

**Direkte Feststoffanalytik durch Kopplung  
eines Atomfluoreszenzspektrometers mit einem  
System zur elektrothermischen Verdampfung**

vom Fachbereich 6 (Chemie-Geographie)  
der  
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

zu Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor rer.nat.  
genehmigte Dissertation

von

**Frank Wilgmann**

aus Krefeld

Duisburg, 2001

Referent: Prof. Dr. A. Golloch

Korreferent: Prof. Dr. K. Molt

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juli 2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachgebiet „Instrumentelle Analytik“ des FB 6 Chemie der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg in der Zeit von Oktober 1997 bis Februar 2000 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Golloch durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Golloch danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas und seine Unterstützung bei der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Molt danke ich für die Übernahme des Korreferat.

Dr. Vladimir Khvostikov danke ich für die Entwicklung des Atomfluoreszenzspektrometers und Herrn Joosten von der Firma Spectro danke ich für die technische Unterstützung

Herrn Kupferschmidt („was soll denn das für eine Zeichnung sein?“) danke ich für die Anfertigung des modifizierten Meßkopfes für das AFS.

Nuran danke ich für die Hilfe bei den RFA - Messungen der PVC Proben und Herrn Hinkel für die REM – Aufnahmen.

Frau Dr. Ursula Telgheder und Frau Dr. Evelin Denkhaus danke ich für die Tipps und Kummerkastentätigkeit

Bei Klaus Benninghoff und Jörg Wylamrzy bedanke ich mich für Gespräche, gute Ideen, Unterstützung und Korrekturvorschläge.

Für grammatikalische Vorschläge gebührt Klaus Meuter Dank

Bei Christoph Lühr, Ralf Nopper, Stefan Brockes, Iris Kumpmann und allen hier nicht genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebietes Instrumentelle Analytik bedanke ich mich für die gute Stimmung.

Meinen Freunden Holger, Stefan, Hattu sei für ihre Leidenschaft im Umgang mit mir gedankt.

Last not least möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützt haben ohne zu nerven. Die Widmung gebührt jedoch einer anderen Person.

Für Pitti

---

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Emissions-Spektroskopie zur Elementbestimmung in Feststoffen .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 In situ Analyse von Feststoffen.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Verdampfung und Transport von Feststoffen .....</b>	<b>4</b>
1.2.1 Laser-Ablation .....	4
1.2.2 Elektrothermische Verdampfung von Proben.....	6
1.2.2.1 Systeme zur elektrothermischen Verdampfung.....	6
1.2.2.2 Kopplung der ETV mit einer Analyseneinheit .....	7
1.2.2.3 Kalibration von ETV-Kopplungen .....	8
<b>Atomfluoreszenzspektrometrie.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Atomfluoreszenzstrahlung.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Fluoreszenzmechanismen .....</b>	<b>12</b>
<b>2.4 Allgemeiner Aufbau eines Atomfluoreszenzspektrometers.....</b>	<b>16</b>
<b>2.5 Leistungsfähigkeit der Atomfluoreszenzspektrometrie .....</b>	<b>19</b>

---

<b>2.6</b>	<b>Techniken und Anwendungen in der Atomfluoreszenzspektrometrie.....</b>	<b>22</b>
2.7.1	Die Hydridtechnik.....	23
2.7.2	Analyse von Gasen .....	25
2.7.3	Laser in der AFS .....	26
2.7.4	Analyse von Feststoffen.....	28
	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>29</b>
	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Apparativer Aufbau .....</b>	<b>31</b>
4.1.1	Die elektrothermische Verdampfung.....	31
4.1.2	Das Atomfluoreszenzspektrometer .....	34
<b>4.2</b>	<b>Entwicklung einer Methode.....</b>	<b>40</b>
4.2.1	Auswahl der Probenelemente .....	40
4.2.2	Ermittlung der Gesamtintensität .....	41
4.2.3	Optimierter Gasfluß / Parameter der Messungen.....	44

---

4.2.4	Kalibrierung der Methode.....	47
4.2.4.1	Überprüfung der Varianzenhomogenität.....	47
4.2.4.2	Berechnung einer linearen Regression.....	49
4.2.4.3	Berechnung einer quadratischen Regression.....	51
4.2.4.4	Anpassungstest nach Mandel / Berechnung der Nachweisgrenze.....	53
4.2.5	Beurteilung der Ergebnisse und der Methode.....	54
<b>4.3</b>	<b>Bestimmung von Cadmium aus Polyesterharz.....</b>	<b>55</b>
4.3.1	Beschreibung des Probenmaterials.....	55
4.3.2	Verwendete Meßmethode.....	56
4.3.3	Untersuchung zur Verdampfung und zum Transport des Feststoffes.....	59
4.3.3.1	Überprüfung des thermischen Verhaltens der Probe.....	59
4.3.3.2	Untersuchung der Probenzufuhr zum AFS.....	63
4.3.3.3	Abschätzung zur Transport-Effizienz.....	66
4.3.4	Kalibrierung der Methode.....	67
4.3.5	Bewertung der Cd-Bestimmung aus Polyesterharz.....	72
<b>4.4</b>	<b>Bestimmung von Blei aus PVC.....</b>	<b>73</b>
4.4.1	Beschreibung des Probenmaterials.....	73
4.4.2	Untersuchung zur Verdampfung von PVC.....	74



---

4.4.3	Verwendete Meßmethode .....	76
4.4.3.1	Betrachtung der ETV-Parameter .....	79
4.4.3.2	Betrachtung der AFS-Parameter.....	81
4.4.4	Kalibrierung der Methode.....	83
4.4.5	Beurteilung der Methode .....	85
<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>		<b>87</b>
<b>Literatur .....</b>		<b>89</b>
<b>Anhang.....</b>		<b>100</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Schematische Darstellung eines Systems zur Laser-Ablation.....	4
Abb. 1.2	Beispiel für eine ETV mit Probenhalter aus Graphit ; Modell Kantor/Zaray[28].....	7
Abb. 2.1	Photoluminineszenz.....	10
Abb. 2.2	Fluoreszenzmechanismen.....	12
Abb. 2.3	Geometrie der Fluoreszenzanregung und -messung.....	15
Abb. 2.4	Allgemeiner Aufbau eines Atomfluoreszenzspektrometers .....	16
Abb. 2.5	Darstellung eines Mehrkanal AF-Spektrometers; AF-6 Fa. Technicon .....	17
Abb. 2.6	Darstellung des AFS 2000-Moduls, Fa. Baird.....	18
Abb. 2.7	Schematische Darstellung eines Hydridgenerators im „Continuous Flow“-Verfahren.....	23
Abb. 2.8	Schematische Darstellung eines Laser-Atomfluoreszenzspektrometers .....	26
Abb. 4.1	Aufbau der ETV .....	31
Abb. 4.2	Abmessungen Graphittiegel .....	32
Abb. 4.3	Kalibration des Temperaturprogramms der ETV für eine Graphitbrücke mit Graphittiegel.....	33

---

Abb. 4.4	Analyseneinheit des AFS.....	34
Abb. 4.5	Schematische Darstellung Meßkopf.....	35
Abb. 4.6	Beispiel eines transienten Fluoreszenzsignals aufgenommen bei der Bestimmung von Eisen in Argon .....	36
Abb. 4.7	Intensitätsverluste am Detektor durch Einsatz eines Cd-Interferenzfilters.....	37
Abb. 4.8	Schema Kopplung ETV / AFS .....	38
Abb. 4.9	Zeitliche Verknüpfung von ETV - und AFS - Programm; Bestimmung von Cd aus CdCl <sub>2</sub> .....	41
Abb. 4.10	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzsignale, Bestimmung von Cd aus CdCl <sub>2</sub> .....	42
Abb. 4.11	Verlauf der Intensitätsmaxima; Bestimmung von Cd aus CdCl <sub>2</sub> .....	43
Abb. 4.12	Wiederholbarkeit der Meßreihen bei gleicher Masse Cd (10ng).....	44
Abb. 4.13	Einfluß Argon – Gasstrom auf die Intensität (Probe: Cd - Lösung 50 <i>ppb</i> ).....	45
Abb. 4.14	Darstellung der linearen Ausgleichsfunktion.....	50
Abb. 4.15	Darstellung der quadratischen Ausgleichsfunktion .....	52
Abb. 4.16	Zeitliche Verknüpfung von ETV – und AFS – Programm ; Bestimmung von Cd aus CdS in einer Polyesterharzmatrix .....	56

