17	2,36	2,61	3,34	2,59
<sup>159</sup> Tb (MR)	0,80	2,81	3,13	2,80	3,62	2,66
<sup>162</sup> Dy (LR)	0,75	1,80	2,02	2,22	2,75	2,08
<sup>163</sup> Dy (LR)	0,75	1,87	2,09	2,36	2,87	2,08
<sup>163</sup> Dy (MR)	0,75	2,44	2,81	2,31	3,02	2,31
<sup>165</sup> Ho (LR)	0,78	1,87	2,07	2,19	2,68	2,07
<sup>165</sup> Ho (MR)	0,78	2,45	2,80	2,19	2,81	2,28
<sup>166</sup> Er (LR)	0,73	1,88	2,10	2,19	2,78	2,12
<sup>166</sup> Er (MR)	0,73	2,41	2,74	2,24	3,25	2,27
<sup>168</sup> Er (LR)	0,73	1,83	2,05	2,12	2,53	2,08
<sup>169</sup> Tm (LR)	0,72	2,00	1,55	0,96	4,61	2,40
<sup>169</sup> Tm (MR)	0,72	2,54	2,19	1,04	4,96	2,56
<sup>172</sup> Yb (LR)	0,77	1,57	1,74	1,93	2,47	1,78
<sup>172</sup> Yb (MR)	0,77	2,01	2,43	1,91	2,77	1,72
<sup>174</sup> Yb (LR)	0,77	1,50	1,72	1,90	2,39	1,82
<sup>175</sup> Lu (LR)	0,64	2,02	1,53	1,04	-	3,33
<sup>175</sup> Lu (MR)	0,64	2,55	2,19	1,15	-	3,45
<sup>182</sup> W (LR)	1,55	1,91	1,91	3,90	2,23	2,02
<sup>184</sup> W (LR)	1,55	1,91	1,94	3,78	2,24	2,00
<sup>185</sup> Re (LR)	0,93	2,17	2,40	2,36	1,56	1,76
<sup>187</sup> Re (LR)	0,93	2,12	2,30	2,26	1,59	1,72
<sup>187</sup> Re (MR)	0,93	2,76	3,09	2,37	1,62	1,68
<sup>203</sup> Tl (LR)	3,92	2,28	2,04	1,30	1,97	1,34
<sup>205</sup> Tl (LR)	3,92	2,26	2,01	1,30	2,11	1,50
<sup>205</sup> Tl (MR)	3,92	2,77	2,78	1,36	2,10	1,53
<sup>206</sup> Pb (LR)	1,31	4,43	3,81	1,02	4,50	1,67
<sup>206</sup> Pb (MR)	1,31	5,31	5,17	1,07	4,94	1,65
<sup>208</sup> Pb (LR)	1,31	4,42	3,87	0,99	4,42	1,63
<sup>208</sup> Pb (MR)	1,31	5,40	5,27	1,07	4,49	1,69
<sup>209</sup> Bi (LR)	2,83	2,45	2,26	1,48	4,51	1,77
<sup>209</sup> Bi (MR)	2,83	3,05	3,15	1,60	4,53	1,85
<sup>232</sup> Th (LR)	0,88	3,00	3,28	5,07	5,50	3,90
<sup>232</sup> Th (MR)	0,88	3,72	4,33	5,07	5,29	3,74
<sup>238</sup> U (LR)	0,96	3,34	2,67	1,61	6,13	4,25
<sup>238</sup> U (MR)	0,96	3,97	3,55	1,62	5,60	4,27

## In-Matrix

Die Bestimmtheitsmaße für die Kalibriergeraden der 40 dotierten Analyten in In-Matrix (Abb. E.3) und die bei der Kalibrierung ermittelten RSF-Werte ( $RSF_{Cal}$ ) im Vergleich mit den von den Standard-RSF-Werten des Herstellers des Spektrometers abgeleiteten RSF-Werten ( $RSF_{StdRSF}$ ) (Tabelle E.3).

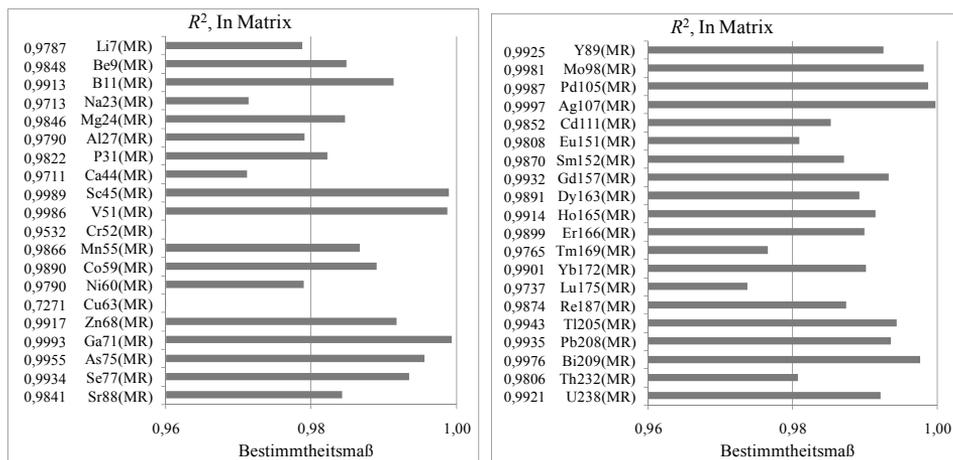


Abb. E.3 Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden für 40 Analyten in In-Matrix, gemessen in mittlerer Auflösung für einen Bereich der Analyt-Massenanteile von „0“ µg/kg bis 10 mg/kg

Tabelle E.3 Vergleich von RSF-Werten, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt wurden ( $RSF_{Cal}$ ), mit den Werten, die aus den Standard-RSF-Werten des Geräteherstellers ( $RSF_{StdRSF}$ ) bestimmt worden waren. Das Verhältnis der beiden Faktoren ist dort fett hervorgehoben, wo der Unterschied zwischen den  $RSF_{StdRSF}$  und den  $RSF_{Cal}$  einen Faktor von zwei überschreitet oder von 0,5 unterschreitet

Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	$RSF_{Cal}$	$RSF_{StdRSF}$	$RSF_{StdRSF} / RSF_{Cal}$	Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	$RSF_{Cal}$	$RSF_{StdRSF}$	$RSF_{StdRSF} / RSF_{Cal}$
<sup>107</sup> Ag (LR)	1,29	2,66	<b>2,1</b>	<sup>23</sup> Na (LR)	1,65	0,66	<b>0,4</b>
<sup>107</sup> Ag (MR)	1,31	2,66	<b>2,0</b>	<sup>23</sup> Na (MR)	1,71	0,66	<b>0,4</b>
<sup>109</sup> Ag (LR)	1,24	2,66	<b>2,1</b>	<sup>146</sup> Nd (LR)	1,21	0,61	0,5
<sup>27</sup> Al (MR)	1,48	0,88	0,6	<sup>60</sup> Ni (LR)	1,11	1,04	0,9
<sup>75</sup> As (LR)	2,10	3,54	1,7	<sup>60</sup> Ni (MR)	1,11	1,04	0,9
<sup>75</sup> As (MR)	2,10	3,54	1,7	<sup>31</sup> P (MR)	3,64	2,52	0,7
<sup>137</sup> Ba (LR)	0,83	0,39	<b>0,5</b>	<sup>206</sup> Pb (LR)	0,80	0,94	1,2
<sup>138</sup> Ba (LR)	0,82	0,39	<b>0,5</b>	<sup>208</sup> Pb (LR)	0,77	0,94	1,2
<sup>209</sup> Bi (LR)	1,41	2,03	1,4	<sup>208</sup> Pb (MR)	0,72	0,94	1,3
<sup>209</sup> Bi (MR)	1,34	2,03	1,5	<sup>105</sup> Pd (MR)	0,81	1,25	1,5
<sup>44</sup> Ca (MR)	0,43	0,31	0,7	<sup>141</sup> Pr (LR)	1,31	0,56	<b>0,4</b>
<sup>111</sup> Cd (LR)	1,45	2,35	1,6	<sup>185</sup> Re (LR)	1,03	0,67	0,6
<sup>111</sup> Cd (MR)	1,39	2,35	1,7	<sup>185</sup> Re (MR)	0,98	0,67	0,7
<sup>112</sup> Cd (LR)	1,44	2,35	1,6	<sup>187</sup> Re (LR)	1,04	0,67	0,6
<sup>140</sup> Ce (LR)	1,46	0,52	<b>0,4</b>	<sup>187</sup> Re (MR)	0,96	0,67	0,7

Anhang E

Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	RSF <sub>Cal</sub>	RSF <sub>StdRSF</sub>	RSF <sub>StdRSF</sub> / RSF <sub>Cal</sub>	Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	RSF <sub>Cal</sub>	RSF <sub>StdRSF</sub>	RSF <sub>StdRSF</sub> / RSF <sub>Cal</sub>
<sup>59</sup> Co (LR)	0,87	0,72	0,8	<sup>45</sup> Sc (MR)	0,91	0,41	<b>0,4</b>
<sup>59</sup> Co (MR)	0,89	0,72	0,8	<sup>77</sup> Se (HR)	2,00	2,60	1,3
<sup>52</sup> Cr (MR)	1,14	0,88	0,8	<sup>77</sup> Se (MR)	2,09	2,60	1,2
<sup>133</sup> Cs (LR)	3,08	0,69	<b>0,2</b>	<sup>149</sup> Sm (LR)	1,08	0,51	<b>0,5</b>
<sup>63</sup> Cu (LR)	2,04	1,68	0,8	<sup>152</sup> Sm (LR)	1,11	0,51	<b>0,5</b>
<sup>63</sup> Cu (MR)	2,05	1,68	0,8	<sup>152</sup> Sm (MR)	1,03	0,51	<b>0,5</b>
<sup>163</sup> Dy (LR)	1,05	0,54	0,5	<sup>88</sup> Sr (MR)	0,64	0,36	0,6
<sup>163</sup> Dy (MR)	1,02	0,54	0,5	<sup>159</sup> Tb (HR)	1,02	0,57	0,6
<sup>166</sup> Er (LR)	1,08	0,52	<b>0,5</b>	<sup>159</sup> Tb (LR)	1,08	0,57	0,5
<sup>166</sup> Er (MR)	1,06	0,52	<b>0,5</b>	<sup>126</sup> Te (LR)	1,71	3,06	1,8
<sup>151</sup> Eu (MR)	1,06	0,45	<b>0,4</b>	<sup>128</sup> Te (LR)	1,67	3,06	1,8
<sup>153</sup> Eu (HR)	1,01	0,45	<b>0,4</b>	<sup>232</sup> Th (LR)	1,46	0,63	<b>0,4</b>
<sup>153</sup> Eu (MR)	1,05	0,45	<b>0,4</b>	<sup>232</sup> Th (MR)	1,30	0,63	<b>0,5</b>
<sup>69</sup> Ga (MR)	1,27	1,61	1,3	<sup>203</sup> Tl (LR)	1,41	2,81	<b>2,0</b>
<sup>71</sup> Ga (LR)	1,26	1,61	1,3	<sup>205</sup> Tl (LR)	1,39	2,81	<b>2,0</b>
<sup>71</sup> Ga (MR)	1,24	1,61	1,3	<sup>205</sup> Tl (MR)	1,34	2,81	<b>2,1</b>
<sup>157</sup> Gd (MR)	0,77	0,47	0,6	<sup>169</sup> Tm (LR)	0,73	0,52	0,7
<sup>158</sup> Gd (LR)	0,81	0,47	0,6	<sup>169</sup> Tm (MR)	0,72	0,52	0,7
<sup>200</sup> Hg (LR)	4,08	3,01	0,7	<sup>238</sup> U (LR)	0,85	0,69	0,8
<sup>202</sup> Hg (LR)	4,03	3,01	0,7	<sup>238</sup> U (MR)	0,78	0,69	0,9
<sup>165</sup> Ho (LR)	1,08	0,56	0,5	<sup>51</sup> V (LR)	0,90	0,37	<b>0,4</b>
<sup>165</sup> Ho (MR)	1,01	0,56	0,6	<sup>51</sup> V (MR)	0,90	0,37	<b>0,4</b>
<sup>39</sup> K (HR)	1,37	0,41	<b>0,3</b>	<sup>89</sup> Y (LR)	0,89	0,37	<b>0,4</b>
<sup>139</sup> La (LR)	1,47	0,44	<b>0,3</b>	<sup>89</sup> Y (MR)	0,83	0,37	<b>0,4</b>
<sup>175</sup> Lu (LR)	0,79	0,46	0,6	<sup>172</sup> Yb (LR)	0,94	0,55	0,6
<sup>175</sup> Lu (MR)	0,76	0,46	0,6	<sup>172</sup> Yb (MR)	0,95	0,55	0,6
<sup>24</sup> Mg (MR)	1,36	1,04	0,8	<sup>174</sup> Yb (LR)	0,95	0,55	0,6
<sup>55</sup> Mn (LR)	0,79	0,70	0,9	<sup>66</sup> Zn (MR)	1,48	2,64	1,8
<sup>55</sup> Mn (MR)	0,91	0,70	0,8	<sup>68</sup> Zn (MR)	1,46	2,64	1,8
<sup>95</sup> Mo (MR)	0,84	0,63	0,8				
<sup>98</sup> Mo (LR)	0,82	0,63	0,8				
<sup>98</sup> Mo (MR)	0,83	0,63	0,8				

<sup>1)</sup> Die bei der Kalibrierung mit synthetischen Standards (RSF<sub>Cal</sub>) gemessenen Isotope mit der entsprechenden Massenauflösung (niedrige – LR, mittlere – MR, hohe – HR). Bei den StdRSF-Werten existieren keine detaillierten Angaben zu den verschiedenen Isotopen eines Elementes und auch nicht für verschiedene Massenaufösungen.

## Zn-Matrix

Die Bestimmtheitsmaße für die Kalibriergeraden der dotierten Analyten in Zn-Matrix (Abb. E.4) und die bei der Kalibrierung ermittelten RSF-Werte ( $RSF_{Cal}$ ) im Vergleich mit den von den Standard-RSF-Werten des Herstellers des Spektrometers abgeleiteten RSF-Werten ( $RSF_{StdRSF}$ ) (Tabelle E.4).

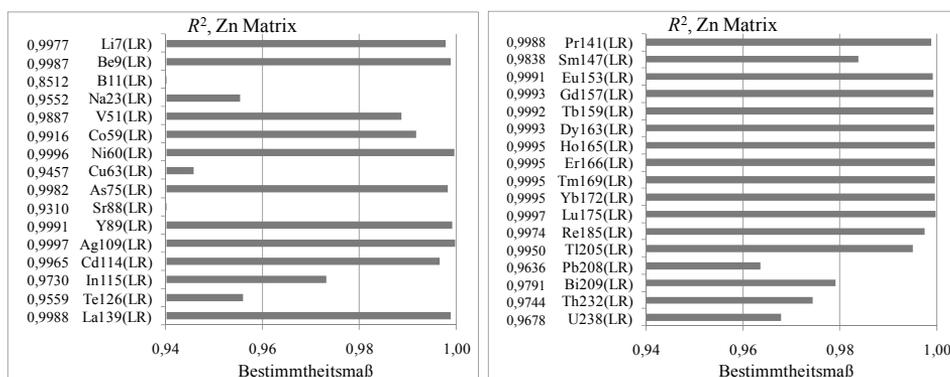


Abb. E.4 Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden für 33 Analyten in Zn-Matrix, gemessen in niedrigerer Massenauflösung für einen Bereich der Analyt-Massenanteile von „0“  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bis 10  $\text{mg}/\text{kg}$

Tabelle E.4 Vergleich von RSF-Werten, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt wurden ( $RSF_{Cal}$ ) mit denen, die aus den Standard-RSF-Werten des Geräteherstellers ( $RSF_{StdRSF}$ ) bestimmt worden sind. Das Verhältnis der beiden Faktoren ist dort fett hervorgehoben, wo das Verhältnis zwischen den  $RSF_{StdRSF}$  und den entsprechenden  $RSF_{Cal}$  einen Faktor von 0,5 unterschreitet

Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	$RSF_{Cal}$	$RSF_{StdRSF}$	$RSF_{StdRSF} / RSF_{Cal}$	Isotope (Auflösung) <sup>1)</sup>	$RSF_{Cal}$	$RSF_{StdRSF}$	$RSF_{StdRSF} / RSF_{Cal}$
<sup>109</sup> Ag (LR)	1,34	1,01	0,8	<sup>24</sup> Mg (MR)	1,08	0,39	<b>0,4</b>
<sup>109</sup> Ag (MR)	1,35	1,01	0,7	<sup>55</sup> Mn (MR)	0,80	0,26	<b>0,3</b>
<sup>27</sup> Al (MR)	1,13	0,33	<b>0,3</b>	<sup>23</sup> Na (LR)	1,20	0,25	<b>0,2</b>
<sup>75</sup> As (LR)	2,81	1,34	<b>0,5</b>	<sup>23</sup> Na (MR)	1,28	0,25	<b>0,2</b>
<sup>11</sup> B (LR)	1,95	1,69	0,9	<sup>146</sup> Nd (MR)	2,39	0,23	<b>0,1</b>
<sup>11</sup> B (MR)	2,25	1,69	0,8	<sup>60</sup> Ni (LR)	0,86	0,39	<b>0,5</b>
<sup>137</sup> Ba (MR)	1,78	0,15	<b>0,1</b>	<sup>31</sup> P (MR)	4,02	0,96	<b>0,2</b>
<sup>9</sup> Be (LR)	2,54	1,32	0,5	<sup>208</sup> Pb (LR)	1,53	0,36	<b>0,2</b>
<sup>9</sup> Be (MR)	2,92	1,32	<b>0,5</b>	<sup>141</sup> Pr (LR)	3,19	0,21	<b>0,1</b>
<sup>209</sup> Bi (LR)	1,86	0,77	<b>0,4</b>	<sup>85</sup> Rb (HR)	2,31	0,26	<b>0,1</b>
<sup>44</sup> Ca (MR)	0,52	0,12	<b>0,2</b>	<sup>185</sup> Re (LR)	1,22	0,25	<b>0,2</b>
<sup>114</sup> Cd (LR)	1,35	0,89	0,7	<sup>32</sup> S (HR)	3,07	0,90	<b>0,3</b>
<sup>140</sup> Ce (MR)	3,59	0,20	<b>0,1</b>	<sup>32</sup> S (MR)	3,19	0,90	<b>0,3</b>
<sup>59</sup> Co (LR)	0,94	0,27	<b>0,3</b>	<sup>45</sup> Sc (MR)	1,02	0,15	<b>0,2</b>
<sup>59</sup> Co (MR)	0,86	0,27	<b>0,3</b>	<sup>77</sup> Se (HR)	2,22	0,98	<b>0,4</b>
<sup>52</sup> Cr (MR)	0,84	0,33	<b>0,4</b>	<sup>147</sup> Sm (LR)	2,39	0,19	<b>0,1</b>
<sup>133</sup> Cs (MR)	3,19	0,26	<b>0,1</b>	<sup>147</sup> Sm (MR)	2,18	0,19	<b>0,1</b>
<sup>63</sup> Cu (LR)	1,14	0,64	0,6	<sup>88</sup> Sr (HR)	1,17	0,14	<b>0,1</b>
<sup>63</sup> Cu (MR)	1,46	0,64	<b>0,4</b>	<sup>88</sup> Sr (LR)	1,23	0,14	<b>0,1</b>
<sup>163</sup> Dy (LR)	2,33	0,20	<b>0,1</b>	<sup>159</sup> Tb (LR)	2,49	0,22	<b>0,1</b>
<sup>166</sup> Er (LR)	2,18	0,20	<b>0,1</b>	<sup>126</sup> Te (LR)	1,71	1,16	0,7
<sup>166</sup> Er (MR)	1,89	0,20	<b>0,1</b>	<sup>128</sup> Te (MR)	1,69	1,16	0,7
<sup>153</sup> Eu (LR)	2,45	0,17	<b>0,1</b>	<sup>232</sup> Th (LR)	3,03	0,24	<b>0,1</b>
<sup>56</sup> Fe (MR)	0,61	0,26	<b>0,4</b>	<sup>205</sup> Tl (LR)	1,85	1,07	0,6
<sup>69</sup> Ga (HR)	2,17	0,61	<b>0,3</b>	<sup>169</sup> Tm (LR)	2,20	0,20	<b>0,1</b>
<sup>157</sup> Gd (LR)	1,18	0,18	<b>0,2</b>	<sup>169</sup> Tm (MR)	1,75	0,20	<b>0,1</b>
<sup>165</sup> Ho (LR)	2,27	0,21	<b>0,1</b>	<sup>238</sup> U (LR)	2,62	0,26	<b>0,1</b>
<sup>115</sup> In (LR)	1,51	0,38	<b>0,3</b>	<sup>51</sup> V (LR)	0,91	0,14	<b>0,2</b>
<sup>39</sup> K (HR)	0,27	0,15	0,6	<sup>51</sup> V (MR)	0,85	0,14	<b>0,2</b>
<sup>139</sup> La (LR)	3,76	0,17	<b>0,04</b>	<sup>89</sup> Y (LR)	1,77	0,14	<b>0,1</b>
<sup>7</sup> Li (LR)	2,70	0,81	<b>0,3</b>	<sup>172</sup> Yb (LR)	1,99	0,21	<b>0,1</b>
<sup>175</sup> Lu (LR)	2,20	0,17	<b>0,1</b>	<sup>172</sup> Yb (MR)	1,95	0,21	<b>0,1</b>
<sup>175</sup> Lu (MR)	1,96	0,17	<b>0,1</b>				

<sup>1)</sup> Die bei der Kalibrierung mit synthetischen Standards ( $RSF_{Cal}$ ) gemessenen Isotope mit der entsprechenden Massenauflösung (niedrige – LR, mittlere – MR, hohe – HR). Bei den  $StdRSF$ -Werten existieren keine detaillierten Angaben zu den verschiedenen Isotopen eines Elementes und zu den verschiedenen Massenaufösungen.

## Anhang F Bestimmungsgrenzen für In- und Zn-Matrices (Kapitel 5.1.4)

Bestimmungsgrenzen (BG) der Elementspuren in Indiummatrix (Tabelle F.1) und Zinkmatrix (Tabelle F.2) wurden nach dem 9s-Kriterium ermittelt (s. Kapitel 4.1.5). Bei Zn-Matrix wurden die BG nur für die dotierten Analyten ermittelt, während diese bei der In-Matrix auch für nicht dotieren Analyten unter Einbeziehung des Standard-RSF-Konzeptes angegeben wurden (fett hervorgehoben).

Tabelle F.1 Bestimmungsgrenzen der Elementspuren in Indiummatrix, angegeben als Massenanteile des jeweiligen Elementes in  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Fett hervorgehoben sind Elemente, deren Bestimmungsgrenzen mittels Standard-RSF ermittelt wurden

Element	Massenanteil, $\mu\text{g kg}^{-1}$						
Ag	3	Eu	4	<b>Nb</b>	5	<b>Sn</b>	120
Al	30	<b>F</b>	15	Nd	31	Sr	12
As	30	Fe	100	Ni	30	<b>Ta</b>	2
<b>Au</b>	4	Ga	8	<b>Os</b>	4	Tb	4
B	65	Gd	6	P	65	Te	16
Ba	7	<b>Ge</b>	64	Pb	150	Th	4
Be	50	<b>Hf</b>	1	Pd	6	<b>Ti</b>	7
Bi	30	Hg	40	Pr	240	Tl	5
<b>Br</b>	30	Ho	5	<b>Pt</b>	4	Tm	2
Ca	120	<b>I</b>	10	Rb	280	U	1
Cd	64	<b>Ir</b>	2	Re	2	V	9
Ce	4	K	120	<b>Rh</b>	4	<b>W</b>	4
<b>Cl</b>	80	La	6	<b>Ru</b>	3	Y	2
Co	10	Li	70	<b>S</b>	680	Yb	3
Cr	40	Lu	1	<b>Sb</b>	10	Zn	85
Cs	200	Mg	55	Sc	5	<b>Zr</b>	2
Cu	130	Mn	16	Se	70		
Dy	2	<b>Mo</b>	10	<b>Si</b>	420		
Er	4	Na	70	Sm	8		

Tabelle F.2 Bestimmungsgrenzen der Elementspuren im Zn, die auf der Basis einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt wurden, angegeben als Massenanteile des jeweiligen Elementes in  $\mu\text{g kg}^{-1}$

Element	Massenanteil, $\mu\text{g kg}^{-1}$	Element	Massenanteil, $\mu\text{g kg}^{-1}$	Element	Massenanteil, $\mu\text{g kg}^{-1}$	Element	Massenanteil, $\mu\text{g kg}^{-1}$
Ag	160	Cs	27	Mg	8	Sc	0,3
Al	6	Dy	26	Mn	30	Sm	10
As	24	Er	2	Na	50	Sr	6
B	10	Eu	7	Nd	15	Tb	0,4
Ba	50	Fe	590	Ni	30	Te	10
Be	2	Gd	0,7	P	50	Th	0,3
Bi	7	Ho	6	Pb	40	Tl	0,3
Ca	90	In	7	Pr	0,6	Tm	1
Cd	10	K	25	Rb	330	U	0,1
Ce	2	La	4	Re	2	V	4
Co	10	Li	2	S	670	Y	3
Cr	290	Lu	2	Se	110	Yb	7

## Anhang G Bestimmtheitsmaße und RSF-Werte, die bei der Kalibrierung des „VG 9000“ mit synthetischen Standards von Cu- und Zn-Matrices ermittelt wurden (Kapitel 5.1.6)

### Zn-Matrix, Flachproben

Die Bestimmtheitsmaße für die Kalibriergeraden der dotierten Elementspuren in Zn-Matrix (Abb. G.1) und die ermittelten RSF-Werte ( $RSF_{CaI}$ ) im Vergleich mit den vom Hersteller des Spektrometers angegebenen Standard-RSF-Werten (StdRSF) (Tabelle G.1).

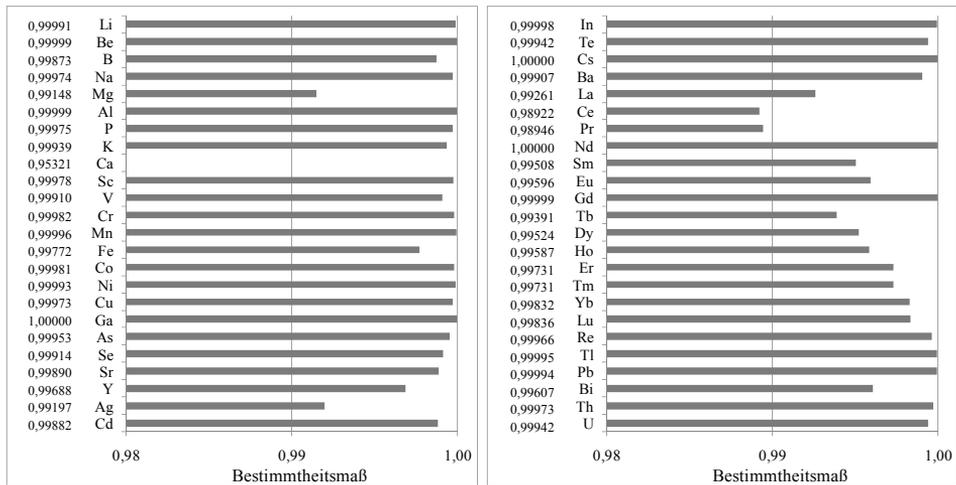


Abb. G.1 Bestimmtheitsmaße der Kalibrierkurven von 48 dotierten Analyten in Zinkmatrix. Auflösung 4 000, Isotope gemäß Tabelle G.1

Für Ga, Cs und Nd wurde lediglich eine Zweipunkt-Kalibrierung durchgeführt, woraus sich naturgemäß ein Bestimmtheitsmaß von eins ergibt.

Tabelle G.1 Vergleich der RSF-Werte, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ( $RSF_{cal}$ ) bzw. aus den Standard-RSF-Werten ( $RSF_{StdRSF}$ ) ermittelt wurden. Das Verhältnis der beiden Faktoren ist dort fett hervorgehoben, wo der Quotient der  $RSF_{StdRSF}$  und der  $RSF_{cal}$  einen Faktor von zwei überschreitet oder von 0,5 unterschreitet

Element	$RSF_{cal}$	$RSF_{StdRSF}$	$RSF_{StdRSF} / RSF_{cal}$	Element	$RSF_{cal}$	$RSF_{StdRSF}$	$RSF_{StdRSF} / RSF_{cal}$
<sup>7</sup> Li	0,22	0,29	1,3	<sup>115</sup> In	0,93	0,68	0,7
<sup>9</sup> Be	0,24	0,26	1,1	<sup>126</sup> Te	0,81	0,60	0,7
<sup>11</sup> B	0,08	0,22	<b>2,9</b>	<sup>135</sup> Cs	1,54	0,17	<b>0,1</b>
<sup>23</sup> Na	0,39	0,35	0,9	<sup>138</sup> Ba	1,50	0,20	<b>0,1</b>
<sup>24</sup> Mg	0,29	0,27	0,9	<sup>139</sup> La	1,22	0,13	<b>0,1</b>
<sup>27</sup> Al	0,30	0,24	0,8	<sup>140</sup> Ce	1,87	0,13	<b>0,1</b>
<sup>31</sup> P	0,41	0,55	1,3	<sup>141</sup> Pr	1,47	0,14	<b>0,1</b>
<sup>39</sup> K	0,44	0,21	<b>0,5</b>	<sup>144</sup> Nd	1,22	0,12	<b>0,1</b>
<sup>44</sup> Ca	0,07	0,10	1,3	<sup>147</sup> Sm	0,80	0,13	<b>0,2</b>
<sup>45</sup> Sc	0,22	0,07	<b>0,3</b>	<sup>153</sup> Eu	0,66	0,14	<b>0,2</b>
<sup>51</sup> V	0,24	0,10	<b>0,4</b>	<sup>157</sup> Gd	0,87	0,12	<b>0,1</b>
<sup>52</sup> Cr	0,55	0,38	0,7	<sup>159</sup> Tb	0,88	0,12	<b>0,1</b>
<sup>55</sup> Mn	0,40	0,25	0,6	<sup>163</sup> Dy	0,74	0,13	<b>0,2</b>
<sup>56</sup> Fe	0,34	0,17	0,5	<sup>165</sup> Ho	0,72	0,14	<b>0,2</b>
<sup>59</sup> Co	0,31	0,19	0,6	<sup>166</sup> Er	0,69	0,13	<b>0,2</b>
<sup>60</sup> Ni	0,46	0,26	0,6	<sup>169</sup> Tm	0,63	0,15	<b>0,2</b>
<sup>63</sup> Cu	1,31	0,89	0,7	<sup>174</sup> Yb	0,56	0,17	<b>0,3</b>
<sup>71</sup> Ga	3,80	0,79	<b>0,2</b>	<sup>175</sup> Lu	0,65	0,14	<b>0,2</b>
<sup>75</sup> As	1,11	0,88	0,8	<sup>187</sup> Re	0,43	0,17	0,4
<sup>77</sup> Se	1,30	0,56	<b>0,4</b>	<sup>205</sup> Tl	1,36	0,17	<b>0,1</b>
<sup>88</sup> Sr	0,36	0,11	<b>0,3</b>	<sup>208</sup> Pb	0,57	0,44	0,8
<sup>89</sup> Y	0,52	0,09	<b>0,2</b>	<sup>209</sup> Bi	0,95	0,70	0,7
<sup>109</sup> Ag	0,97	0,75	0,8	<sup>232</sup> Th	0,95	0,10	<b>0,1</b>
<sup>111</sup> Cd	1,31	0,99	0,8	<sup>238</sup> U	0,79	0,14	<b>0,2</b>

\* Bei Cs, Re und Tl war kein StdRSF-Wert vorhanden, in diesem Fall wurde der Wert von StdRSF auf 1 gesetzt und die Unsicherheiten wurden auf Werte gesetzt, die einem Faktor von 5 entsprechen.

## Cu- und Zn-Matrix, Pin-Proben

Die Bestimmtheitsmaße für die Kalibriergeraden der dotierten Elementspuren in Cu- und Zn-Matrix (Abb. G.2) und die ermittelten RSF-Werte ( $RSF_{Cal}$ ) im Vergleich mit den RSF-Werten, die bei früheren Kalibrierungen mit ZRM im NRC-Laboratorium ermittelt wurden ( $RSF_{NRC}$ ), für Cu- (Tabelle G.2) und für Zn-Matrix (Tabelle G.3).