---

Abb. 4.17	Wiederholbarkeit der Meßreihen bei Bestimmung von Cadmium aus CdS in einer Polyesterharzmatrix .....	58
Abb. 4.18	TG-Kurve eines reinen Polyesterharzes; Temperatur - rel. TG / dif. TG .....	60
Abb. 4.19	TG-Kurve eines Polyesterharzes mit 2,44% Cd; Temperatur - rel. TG / dif. TG .....	61
Abb. 4.20	Gefundene absolute Mengen Cadmium in der PFA Schlauchverbindung zwischen ETV und AFS .....	63
Abb. 4.21	REM Aufnahme eines Polycarbonatfilters mit organischem Rückstand.....	65
Abb. 4.22	Darstellung der linearen Ausgleichsfunktion; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester .....	69
Abb. 4.23	Darstellung der quadratischen Ausgleichsfunktion; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester .....	70
Abb. 4.24	TG-Kurve von einem reinen Polyvinylchlorids; Temperatur - rel. TG / dif. TG .....	74
Abb. 4.25	TG-Kurve von einem Polyvinylchlorids mit 2,753% Pb; Temperatur - rel. TG / dif. TG .....	75
Abb. 4.26	zeitliche Verknüpfung von ETV - und AFS - Programm; Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC .....	77
Abb. 4.27	Wiederholbarkeit der Meßreihen bei gleicher Masse Pb (28,7 µg Pb; 2 mg der Probe <sup>3</sup> mit 1,394% Pb) .....	78

---

Abb. 4.28	Verlauf der Intensitäten bei Wiederholmessungen ohne erneute Füllung des Graphittiegels (Blindmessungen) .....	80
Abb. 4.29	Einfluß des Trägergasstroms auf das Atomfluoreszenzsignal bei gleicher Masse Pb (25,1 $\mu\text{g}$ ; 1,8mg Probe3 1,394% Pb).....	80
Abb. 4.30	Einfluß von Atomisierungstemperatur und Anregungs- strahlung auf das Atomfluoreszenzsignal bei gleicher Masse Pb .....	82
Abb. 4.31	Versuch einer Kalibrierung für die Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC-Pulver .....	85
Abb. 7.1:	lineare Ausgleichsfunktion zur Berechnung der Cd-Gehalte in den Ablagerungen (siehe Abschnitt 4.3.3.2).....	103

---

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Beispiele für Fluoreszenztypen .....	13
Tab. 2.2	Nachweisgrenzen für AFS ( <i>ng/ml</i> ).....	21
Tab. 4.1	Technische Daten der ETV.....	33
Tab. 4.2	Technische Daten des AFS.....	36
Tab. 4.3	Parameter von ETV und AFS für die Bestimmung von Cd aus CdCl <sub>2</sub> .....	46
Tab. 4.4	Meßwerte zur Bestimmung der Varianzenhomogenität.....	48
Tab. 4.5	Meßwerte für die Kalibration mit CdCl <sub>2</sub> .....	49
Tab. 4.6	Ergebnisse der linearen Regression.....	49
Tab. 4.7	Ergebnisse der quadratischen Regression.....	51
Tab. 4.8	Parameter von ETV und AFS für die Bestimmung von Cd aus CdS in einer Polyesterharzmatrix .....	57
Tab. 4.9	Meßwerte zur Bestimmung der Varianzenhomogenität.....	67
Tab. 4.10	Meßwerte für die Kalibration; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester.....	68
Tab. 4.11	Ergebnisse der linearen Regression; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester .....	68

---

Tab. 4.12	Ergebnisse der quadratischen Regression; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester .....	69
Tab. 4.13	Parameter von ETV und AFS für die Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC .....	77
Tab. 4.14	Meßwerte für die Kalibration; Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in Polyester .....	83
Tab. 4.15	Ergebnisse der linearen und quadratischen Regression; Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC .....	84
Tab. 7.1:	Daten zu Abbildung 4.12; Wiederholbarkeit der Atomfluoreszenz- meßreihen bei gleicher Masse Cd (10ng) .....	100
Tab. 7.2:	Daten zu Abbildung 4.17; Wiederholbarkeit der Atomfluoreszenz- meßreihen bei der Bestimmung von Cadmium aus CdS in einer Polyesterharzmatrix .....	101
Tab. 7.3:	Daten für die Untersuchungen von Polyesterharz mit der Thermogravimetrie .....	101
Tab. 7.4:	Daten für die Untersuchungen von PVC mit der Thermogravimetrie .....	102
Tab. 7.5:	Daten für die Kalibrierung des AAS zur Bestimmung von Cadmium in den Schlauchablagerungen (siehe Abschnitt 4.3.3.2) .....	102
Tab. 7.6:	Ergebnisse der AAS-Untersuchungen des gelösten Kondensates (siehe Abschnitt 4.3.3.2) .....	103
Tab. 7.7:	Ergebnisse der RFA-Untersuchung der PVC-Proben (siehe Abschnitt 4.4.1) .....	104

---

Tab. 7.8:	Daten zu Abbildung 4.27; Wiederholbarkeit der Atomfluoreszenz- meßreihen bei gleicher Masse Pb (28,7 µg; 2mg Probe3 1,394% Pb) .....	104
Tab. 7.9:	Daten zu Abbildung 4.28; Verlauf der Intensitäten bei Wiederholmessungen ohne erneute Füllung des Graphittiegels.....	105



---

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemissionsspektrometrie
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie; Atomfluoreszenzspektrometer
CCD	Charged Coupled Device
EDAX	Energy dispersiv analysis of X-rays
ETA	Elektrothermische Atomisierung
ETV	Elektrothermische Verdampfung
HG	Hydridgenerator
ICCD	Intensified Charged Coupled Device
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (Inductively Coupled Plasma)
IR	Infrarot
LA	Laser Ablation
LEAFS	Laser angeregte Atomfluoreszenzspektrometrie (Laser excited AFS)
LIP	Laser induziertes Plasma (Laser Induced Plasma)
MFC	Mass Flow Controller
PFA	Perfluor-Alkoxy-Polymere
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Raster Elektronenmikroskop
RSD	Relative Standardabweichung (relativ standard deviation)
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar (Visible)

## 1 Emissions-Spektroskopie zur Elementbestimmung in Feststoffen

Die Analyse von Feststoffen stellt eine interessante Problemstellung in der Analytik dar. Bei den Methoden der Atomemissionspektrometrie, wie dem Induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES), oder der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist bei gängigen Verfahren eine aufwendige Probenvorbereitung notwendig. Der zu untersuchende Feststoff muß in Lösung gebracht werden. Erreicht wird dies durch einfaches Auflösen des Stoffes in einem geeigneten Medium oder durch aufwendige Aufschlußverfahren (z.B. Mikrowellendruckaufschluß). Der hohe Zeit- und Arbeitsaufwand sind zwei Nachteile bei diesen Verfahren. Kritischer ist jedoch die Möglichkeit der Kontamination der Probe durch die verwendeten Geräte und Lösemittel.

Daher wurden alternative Methoden entwickelt, bei denen die Probenvorbereitung auf ein Minimum reduziert ist. Diese Methoden kann man als direkte Analyse von Feststoffen bezeichnen. Hierbei ergeben sich zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit besteht in der *in situ* Analyse des Feststoffes, die zweite Möglichkeit in der Verdampfung des Feststoffes mit nachfolgendem Transport in ein Analysensystem. Derartige Systeme haben Vor- und Nachteile, die sich bei der genaueren Betrachtung einiger Beispiele aus diesem Bereich ergeben.

- Als **in situ Analyse** werden hier Methoden bezeichnet, bei denen direkt an der Oberfläche des Feststoffes die Analyse durchgeführt wird. Dazu wird ein Teil der Probe verdampft und zur Emission angeregt. Als wichtigste Methode ist dabei die **Funkenspektrometrie** von Metallen zu nennen. Stellvertretend für weitere Methoden sollen hier das **Laser Induzierte Plasma (LIP)** und die **Gleitfunken-Spektroskopie** kurz vorgestellt werden.
- Unter den Stichworten **Verdampfung und Transport von Feststoffen** werden an dieser Stelle Methoden behandelt, bei den die Elementbestimmung nicht *in situ* erfolgt, sondern nach einem Transport der verdampften Phase in eine externe Analyseneinheit. Hierbei besteht wiederum die Möglichkeit einen Teil des Feststoffes an seiner Oberfläche zu verdampfen. Dies wird bei der **Laser-Ablation-ICP-AES (LA-ICP-AES)** realisiert, die

als eine Methode besprochen wird. Möglich ist auch eine definierte Masse des Feststoffes in einer Einheit zur **elektrothermischen Verdampfung** (ETV) in die Gasphase zu bringen. In beiden Fällen ist es notwendig, den verdampften Anteil der Probe in ein Analysensystem zu befördern.