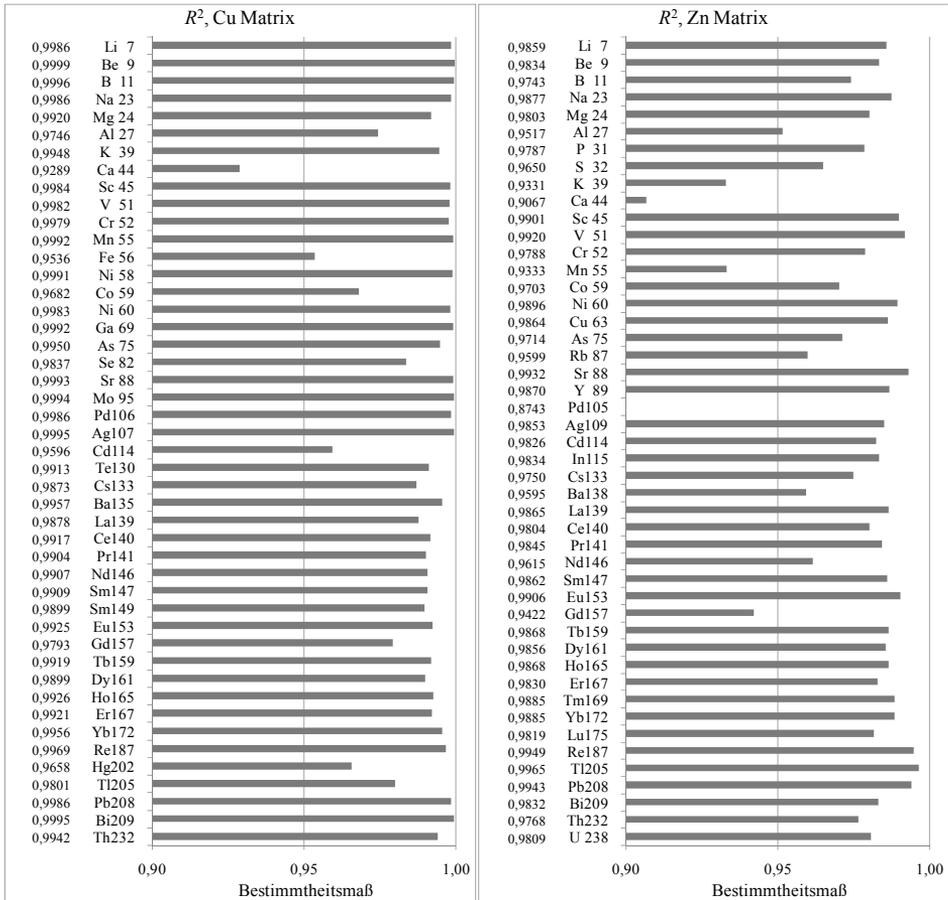


Abb. G.2 Bestimmtheitsmaße von Kalibrierkurven von 47 dotieren Analyten in Zinkmatrix (rechts) und von 46 dotierten Analyten in Kupfermatrix (links)

Tabelle G.2 Vergleich der RSF-Werte, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen pin-förmigen Standards ( $RSF_{cal}$ ) bzw. bei früheren Kalibrierungen mit pin-förmigen ZRM ( $RSF_{NRC}$ ) für die Matrix Kupfer ermittelt wurden. Die relative Differenz der beiden RSF-Werte ( $D = (RSF_{NRC} - RSF_{cal}) / RSF_{cal}$ ) ist in % dargestellt

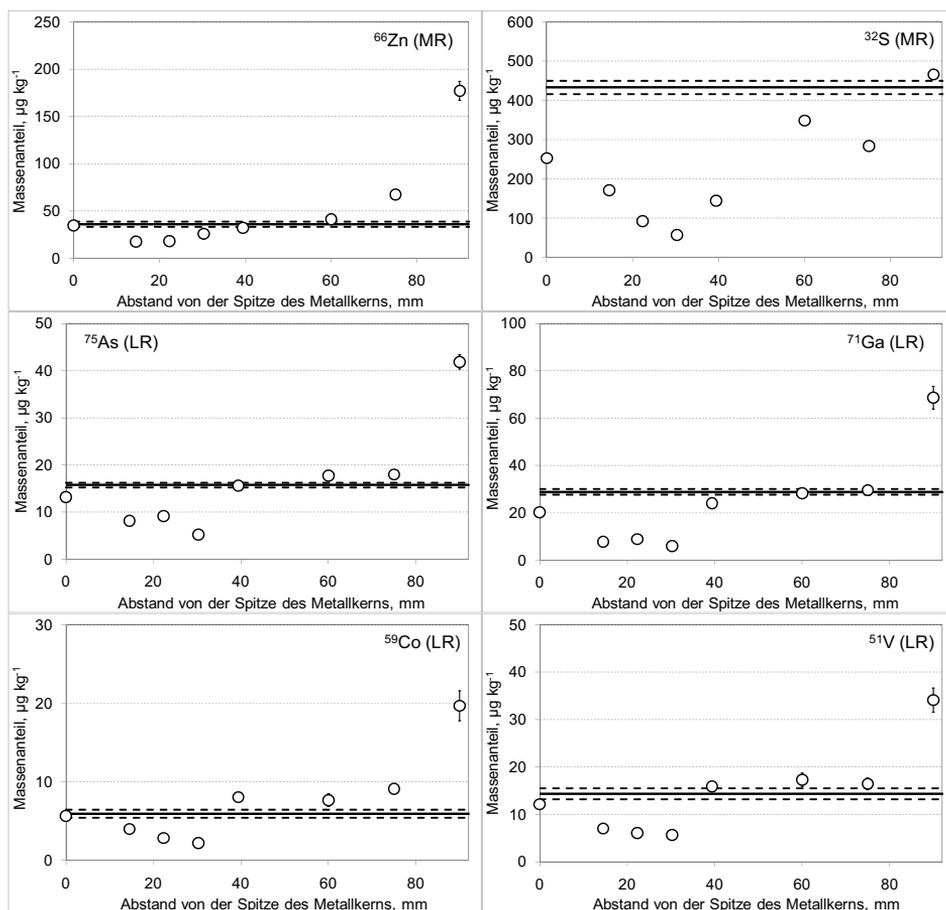
Element	$RSF_{cal}$	$RSF_{NRC}$	$RSF_{NRC}/RSF_{cal}$	$D, \%$	Element	$RSF_{cal}$	$RSF_{NRC}$	$RSF_{NRC}/RSF_{cal}$	$D, \%$
Ag	1,44	1,50	1,0	+4	Li	0,16	0,33	2,0	+101
Al	0,22	0,33	1,5	+51	Mg	0,50	0,40	0,8	-20
As	1,27	1,10	0,9	-13	Mn	0,37	0,44	1,2	+19
B	0,14	0,33	2,3	+128	Mo	0,24	0,20	0,8	-18
Ba	0,60	0,20	0,3	-66	Na	0,73	0,66	0,9	-10
Be	0,21	0,40	1,9	+86	Nd	0,35	-	-	-
Bi	1,34	1,30	1,0	-3	Ni	0,35	0,45	1,3	+29
Ca	0,16	0,23	1,4	+44	Pb	0,54	0,48	0,9	-10
Cd	2,58	2,40	0,9	-7	Pd	0,65	1,50	2,3	+129
Ce	0,60	0,11	0,2	-82	Pr	0,43	-	-	-
Co	0,24	0,26	1,1	+8	Re	0,16	0,90	5,8	+476
Cr	0,47	0,50	1,1	+7	Sc	0,24	0,20	0,8	-18
Cs	1,16	0,23	0,2	-80	Se	1,29	0,80	0,6	-38
Dy	0,28	-	-	-	Sm	0,31	-	-	-
Er	0,30	-	-	-	Sr	0,32	0,20	0,6	-38
Eu	0,32	-	-	-	Tb	0,29	-	-	-
Fe	0,24	0,29	1,2	+23	Te	1,69	0,60	0,4	-64
Ga	0,58	1,00	1,7	+74	Th	0,80	0,17	0,2	-79
Gd	0,24	-	-	-	Tl	2,35	2,00	0,9	-15
Ho	0,29	-	-	-	V	0,17	0,14	0,8	-15
K	0,36	0,26	0,7	-28	Yb	0,29	-	-	-
La	0,47	0,11	0,2	-77					

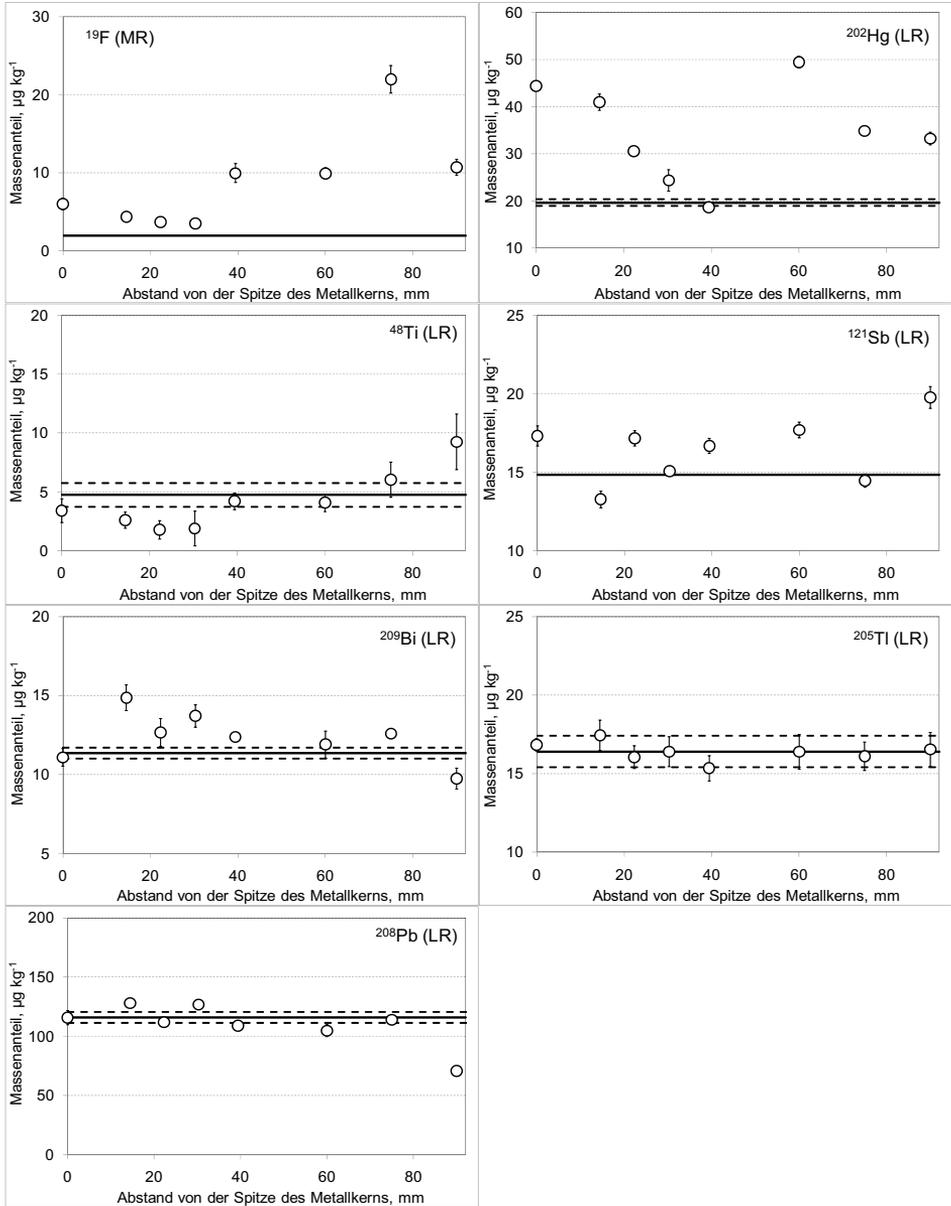
Tabelle G.3 Vergleich der RSF-Werte, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen pin-förmigen Standards ( $RSF_{cal}$ ) bzw. bei früheren Kalibrierungen mit pin-förmigen ZRM ( $RSF_{NRC}$ ) für die Matrix Zink ermittelt wurden. Die relative Differenz der beiden RSF-Werte ( $D = (RSF_{NRC} - RSF_{cal}) / RSF_{cal}$ ) ist in % dargestellt

Element	$RSF_{cal}$	$RSF_{NRC}$	$RSF_{NRC}/RSF_{cal}$	$D, \%$	Element	$RSF_{cal}$	$RSF_{NRC}$	$RSF_{NRC}/RSF_{cal}$	$D, \%$
Ag	1,14	0,75	0,7	-34	Lu	0,12	-	-	-
Al	0,26	0,25	0,9	-5	Mg	0,38	0,23	0,6	-39
As	0,82	0,50	0,6	-39	Mn	0,30	0,22	0,7	-25
B	0,11	0,20	1,9	+90	Na	0,32	0,43	1,4	+35
Ba	0,38	0,10	0,3	-74	Nd	0,16	-	-	-
Be	0,21	0,25	1,2	+20	Ni	0,27	0,22	0,8	-19
Bi	0,92	0,70	0,8	-24	P	0,93	0,33	0,4	-65
Ca	0,12	0,10	0,8	-18	Pb	0,30	0,24	0,8	-21
Cd	1,15	1,20	1,0	+4	Pd	0,48	0,75	1,6	+57
Ce	0,19	0,10	0,5	-48	Pr	0,17	-	-	-
Co	0,19	0,13	0,7	-30	Rb	0,26	0,13	0,5	-49
Cr	0,34	0,26	0,8	-24	Re	0,15	-	-	-
Cs	0,50	0,13	0,3	-74	S	0,59	0,33	0,6	-44
Cu	1,13	1,01	0,9	-10	Sc	0,15	0,15	1,0	+2
Dy	0,12	-	-	-	Sm	0,13	-	-	-
Er	0,12	-	-	-	Sr	0,16	0,12	0,7	-27
Eu	0,14	-	-	-	Tb	0,12	-	-	-
Fe	0,14	0,15	1,1	+8	Th	0,32	0,15	0,5	-53
Gd	0,10	-	-	-	Tl	1,09	0,80	0,7	-26
Ho	0,13	-	-	-	Tm	0,13	-	-	-
In	0,82	0,40	0,5	-51	U	0,28	0,15	0,5	-46
K	0,06	0,15	2,4	+136	V	0,11	0,12	1,1	+5
La	0,16	0,10	0,6	-38	Y	0,12	0,10	0,8	-19
Li	0,16	0,25	1,6	+60	Yb	0,14	-	-	-

## Anhang H Verteilung der Elementspuren in der In-Fixpunktzelle (Kapitel 5.1.8)

In niedriger (LR) und/oder mittlerer (MR) Massenauflösung gemessene Verteilung der Elementspuren (As, Bi, Co, F, Ga, Hg, Pb, S, Sb, Ti, Tl, V und Zn) in dem Metallkern der In-Fixpunktzelle (Kreise) sowie Elementgehalt in dem In-Ausgangsmaterial (durchgezogene Linie). Die Gehalte von F, S, Sb und Ti wurden mittels Standard-RSF-Werten ermittelt (d. h. mit einer Unsicherheit von einem Faktor von ca. zwei). Die Massenanteile aller anderen Elemente sind durch Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt worden. Die Unsicherheitsbalken bei den Fixpunkt-Proben bzw. die gestrichelten Linien für das Ausgangsmaterial zeigen die Standardabweichungen des Mittelwertes aus meist 4 Parallelmessungen.





## Anhang I Vergleich der SBR-Werte für P- und H-Proben bei der GD-OES

Tabelle I.1 Vergleich der SBR-Werte für Atom- (I) und Ionenlinien (II) von unterschiedlichen Elementen in der Kupfer- ZRM-Probe ERM-EB386, gemessen unter Verwendung verschiedener GD-Parameter (P maximal = 500 V, 100 mA, ca. 1,1 kPa; H optimal = 450 V, 250 mA, ca. 0,4 kPa; P (= H) und H (= P) = 300 V, 50 mA, ca. 1,5 kPa (P) bzw. ca. 0,8 kPa (H) – (Analyse der P- bzw. der H-Probe) sowie der SBR-Vergrößerungsfaktor ( $SBR_{H/P}$ ) beim Wechsel von P- zu H-Probe

Element	Wellenlänge, nm	Massenanteil, mg kg <sup>-1</sup>	SBR		$SBR_{H/P}$	SBR		$SBR_{H/P}$
			P maximal	H optimal		P (= H)	H (= P)	
<b>Ag I</b>	338,29	47,4	12	37	<b>3</b>	21	32	<b>1,6</b>
<b>Al I</b>	396,15	36,5	8	25	<b>3</b>	3	27	<b>9</b>
<b>Co I</b>	345,35	5,2	0,7	1,9	<b>3</b>	0,4	0,8	<b>2</b>
<b>Cr I</b>	425,43	12,4	1,4	13,7	<b>10</b>	1,3	6,3	<b>5</b>
<b>Cr II</b>	267,72	12,4	0,1	0,7	<b>7</b>	0 <sup>a</sup>	0,3	- <sup>b</sup>
<b>Cu I</b>	327,40	matrix	n.m. <sup>c</sup>	n.m. <sup>c</sup>	-	78	133	<b>1,7</b>
<b>Cu II</b>	219,23	matrix	86	83	<b>1,0</b>	47	39	<b>0,8</b>
<b>Fe I</b>	371,99	64,7	0,8	10,2	<b>13</b>	0 <sup>a</sup>	5	- <sup>b</sup>
<b>Mg I</b>	383,83	36,1	0,7	29,3	<b>42</b>	0,16	11,7	<b>73</b>
<b>Mn I</b>	403,45	13,3	0,2	5,1	<b>26</b>	0 <sup>a</sup>	4	- <sup>b</sup>
<b>Ni I</b>	349,29	25,0	0,2	0,7	<b>4</b>	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>
<b>P I</b>	177,50	7,2	78	32	<b>0,4</b>	11	29	<b>3</b>
<b>Pb I</b>	405,78	23,4	0,1	1,4	<b>14</b>	0,2	1,2	<b>6</b>
<b>Si I</b>	288,16	14,3	1,4	74,5	<b>53</b>	4	53	<b>13</b>
<b>Sn I</b>	284,00	28,3	2,3	2,5	<b>1,1</b>	4	5	<b>1,2</b>
<b>Sn I</b>	303,41	28,3	0,2	0,4	<b>2</b>	0 <sup>a</sup>	0,5	- <sup>b</sup>
<b>Ti I</b>	365,35	33,1	0,3	8,0	<b>27</b>	1,2	2,6	<b>2</b>
<b>Zn I</b>	330,29	49,5	0,3	6,5	<b>22</b>	0 <sup>a</sup>	3	- <sup>b</sup>
<b>Zr I</b>	339,20	8,9	4	13	<b>3</b>	11	14	<b>1,3</b>

<sup>a</sup> SBR = 0 bedeutet, dass das Signal vom Untergrund nicht unterschieden werden konnte (d. h. der Massenanteil des Elements war von der Nachweisgrenze des Verfahrens nicht zu unterscheiden).

<sup>b</sup> Der SBR-Vergrößerungsfaktor konnte nicht bestimmt werden, weil der SBR-Wert bei der Untersuchung der P-Probe gleich Null war. Das SBR bei der Messung der H-Proben ist aber größer als Null. Das erklärt die kleineren Nachweisgrenzen, die bei einer HC-Probenuntersuchung erreicht werden können.

<sup>c</sup> n.m. = nicht gemessen.

Tabelle I.2 Vergleich der SBR-Werte für Atom- (I) und Ionenlinien (II) von unterschiedlichen Elementen in der Stahlprobe BAM SUS-1 R, gemessen mit verschiedenen GD-Parametern (P normal = 700 V, 20 mA; H optimal = 350 V, 250 mA; P gleiche Leistung = 500 V, 102 mA; H gleiche Leistung = 300 V, 170 mA) und SBR-Vergrößerungsfaktor ( $SBR_H/SBR_P$ ) beim Wechsel von P- zu H-Probe

Element	Wellenlänge, nm	Massenanteil	SBR		$SBR_H/SBR_P$	SBR		$SBR_H/SBR_P$
			P normal	H optimal		P gleiche Leistung	H gleiche Leistung	
<b>Ag I</b>	338,29	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	0,7	- <sup>c</sup>	0,03	0,7	<b>23</b>
<b>Co I</b>	345,35	n.z. <sup>a</sup>	7	8	<b>1,2</b>	9,3	6,6	<b>0,7</b>
<b>Cr I</b>	425,43	1,7 %	75	off <sup>d</sup>	-	69	98	<b>1,4</b>
<b>Cr ?<sup>e</sup></b>	267,72	1,7 %	3	20	<b>7</b>	4	14	<b>3</b>
<b>Cu I</b>	327,40	0,7 %	20	87	<b>4</b>	31	68	<b>2</b>
<b>Fe II</b>	249,32	matrix	62	33	<b>0,5</b>	68	43	<b>0,6</b>
<b>Mg I</b>	383,83	n.z. <sup>a</sup>	0,3	5,1	<b>17</b>	0,16	9,3	<b>58</b>
<b>Mn I</b>	403,45	n.z. <sup>a</sup>	18	121	<b>7</b>	36	42	<b>1,2</b>
<b>Ni I</b>	349,29	2,9 %	22	64	<b>3</b>	24	41	<b>2</b>
<b>Ni II</b>	225,39	2,9 %	3	3	<b>1</b>	4	3	<b>0,7</b>
<b>P I</b>	177,50	n.z. <sup>a</sup>	1	4	<b>4</b>	3	3	<b>1</b>
<b>Pb I</b>	405,78	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	0,9	- <sup>c</sup>	0 <sup>b</sup>	0,2	- <sup>c</sup>
<b>S I</b>	180,73	n.z. <sup>a</sup>	0,24	0,75	<b>3</b>	1	1	<b>1</b>
<b>Si I</b>	288,16	n.z. <sup>a</sup>	19	45	<b>2</b>	31	33	<b>1</b>
<b>Sn I</b>	303,41	n.z. <sup>a</sup>	0,5	3	<b>6</b>	1	3	<b>3</b>

<sup>a</sup> n.z. = nicht zertifiziert.

<sup>b</sup> SBR = 0 bedeutet, dass das Signal vom Untergrund nicht unterschieden werden konnte (d. h. der Massenanteil des Elements ist deutlich unter den Nachweisgrenzen des Verfahrens).

<sup>c</sup> Der SBR-Vergrößerungsfaktor konnte nicht bestimmt werden, weil der SBR-Wert der P-Probenuntersuchung gleich Null war. Das SBR der Messung der H-Proben ist aber größer als Null. Das erklärt die kleineren Nachweisgrenzen, die bei der HC-Probenuntersuchung erreicht werden können.

<sup>d</sup> In diesem Fall wurde die Intensität der Atomlinie von Chrom so stark erhöht, dass auch bei der niedrigsten Empfindlichkeitseinstellung der Detektor zu stark beansprucht wurde ( $I_{CrI} > 3 \times 10^5$ ) und abgeschaltet werden musste.

<sup>e</sup> Bei der Cr Linie 267,7 nm bleibt unklar ob es sich um eine Atom- oder Ionenlinie handelt (Cr ?), denn in unterschiedlichen Literaturquellen [227,228] ist dies unterschiedlich angegeben.

Tabelle I.3 Vergleich der SBR-Werte für Atom- (I) und Ionenlinien (II) von unterschiedlichen Elementen in den Zink-ZRM ERM-EB323 und ERM-EB324, gemessen mit verschiedenen GD-Parametern (P normal = 700 V, 20 mA, ca. 1,0 kPa; H optimal = 330 V, 250 mA, ca. 0,9 kPa; P (= H) und H (= P) = 300 V, 50 mA, ca. 1,5 kPa (P) bzw. 0,8 kPa (H) – Analyse von P- bzw. H-Probe) und SBR-Vergrößerungsfaktor ( $SBR_H/SBR_P$ ) beim Wechsel von P- zu H-Probe (w=Massenanteil eines Analyten)

Element	Wellenlänge, nm	w, mg kg <sup>-1</sup>	ERM-EB323			ERM-EB324			
			SBR		$SBR_H/SBR_P$	SBR		$SBR_H/SBR_P$	
			P normal	H optimal			P (= H)		H (= P)
<b>Ag I</b>	338,29	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	0,3	- <sup>c</sup>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Al I</b>	396,15	n.z. <sup>a</sup>	4	16	<b>4</b>	n.z. <sup>a</sup>	1,2	3,7	<b>3</b>
<b>Cr I</b>	425,43	n.z. <sup>a</sup>	1	2,4	<b>4</b>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Cr II</b>	267,72	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	0,3	- <sup>c</sup>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Cu I</b>	327,40	18,9	1	14	<b>14</b>	9,9	1	2	<b>2</b>
<b>Fe I</b>	371,99	11,3	0,6	6	<b>10</b>	58,5	0 <sup>b</sup>	0,3	- <sup>c</sup>
<b>Fe II</b>	249,32	11,3	9	2	<b>0,2</b>	58,5	0,3	0,7	<b>2</b>
<b>Mg I</b>	383,83	n.z. <sup>a</sup>	0,24	5	<b>21</b>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Mn I</b>	403,45	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	0,2	- <sup>c</sup>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Ni I</b>	349,29	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	1	- <sup>c</sup>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Pb I</b>	405,78	48,6	0,3	1,3	<b>4</b>	26,1	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	-
<b>Si I</b>	288,16	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	40	- <sup>c</sup>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Sn I</b>	284,00	18,7	9	5	<b>0,5</b>	9,8	1,6	2,1	<b>1,3</b>
<b>Sn I</b>	303,41	18,7	0 <sup>b</sup>	0,2	- <sup>c</sup>	9,8	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	-
<b>Ti I</b>	365,35	n.z. <sup>a</sup>	0 <sup>b</sup>	0,5	- <sup>c</sup>	n.z. <sup>a</sup>	n.m. <sup>d</sup>	n.m. <sup>d</sup>	-
<b>Zn I</b>	330,29	matrix	1,7	2,8	<b>2</b>	matrix	1	2	<b>2</b>

<sup>a</sup> n.z. = nicht zertifiziert.

<sup>b</sup> SBR = 0 bedeutet, dass das Signal vom Untergrund nicht unterschieden werden konnte (d. h. der Massenanteil des Elements ist unter den Nachweisgrenzen der Methode).

<sup>c</sup> Der SBR-Vergrößerungsfaktor konnte nicht bestimmt werden, weil der SBR-Wert der Untersuchung der P-Proben gleich Null war. Das SBR der Messung der H-Proben ist aber größer als Null. Das erklärt die kleineren Nachweisgrenzen, die bei einer HC-Probenuntersuchung erreicht werden können.

<sup>d</sup> n.m. = nicht gemessen.

## Anhang J Untersuchungen der bei der GD-OES abgeglimmten Probenoberflächen mit REM (Kapitel 5.2.4)

Die Kupferproben BAM-M384 wurde im Abstand von 1 mm von der Bohrungsachse und die Zinkprobe ERM-EB322 durch die Achse der Bohrung zerschnitten (Abb. J.1 - Die punktförmigen Artefakte stammen offensichtlich vom Trennprozess der Probe).

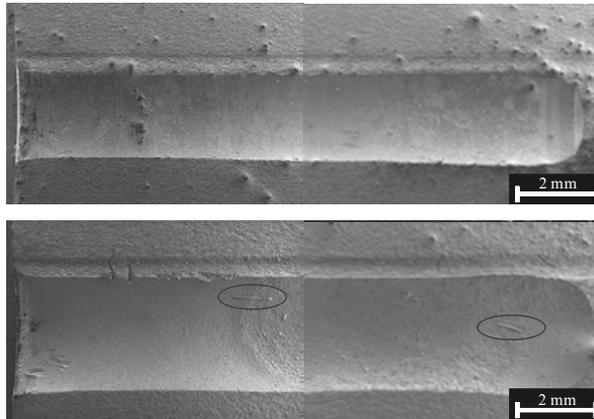


Abb. J.1 REM Aufnahmen der HC-Bohrungen in Kupfer- (oben) und Zink- (unten) ZRM.  
Vergrößerung 50-fach (19" Bildschirm)

In den Zink-Proben sind zwei hervorgehobene Artefakte in Form kleiner Stäbchen zu sehen, die höchstwahrscheinlich von dem Plastikpinsel stammen, mit dem die GD-OES-Quelle beim Probenwechsel gereinigt wird. Die Pinselhaare haben einen nichtmetallischen Hauptbestandteil, demzufolge wurde keine Beeinflussung der Messergebnisse festgestellt. Allerdings muss man bei zukünftigen Untersuchungen die Reinigungsprozedur der Quelle in dieser Hinsicht verbessern.

Wenn man die HC-Oberfläche (Abb. 97 (a), Kapitel 5.4) mit der Oberfläche des Brennflecks einer flachen Probe (Abb. J.2 (b)) in gleicher Vergrößerung vergleicht, so ist in beiden Fällen ein ähnliches Muster eines spezifischen Kristallitabtrages festzustellen. Es lässt sich jedoch auch beobachten, dass die Kupfer-Kristallitpyramiden im Brennfleck einer flachen Probe (Abb. J.2 (c)) keine Anzeichen eines partiellen Aufschmelzprozesses zeigen, wie dies im Fall von tieferen Bereichen der HC beobachtet wurde (Abb. 98 (c, d)).

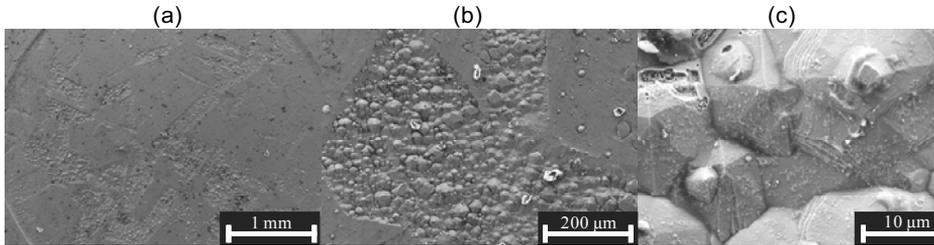


Abb. J.2 REM Aufnahmen des Kraters der flachen Kupferprobe BAM-M384, die mit den Parametern „P-Probe normal“ (700 V, 20 mA) über eine Zeitdauer von ca. 15 min untersucht wurde. Vergrößerung (a) 100-fach; (b) 500-fach und (c) 10 000-fach

Die scharfkantigen Kupfer-Kristallitpyramiden wurden auch im Brennfleck der Kupferproben gleichen Materials beobachtet, die mit den Parametern „P-Probe maximal“ gemessen wurden (Abb. J.3). Bei einer Vergrößerung von 33 000 sind einzelne Bildungsschichten der Pyramidenstruktur zu sehen (Abb. J.3 (b)). Somit konnte das Auftreten von thermischen Effekten bei der Messung einer P-Probe unter hohen Plasmaleistungen nicht nachgewiesen werden.

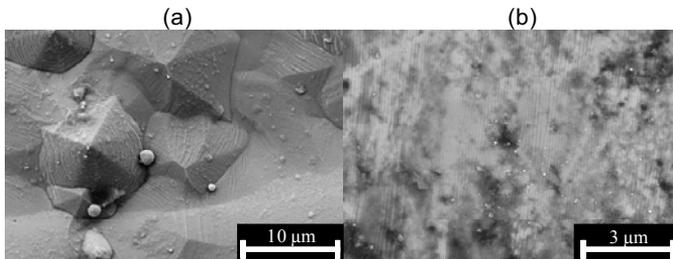


Abb. J.3 REM-Aufnahmen des Kraters der flachen Kupferprobe BAM-M384, die mit den Parametern „P-Probe maximal“ (500 V, 100 mA) über eine Zeitdauer von ca. 15 min untersucht wurde. Vergrößerung (a) 10 000-fach und (b) 33 000-fach (19“ Bildschirm)

Die Abb. J.4 zeigt die REM-Aufnahmen von dem Krater einer flachen Zn-Probe, wobei einzelne Zn-Kristallite mit einer z. T. angeschmolzenen Oberfläche zu erkennen sind.

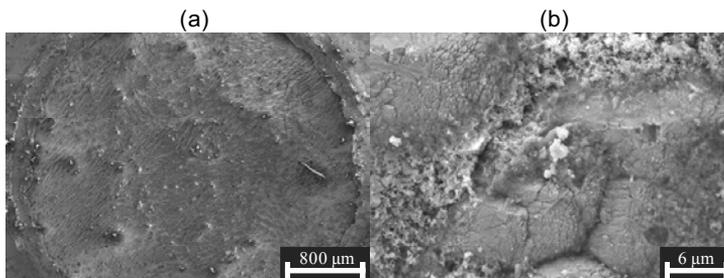


Abb. J.4 REM-Aufnahmen des Kraters einer flachen Zinkprobe ERM-EB322, die mit den Parametern „P-Probe normal“ (700 V, 20 mA) in einem Zeitraum von ca. 15 min untersucht wurde. Vergrößerung (a) 100-fach und (b) 10 000-fach (19“ Bildschirm)

---

# Literaturverzeichnis

- 1 The International System of Units (SI), 8th edition, 2006
- 2 H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 1990, **27**, 3-10 und 107
- 3 J. Seidel, J. Engert, B. Fellmuth, J. Fischer, J. Hartmann, J. Hollandt und E. Tegeler, *PTB Mitteilungen Sonderdruck*, 2007, **3**, 16-22
- 4 BIPM Proc.-Verb. Com. Int., 2001, **68**, 128-130
- 5 J. Hartmann, F. Edler und K. Anhalt, *PTB Mitteilungen Sonderdruck*, 2007, **3**, 36-40
- 6 S. Rudtsch, Vortrag „Hohepure Fixpunktzellen für die Thermometrie“, Euromet, Paris, 2006
- 7 M. Fahr, „Parasitäre Wärmeflüsse und Verunreinigungen in Reinstmetall-Fixpunktzellen der Internationalen Temperaturskala“, Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Deutschland, 2008
- 8 S. Rudtsch, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, interner Vortrag, 2005
- 9 T. Quinn, *PTB Mitteilungen Sonderdruck*, 2007, **3**, 23-30
- 10 S. Rudtsch und J. Fischer, *Accred. Qual. Assur.*, 2008, **13**, 607-609
- 11 W. Buck, *PTB Mitteilungen Sonderdruck*, 2007, **3**, 3-5
- 12 E. Tegeler, *PTB Mitteilungen Sonderdruck*, 2007, **3**, 46-51
- 13 S. Rudtsch; M. Fahr, J. Fischer, T. Gusarova, H. Kipphardt und R. Matschat, *Int. J. Thermophys.*, 2008, **29**, 139-150
- 14 S. Rudtsch und L. Wolber, *PTB Mitteilungen Sonderdruck*, 2007, **3**, 31-35
- 15 D. R. White, M. Ballico, D. del Campo, S. Duris, E. Filipe, A. Ivanova, A. Kartal Dogan, E. Mendez-Lango, C. W. Meyer, F. Pavese, A. Peruzzi, E. Renaot, S. Rudtsch und K. Yamazawa, *Int. J. Thermophys.*, 2007, **28**, 1868-1881
- 16 CCT-WG1: D. Ripple, B. Fellmuth, M. de Groot, Y. Hermier, K. D. Hill, P. P. M. Steur, A. Pokhodun, M. Matveyev und P. Bloembergen, „Methodologies for the estimation of uncertainties and the correction of fixed-point temperatures attributable to the influence of chemical impurities“, *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie, CCT/05-08*
- 17 K. D. Hill und S. Rudtsch, *Metrologia*, 2005, **42**, I.1-I.4
- 18 J. Ancsin, *Metrologia*, 2001, **38**, 229-235
- 19 J. T. Zhang, S. Rudtsch und M. Fahr, *Int. J. Thermophys.*, 2008, **29**, 151-157
- 20 H. Kipphardt, T. Dudzus, F. A. Meier, S. Recknagel, M. Hedrich and R. Matschat, *Mater. Trans. (JIM)*, 2002, **43**, 98-100
- 21 D. A. Skoog, F. J. Holler und T. A. Nieman, „Principles of Instrumental Analysis. 5. Edition“, Brooks/Cole, 2005 Singapore
- 22 J. S. Becker und H.-J. Dietze, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2003, **228**, 127-150
- 23 J. S. Becker und H.-J. Dietze, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2000, **197**, 1-35
- 24 J. S. Becker und H.-J. Dietze, *Spectrochim. Acta B*, 1998, **53**, 1475-1506
- 25 R. Gijbels und A. Bogaerts, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **359**, 326-330
- 26 J. S. Becker, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57**, 1805-1820
- 27 S. Pattberg, „Multielement-Spurenbestimmung in Reinstkupfer mit HR-ICP-MS“, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, Deutschland, 1999
- 28 S. Pattberg und R. Matschat, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 410-416
- 29 D. Beauchemin, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 2873-2894
- 30 R. Matschat, M. Czerwensky, S. Pattberg und H.-J. Heinrich, *Phys. Stat. Solidi*, 2001, **A 189**, 107-122
- 31 R. Matschat, M. Czerwensky, S. Pattberg, H.-J. Heinrich und S. Tutschku, *Mater. Trans. (JIM)*, 2002, **43**, 90-97
- 32 H. Kipphardt, *Spectrosc. Europe*, 2002, **14**, 27-28
- 33 K. G. Heumann, „Isotope Dilution Mass Spectrometry“. In: Adams F, Gijbels R, van Grieken R (eds), „Inorganic mass spectrometry“. Wiley, New York, 1988, 301-376
- 34 P. De Bievre In: Herber RFM, Stoeppler M (eds), „Techniques and instrumentation in analytical chemistry, Vol 15, Trace element analysis in biological specimens“, Elsevier, Amsterdam, 1994, 169-183
- 35 K. G. Heumann, S. M. Gallus, G. Rädlinger und J. Vogl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1001-1008
- 36 P. Klingbeil, „Methodenentwicklung für die Präzisionsanalytik von Spurenelementen mittels Multikollektor-ICP-MS unter Anwendung der Isotopenverdünnungstechnik“, Dissertation, Technische Universität Berlin, Deutschland, 2001