## 1.1 In situ Analyse von Feststoffen

In situ Analysen zeichnen sich durch den geringsten Aufwand für die Probenvorbereitung aus. Zu diesen Analysemethoden zählt auch das Laser induzierte Plasma (LIP), das in der Literatur intensiv beschrieben wird [1]. Bei dieser Methode wird die Probe an der Oberfläche verdampft und zur Emission angeregt. Als Anregungs- und Verdampfungsquelle dient beispielsweise ein Nd:YAG-Laser. Um zu verhindern, daß sich verdampftes Material auf der Probenoberfläche niederschlägt, wird in Kammern mit leicht vermindertem Druck gemessen (1 *mbar*). Die Meßkammer ist dabei mit Argon gespült. Die Plasma Emission wird über eine Quarz-Optik auf den Detektor geleitet. Durch einen Polychromator und Detektion mit Photomultipliern können Multielementanalysen durchgeführt werden. Mit Echelle-Gittern und ICCD-Detektoren (ICCD: Intensified Charged Coupled Device) lassen sich ebenfalls Multielementanalysen durchführen [2].

Als Anwendungsbeispiel für quantitative Analysen ist die Bestimmung von Al, As, B, Cr, Cu, Hg, und Sn in Holzproben zu nennen. Die Nachweisgrenzen liegen bei 2-20  $\mu\text{g/g}$ [3]. Die LIPS läßt sich auch zur Polymeridentifikation nutzen, wobei die Elemente Kohlenstoff, Chlor und Wasserstoff als Analyten dienen[4].

Eine weitere Methode der in situ Analyse ist die Gleitfunken-Spektroskopie [12]. Diese Methode wurde zur direkten Analyse von nicht leitenden Feststoffen entwickelt und unter anderem an Polyvinylchlorid-Proben untersucht. In einer relativ einfachen Anordnung können Elemente im Feststoff identifiziert werden. Hierzu wird ein Funken zwischen zwei Elektroden erzeugt (Material: Kupfer oder Wolfram), die in Kontakt mit der Probe stehen. Der Funken wird für ca.  $5 \mu\text{s}$  mit einem Maximalstrom von  $3000\text{A}$  erzeugt. Dieser Funke verdampft den Feststoff und erzeugt gleichzeitig angeregte Atome. Mit Hilfe eines Lichtleiters und einer CCD-Optik (Charged Coupled Device) kann ein vollständiges Emissionsspektrum beispielsweise für den spektralen Bereich von  $185 - 510 \text{ nm}$  aufgenommen werden

Erwähnenswert ist, daß sich die Messungen in Luft durchführen lassen und es nur wenige Beschränkungen für die Beschaffenheit der Probenoberfläche gibt.

Mit der Gleitfunken-Spektroskopie gelingt ein simultaner, qualitativer Nachweis der Elemente Pb, Ti, Zn, Si, Mg, Ca und Ba in den Kunststoffen Polyethylen und Polypropylen. Damit bietet sich die Möglichkeit, ökologisch relevante Elemente, die sich in Kunststoffzusätzen befinden, schnell nachzuweisen [14].

Bei genauer Kenntnis der Matrix und mit vorhandenen zertifizierten Standards können für einige häufig vorhandene Elemente wie Cd und Zn auch Kalibrationen durchgeführt werden.

## 1.2 Verdampfung und Transport von Feststoffen

Wird die Bestimmung der Elemente aus Feststoffen nicht in situ durchgeführt, so erfolgt nach der Verdampfung des Feststoffes ein Transport der verdampften Phase in ein Analysensystem. Eine in diesem Zusammenhang erwähnenswerte Methode ist die so genannte Laser-Ablation, gekoppelt mit einem ICP-AES.

### 1.2.1 Laser-Ablation

Die Laser-Ablation als Probenzufuhr zum ICP ist seit einigen Jahren als Methode vielfach verwendet und in der Literatur besprochen [5-8]. Möglich wurde der Einsatz der Methode durch die Entwicklung von Lasern, mit denen gezielt sehr kleine definierte Bereiche der festen Probe abgetragen und in das ICP transportiert werden können. Die Abbildung zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Systems.

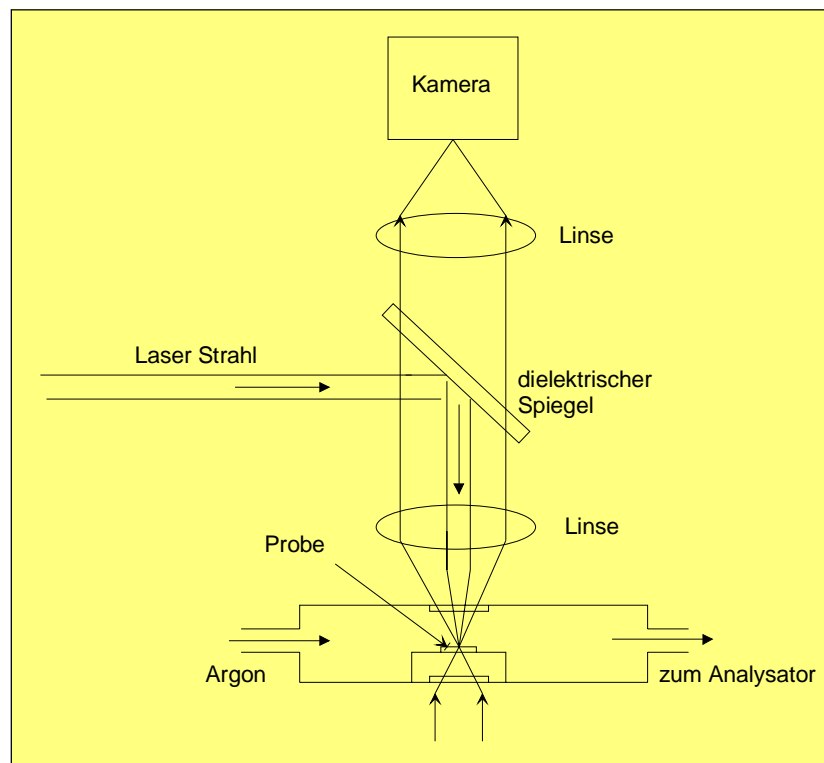


Abbildung 1.1 Schematische Darstellung eines Systems zur Laser-Ablation

Zur Verdampfung werden UV-Laser genutzt, da sich Licht dieses Spektralbereiches leichter auf kleinste Durchmesser fokussieren läßt als Licht größerer Wellenlänge. Die abgetragene Stelle kann für Mikroproben einen Durchmesser  $<100\mu\text{m}$  haben. Von der analytischen Fragestellung hängt es dabei ab, ob die Probe homogen sein muß. Dabei kann grundsätzlich jedes Probenmaterial untersucht werden. Über eine Kamera kann der zu untersuchende Bereich ausgewählt und der Verdampfungsvorgang beobachtet werden.

Als Transportgas dient im Normalfall Argon, das in permanentem Fluß über die Probe geleitet wird, um einen gleichmäßigen störungsfreien Transport zu gewährleisten.

Das abgetragene Material wird über Kunststoff-Schläuche in ein ICP transportiert. Die Länge dieser Schlauchverbindung kann von  $1\text{m}$  bis zu einer Länge von maximal  $10\text{m}$  [9, 10] variieren. Die Transporteffizienz ist ein Maß dafür, welcher Anteil des verdampften Stoffes die Analyseneinheit erreicht. Sie liegt nach Messungen zwischen 10% [11] und 40% [12].

Für die Verbindung zwischen Verdampfungskammer und dem ICP gilt dabei, daß hohe Gasflüsse zu intensiveren Signalen führen. Hohe Gasflüsse führen jedoch auch zu verstärkten Kollisionen der transportierten Teilchen mit der Innenwand der Schlauchverbindung und damit zu Verlusten des Analyten.

Ein größerer Innendurchmesser des Verbindungsschlauches bedingt eine geringere Geschwindigkeit des Transportgases, zeichnet sich aber durch geringere Verluste aus. Daher muß ein Kompromiß gefunden werden. Erfolgreich gearbeitet wurde mit Innendurchmessern von  $3\text{mm}$ .

## 1.2.2 Elektrothermische Verdampfung von Proben

In vielen Fällen ist ein Verdampfungssystem gefragt, das bei vergleichsweise geringem Aufwand qualitativ und quantitativ für die Spurenanalyse zu nutzen ist. Die elektrothermische Verdampfung als Probenzufuhr für z.B. das ICP-AES bietet diese Möglichkeiten und wird intensiv in den letzten Jahren untersucht. Neben flüssigen Proben können auch Feststoffe verdampft werden.

### 1.2.2.1 Systeme zur elektrothermischen Verdampfung

Bei der ETV wird ein Probengefäß mit einer definierten Masse einer homogenen Probe bestückt. Das Gefäß wird dann mit einem vorher gewählten Temperaturprogramm aufgeheizt. Ziel ist es, die Probe möglichst vollständig zu verdampfen. Dabei laufen im Probengefäß neben der Verdampfung weitere Vorgänge wie Schmelzen, Desolvatisierung und Zersetzung ab. Hierbei kann es auch zu einer Abtrennung oder Zerstörung der Matrix kommen.