- 37 J. S. Becker und C. Pickhardt, *Labor-Praxis*, 2004, **28**, 20 - 23
- 38 J. S. Becker, C. Pickhardt und H.-J. Dietze, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 603-606
- 39 V. V. Kogan und M. W. Hinds, *Spectrochim. Acta B*, 1994, **49**, 333-343
- 40 J. S. Becker, A. Gorbunoff, M. Kayser und W. Pompe, Patent DE 103 5t4 787 A1, 2003
- 41 J. S. Becker, M. Zoriy, J. Su. Becker, J. Dobrowolska und A. Matusch, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 736-744
- 42 J. S. Becker, J. Su. Becker, M. Zoriy, J. Dobrowolska und A. Matusch Becker, *European J. Mass Spectrom.*, 2007, **13**, 1-6
- 43 C. Venzago, L. Ohanessian-Pierrard, M. Kasik, U. Collisi und S. Baude, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 189-193
- 44 M. Kasik, C. Venzago und R. Dorca, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 603-611
- 45 A. Raith, W. Vieth und J. C. Huneke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 943-949
- 46 R. J. Guidoboni und F. D. Leipziger, *Journal of Crystal Growth*, 1988, **89**, 16-20
- 47 N. E. Sanderson, E. Hall, J. Clark, P. Charalambous und D. Hall, *Microchim. Acta*, 1987, **I**, 275-290
- 48 H. E. Beske, G. Frerichs und F.-G. Melchers, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1987, **329**, 242-246
- 49 H. E. Beske, G. Frerichs und F.-G. Melchers, *Anal. Chem.*, 1973, **267**, 99-103
- 50 A. Lodding, „Secondary Ion Mass Spectrometry“. In F. Adams, R. Gijbels und R. Van Grieken (Eds.), „Inorganic Mass Spectrometry, Chemical Analysis Vol. 95“, John Wiley & Sons, 1988, Canada, 125-172
- 51 H. Düsterhöft, M. Riedel und B.-K. Düsterhöft, „Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)“, Teubner Studienbücher, 2001
- 52 K. D. Vernon-Parry, *Analysis*, 2000, **13**, 40-44
- 53 R. Matschat, J. Hinrichs und H. Kipphardt, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **386**, 125-141
- 54 ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- 55 P. De Bièvre und H. Günzler (Eds.), „Traceability in Chemical Measurement“, Springer, 2005
- 56 H. Kipphardt, R. Matschat und U. Panne, *Microchim. Acta*, 2008, **162**, 35-41
- 57 H. Kipphardt, R. Matschat, O. Rienitz, D. Schiel, W. Gernand und D. Oeter, *Accred. Qual. Assur.*, 2006, **10**, 633-639
- 58 International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edition, JCGM 200:2008
- 59 H. Kipphardt, „Chapter 42 Traceability in Isotopic Measurements“. In P. A. de Groot (Editor), „Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, Volume-I“, Elsevier, 2004, 928-944
- 60 S. L. R. Ellison, M. Rosslein und A. Williams (edit.), „EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements. Second Edition.“, QUAM:2000.P1
- 61 J. S. Becker (Ed.), „Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications“, John Wiley & Sons Ltd, 2007, Chichester, England
- 62 R. K. Marcus und J. A. C. Broekaert (Eds.), „Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy“, John Wiley & Sons Ltd, 2003, Chichester, England
- 63 J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 1910, **42**, 752
- 64 F. Adams, R. Gijbels und R. Van Grieken (Eds.), „Inorganic Mass Spectrometry, Chemical Analysis Vol. 95“, John Wiley & Sons, 1988, Canada
- 65 J. R. de Laeter, „Applications of Inorganic Mass Spectrometry“, John Wiley & Sons Inc., 2001, New York, USA
- 66 S. S. Grazhulene, *Bull. Mater. Sci.*, 2005, **28**, 339-343
- 67 A. Bogaerts und R. Gijbels, *Spectrochim. Acta B*, 1998, **53**, 1-42
- 68 M. Chavrier, J.-L. Baudoin, R. Passetemps, P. Hunault und R. Singer, „Die Glimmentladungsspektrometrie und ihre Vorteile“, Sonderdruck aus Dünne Schichten 2/91
- 69 R. Payling, J. Delwyn und A. Bengston (Eds.), „Glow Discharge Optical Emission Spectrometry“, J. Wiley, New York, 1997
- 70 C. Yang und W.W. Harrison, *Spectrochim. Acta B*, 2001, **56**, 1195-1208
- 71 W. Grimm, *Naturwiss.*, 1967, **54**, 586
- 72 W. Grimm, *Spectrochim. Acta B*, 1968, **23**, 443-454
- 73 E. B. M. Steers, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 24N-26N
- 74 N. Jakubowski, E. Steers, A. Tempez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 715-721
- 75 E. B. M. Steers und R. J. Fielding, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 239-244

- 76 K. Behringer: „Spektroskopische Diagnostik von Nichtgleichgewichtsplasmen“, Vorlesungsmaterial, SS 2001
- 77 V.-D. Hodoroaba, „Wasserstoffeffekt und -analyse in der GDS-Anwendungen in der Werkstoffforschung (Hydrogen Effect and Analysis in GDS – Applications in Material Science)“, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2002
- 78 F. L. King und W. W. Harrison, *Mass Spectrom. Review*, 1990, **9**, 285-317
- 79 A. Menéndez, R. Pereiro, N. Bordel und A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta B*, 2005, **60**, 824-833
- 80 A. Menéndez, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel und A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 557-563
- 81 K. Wagatsuma, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 957-966
- 82 K. Wagatsuma, K. Hirokawa und N. Yamashita, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **324**, 147–154
- 83 K. Wagatsuma und K. Hirokawa, *Spectrochim. Acta B*, 1987, **42**, 523-531
- 84 M. Saito, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **357**, 18-21
- 85 M. L. Hartenstein, S. J. Christopher und R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1039-1048
- 86 V.-D. Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers und K. Wetzig, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 951-958
- 87 P. Šmíd, E. Steers, Z. Weiss und J. Vlček, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 549-556
- 88 Z. Weiss, E. Steers und P. Šmíd, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 839-846
- 89 W. W. Harrison, „Glow Discharge Mass Spectrometry“. In F. Adams, R. Gijbels und R. Van Grieken (Eds.), „Inorganic Mass Spectrometry, Chemical Analysis Vol. 95“, John Wiley & Sons, 1988, Canada, 85-124
- 90 W. Vieth und J. C. Huneke, *Spectrochim. Acta B*, 1990, **45**, 941-949
- 91 K. R. Hess und W. W. Harrison, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 691-696
- 92 A. Bogaerts und R. Gijbels, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 853-857
- 93 A. Bogaerts, Z. Chen und R. Gijbels, *Surf. Interface Anal.*, 2003, **35**, 593-603
- 94 A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 1476-1486
- 95 A. Bogaerts und R. Gijbels, *Spectrochim. Acta B*, 1998, **53**, 437-462
- 96 A. Bogaerts und R. Gijbels, *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 8334-8344
- 97 A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 768-779
- 98 A. Bogaerts und R. Gijbels, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57**, 1071-1099
- 99 A. Bogaerts, A. Okhrimovskyy und R. Gijbels, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1076-1082
- 100 A. Bogaerts, R. Gijbels und W. J. Goedheer, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2296-2303
- 101 A. Bogaerts und R. Gijbels, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2676-2685
- 102 A. Bogaerts, *Spectrochim. Acta B*, 2009, **64**, 126-140
- 103 M. Ohuchi und T. Kubota, *Appl. Phys.*, 1983, **16**, 1705-1714
- 104 P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 1219-1228
- 105 M. Dogan, K. Laqua und H. Massmann, *Spectrochim. Acta B*, 1971, **26**, 631-649
- 106 N. P. Ferreira, H. G. C. Human und L. R. P. Butler, *Spectrochim. Acta B*, 1980, **35**, 287-295
- 107 M. Kuraica, N. Konjević und M. Platiša, *Spectrochim. Acta B*, 1992, **47**, 1173-1186
- 108 R. Payling, *Surf. Interface Anal.*, 1994, **21**, 791-799
- 109 C. Beyer, I. Feldmann, D. Gilmour, V. Hoffmann und N. Jakubowski, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57**, 1521-1533
- 110 K. Robinson und R. Nayler, *European Spectrosc. News*, 1986, **68**, 18-22
- 111 P. J. Goddard und M. T. MacPherson, Glow Discharge Mass Spectrometry, VG Isotopes 1985
- 112 M. Hamester, L. Rottmann und J. Hinrichs, *Labor-Praxis*, 2006 (Jan./Feb.), 42-44
- 113 U. Collisi, „Anwendung des Glimmentladungsmassenspektrometers VG 9000 in der Spurenanalyse von Aluminium“, Tagungsbericht „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Band 2, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1990, 40-50
- 114 R. Gijbels, M. van Straaten, A. Vertes und K. Swenters, „Analytical Glow Discharge Mass Spectrometry“, Tagungsbericht „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Band 2, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1990, 24-39
- 115 C. B. Douthitt, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 685-689
- 116 N. Jakubowski, R. Dorka, E. Steers und A. Tempez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 722-735
- 117 N. Jakubowski, D. Stuewer und G. Toelg, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.*, 1986, **71**, 183-197

- 118 N. Jakubowski, „Analyse von Oberflächen und oberflächennaher metallischer Schichten mittels niederauflösender Glimmentladungsmassenspektrometrie“, Dissertation, Universität Hohenheim, 2002
- 119 N. Jakubowski, I. Feldmann und D. Stuewer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 151-157
- 120 N. Jakubowski, I. Feldmann und D. Stuewer, *Spectrochim. Acta B*, 1995, **50**, 639-654
- 121 N. Jakubowski, D. Stuewer und W. Vieth, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 1825-1830
- 122 J. Pisonero, I. Feldmann, N. Bordel, A. Sanz-Mendel und N. Jakubowski, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 1965-1974
- 123 W. Grimm, United States Patent 3,543,077, 1970
- 124 L. Rottman, United States Patent US2007/0040112 A1, 2007
- 125 FinniganTM Element GD Hardware Manual, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany
- 126 S. Born, „Entwicklung eines Kalibrationsverfahrens mit relativen Empfindlichkeitsfaktoren für den Routinebetrieb der Glimmentladungs-Massenspektrometrie“, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1999
- 127 T. Hofmann "GDMS: VG 9000 und Element GD", Vortrag, 13. GDS-Anwendertreffen, 2006, Hanau, Deutschland
- 128 Brochure, Finnigan ELEMENT GD Glow Discharge Mass Spectrometer, Thermo Electron Cooperation, 2005 ([www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com))
- 129 J.-C. Woo, D.-M. Moon, T. Tanaka, M. Matsuno und H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 1996, **12**, 459-464
- 130 R. E. Steiner, C. L. Lewis und F. L. King, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 1715-1721
- 131 W. Hang, C. Baker, B. W. Smith, J. D. Winefordner und W. W. Harrison, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 143-149
- 132 W. W. Harrison, K. R. Hess, R. K. Marcus und F. L. King, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 341A-356A
- 133 A. I. Saprykin, J. S. Becker und H.-J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **335**, 831-835
- 134 A. I. Saprykin, J. S. Becker und H.-J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **359**, 449-453
- 135 E. B. M. Steers und F. Leis, „Anregungsmechanismen in einer Glimmentladungslampe mit und ohne Mikrowellenentladung“, Tagungsbericht „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Band 2, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1990, 7
- 136 N. Jakubowski, V. Hoffman und A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 19N-22N
- 137 N. Jakubowski, D. Stuewer und W. Vieth, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1988, **331**, 145-149
- 138 D. M. P. Milton und P. M. Charalambous, „Glow Discharge Mass Spectrometry using a quadrupole mass analyser“. In: J. Rottmann (ed) „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Konferenzen des Forschungszentrums Jülich, Band 2, September, 1990, 65-69
- 139 W. W. Harrison, C. M. Barschick, J. A. Klingler, P. H. Ratliff und Y. Mei, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 943A-949A
- 140 M. Betti, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2005, **242**, 169-182
- 141 L. R. Recupiti, D. C. Duckworth, C. M. Barschick und D. H. Smith, *J. Mass. Spectrom. Ion Proc.*, 1995, **146/147**, 55-64
- 142 V. Hoffmann, M. Kasik, P. K. Robinson und C. Venzago, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **381**, 173-188
- 143 M. Saito, *Spectrochim. Acta B*, 1995, **50**, 2, 171-178
- 144 T. Saka und M. Inoue, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 653-655
- 145 W. Vieth und J. C. Huneke, *Spectrochim. Acta B*, 1991, **46**, 137-153
- 146 U. Stahlberg, V. Hoffmann und G. Ehrlich, „Untersuchung von Feinstpulvern mit Hilfe der Glimmentladung“, In: J. Rottmann (ed) „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Konferenzen des Forschungszentrums Jülich, Band 2, September, 1990, 235-248
- 147 S. El Alfy, K. Laqua und H. Massmann, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1973, **263**, 1-14
- 148 G. Ehrlich, U. Stahlberg und V. Hoffmann, *Spectrochim. Acta B*, 1991, **46**, 115-124
- 149 V. Hoffmann und H. Mai In: R. Payling, D. Jones, A. Bengtson (eds), "Glow discharge optical emission spectrometry", Wiley New York, 1997, 551-562
- 150 U. Greb, „Analyse von nicht-leitenden Materialien mit Hilfe von Glimmentladungs-Spektroskopie“. In: J. Rottmann (ed) „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Konferenzen des Forschungszentrums Jülich, Band 2, September, 1990, 70-82
- 151 D. C. McDonald, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 1336-1339
- 152 S. De Gendt, W. Schelles, R. Van Grieken und V. Müller, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 681-687

- 153 J. Teng, C.M. Barshick, D.C. Duckworth, S.J. Morton, D. H. Smith und F.L. Hing, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, 1361
- 154 D. C. Duckworth, C. M. Barshick und D. H. Smith, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 875-879
- 155 M. Inoue und T. Saka, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **395**, 165–171
- 156 V. Hoffmann, N. Jakubowski, U. Stahlberg und D. Stüwer, „Vergleichende Untersuchungen zur Analyse kompakter und pulverförmiger Proben mittels GD-MS“. In: J. Rottmann (ed) „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Konferenzen des Forschungszentrums Jülich, Band 2, September, 1990, 51–64
- 157 L. Aldave de las Heras, E. Hrnccek, O. Bildstein und M. Betti, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1011-1014
- 158 C. M. Barshick, D. C. Duckworth und D. H. Smith, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 1993, **4**, 47-53
- 159 K. R. Hess, C. M. Barshick, D. C. Duckworth und D. H. Smith, *Appl. Spectrosc.*, 1994, **48**, 1307-1315
- 160 R. Jäger, J. S. Becker, H.-J. Dietze und J. A. C. Broekaert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 214-217
- 161 U. Stahlberg, G. Sickert, A. Krell und A. Behr, *Silikattechnik*, 1986, **37**, 420-421
- 162 W. C. Davis, S. J. Christopher und G. C. Turk, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 6389-6395
- 163 R. W. Shaw, C. M. Barschick, J. M. Ramsey und D. H. Smith, "Metal Mesh Smear Sampling for Glow Discharge Analytical Spectroscopy: Intern. Technical Report", Y/NSP-315, 2000, Tennessee, USA
- 164 F. Präbler, „Quantifizierung von DC- und RF-GD-OES-Tiefenprofilen – Beiträge zur Methodenentwicklung und Anwendungen in der Werkstofforschung“, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1997
- 165 A. Bengston und L. Danielsson, *Thin Solid Films*, 1985, **124**, 231-236
- 166 J. Takadoum, J. C. Pirrin, J. Pons-Corbeau, R. Berneron, J. C. Charbonnier, *Surf. Interf. Anal.*, 1984, **6**, 174-183
- 167 J. Pons-Corbeau, J. P. Cazet, J. p. Moreau, R. Berneron, J. C. Charbonnier, *Surf. Interf. Anal.*, 1986, **9**, 21-25
- 168 A. Bengston, *Spectrochim. Acta B*, 1985, **40**, 631-639
- 169 A. Bengston und M. Lungholm, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 879-882
- 170 A. Bengston, A. Eklund, M. Lundholm und A. Saric, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 563-568
- 171 Z. Weiss, *Spectrochim. Acta B*, 1993, **48**, 1247-1257
- 172 F. Paschen, *Ann. Physik*, 1916, **50**, 901
- 173 H. Schüler, *Z. Physik*, 1925, **35**, 323
- 174 H. Schüler und A. Michel, *Spectrochim. Acta*, 1952, **5**, 322-326
- 175 A. Günther-Schulze, *Z. Physik*, 1924, **30**, 175-186
- 176 P. F. Little und A. von Engel, *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **224**, 209-227
- 177 M. Sugawara, K. Murata, T. Ohshima, K. Motohashi und K. Kobayashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1981, **14**, L137-40
- 178 J.S. Dobrosavlević und M. Marinković, *Spectrochim. Acta*, 1974, **29B**, 87
- 179 P.A. Bueger und W. Scheuermann, *Z. Phys.*, 1968, **216**, 248
- 180 J. Vlček und V. Pelikan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1989, **22**, 632-643
- 181 D. M. Goebel, K. K. Jameson, R. M. Watkins, I. Katz und I. G. Mikelides, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 113302 1-9
- 182 V. I. Kolobov und L. D. Tsendin, *Plasma Sources Science and Technology*, 1995, **4**, 551-560
- 183 N. Bagger, A. Bogaerts und R. Gijbels, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 47-55
- 184 N. Bagger, A. Bogaerts und R. Gijbels, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57**, 311-326
- 185 D. J. Willing und R. L. F. Boyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1973, **6**, 1447-1454
- 186 D. Andruczyk, P. X. Feng, B. W. James und J. Howard, *Plasma Sources Science and Technology*, 2002, **11**, 426-430
- 187 F. Howorka und M. Pahl, *Z. Naturforsch.*, 1972, **27a**, 1425-1433
- 188 A. Tsukamoto, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-2*, 1968, **32**, 15-28
- 189 M. E. Pillow, *Spectrochimica Acta B*, 1981, **36**, 821-843
- 190 P.J. Slevin und W.W. Harrison, *Appl. Spectrosc. Reviews*, 1975, **10**, 201-255
- 191 R. Mavrodineanu, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1984, **89**, 143-185
- 192 D. R. Oliver und T.R. Finlayson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**, 2097
- 193 D. R. Oliver und T. R. Finlayson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 443-446