Als Material für die Probengefäße wurden zu Beginn der Forschung hochschmelzende Metalle wie Wolfram [15-17], Tantal [18] oder Rhenium [19] verwendet. Damit wurden zunächst Untersuchungen mit flüssigen Proben durchgeführt.

Mit dem Einsatz von Graphitbehältern [20-27] wurde auch die Verdampfung von Feststoffen erwogen. Ein wichtiger Vorteil der Graphitbehälter besteht in ihrer hohen Reinheit. Viele in der Literatur beschriebene Systeme bedienen sich Behältern in Form von Tiegeln, in die Feststoffproben eingefüllt werden. Diese Systeme wurden speziell für Kopplungen mit dem Induktiv gekoppelten Plasma entwickelt.

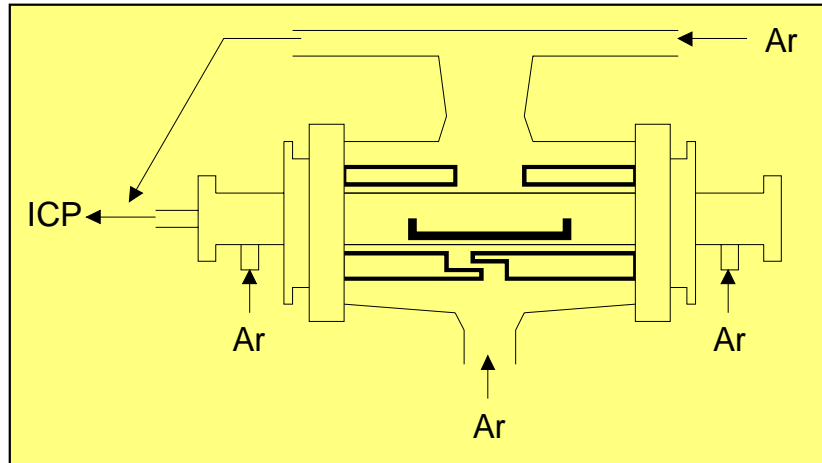


Abbildung 1.2 Beispiel für eine ETV mit Probenhalter aus Graphit ; Modell Kantor/Zaray[28]

Die elektrothermische Verdampfung als Methode zur Probenzufuhr weist unter anderem den Vorteil auf, daß die beiden Teilschritte *Desolvatisierung / Verdampfung* und *Atomisierung / Anregung* getrennt werden. Dies bedeutet, daß man den Verdampfungsschritt getrennt optimieren kann. Damit kann das Verfahrens besser auf die zu untersuchende Matrix abgestimmt werden.

#### 1.2.2.2 Kopplung der ETV mit einer Analyseneinheit

Als Verbindung zwischen ETV und ICP wurden Kunststoffschläuche (z.B. Tygon ) erfolgreich eingesetzt[30]. Die Länge der Verbindung liegt zwischen 30 cm und 60 cm[31, 32]. Dabei zeigt sich, daß die Länge der Schlauchverbindung nur einen geringen Einfluß auf die Meßergebnisse hat. Bei einer längeren Verbindungsstrecke ist allerdings eine zeitliche Verbreiterung des Signals zu beobachten, was mit der Verdünnung der Probe durch das Trägergas erklärt wird..

Im Zusammenhang mit Verlusten an Analyt wurden Untersuchungen zu den weiteren Abmessungen der Kopplung durchgeführt. Für das Element Quecksilber konnte herausgefunden werden, daß mit einem kleinen Innendurchmesser des Schlauches bei maximal möglichem Trägergasstrom und kürzester Strecke die besten Ergebnisse erzielt wurden[33].



Die genauen Parameter müssen jedoch für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Als Richtwerte gelten Innendurchmesser von  $\varnothing_{\text{innen}} \approx 4 \text{ mm}$  und ein Gasfluß von ca.  $0,8 \text{ l/min}$  (ETV-ICP-Kopplung).

Bei der Kopplung der ETV mit einer Analyseneinheit ergeben sich gute Transport-Effizienzen (verglichen mit z.B. Zerstäubern). Für die Elemente Kupfer, Eisen und Mangan wurden sie mit 19 % bis 24 % ermittelt[29].

### 1.2.2.3 Kalibration von ETV-Kopplungen

In welcher Form der Analyt die Analyseneinheit erreicht, kann nicht immer geklärt werden. Es wird davon ausgegangen, daß es sich um eine Mischung aus Partikeln, Molekülen und Atomen handelt. Die Zusammensetzung kann sich auf dem Transportweg verändern.

Bei der Kalibration von ETV-Kopplungen muß daher die Richtigkeit einer linearen Kalibration des Systems immer kritisch überprüft werden, denn die Zusammensetzung der verdampften Phase bleibt nicht ohne Einfluß auf das Meßergebnis.

Für das flüchtige Element Cadmium wurden Absorptionsmessungen zur Bestimmung des Anteils von atomarem Cadmium nach Verdampfung in der ETV durchgeführt [31, 34]. Es konnte gezeigt werden, daß es bei Anwesenheit einer Matrix zur Bildung von Molekülen mit Cadmium kommt. Der Anteil atomaren Cadmiums nahm ab. Außerdem konnte die Bildung von Partikeln nicht ausgeschlossen werden [35]. Bei der Verdampfung fester Proben liegen mögliche Reaktionspartner in der Matrix im Überschuß vor.

Das Analysensignal verändert sich unter Umständen mit einer größeren Masse der Matrix, obwohl die absolute Masse des zu bestimmenden Elementes konstant ist.

Vor kurzem wurde in der Literatur für die Elemente Cadmium und Blei gezeigt, daß sich ETV-Systeme linear kalibrieren lassen [36].

## 2 Atomfluoreszenzspektrometrie

Seit das Phänomen der Atomfluoreszenzstrahlung bekannt ist, wird es für analytische Zwecke eingesetzt. Die Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) wird als Alternative zu den anderen atomspektrometrischen Methoden für alle gängigen Problemstellungen angewendet. Besondere Beachtung findet auch in diesem Bereich die Art und Weise der Probenzufuhr zum Analysengerät. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Methode skizziert, die Anforderungen und der allgemeine Aufbau eines Atomfluoreszenzspektrometers erklärt und Techniken und Anwendungen in der AFS vorgestellt.

### 2.1 Atomfluoreszenzstrahlung

Atomfluoreszenzstrahlung gehört zum Phänomen der Lumineszenz. Darunter versteht man die Emission von Licht im ultravioletten (UV), sichtbaren (VIS) und infraroten (IR) Spektralbereich von Stoffen jeglichen Aggregatzustandes nach einer Energiezufuhr [37-39]. Bei der Lumineszenz kommt es stets zu einem Elektronenübergang von einem angeregten höheren Energieniveau auf ein energetisch tiefer liegendes Niveau. Zur Lumineszenz zählen die Chemilumineszenz und Biolumineszenz, bei denen die eine Spezies oder Substanz durch chemische und biologische Prozesse angeregt wurden. Auch diese Phänomene lassen sich analytisch nutzen.

Die Atomfluoreszenz gehört wie die Molekülfluoreszenz zu den Methoden der Photolumineszenz. Hierbei wird die Anregung der Atome durch Photonen aus einer Strahlungsquelle erreicht. Bei Verwendung einer monochromatischen Strahlungsquelle geeigneter Wellenlänge zur Anregung, ist die Strahlungsleistung der Lumineszenzstrahlung  $\Phi^1$  geringer als die Strahlungsleistung der Anregungsstrahlung  $\Phi_0$ .

---

<sup>1</sup> Anmerkung: In den Gleichungen wird mit der Strahlungsleistung  $\Phi$  gearbeitet.  $\Phi$  ist dabei eine radiale Größe und darf nicht mit der Strahlungsintensität einer Strahlungsquelle oder der Intensität der beobachteten Strahlung  $I$