- 194 H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.D. Huang, M. Okruss und B. Radziuk, *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, **61**, 1015
- 195 S. Potapov, E. Izrailov, V. Vergizova, M. Voronov, S. Suprunovich, M. Slyadneva und A. Ganeev, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 564
- 196 S. Caroli, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 1983, **6**, 253
- 197 J. Mierzwa, "Effect of cathode material on spectral characteristics of the hollow cathode discharge". In: J. Rottmann (ed) „Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie“, Konferenzen des Forschungszentrums Jülich, Band 2, September, 1990, 266–273
- 198 W. W. Harrison und N. J. Prakash, *Anal. Chim. Acta*, 1970, **49**, 151-159
- 199 R. Matschat, German Patent Specification DD 289 849 A5, DD H 01 J / 335 116 8, 1989
- 200 R. Matschat und M. Czerwensky, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, **343**, 723
- 201 A. Alimonti, S. Caroli und O. Senofonte, *Spectrosc. letters*, 1980, **13**, 307-312
- 202 B. L. Bentz, C. G. Bruhn und W. W. Harrison, *J. Mass. Spectrom. Ion Proc.*, 1978, **28**, 409-425
- 203 A. Qayyum und M.I. Mahmood, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **606**, 108-111
- 204 M. Fahr und S. Rudtsch, „Neues Design für Fixpunktzellen im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 961 C“, Interner Vortrag, 2006
- 205 Dr. V. Hoffmann, IFW Dresden, private Mitteilung
- 206 M. Saito, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **274**, 327-334
- 207 T. Tanaka, T. Kubota und H Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 1994, **10**, 895-899
- 208 A. Hishinuma, S. Takaki, K. Abiko, *Phys. Astat. Solidi (c)*, 2002, **189**, 69-87
- 209 J. C. Woo, N. Jakubowski und D. Stuewer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 881-889
- 210 S. Caroli, A. Alimonti und K. Zimmer, *Spectrochim. Acta B*, 1983, **38**, 625-631
- 211 Prof. Kenji Abiko, Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, Sendai, Japan, private Mitteilung
- 212 D. G. Archer und S. Rudtsch, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 1157-1163
- 213 S. M. Sarge, W. Hemminger, E. Gmelin, G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga und W. Eysel, *J. Thermal Anal.*, 1997, **49**, 1125-1134
- 214 H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W. H. Höhne und S. M. Sarge, *Thermochim. Acta*, 1993, **219**, 333-342
- 215 R. Matschat und H. Kipphardt, *Erzmetall*, 2003, **56**, 179-189
- 216 H. Kipphardt, R. Matschat, J. Vogl, T. Gusarova, M. Czerwensky, H.-J. Heinrich, A. Hioki, L.A. Konopelko, B. Methven, T. Miura, O. Petersen, G. Riebe, R. Sturgeon und G. C. Turk: "Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination - status of international comparability", genehmigt zur Veröffentlichung in *Accred. Qual. Assur.*, 2009
- 217 H. Kipphardt, R. Matschat, J. Vogl und T. Gusarova: "CCQM-P107 - Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes", Final Report B, BAM, März 2009
- 218 H. Kipphardt und R. Matschat (Eds.): „CCQM-P62 - Purity of Nickel with respect to six defined metallic analytes" Final Report B, BAM, März 2007
- 219 H. Kipphardt und R. Matschat: „Purity assessment for providing primary standards for element determination - a snap shot of international comparability", *Mikrochim. Acta*, 2008, **162**, 269-276
- 220 R. Matschat, M. Czerwensky, H.-J. Heinrich und S. Tutschku, *Mater. Trans. (JIM)*, 2002, **43**, 90-97
- 221 R. Matschat und H. Kipphardt, *Erzmetall*, 2003, **56**, 179–189
- 222 B. Lange, R. Matschat und H. Kipphardt, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **389**, 2287-2296
- 223 Prof. E. B. M. Steers, London Metropolitan University, private Mitteilung
- 224 N. Baguer und A. Bogaerts, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 033303 1-11
- 225 E. H. Daughtrey, Jr. D. L. Donohue, P. J. Slevin und W. W. Harrison, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 683-688
- 226 W. Verscharen, „Sputtering Speed and Crater Geometry as a Function of Current and Voltage in DC-GDS“, Vortrag, EW-GDS Meeting Brüssel, 2007
- 227 H. Kayser, „Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, zweite Auflage“, bearbeitet und herausgegeben von R. Ritschl, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1939
- 228 A. N. Saidel, W. K. Prokofjew, S. M. Raiski, „Spektraltabellen, zweite Auflage“, VEB Verlag Technik, Berlin, 1961

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Schematische Darstellung einer Fixpunktzelle (benötigt 150 g an Reinstmetall) nach [8] .....	23
Abb. 2	Schematische Darstellung der Rückführungskette des Analysenergebnisses auf das SI .....	28
Abb. 3	Schematischer Strom-Spannungs-Verlauf bei mit Gleichstrom (DC, engl. direct current) betriebenen elektrischen Gasentladungen [76] .....	30
Abb. 4	Schematischer Aufbau einer Glimmentladung bei einer Dioden-Geometrie (links) bzw. nach Grimm (rechts) nach [77] .....	31
Abb. 5	Schematische Darstellung nach [125] der Grimmschen GD-Quelle für die Analyse von flachen Proben mit dem „Element GD“. Die Peltier-Kühlung ist in die Kathodenplatte eingebaut .....	34
Abb. 6	Schematischer Aufbau der Glimmentladungsmassenspektrometer „Element GD“ nach [125] (links) und „VG 9000“ nach [126] (rechts) .....	35
Abb. 7	Quantifizierungskonzepte für die GD-MS (SI – Internationale Einheitssystem, IBR – Ionenstrahlverhältnis, RSF – relativer Empfindlichkeitsfaktor) .....	37
Abb. 8	Schematischer Aufbau des GD-OES LECO SDP 750 nach [77] .....	42
Abb. 9	Schematische Darstellung einer kleinen Fixpunktzelle nach [204] .....	46
Abb. 10	Schematische Darstellung der Probenentteilung (a), sowie Aufnahmen der einzelnen Proben nach dem Zersägen und ersten Beizen (b) für das Zink-Fixpunktmaterial .....	47
Abb. 11	Position der GD-MS-Messpunkte in dem Metallkern der Zn-Zelle (Probenkennzeichnung: v = Vorderseite der Probe; r = Rückseite der Probe). Alle Abstände sind in mm angegeben .....	48
Abb. 12	Position der GD-MS-Messpunkte in dem Metallkern der In-Zelle. Alle Abstände sind in mm angegeben .....	49
Abb. 13	Presswerkzeug für das Pressen von flachen Presslingen. In der Reihenfolge des Einsetzens: 1 – Unterplatte, 2 – Pressplatte, 3 – Stahlring (Außendurchmesser 30 mm, Innendurchmesser 11 mm, Dicke 2 mm), 4 – Füllring, 5 – Hülse, 6 – Stempelführung, 7 – Stempel .....	52
Abb. 14	Der leere Stahlring (links), Stahlring mit dem gepressten Kupferpulver (mitte) und ein Pressling mit dem Brennfleck ( $\varnothing$ 8 mm) nach einer Analyse mit dem „Element GD“ (rechts) .....	52
Abb. 15	Presswerkzeuge für das Pressen von zylindrischen Pins mit den Abmessungen $\varnothing$ 3 mm $\times$ 13 mm (oben) und von Pins mit quadratischem Querschnitt mit den Abmessungen 2 mm $\times$ 2 mm $\times$ 18 mm (unten). In der Reihenfolge des Einsetzens: 1 – Unterplatte, 2 – Pressplatte, 3 – Füllring, 4 – Hülse, 5 – Stempelführung, 6 – Stempel, 7 – Hilfsvorrichtung zum Auspressen von den in den Füllring gepressten Pin-Proben .....	53

Abb. 16	Gepresste Pin-Proben mit Kupfer-Matrix: links – mit quadratischem Querschnitt (2 mm × 2 mm × 18 mm); rechts – zylindrisch (Ø 3 mm × 13 mm).....	54
Abb. 17	Aufnahme einer fest dotierten Kupferprobe (Dotierter Massenanteil von 63 Analyten je 100 µg kg <sup>-1</sup> ).....	56
Abb. 18	Zeitlicher Verlauf der Signale von <sup>63</sup> Cu, <sup>107</sup> Ag, <sup>24</sup> Mg und <sup>206</sup> Pb in mittlerer Auflösung bei Änderung des Gasflusses. Stromstärke 45 mA. Die Signalintensität ist dargestellt als über die Signalfläche integrierte Intensität, multipliziert mit einem elementabhängigen Faktor „k“, um einen übersichtlichen Vergleich der vier Analytsignale zu erhalten (k = 3×10 <sup>10</sup> für <sup>63</sup> Cu, 4×10 <sup>5</sup> für <sup>107</sup> Ag, 1,2×10 <sup>6</sup> für <sup>24</sup> Mg, 4×10 <sup>5</sup> für <sup>206</sup> Pb).....	58
Abb. 19	Zeitlicher Verlauf des <sup>63</sup> Cu-Signals in mittlerer Auflösung während einer Parameteroptimierung (Stromstärke: 35 mA, 40 mA, 45 mA, 50 mA, 55 mA; Gasfluss: 325 mL/min, 350 mL/min, 375 mL/min, 400 mL/min). Die Signalintensität ist dargestellt als über die Signalfläche integrierte Intensität.....	59
Abb. 20	GD-Quelle mit Zusatzkühlung (angefertigt bei Spectral Systems Peter R. Perzl, Deutschland), am „Element GD“.....	61
Abb. 21	Schematische Darstellung einer Grimm-Typ GD-Quelle des GD-OES Gerätes mit einer Hohlkathodenprobe (H-Probe).....	67
Abb. 22	Kupfer ZRM BAM-M384 nach dem Abglimmen: (a) „P-Probe normal“ (700 V, 20 mA); (b) „P-Probe maximal“ (500 V, 100 mA); (c) „H-Probe optimal“ (450 V, 250 mA).....	69
Abb. 23	Kupfer ZRM BAM-M384 mit Bohrungen unterschiedlicher Geometrie.....	71
Abb. 24	Cu-Matrix: Signalverlauf für die Isotope <sup>24</sup> Mg, <sup>63</sup> Cu, <sup>114</sup> Cd, <sup>107</sup> Ag, <sup>206</sup> Pb und <sup>208</sup> Pb über 10 Minuten Messzeit, oben: in einem flüssig dotierten synthetischen Standard (10 mg/kg), unten: in einer Kompaktprobe (ZRM BAM-M384 mit 14,6 mg/kg Mg, 3,95 mg/kg Cd, 10,3 mg/kg Ag und 5,7 mg/kg Pb).....	72
Abb. 25	Cu-Matrix: Signalverlauf für die Isotope von <sup>58</sup> Ni, <sup>59</sup> Co, <sup>63</sup> Cu, <sup>140</sup> Ce, <sup>184</sup> W und <sup>197</sup> Au in einem fest dotierten synthetischen Standard, (w(Analyt) = 1 mg/kg) über ca. 50 Minuten Messzeit.....	73
Abb. 26	Zeitliche Stabilität der GD-MS Signale (MR) von <sup>56</sup> Fe, <sup>27</sup> Al und <sup>63</sup> Cu in nanodotierten synthetischen Kalibrierproben mit Kupfermatrix. Links: flüssige Nanodotierung (w(Fe) ≈ 7 mg/kg); rechts: feste Nanodotierung (w(Al) = 5 mg/kg) ....	74
Abb. 27	Zeitliche Stabilität der LA-ICP-MS Signale (MR) von <sup>56</sup> Fe, <sup>27</sup> Al, und <sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar in nano-dotierten synthetischen Standards aus Kupfermatrix. Links: flüssige Nanodotierung (ca. 7 mg/kg Fe in Cu); rechts: feste Nanodotierung (5 mg/kg Al in Cu) ....	74
Abb. 28	Gemessene IBR einiger Analyten in reinem Cu-Pulver, das in die Stahlringe mit einem Durchmesser von 11 mm bzw. 12,5 mm eingepresst wurden. Die relative Standardabweichung auf der Basis von drei Einzelmessungen lag unter 30 %.....	76
Abb. 29	Bestimmtheitsmaße der Kalibriergeraden von 12 dotierten Analyten in Kupfer-Presslingen, die unter 32 kN cm <sup>-2</sup> , 63 kN cm <sup>-2</sup> und 95 kN cm <sup>-2</sup> gepresst wurden.....	79

Abb. 30	Massenanteile der 11 Analyten, die mit Kalibriergeraden von unter 32 kN cm <sup>-2</sup> , 63 kN cm <sup>-2</sup> und 95 kN cm <sup>-2</sup> gepressten synthetischen Standards für das Cu ZRM BAM-M382 ermittelt wurden, sowie der entsprechende zertifizierte Wert (Mg – Richtwert). Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheit des zertifizierten (Erweiterungsfaktor k = 2) bzw. des ermittelten Wertes (Abschätzung: bei Massenanteilen <1 mg kg <sup>-1</sup> = 30 %, 1 mg kg <sup>-1</sup> -5 mg kg <sup>-1</sup> = 20 %, >5 mg kg <sup>-1</sup> = 10 %)	79
Abb. 31	Vergleich der am „VG 9000“ ermittelten RSF-Werte von 46 dotierten Analyten in Kupfermatrix von unter Drucken von 95 kN cm <sup>-2</sup> , 63 kN cm <sup>-2</sup> und 32 kN cm <sup>-2</sup> gepressten pin-förmigen Kalibrierstandards	80
Abb. 32	Kalibrierkurven für Mangan in Kupfermatrix, die mit bei 95 kN cm <sup>-2</sup> , 63 kN cm <sup>-2</sup> und 32 kN cm <sup>-2</sup> gepressten Pins erhalten wurden, sowie Messwerte für Mn an fünf ZRM: BAM-M381, BAM-M382, BCR-074, BAM-M384 und ERM-EB385. Die horizontalen Balken bei den Werten der ZRM stellen die Unsicherheiten der zertifizierten Werte dar	81
Abb. 33	Massenanteile von Fe, Mn, Ni und Pb (gemessen über <sup>56</sup> Fe, <sup>55</sup> Mn, <sup>60</sup> Ni und <sup>208</sup> Pb), die mit Kalibriergeraden mit bei Drucken von 32 kN cm <sup>-2</sup> , 63 kN cm <sup>-2</sup> und 95 kN cm <sup>-2</sup> gepressten synthetischen Standards in dem Cu ZRM BAM-M381 ermittelt wurden, sowie der entsprechende zertifizierte Wert. Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheit des zertifizierten (Erweiterungsfaktor k = 2) bzw. des ermittelten Wertes (Abschätzung: bei Massenanteilen <1 mg kg <sup>-1</sup> = 30 %, 1 mg kg <sup>-1</sup> -5 mg kg <sup>-1</sup> = 20 %)	81
Abb. 34	TOF-SIMS-Aufnahme einer Bruchfläche von einem mit 10 mg kg <sup>-1</sup> dotierten Cu-Pressling. Kantenlänge der beobachteten Fläche: 211 µm	83
Abb. 35	REM Aufnahmen von losem Kupferpulver: (a) undotiert; (b) mit 0,1 % HNO <sub>3</sub> behandelt; (c) mit 5 % HNO <sub>3</sub> behandelt	85
Abb. 36	REM Aufnahmen von losem Kupferpulver, dotiert mit Kobaltlösung in 5 % HNO <sub>3</sub>	86
Abb. 37	REM Aufnahme eines Kornes mit angereichertem Kobaltsalz (vermutlich Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) mit EDX Scan (Beschleunigungsspannung 10 kV)	86
Abb. 38	REM Aufnahmen einer Bruchfläche eines gepressten Pulverpressling (EDX Scan aus der rot markierten Fläche s. in der Abb. 39)	86
Abb. 39	EDX-Scan einer Fläche (Nr. 1) von der Bruchfläche eines mit 0,12 % Co dotierten Cu Presslinges (Beschleunigungsspannung 20 kV), der EDX-Scan auf der Fläche (Nr. 2) hat ein ähnliches Aussehen	87
Abb. 40	REM Aufnahmen von einzelnen Bereichen in einer Bruchfläche eines Kupferpulverpresslinges, dotiert mit Co (ca. 0,12 % Co)	87
Abb. 41	Kalibriergeraden für <sup>52</sup> Cr (links) bei verschiedenen Gasflüssen (1. Untersuchungsreihe) und für <sup>56</sup> Fe (rechts) bei verschiedenen Stromstärken (2. Untersuchungsreihe), sowie Messwerte für die Cu-ZRM BAM-M382 und BAM-M384, gemessen in mittlerer Massenauflösung. Vertikale Unsicherheitsbalken zeigen die Standardabweichungen der 3 Messwerte (z. T. kleiner als Punktgröße),	

	horizontale Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheiten der zertifizierten Massenanteile der ZRM.....	90
Abb. 42	Vergleich der RSF-Werte für 19 Analyten (Atommasse aufsteigend) in Cu-Matrix, gemessen in mittlerer Auflösung bei verschiedenen Gasflüssen (1. Untersuchungsreihe, oben) und bei verschiedenen Stromstärken (2. Untersuchungsreihe, unten) .....	91
Abb. 43	Relative Abweichung der RSF-Werte für Cu-Matrix (gemessen in mittlerer Auflösung) bei minimalem und maximalem Gasfluss (1. Untersuchungsreihe, links) bzw. bei maximaler und minimaler Stromstärke (2. Untersuchungsreihe, rechts) in Abhängigkeit vom 1. Ionisationspotenzial der Elemente .....	91
Abb. 44	RSF-Werte für 19 Analyten in Kupfer, gemessen in mittlerer Massenauflösung mit gleichen Arbeitsparametern (45 mA und 375 mL/min) am ersten (1. Untersuchungsreihe) und am zweiten (2. Untersuchungsreihe) Messtag .....	93
Abb. 45	Kalibrierkurven von synthetischen Standards für die Analyten Samarium in niedriger (links) und Magnesium in mittlerer Auflösung (rechts) in Eisenmatrix. Bei Magnesium sind zusätzlich die an drei Eisen-RM (IRSID 1665, IRSID 1664, IRSID 1749) ermittelten Werte dargestellt .....	95
Abb. 46	Korrelation zwischen RSF-Werten unterschiedlicher Elemente in niedriger (RSF Cal LR), mittlerer (RSF Cal MR) und hoher (RSF Cal HR) Auflösung, die bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmt wurden.....	97
Abb. 47	Geringe Korrelation zwischen Standard-RSF-Werte und den $RSF_{Cal}$ in LR (links) und MR (rechts). Die Korrelationsgeraden gehen auch nicht durch Null .....	97
Abb. 48	Vergleich der Analysenergebnisse, basierend auf Standard-RSF-Werten (StdRSF) des Spektrometerherstellers bzw. auf Werten von $RSF_{Cal}$ (für Fe-Matrix), mit den Referenzmaterial-Herstellerangaben für die Fe-Cr-RM „VDEH RU11“ (links) und „IRSID 822“ (rechts). Die Unsicherheitsbalken für die mit den StdRSF berechneten Werte entsprechen einem Faktor von 2 und für die mit $RSF_{Cal}$ ermittelten Werte einer Größe von 30 % .....	101
Abb. 49	Kalibrierkurven für Beryllium (links) und Zink (rechts) in niedrigerer Auflösung in Co- und Co-C(2,56 % C)-Matrices .....	104
Abb. 50	Relative Differenz der RSF-Werte in Co- ( $RSF_{Co}$ ) und Co-C- ( $RSF_{Co-C}$ ; 2,56 % C) Matrices ( $(RSF_{Co}-RSF_{Co-C})/RSF_{Co}$ , (blau) sowie Ionisationsenergie (rot) der dotierten Analyten .....	104
Abb. 51	Vergleich von RSF-Werten (Isotope gemäß Abb. 6 in MR, ausgenommen $^{39}K$ und $^{75}As$ - HR), die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards für Co- ( $RSF_{Co}$ ) und Co-C- ( $RSF_{Co-C}$ ; 2,56 % C) Matrices erhalten wurden und RSF-Werte, die aus den Standard-RSF-Werten des Herstellers ( $RSF$ aus StdRSF) ermittelt wurden.....	105
Abb. 52	Korrelation zwischen RSF-Werten der verschiedenen Elemente in Co- (links) und Co-C-Matrices (rechts) in niedriger (RSF Cal LR) und mittlerer (RSF Cal MR)	

	Auflösung, die bei einer Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmt wurden.....	106
Abb. 53	Korrelation zwischen RSF-Werten unterschiedlicher Elemente in Co-Matrix in niedriger (RSF Cal LR) und mittlerer (RSF Cal MR) Auflösung, die bei der zweiten Kalibrierung mit synthetischen Standards (nach 10 Monaten) bestimmt wurden.....	106
Abb. 54	RSF-Werte unterschiedlicher Elemente in Co-C- (1:1) Matrix in mittlerer Auflösung (MR, ausgenommen <sup>39</sup> K und <sup>75</sup> As – hohe Auflösung (HR)): RSF Co+C dot → RSF Co- und C-Pulver gemischt und danach dotiert; RSF C dot → RSF C-Pulver dotiert und anschließend mit undotiertem Co-Pulver gemischt; RSF Co dot → RSF Co-Pulver dotiert und anschließend mit undotiertem C-Pulver gemischt.....	107
Abb. 55	Werte von RSF <sub>Co+C</sub> unterschiedlicher Elemente in Co-C- (1:1) Matrix in mittlerer Auflösung (MR, ausgenommen <sup>39</sup> K und <sup>75</sup> As – hohe Auflösung (HR)), ermittelt im Oktober 2007 und im August 2008 .....	107
Abb. 56	Werte von RSF <sub>Co</sub> (0 % C), RSF <sub>CoC</sub> (2,56 % C) und RSF <sub>Co-C</sub> (50 % C) unterschiedlicher Elemente in mittlerer Auflösung (MR, ausgenommen <sup>39</sup> K und <sup>75</sup> As – hohe Auflösung (HR)): Messungen vom August 2008 .....	108
Abb. 57	Extrapoliere Kalibriergerade für <sup>114</sup> Cd in niedriger Auflösung und Cd-Messwerte in den vier untersuchten Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB322, ERM-EB323 und ERM-EB324.....	112
Abb. 58	Pin-Probenhalter für das „Element GD“ (Thermo Fisher Scientific, Deutschland) mit einem gepressten Pin (Cu-Matrix) .....	115
Abb. 59	Schematische Darstellung der Quellengeometrie einer flachen (oben) und einer Pin-Probe (unten).....	116
Abb. 60	Zylindrische Pins und Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt nach einer Analyse mit dem „Element GD“ .....	116
Abb. 61	Bestimmtheitsmaße verschiedener Kalibrierkurven für Kupfer-ZRM, ermittelt in mittlerer Massenauflösung des Spektrometers. Links: Pins mit kreisförmigem (Ø 2 mm) Querschnitt. Rechts: Pins mit quadratischem (2 mm × 2 mm) Querschnitt.....	118
Abb. 62	Vergleich der RSF-Werte, die bei einer Kalibrierung mit Kupfer-ZRM in mittlerer Auflösung erhalten wurden, für Pin-Proben mit quadratischem Querschnitt (10 mA, 700 mL/min und 20 mA, 575 mL/min), sowie für flache Proben (45 mA, 375 mL/min) .....	119
Abb. 63	Eine Pin-Probe (synthetischer Standards (nicht dotiert), Kupfer-Matrix) mit Abtrag durch die Glimmentladung: Links am „Element GD“; rechts am „VG 9000“ .....	120
Abb. 64	Kalibrierkurven für Arsen in Zinkmatrix: im Bereich von 0 µg kg <sup>-1</sup> bis 50 µg kg <sup>-1</sup> ; (links) und im Bereich von 0,05 mg kg <sup>-1</sup> bis 5 mg kg <sup>-1</sup> (rechts). Die Unsicherheitsbalken stellen Standardabweichungen aus je 3 Messwerten dar.....	121

Abb. 65	Kalibrierkurve für Thallium in Zinkmatrix und drei Werte von Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB 322 und ERM-EB 323. Die vertikalen Unsicherheitsbalken stellen Standardabweichungen aus je 3 Messwerten dar. Die horizontalen Unsicherheitsbalken bei den ZRM zeigen die Unsicherheit des zertifizierten Wertes.....	122
Abb. 66	Pin-förmige synthetische Standards: neu gepresst (oben) und abgeglüht (unten).....	124
Abb. 67	Kalibrierkurve für Lithium in Zink- (rechts) und Kupfermatrix (links) im Bereich von $0 \text{ mg kg}^{-1}$ bis $1 \text{ mg kg}^{-1}$ mit je 3 dargestellten Einzelmessungen pro dotiertem Massenanteil .....	124
Abb. 68	Kalibrierkurven für Thallium in Zinkmatrix (rechts) und Silber in Kupfermatrix (links), sowie deren Übereinstimmung mit Werten entsprechender ZRM. Je 3 Messungen pro Pressling/ Dotierungskonzentration sind wiedergegeben. Horizontale Balken bei den Messwerten der ZRM stellen die Unsicherheit der zertifizierten Werte dar .....	125
Abb. 69	Massenanteile einiger Analyten, die mittels RSF aus der Kalibrierung mit synthetischen Standards ( $RSF_{cal}$ ) oder aus einer früheren Kalibrierung mit ZRM ( $RSF_{nrc}$ ) ermittelt wurden, verglichen mit zertifizierten Werten (As und Mg - Richtwerte) in den Cu-ZRM BAM-M382 (links) und Zn ZRM BAM-M601 (rechts). Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheit des zertifizierten (Erweiterungsfaktor $k = 2$ ) bzw. des ermittelten Wertes (Abschätzung: bei Massenanteilen $< 1 \text{ mg kg}^{-1} = 30 \%$ , $> 1 \text{ mg kg}^{-1} = 20 \%$ ) .....	125
Abb. 70	Kupfer-Pins aus gepresstem Pulvermaterial (a) und aus massivem ZRM-Material (b). nach der analytischen Prozedur durch Abglühen von 75 min Dauer .....	126
Abb. 71	Kalibrierkurve für Mangan in Kupfermatrix und Messwerte für Mn an drei ZRM: BAM-M381, BAM-M382 und BCR-074, sowie Messwert für Mn in dem im Ofen getrockneten Standard ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ dotiert). Je 3 Messungen pro Pressling/ Dotierungskonzentration sind wiedergegeben. Die horizontalen Fehlerbalken bei den Werten der ZRM stellen die Unsicherheit des zertifizierten Wertes dar .....	127
Abb. 72	Relative Standardabweichung der gemessene IBR-Werte von 24 Analyten aus je drei Einzelmessungen der unbehandeltem und im Ofen getrockneten synthetischen Standards ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ dotiert).....	128
Abb. 73	Signalstabilität für $^{107}\text{Ag}$ , $^{133}\text{Cs}$ , $^{149}\text{Sm}$ und $^{205}\text{Tl}$ , gemittelt über vier Einzelmessungen (Gesamtdauer ca. 1 Stunde) an mit $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ und $1 \text{ mg kg}^{-1}$ dotierten synthetischen Standards .....	128
Abb. 74	Kalibrierkurve für Mangan in Kupfermatrix und Messwerte in den drei ZRM BAM-M381, BAM-M382 und BCR-074, sowie Messwerte in dem geätzten synthetischen Standard ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ dotiert). Je 3 Messungen pro Pressling/ Dotierungskonzentration sind wiedergegeben. Horizontale Balken bei den ZRM stellen die Unsicherheit der zertifizierten Werte dar .....	130

Abb. 75	Relative Standardabweichung der gemessenen IBR-Werte von 12 Analyten aus je drei bzw. vier Einzelmessungen des mit $1 \text{ mg kg}^{-1}$ dotierten Presslings und des Cu-ZRM BAM-M382 .....	130
Abb. 76	Verhältnis von Standard-RSF-Werten, ermittelt nach der Kalibrierung des „Element GD“ für Fe- ( $\text{StdRSF}_{(\text{Fe})}$ ) und Co-Matrices ( $\text{StdRSF}_{(\text{Co})}$ ). Der hervor-gehobene Bereich entspricht der propagierten Unsicherheit des Standard-RSF-Konzepts (Faktor 0,5 bzw. Faktor 2).....	136
Abb. 77	Vergleich der RSF-Werte, die bei der Kalibrierung des „Element GD“ mit syn-thetischen Standards für Cu-, Co-, CoC- (2,56 % C), Co:C- (1:1), Fe-, In- und Zn-Matrices in mittlerer Auflösung ermittelt und auf Zn normiert wurden, mit den auf Zn normierten Standard-RSF-Werten des Geräteherstellers (Standard-RSF (Zn)) .	137
Abb. 78	Vergleich der RSF-Werte für verschiedene Analyten in Zn-Matrix, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards an verschiedenen Tagen und teilweise mit unterschiedlichen Parametern ermittelt wurden. Dabei wurden zwei Kalibrier-probensätze verwendet: einer für das Jahr 2006 und der zweite für die Jahre 2007-2008 .....	138
Abb. 79	Vergleich von Massenanteilen, ermittelt nach unterschiedlichen Quantifizierungs-konzepten (Standard-RSF-Konzept, matrixspezifisches RSF-Konzept, Kalibrierung mit synthetischen Standards), mit zertifizierten Massenanteilen von 5 Analyten in dem Zink-ZRM ER-EB322, untersucht am „VG 9000“ (links) und am „Element GD“ (rechts). Die Unsicherheitsbalken zeigen die Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor $k = 2$ ) der jeweiligen Quantifizierung, wobei diese für Werte der matrixspezifischen RSF auf 20 % gesetzt wurden.....	140
Abb. 80	Bestimmte Massenanteile von Cd, Co, Cr, Fe, Ho, Ni, Sb und V, gemittelt über 11 Messpunkte der Zn-Fixpunktzelle, sowie ermittelte Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für diese Analyten. Die Unsicherheitsbalken repräsentieren den minimalen bzw. maximalen Wert des gemessenen Massenanteils in den Fixpunkt-Proben.....	144
Abb. 81	In niedriger (LR) oder mittlerer (MR) Auflösung gemessene Verteilung der Elementspuren (Cd, Co, Cr, Fe, Ho, Ni, Sb und V) in dem Metallkern der Zn-Fixpunktzelle (Kreise) sowie Elementgehalt in dem Zn-Ausgangsmaterial (durchgezogene Linie). Der Gehalt von Sb wurde mittels des Standard-RSF-Wertes ermittelt (d. h. Unsicherheit = Faktor 2). Die Massenanteile aller anderen Elemente sind nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards ermittelt worden. Die Unsicherheitsbalken bei den Fixpunkt-Proben bzw. die gestrichelten Linien für das Ausgangsmaterial zeigen die Standardabweichungen des Mittelwertes aus 3 Parallelmessungen.....	145
Abb. 82	Bestimmte Massenanteile von As, Bi, Co, F, Ga, Hg, Pb, S, Sb, Ti, V und Zn im In-Fixpunktmaterial, gemittelt über 8 verschiedenen Messpunkte, sowie ermittelte Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für diese Analyten.	

	Die Unsicherheitsbalken zeigen den minimalen bzw. maximalen detektierten Massenanteil in den Fixpunkt-Proben.....	147
Abb. 83	In niedriger (LR) bzw. mittlerer (MR) Auflösung nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards gemessene Verteilung von $^{23}\text{Na}$ und $^{44}\text{Ca}$ in dem Metallkern der In-Fixpunktzelle (Kreise) sowie Elementgehalt in dem In-Ausgangsmaterial (durchgezogene Linie). Die Unsicherheitsbalken bei den Fixpunkt-Proben bzw. die gestrichelten Linien für das Ausgangsmaterial zeigen die Standardabweichungen des Mittelwertes aus meist 4 Parallelmessungen .....	149
Abb. 84	Bestimmtheitsmaße aus den Kalibrierkurven für die 6 zu bestimmenden Elemente.	151
Abb. 85	Kalibrierkurven für Thallium (LR, links) und Cadmium (MR, rechts) in Zinkmatrix im Bereich von $0 \text{ mg kg}^{-1}$ bis $5 \text{ mg kg}^{-1}$ mit je 3 dargestellten Einzelmessungen pro dotiertem Massenanteil, sowie Werte von Zink-ZRM BAM-M601. Horizontale Unsicherheitsbalken bei den Messwerten des ZRM stellen die Unsicherheit der zertifizierten Werte dar .....	151
Abb. 86	Vergleich der von den teilnehmenden Laboratorien gelieferten Ergebnisse zur Gehaltsbestimmung von Ag, Bi, Cd, Cr, Ni und Tl in reinem Zink mit Angabe der angewendeten analytischen Methoden. Mittelwert aller Ergebnisse („mean“, für Bi ohne den Werte der ICP-OES - „mean\ICP-OES“) und Referenzwert (Ref). Die Darstellung der Unsicherheiten basiert auf einem Erweiterungsfaktor von $k = 1$ .....	152
Abb. 87	Spektrum der Silicium Atomlinie ( $\lambda = 288,157 \text{ nm}$ ) in dem Kupfer-ZRM ERM-EB386 ( $14,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Si}$ ), gemessen als P- und als H-Probe. Beide Proben wurden mit den gleichen Parametern (300 V, 50 mA, Gasdruck ca. 1,2 kPa für P- bzw. ca. 0,4 kPa für H-Probe) untersucht. Zu beachten sind die unterschiedlichen Ordinatenskalierungen .....	158
Abb. 88	Spektrum der Siliciumatomlinie ( $\lambda = 288,157 \text{ nm}$ ) im Kupfer-ZRM ERM-EB386 ( $14,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Si}$ ), gemessen als P- und als H-Probe mit den jeweils optimalen Parametern.....	160
Abb. 89	Kalibrierkurven für die Titanatomlinie ( $\lambda = 365,350 \text{ nm}$ ) in den untersuchten Kupfer-ZRM (BAM M381 bis ERM-EB386), gemessen als P- und als H-Probe, ( $I = \text{Intensität}$ , $w = \text{Massenanteil von Ti}$ ).....	161
Abb. 90	Spektrum der Titanatomlinie ( $\lambda = 365,350 \text{ nm}$ ) in den Kupfer-ZRM BAM-M381 ( $<0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Ti}$ ) und ERM-EB386 ( $33,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Ti}$ ), gemessen als P- und als H-Probe .....	161
Abb. 91	Spektrale von Kupfer- (Matrix)-Spektrallinien: Atomlinie ( $\lambda = 327,396 \text{ nm}$ ) und Ionenlinie ( $\lambda = 219,226 \text{ nm}$ ) in dem ZRM ERM-EB386, jeweils gemessen als P- und H-Probe .....	162
Abb. 92	Spektrum der Nickelatomlinie ( $\lambda = 349,292 \text{ nm}$ ) und der Nickelionenlinie ( $\lambda = 225,386 \text{ nm}$ ) in der Stahlprobe BAM SUS-1 R, gemessen als P- und als H-Probe (H1, H2, H3, H4 – vier unabhängige Messungen der H-Probe; P1, P2, P3 – drei unabhängige Messungen der P-Probe) .....	163