verwechselt werden; Es gilt  $I = \frac{\Phi}{4\pi}$

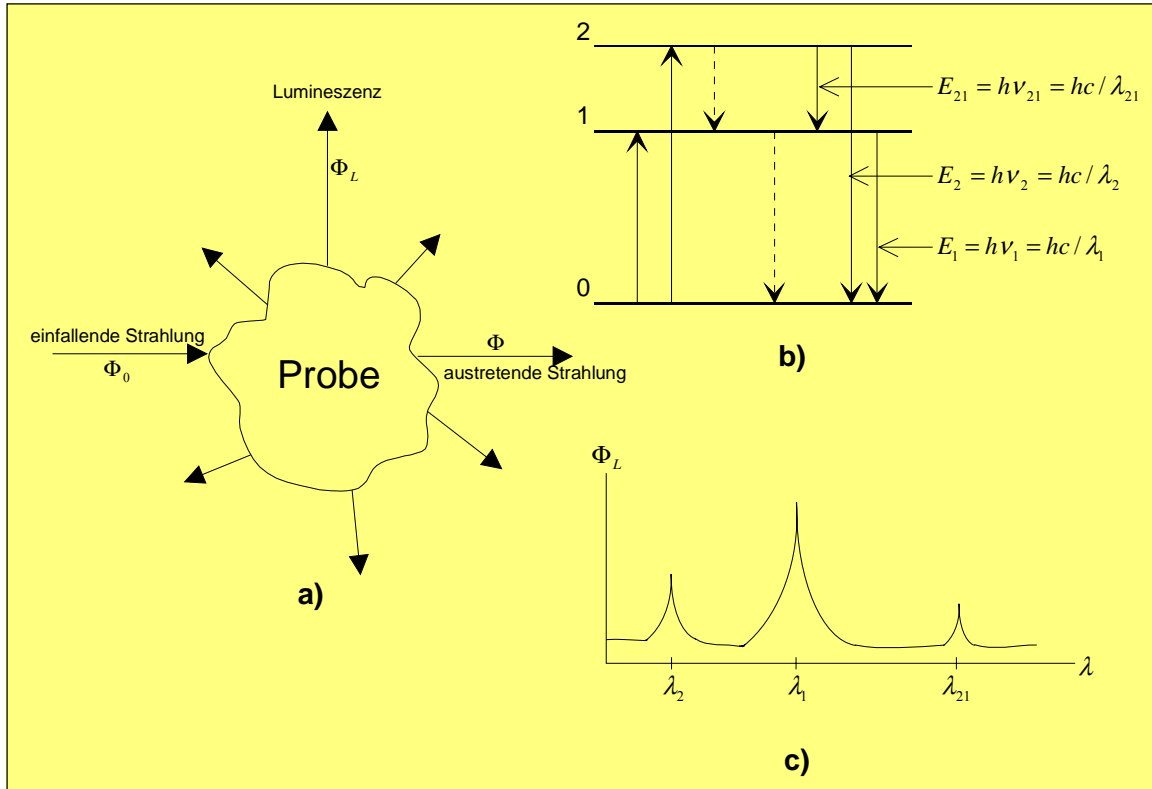


Abbildung 2.1 Photolumineszenz [37]:  
 a) Anregung der Probe zur Lumineszenz durch eine Strahlungsquelle  
 b) Energieübergänge (strahlungsfreie Übergänge gestrichelt)  
 c) beobachtete Wellenlängen

Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Vorgänge bei der Photolumineszenz. Anregungsstrahlungen verschiedener Wellenlängen sind verantwortlich für die gezeigten Elektronenübergänge. Dabei kann die Lumineszenzstrahlung wiederum verschiedene Wellenlängen aufweisen.

In der Regel ist die Lumineszenzstrahlung proportional zur absorbierten Strahlung.

$$\Phi_L = k(\Phi_0 - \Phi) \quad (2-1)$$

Die Konstante  $k$  ist dabei stoffabhängig und abhängig von der Ausbeute, mit der die Elektronenübergänge stattfindet. Da nach dem Beer'schen Gesetz gilt

$$\Phi = \Phi_0 10^{-abc} \quad (2-2)$$

ist auch  $\Phi_L$  proportional zu  $\Phi_0$  und es gilt

$$\Phi_L = k\Phi_0(1 - 10)^{-abc} \quad (2-3)$$

$a$  und  $b$  sind stoffabhängige Parameter des Analyten.  $a$  kann vereinfacht als Absorptionsvermögen bezeichnet werden und hat die Einheit  $Lg^{-1}cm^{-1}$ . Dies gilt, wenn  $b$  in  $cm$  angegeben werden kann. Für den hier besprochenen Fall der Anregung ist  $b$  ein Maß für die Strecke, die die Anregungsstrahlung durch die Probe zurücklegt. Demnach ist  $c$  die Konzentration des Analyten mit der Einheit  $gL^{-1}$ .

Gleichung 2-3 kann man in einer Taylor Reihe auflösen zur Form

$$\Phi_L = k\Phi_0 \left[ 2.030abc - \frac{(2.303abc)^2}{2!} \right] + \dots \quad (2-4)$$

Ist  $abc$  kleiner 0,01 ist kann man 2-4 vereinfachen zu

$$\Phi_L = 2.030k\Phi_0abc = k'\Phi_0c \quad (2-5)$$

Dies bedeutet, daß für geringe Absorptionen ( $abc < 0,01$ ) die Lumineszenzstrahlung direkt proportional zur Konzentration des Analyten ist. Dies gilt also auch für die Atomfluoreszenzstrahlung und ermöglicht so die Nutzung der Atomfluoreszenzspektrometrie zur quantitativen Bestimmung von Elementen.

## 2.2 Fluoreszenzmechanismen

Wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, kann die Fluoreszenzstrahlung verschiedene Wellenlängen aufweisen. Dies liegt an den verschiedenen Möglichkeiten von Elektronenübergängen nach der Anregung der Probe. In Abbildung 2.3 sind einige wichtige Fluoreszenzmechanismen aufgezeigt.

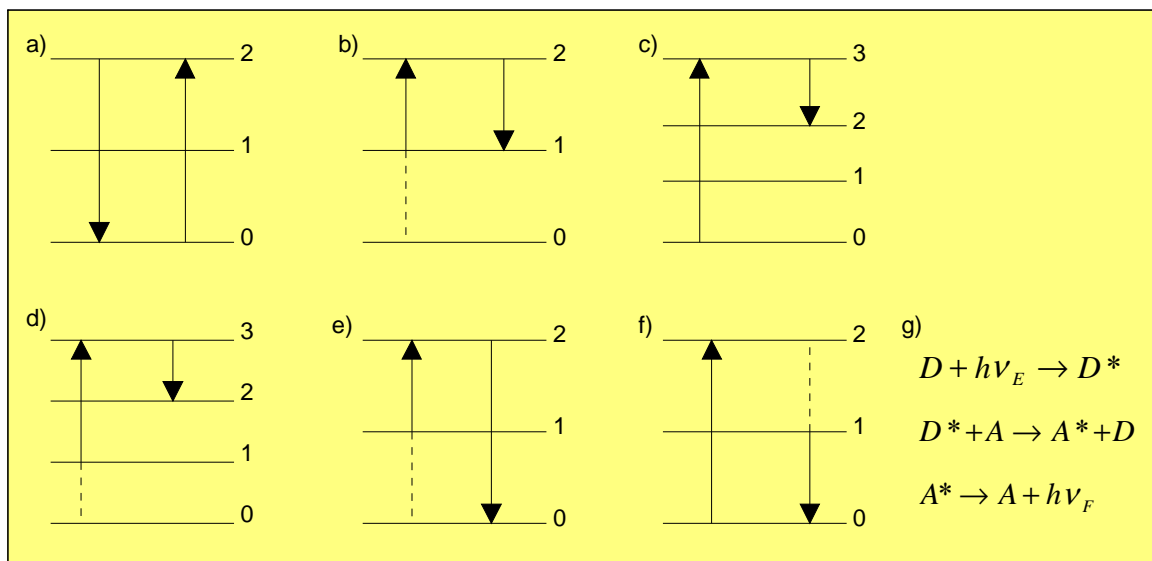


Abbildung 2.2 Fluoreszenzmechanismen[41]: a) Resonanzfluoreszenz; b) angeregte Resonanzfluoreszenz; c) direkte Stoke'sche Fluoreszenz; d) direkte angeregte Stoke'sche Fluoreszenz; e) direkte anti-Stoke'sche Fluoreszenz; f) stufenweise Stoke'sche Fluoreszenz; g) Sensitized Fluoreszenz (strahlungsfreie Übergänge gestrichelt)

Bei der Resonanzfluoreszenz (a) haben Anregungsstrahlung und Atomfluoreszenzstrahlung die gleiche Wellenlänge. Bei der Stoke'schen Fluoreszenz ist die Wellenlänge der Atomfluoreszenzstrahlung größer als die der Anregungsstrahlung, bei der anti-stokeschen ist

die Wellenlänge kleiner. Zu beachten ist hierbei die Möglichkeit von strahlungsfreien Übergängen.

Es besteht außerdem die Möglichkeit, daß der Analyt nicht direkt durch die Anregungsstrahlung in den angeregten Zustand gebracht wird, sondern durch einen Donor, der die Anregungsenergie absorbiert und diese Energie an den Analyten weitergibt (sensitized Fluoreszenz) [42-44].

In Tabelle 2.1 sind für einige Elemente verschiedene Typen der Fluoreszenz mit den Unterschieden in den Wellenlängen für Anregungs- und Emissionsstrahlung aufgelistet.

Tabelle 2.1: Beispiele für Fluoreszenzmechanismen(aus [37])

Typ	Element	$\lambda_{\text{Anregung}}$	$\lambda_{\text{Fluoreszenz}}$
Resonanz	Zn	213,9	231,9
Angeregte Resonanz	Ga	417,2	417,2
direkte Stoke'sche	Pb	283,3	504,8
Angeregte direkte Stoke'sche	Sn	270,7	333,1
Anti-Stoke'sche	In	451,1	410,2
Stufenweise Stoke'sche	Na	330,3	589,0
Angeregte stufenweise Stoke'sche	Pb	283,3	368,4

Als Anregungsstrahlung kann dabei sowohl monochromatische Strahlung dienen, als auch eine kontinuierliche Lichtquelle.

### 2.3 Das Analysensignal

Nachdem gezeigt wurde, welche Arten der Fluoreszenz auftreten, wird nun näher betrachtet, wie sich das Analysensignal zusammensetzt und was dabei zu beachten ist.

Nach der Anregung einer Probe erhält man für das zu bestimmende Element ein Gesamtsignal  $E_{gF}$ , daß sich aus Einzelsignalen zusammensetzt[40].

$$E_{gF} = E_F + E_E + E_{bk} \quad (2-6)$$

Hierbei handelt es sich um den Strahlungsanteil der Atomfluoreszenz  $E_F$ , den Strahlungsanteil aus thermischer Anregung  $E_E$  und einem Blindwertsignal  $E_{bk}$ . Die thermische Emission kann dabei von der Probe oder Atomisierungseinheit ausgehen.

Der beobachtete Blindwert addiert sich aus den verschiedenen auftretenden Hintergrundsignalen: einer Hintergrundemission  $E_{bE}$  (z.B. durch die Atomisierungseinheit), dem Streulicht  $E_{sc}$  (durch Streuung der Anregungsstrahlung) und der Hintergrundfluoreszenzstrahlung  $E_{bF}$ .

$$E_{bk} = E_{bE} + E_{sc} + E_{bF} \quad (2-7)$$

Das Analysensignal  $E_F$  läßt sich durch eine Messung des Blindwertes gut bestimmen, wenn die thermische Emission  $E_E$  vernachlässigt werden kann. Ist  $E_E$  signifikant, ergibt sich ein verändertes Analysensignal  $E'_F$ , daß sich wie folgt zusammensetzt

$$E'_F = E_{gF} - E_{bk} = E_F + E_E \quad (2-8)$$

In diesem Fall kann nach dem Ausschalten der Anregungsstrahlung die thermische Emissionstrahlung des Meßsystems  $E_E$  bestimmt und damit das Analysensignal  $E_F$  berechnet werden. Diese Problematik muß bei der Meßanordnung berücksichtigt werden.

Auch die Geometrie der Analyseneinheit mit Atomisierungseinheit und Detektor hat Einfluß auf das Analysensignal. Das folgende Modell soll dies verdeutlichen.

Für den häufigen Fall, daß die Fluoreszenzstrahlung im rechten Winkel zum Anregungsstrahl gemessen wird, ergibt sich für die Atomisierungszelle die in Abbildung 2.3 gezeigte Geometrie.

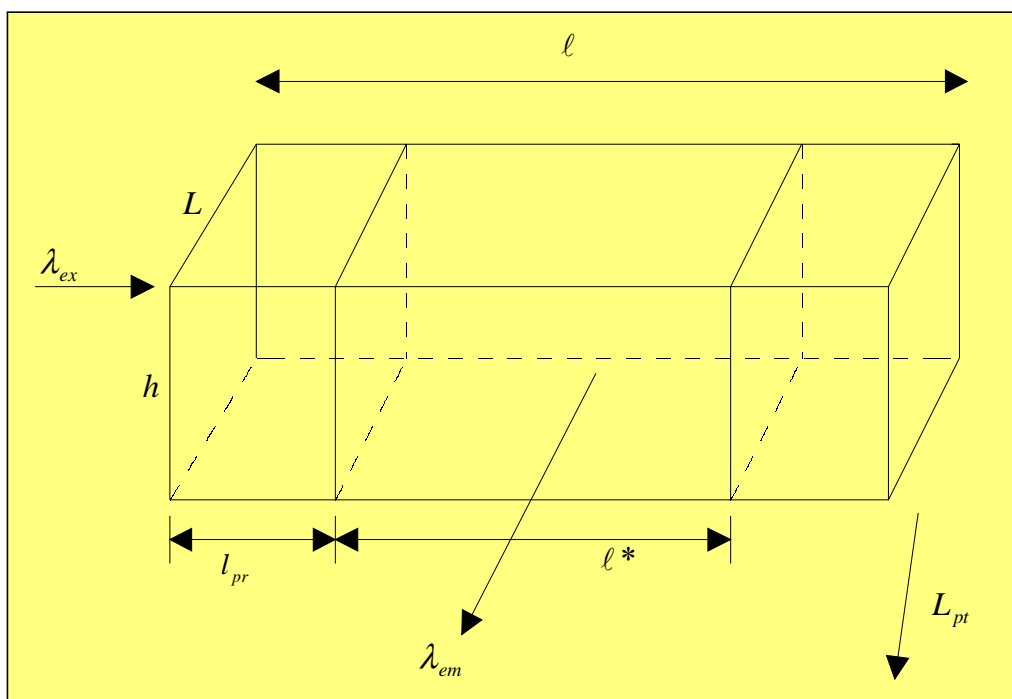


Abbildung 2.3 Geometrie der Fluoreszenzanregung und -messung

Der Anregungsstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda_{ex}$  passiert den Atomisierer über einer Fläche von  $L \times h$  und der Länge  $l$ . Das Raum, in dem die Anregung stattfindet hat demnach das Volumen  $V = L \times l \times h$ . Das Atomfluoreszenzsignal mit der Wellenlänge  $\lambda_{em}$  wird, bedingt durch die Optik, auf einer Länge von  $l^*$  beobachtet. Das Volumenelement aus dem Fluoreszenzstrahlung gemessen wird hat den Inhalt  $V^* = L \times h \times l^*$  und dies über einer Fläche  $h \times l^*$ . Die Anregungsphotonen müssen erst eine Strecke  $l_{pr}$  zurücklegen, bis sie das



Volumenelement  $V^*$  erreichen. Die Fluoreszenzphotonen müssen die Strecke  $L_{pt}$  zurücklegen, um vom Atomisierer aus den Detektor zu erreichen.

Beim Bau der Spektrometer muß berücksichtigt werden, daß Atomfluoreszenzstrahlung zwar interferenzarm und charakteristisch, aber häufig nicht sehr intensiv ist. Die Geometrie der Analyseneinheit und die Signalauswertung müssen also der analytischen Fragestellung entsprechend angepaßt werden.

## 2.4 Allgemeiner Aufbau eines Atomfluoreszenzspektrometers

Das Blockdiagramm in Abbildung 2.4 zeigt den allgemeinen Aufbau eines Atomfluoreszenzspektrometers. Als Atomisierungseinheiten werden in der Literatur in verschiedenen Systemen Flammen[45-49], Plasmen (sowohl induktiv gekoppelte Plasmen [42, 50, 51], als auch Mikrowellenplasmen [52]), eine geheizte Quarzröhre[53], oder elektrothermische Atomisierer [62-65] beschrieben.

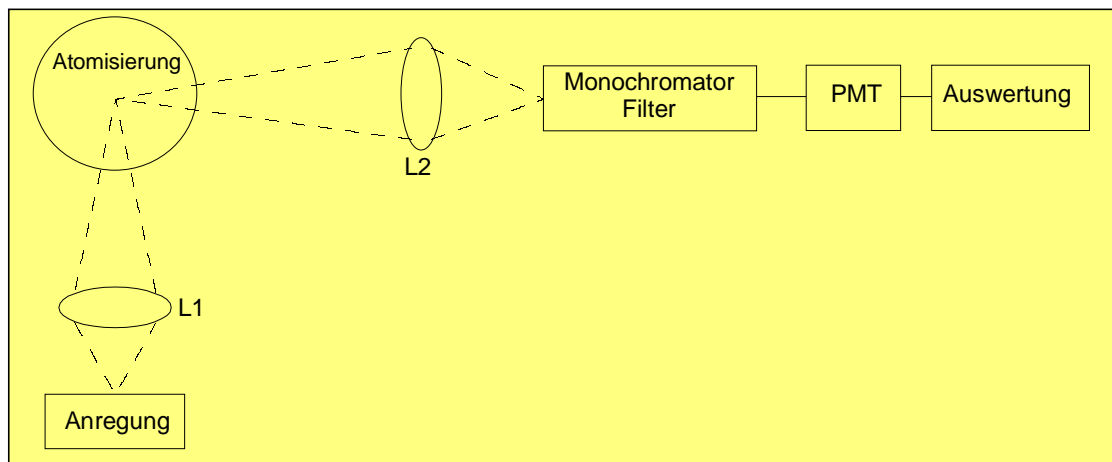


Abbildung 2.4 Allgemeiner Aufbau eines Atomfluoreszenzspektrometers  
L1/L2: Linsenoptik; PMT: Photomultiplier Tube

Als Anregungsstrahler dienen dabei häufig Hohlkathodenlampen und Elektrodenlose Entladungslampen (EDL), doch auch der Einsatz von Lasern[54] und ICP[55] als Quelle der Anregungsstrahlung ist möglich. Zur Untergrundkompensation wird die Anregungsstrahlung in den meisten Fällen gepulst. Die Atomfluoreszenzstrahlung weist nach Anregung mit gepulster Strahlung die gleiche Pulsfrequenz auf. Ein Teil der störenden Untergrundstrahlung läßt sich damit durch die Elektronik der Auswerteeinheit herausfiltern.