Abb. 93	Spektrum der Kobaltatomlinie ( $\lambda = 345,351 \text{ nm}$ ) in der Stahlprobe BAM SUS-1 R, gemessen als P- und H-Probe. Links – die Argonatomlinie ( $\lambda = 345,410 \text{ nm}$ ); rechts – die Eisenatomlinie ( $\lambda = 345,277 \text{ nm}$ ). Zu beachten ist die unterschiedliche Ordinatenkalierung .....	164
Abb. 94	Spektrn der Silber-Atomlinie ( $\lambda = 338,289 \text{ nm}$ ) in der Stahlprobe BAM SUS-1 R (Massenanteil nicht zertifiziert), gemessen als P- und als H-Probe mit unterschiedlichen Parametern: H opt.: H-Probe, optimale Parameter (350 V, 250 mA); H = P: H-Probe, gleiche elektrische Leistung wie P-Probe (300 V, 170 mA) und P = H: P-Probe, gleiche elektrische Leistung wie H-Probe (500 V, 100 mA); P norm.: P-Probe, typische Parameter (700 V, 20 mA).....	165
Abb. 95	Spektrum der Kupferatomlinie ( $\lambda = 327,396 \text{ nm}$ ) in den Zink-ZRM BAM-M601 ( $1,89 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cu}$ ) und ERM-EB323 ( $18,9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cu}$ ), gemessen als P- und H-Probe .....	166
Abb. 96	Spektrum der Nickelatomlinie ( $\lambda = 349,292 \text{ nm}$ ) in den Zink-ZRM BAM-M601 und ERM-EB323 (die Ni-Massenanteile in beiden ZRM sind nicht zertifiziert), gemessen als P- und als H-Probe .....	166
Abb. 97	REM-Aufnahmen vom Anfangsbereich der HC-Bohrung in der Kupferprobe BAM-M384. Vergrößerung (a) 500-fach; (b) 3 000-fach und (c) 10 000-fach.....	168
Abb. 98	REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur der Kupfer-HC-Probe aus verschiedenen Tiefen der Bohrung: a, e – Bohrungsöffnung; d, h – Boden der Bohrung; b, f ca. 5 mm Bohrungstiefe; c, g – ca. 8 mm Bohrungstiefe. Vergrößerung: a, b, c, d – 10 000-fach; e, f, g, h –30 000-fach.....	169
Abb. 99	REM Aufnahmen des Kraters der Zink-HC-Probe ERM-EB322 entlang der Bohrung: (a) Bereich der Bohrungsöffnung; (e), (f) Boden der Bohrung; (b), (c), (d) Bereiche in der Mitte. Vergrößerung 10 000-fach.....	169
Abb. 100	REM-Aufnahmen des Kraters einer Zink-HC-Probe. (a) Ausschnitt aus der Abb. 99 (a); (b) Ausschnitt aus der Abb. 99 (b). Vergrößerung 30 000-fach.....	170

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zur Form und Vorbehandlung der in planer Geometrie untersuchten Analysenproben.....	45
Tabelle 2: Reinheit, Korngröße und Bezugsquelle der eingesetzten Pulver unterschiedlicher Matrices.....	50
Tabelle 3: Probengeometrie, Probenabmessungen, Druckfläche und verwendeter Druck beim Pressen von Pulverproben.....	54
Tabelle 4: Optimale Werte der Stromstärke und Spannung für die Analyse unterschiedlicher Matrices mit dem „VG 9000“ entsprechend den Arbeitsanweisungen der analytischen Laboratorien .....	57
Tabelle 5: Optimierte Werte der Stromstärke und des Gasflusses für die Analyse von flachen Proben unterschiedlicher Matrices mit dem „Element GD“ .....	59
Tabelle 6: Arbeitsparameterpaare, die für die Untersuchungen des Einflusses von Stromstärke und Ar-Gasfluss in der modifizierten Grimmschen Anregungsquelle des „Element GD“ auf die Messergebnisse von Cu-Proben eingesetzt wurden .....	60
Tabelle 7: Für einige Probentypen ergänzend eingesetzte Methoden und Geräte, sowie deren wichtigste Parameter .....	62
Tabelle 8: Analytierte ZRM von Kupfer-, Stahl- und Zink-Matrices und eingesetzte elektrische Parameter.....	68
Tabelle 9: Massenanteile an Elementspuren in mg kg <sup>-1</sup> , die mit ICP-MS in flüssig dotierten Kalibrierstandards von Zn-Matrix bestimmt wurden.....	77
Tabelle 10: Die zertifizierten Massenanteile ( $w_{\text{zertif}}$ ) und deren erweiterte Unsicherheiten (U, angegeben als relative Werte in %) der Analyten in dem Kupfer-ZRM BAM-M382 sowie die relative Abweichungen zu den zertifizierten Werten in % ( $D = (w_{\text{gem}} - w_{\text{zertif}}) / w_{\text{zertif}}$ ) nach der Kalibrierung mit Pulverpresslingen und unter Verwendung von unterschiedlichen Parametersätzen .....	89
Tabelle 11: Mittlere Intensitäten des Matrixelements ( <sup>63</sup> Cu, niedrige Auflösung) in Abhängigkeit von den Werten von Stromstärke und Gasfluss, sowie die resultierte mittlere Spannung.....	90
Tabelle 12: Massenanteile der Elementspuren in mg kg <sup>-1</sup> , bestimmt mit GD-MS ( $w_{\text{GD-MS}}$ ) und verglichen mit den Herstellerangaben ( $w_n$ ) für drei RM von Fe-Matrix: IRSID 1665; IRSID 1664 und IRSID 1748. Die relative Differenz der beiden Werte ( $D = (w_{\text{GD-MS}} - w_n) / w_n$ ) ist in % angegeben.....	95
Tabelle 13: Vergleich der nach den Gleichungen 14 erhaltenen Massenanteile von Cr mit den Herstellerangaben und damit ausgewerteten Messwerte für den Analyten Cu in vier Fe-Cr-Referenzmaterialien, sowie die zertifizierten Massenanteile von Cu in den RM.....	100
Tabelle 14: Massenanteile der Elementspuren in µg kg <sup>-1</sup> , die in drei Proben von reinem Indium zumindest in einem der drei untersuchten Materialien oberhalb der ermittelten Bestimmungsgrenze (Anhang F, Tabelle F.1) gemessen wurden .....	110

Tabelle 15:	Zertifizierte und nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmte Massenanteile von Cd, Fe, Pb und Tl mit den erweiterten Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor $k = 2$ ) in $\text{mg kg}^{-1}$ . (Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB322 und ERM-EB323) .....	111
Tabelle 16:	Massenanteile der Elementspuren in $\mu\text{g kg}^{-1}$ , die in dem Zn-Nationalnormal der Elementbestimmung mit der Kalibrierung mit synthetischen Standards durch die GD-MS bestimmt wurden ( $w_{\text{GD-MS}}$ ). Als Vergleichswerte angegeben wurden die bei der Zertifizierung des Materials mit ICP-MS ermittelten Werte ( $w_{\text{ICP-MS}}$ ), des Weiteren angegeben ist die relative Abweichung der beiden Werte (D) in % .....	113
Tabelle 17:	Massenanteile der Elementspuren in $\mu\text{g kg}^{-1}$ , die in zwei Zn-Materialien der PTB mit der GD-MS unter Verwendung einer Kalibrierung mit synthetischen Standards für Zn-Matrix bestimmt wurden und entsprechende mit ICP-MS bestimmte Vergleichswerte. Die Unsicherheiten der ermittelten Massenanteile lagen für beide Messreihen unter 30 % .....	114
Tabelle 18:	RSF-Werte für Pin-Proben aus Kupfer-ZRM und relative Abweichung der an quadratischen Pins ermittelten Werte von den an zylindrischen Pins ermittelten Werten in Prozent. $\text{RSF}_z$ : Kalibrierung mit zylindrischen Pins ( $\varnothing 2 \text{ mm}$ ). $\text{RSF}_q$ : Kalibrierung mit Pins mit quadratischem Querschnitt ( $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ) .....	117
Tabelle 19:	Gemessene und zertifizierte Massenanteile von Analyten in Kupfer-ZRM (BAM-M382, BAM-M383, BAM-M384) in $\text{mg/kg}$ , sowie relative Abweichung der gemessenen von den zertifizierten Werten ( $D = 100 \times (w_m - w_z) / w_z$ ) in %. Die erweiterten Unsicherheiten $U_m$ bzw. $U_z$ wurden aus den kombinierten Unsicherheiten mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ errechnet .....	119
Tabelle 20:	Zertifizierte und nach der Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmte Massenanteile von Cd, Cu, Fe und Pb mit den erweiterten Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor $k = 2$ ) in $\text{mg kg}^{-1}$ . (Zink-ZRM: BAM-M601, ERM-EB322 und ERM-EB323) .....	122
Tabelle 21:	Vergleich der RSF-Werte, die nach einer Kalibrierung mit synthetischen Standards erhalten wurden ( $\text{RSF}_{\text{cal}}$ ), bzw. von früheren Kalibrierungen mit ZRM bekannt waren ( $\text{RSF}_{\text{AQua}}$ ) oder aus Standard-RSF-Werte ermittelt wurden ( $\text{RSF}_{\text{StdRSF}}$ ) .....	123
Tabelle 22:	Vergleich der Bestimmungsgrenzen (BG), die nach einer Kalibrierung mit synthetischen pin-förmigen Standards ( $\text{BG}_{\text{cal}}$ ) bzw. durch die typische Auswertung am „VG 9000“ ( $\text{BG}_{\text{VG}}$ ) ermittelt wurden. Bei den $\text{BG}_{\text{cal}}$ –Werten wurden Standardabweichung von ca. 30 bzw. 11 Einzelmessungen für die Cu- bzw. Zn-Matrix einbezogen .....	132
Tabelle 23:	Vergleich von RSF-Werten für die Zn-Matrix, die am „VG 9000“ und am „Element GD“ mit einer Kalibrierung mit synthetischen Standards ( $\text{RSF}_{\text{cal}}$ ) oder mit ZRM ( $\text{RSF}_{\text{ZRM}}$ ) ermittelt wurden mit entsprechenden aus Standard-RSF berechneten Werten (RSF aus StdRSF). Fett hervorgehoben sind Werte, bei	

deren die Abweichung der Werte des Standard-RSF-Konzepts die Unsicherheit vom Faktor zwei überschreitet.....	133
Tabelle 24: Vergleich der RSF-Werte für einige Analyten in mittlerer Auflösung, die bei der Kalibrierung des „Element GD“ mit synthetischen Standards für die Matrices Cu, Co, CoC (2,56 % C), Co:C (1:1), Fe, In und Zn ermittelt und auf Zn normiert wurden. Das Verhältnis des unter allen Werten jeweils maximalen RSF-Wertes zu dem jeweils minimalen RSF-Wert wurde gebildet und ist dort fett hervorgehoben, wo die propagierte Unsicherheit der Standard-RSF-Quantifizierung (von einem Faktor von zwei) überschritten wird. Analog wurde für die letzte Spalte der Tabelle verfahren, jedoch unter Ausschluss der $RSF_{Co:C(1:1)}$ -Werte.....	135
Tabelle 25: Dotierte Soll-Werte der Probe (synthetischer Kalibrierstandard der jeweiligen Co-C-Matrix) und die ermittelten Massenanteile von Co und C in Co-C-Matrices mit 2,56 % bzw. 50 % C: IBR, sowie IBR multipliziert mit $RSF_{CoC}$ (Gl. 1, 6 und 7, Kapitel 5.1.4) unter Einbeziehung der StdRSF des Geräteherstellers für Co und C, sowie der $RSF_{Fe}^{Co}$ , die mit dem in dieser Arbeit eingesetzten „Element GD“ ermittelt wurden.....	139
Tabelle 26: Vergleich der Quantifizierungskonzepte im Überblick.....	142
Tabelle 27: Elementspurengehalte im Zn aus einer Fixpunktzelle, die unter der Bestimmungsgrenze lagen. Fett hervorgehoben sind Elemente, deren Gehalt mittels Standard-RSF-Werten ermittelt wurde.....	143
Tabelle 28: Elementspurengehalte im In aus einer Fixpunktzelle, die unter der Bestimmungsgrenze lagen. Fett hervorgehoben sind Elemente, deren Gehalt mittels Standard-RSF-Werten ermittelt wurde.....	147
Tabelle 29: Die mit der Kalibrierung mit synthetischen Standards bestimmte Massenanteile w von Ag, Bi, Cd, Cr, Ni und Tl in dem CCQM Zn-Material, die absolute (u, Erweiterungsfaktor $k = 1$ ) und relative (RSD) Unsicherheit der Messung. Zusätzlich ist die Summe ( $\Sigma$ ) der sechs hier zu bestimmenden Verunreinigungen mit dazugehörigen Unsicherheiten angegeben.....	152
Tabelle 30: Ergebnisse des Homogenitätstestes mit 6 Proben (1 und 6 - Würfeln, 2-5 - Stifte). Die Werte für eine Probe stellen Mittelwerte von fünf Einzelmessungen dar.....	154
Tabelle 31: Optimierung der Werte von Stromstärke und Spannung für die Magnesiumatomlinie ( $\lambda = 383,83$ nm) in der Kupfer-P-Probe des ZRM ERM-EB386 (29,1 mg kg <sup>-1</sup> Mg). SBR = Signal-zu-Rausch-Verhältnis.....	159
Tabelle 32: Vergleich der Ionensignale von Kupfer ( <sup>63</sup> Cu, niedrige Auflösung), die während der Analyse des Kupfer- ZRM BAM-M384 als P-Probe (Tiefe = 0 mm) und H-Probe (verschiedene Durchmesser und Tiefen) mit optimalen GD-Parametern gemessen wurden.....	171



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ulrich Panne, für das interessante Thema und für die Schaffung der Voraussetzungen für diese wissenschaftliche Arbeit sowie für die stets gewährte Unterstützung und Betreuung bedanken.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Ralf Matschat, der diese Arbeit mit fruchtbaren Diskussionen unterstützt hat und stets ein offenes Ohr für anfallende Probleme hatte. Vielen Dank für die hilfreichen Anregungen.

Mein Dank für die tatkräftige Unterstützung geht an Herrn Dr. Heinrich Kipphardt, denn er sorgte mit wertvollen Ratschlägen und viel Geduld für das Gelingen der Arbeit.

Ein besonderes Wort des Dankes möchte ich auch an die Herren Dr. Joachim Fischer, Dr. Steffen Rudtsch, Dr. Martin Fahr und andere Kollegen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt richten sowohl für die finanzielle Unterstützung dieser Forschung als auch für die interessante Thematik aus der Thermometrie und für die wertvollen Diskussionen.

Ich danke den Herren Dr. Ralph Sturgeon und Brad Methven (NRC, CA), Dr. Cornel Venzago und Thomas Hofman (AQura, DE), sowie den Teams beider Laboratorien für die Ermöglichung der Untersuchungen am „VG 9000“ und für die tatkräftige Unterstützung dabei. Den Herren Dr. Joachim Hinrichs (Thermo Fisher Scientific, DE), Dr. Peter R. Perzl (Spectral Systems Peter R. Perzl, DE), sowie den Kollegen des europäischen GLADNET-Projektes, insbesondere Herrn Prof. Edward Steers, danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und für zahlreiche nützliche Diskussionen.

Ganz besonders möchte ich den Mitarbeitern der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, vor allem der Fachgruppe I.1, danken, die mir nicht nur mit ihrem Fachwissen, ihrer konstruktiven Kritik und ihren vielen Ideen immer wieder den nötigen Schwung gegeben haben, sondern auch mit freundlichen Gesprächen mir immer zur Seite standen. Ein herzliches Dankeschön geht an Frau Dr. Britta Lange und Herrn Dr. Vasile-Dan Hodoroaba, die bei GD-MS bzw. GD-OES-Untersuchungen mir stets mit Rat und Tat hilfreich waren. Des Weiteren danke ich Frau Dr. Heike Traub (LA-ICP-MS), Herrn Dr. Michael Czerwensky und Herrn Andreas Schulz (ICP-MS), Frau Sigrid Benemann (REM/EDX), Herrn Thomas Wirth (TOF-SIMS), Herrn Dr. Wolfgang E. S. Unger (AGL VI.43), Herrn Dr. Klaus-Werner Brzezinka (RAMAN) und Herrn Sven Schlau (Konstruktion).

Schließlich gilt mein herzlichster Dank meinen Eltern, meinem Mann, sowie meiner ganzen Familie und meinen Freunden, die ein sehr großes Interesse an meiner Arbeit zeigten und mich ständig bestärkt und aufgemuntert haben.