Allerdings sorgt auch die Anregungsstrahlung selbst für ein Blindwertsignal, das man als Streulicht detektiert. Daher sollte der Winkel zwischen Detektor und Anregungsstrahl im Idealfall bei  $90^\circ$  liegen, um das Streulichtsignal zu minimieren. Beobachtet werden bei vielen Anwendungen Atomfluoreszenzlinien im UV-Spektralbereich. Als Detektoren werden fast ausschließlich Photomultiplier verwendet, die bei dispersiver Meßanordnung mit einem Monochromator verbunden sind [59]. Bei nichtdispersiver Messung [56-58] werden Interferenzfilter eingesetzt. Optische Bauteile führen jedoch immer zu Verlusten an Strahlungsintensität. Eine Alternative stellen Photomultiplier dar, die im sichtbaren Spektralbereich unempfindlich sind und eine nichtdispersive Messung erlauben.

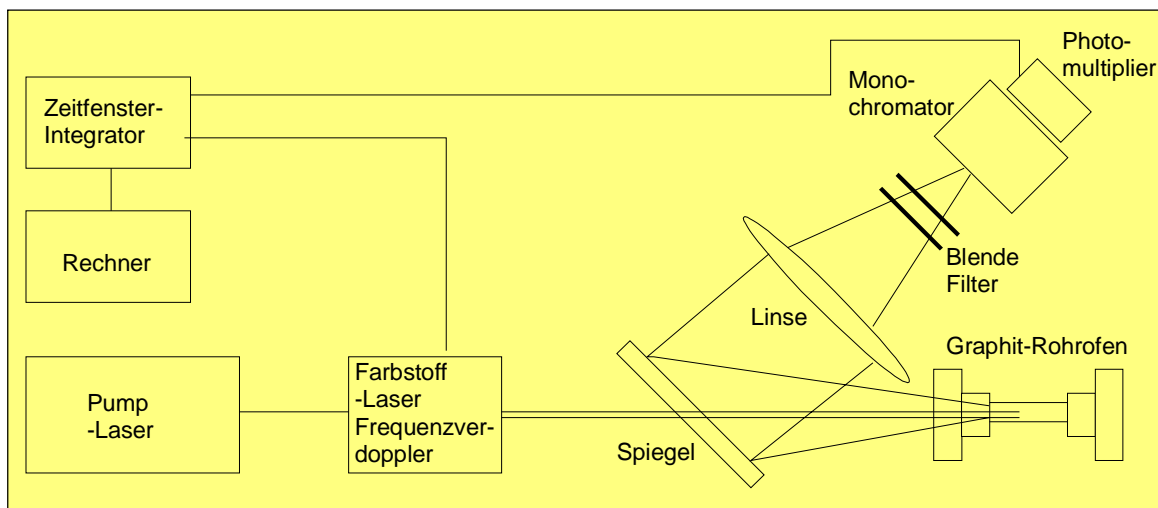


Abbildung 2.5 Darstellung eines Mehrkanal AF-Spektrometers (AF-6 Fa. Technicon)

Mit dem beschriebenen Aufbau kann die Atomfluoreszenzspektrometrie als Methode zur Bestimmung einzelner Elemente eingesetzt werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit zur

Multielementbestimmung[59-61]. Dabei muß für jedes zu bestimmende Element eine Strahlungsquelle zur Anregung (z.B. Hohlkathodenlampen) vorhanden sein.

Mit dem in Abbildung 2.5 gezeigten Modell AF-6 der Fa. Technicon ist die Bestimmung von bis zu sechs Elementen möglich. Die Bestimmung erfolgt nicht simultan, sondern sequentiell. Alle zur Anregung verwendeten Hohlkathodenlampen sind mit einer 500 Hz Frequenz gepulst. Ein Filterrad sorgt dafür, daß nur die gewünschte Wellenlänge den Detektor erreicht. Der Grundsatz, daß die Atomfluoreszenz immer im rechten Winkel zur Anregungsstrahlung gemessen werden soll, kann bei diesem Aufbau nicht erfüllt werden.

Einen weiteren Lösungsansatz für ein AFS, daß sich sowohl zur Bestimmung einzelner Elemente, als auch zur Multielementbestimmung eignet, ist das Modul der Fa. Baird (dieses Modell ist inzwischen nicht mehr kommerziell erhältlich). Hierbei wird in einem induktiv gekoppelten Plasma zur Fluoreszenz angeregt.

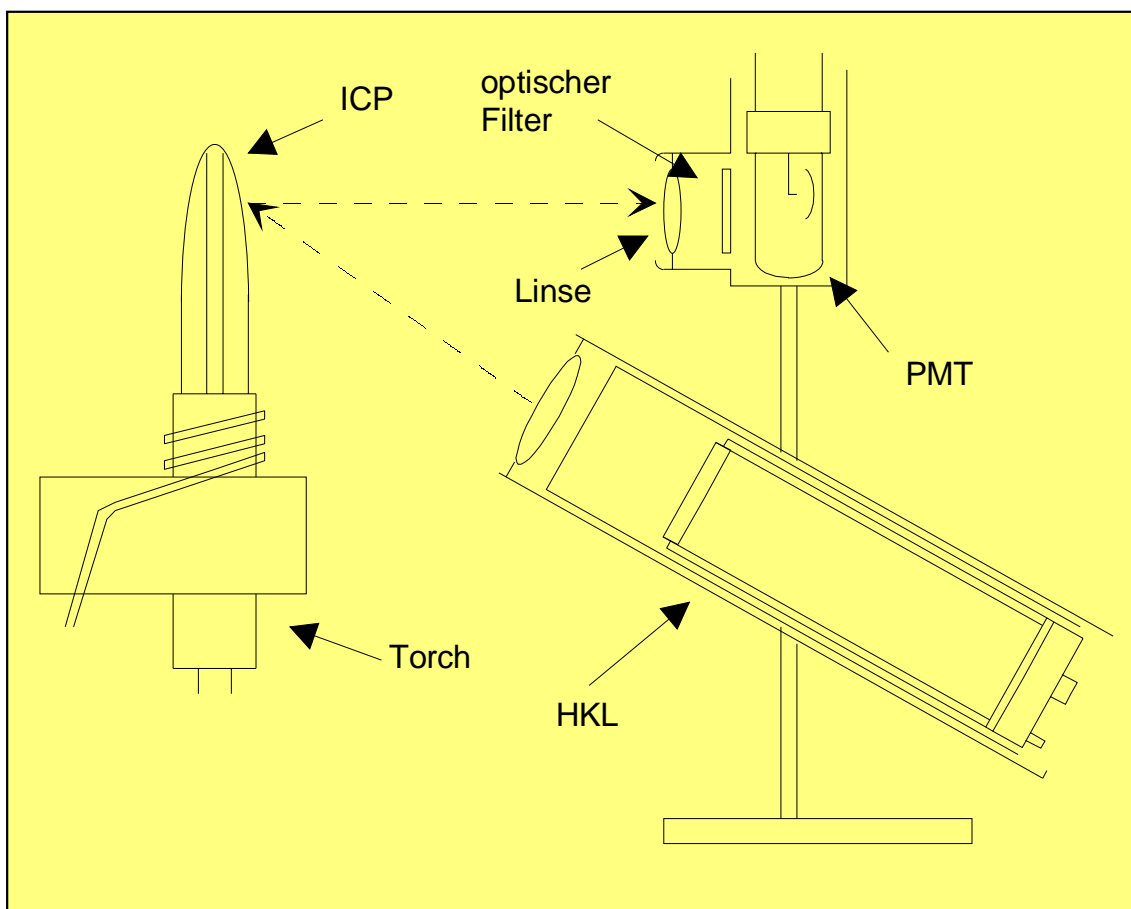


Abbildung 2.6 Darstellung des AFS 2000-Moduls, Fa. Baird

Mit diesem System werden in der Literatur Messungen beschrieben, bei denen neben der atomaren auch ionische Fluoreszenz gemessen werden konnte [66, 67, 68]. Möglich wird dies durch die hohe Energie, die das induktiv gekoppelte Plasma liefert.

## 2.5 Leistungsfähigkeit der Atomfluoreszenzspektrometrie

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Atomfluoreszenzspektrometrie als Analysenmethode werden ihre Grundcharakteristiken wie Linearität, Präzision, Richtigkeit besprochen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf Erfahrungswerte, die sich aus den in der Literatur vorgestellten Versuchsanordnungen ergeben. Außerdem werden einige Nachweisgrenzen aufgezählt.

Unter dem Begriff **Linearität** versteht sich der Arbeitsbereich eines Meßsystemes, in dem es zwischen der Konzentration des Analyten und der Signalstärke einen rechnerisch linearen Zusammenhang gibt. Für die beschriebenen Systeme variiert der Bereich der Linearität von drei bis acht Größenordnungen. Der lineare Arbeitsbereich wird verlassen, wenn Absorptionseffekte signifikant werden. Generell geschieht dies, wenn die Konzentration des Analyten im Bereich von 10 - 100 mg/l liegt. Der lineare Arbeitsbereich kann mit den verwendeten Proben oder mit der Leistungsfähigkeit der Atomisierungseinheit [69, 70] variieren.

Bei der **Präzision** betrachtet man die Streuung der Werte um den Mittelwert. Hierbei spielt die Wiederholbarkeit der Einzelmessungen und die Vergleichbarkeit verschiedener Meßreihen eine entscheidende Rolle. Ähnlich wie in der AAS und AES liegt die **Präzision** der Atomfluoreszenzspektrometrie in einem Konzentrationsbereich deutlich oberhalb der jeweiligen Nachweisgrenze bei 0,5 bis 0,2%. Generell ist sie stark abhängig von allen Schritten des Analysensystems inklusive der Probenezufuhr.

Unter **Richtigkeit** versteht man ein Maß für die Entfernung des Ergebnisses vom „wahren“ Wert. Die Richtigkeit liegt bei 0,5 bis 5%, wenn systematische Fehler vermieden werden können. Insbesondere die Möglichkeiten zur Minimierung von Interferenzen spielen dabei eine zentrale Rolle. Die Methoden sind auch hier denen in der AAS und AES sehr ähnlich. Ein wichtiges Mittel in der Atomfluoreszenzspektrometrie ist die Modulation der Anregungsstrahlung und die Wahl von Wellenlängenbereichen, die geringe spektrale Interferenzen aufweisen.

Im Bereich der Grundcharakteristika ist die Atomfluoreszenzspektrometrie vergleichbar mit den Methoden der Atomabsorptions- und -emissionspektrometrie.

Die **Nachweisgrenzen**, berechnet nach der so genannten  $3\sigma$ -Methode, in der Atomfluoreszenzspektrometrie sind stark von der Wahl der Anregungsquelle und des Atomisierers abhängig. Sehr gute Nachweisgrenzen liefern die Elemente Cd, Ag, und Zn bei Anregung mit Linien-Strahlern (Tab. 2.2) und Atomisierung in der Flamme. Für die noch zu beschreibende Hydrid-Technik ergeben sich für As, Se, Sb, und Te ebenfalls hervorragende Nachweisgrenzen[46, 61, 71, 72]. Bei Verwendung des ICP als Atomisierungseinheit (insbesondere das beschriebene Modul der Fa. Baird) in Kopplung mit pneumatischen Zerstäubern und Desolvatisierungseinheit als System zur Probenzufuhr, zeigt vergleichbare Nachweisgrenzen wie AAS und ICP-AES.

Tabelle 2.2 Nachweisgrenzen für AFS (*ng/ml*) (Tab. aus [37])

Element	Linien- Strahler <sup>a</sup>	Kontinuum- Strahler <sup>a</sup>	Laser <sup>a</sup>	ICP <sup>b</sup>	HKL <sup>c</sup>
Ag	0,1	0,7	4	3	0,1
As	70[0,1]	—	—	—	15
Cd	0,001	1	8	0,7	0,1
Cr	0,3	1,5	1	2	0,6
Fe	0,6	10	30	6	0,3
Ga	7	140	0,9	—	—
Mg	0,1	0,1	0,2	0,09	0,3
Na	100,000	8	<0,1	—	0,3
Pb	10	10	13	—	5
Sb	[0,1]	—	50	—	250
Se	36[0,06]	—	—	—	9
Te	5[0,08]	790	—	—	4

<sup>a</sup>Anregungsstrahler mit folgender Atomisierung in der Flamme;

in Klammern [ ] mit Hydridtechnik

<sup>b</sup>ICP als Anregungsstarahler mit Atomisierung in der Flamme

<sup>c</sup>gepulste Hohlkathodenlampe mit ICP zur Atomisierung (Baird System)

## 2.6 Techniken und Anwendungen in der Atomfluoreszenzspektrometrie

Die Atomfluoreszenzspektrometrie findet in vielen Bereichen der forschenden und angewandten Analytik ihre Verwendung. Neben den Entwicklungen der AF-Spektrometer, die sich in der Art der Atomisierung und Anregung unterscheiden, wird intensiv untersucht, in welcher Art und Weise die Zuführung der Probe in den Analysator erfolgen kann. Mit den entwickelten Systemen lassen sich heute viele Problemstellungen bearbeiten. Grundsätzlich lassen sich Kopplungen jeglicher Art realisieren. Dazu gehört auch die Verbindung chromatographischer Methoden mit der Atomfluoreszenzspektrometrie.

Im Folgenden werden einige wichtige und interessante Methoden und Anwendungen angesprochen. Zunächst wird die weit verbreitete Hydridtechnik erklärt. Danach wird die Möglichkeit zur Analyse von Gasen mit der AFS besprochen. Schließlich geht es um die Einführung von Lasern in der AFS, die zu einer Ausweitung der analytischen Nutzung der Atomfluoreszenzspektrometrie bis hin zur direkten Untersuchung von Feststoffen führte.

## 2.7.1 Die Hydridtechnik

Die Hydridtechnik in Kopplung mit der dispersiven Atomfluoreszenz-Spektrometrie gehört zu den ersten angewandten Methoden [71]. Sie zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit aus [73-78]. Aufgrund der großen Verbreitung wird sie an dieser Stelle ausführlicher besprochen. Es werden mit dieser Methode Elemente bestimmt, die flüchtige Hydride bilden können (z.B. Arsen, Selen, Antimon). Diese Hydride sind thermisch instabil und lassen sich in einer Flamme leicht spalten.

In verdünnter Salzsäure wird mit Natriumtetrahydroborat der aktive Wasserstoff gebildet, mit dem die Metallionen in der Lösung zum Hydrid reagieren. In einem typischen System werden die erforderlichen Lösungen durch peristaltische Pumpen in einem Reaktionsraum zusammengebracht. Dabei kann man sowohl ein definiertes Volumen der Probenlösung zur Reaktion mit dem Reduktionsmittel bringen, als auch im „continuous-flow“ Betrieb arbeiten, bei dem permanent Hydride gebildet werden.

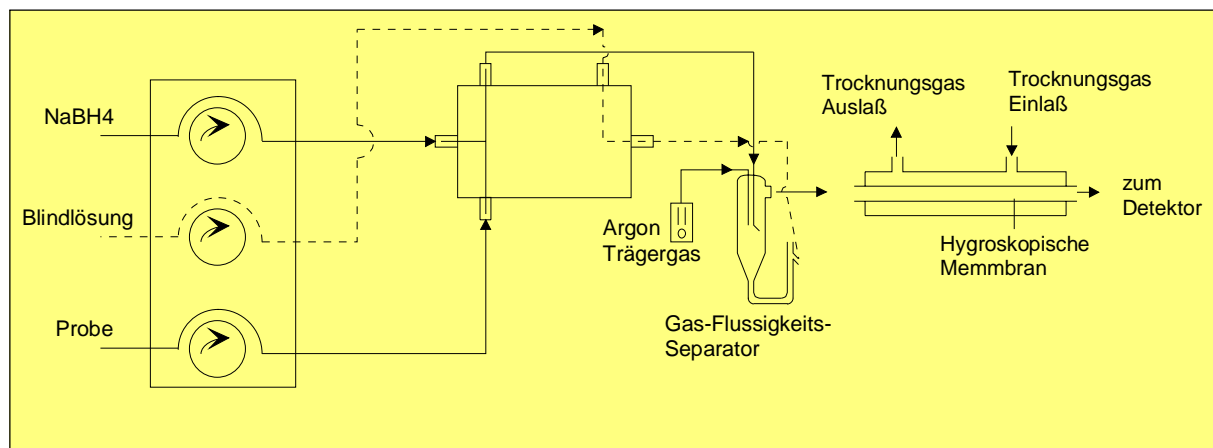


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung eines Hydridgenerators im „Continuous Flow“-Verfahren (gestrichelt: Fluß der Blindlösung) [46]

Um das gasförmige Hydrid von der Lösung zu trennen, bedient man sich eines Gas-Flüssigkeits-Separators. Das noch feuchte Gas wird anschließend auf einer Trocknungstrecke vom Restwasser befreit und zum Detektor transportiert. In einer kalten Flamme, die durch den



bei der Hydridbildung überschüssig produzierten Wasserstoff unterhalten wird, erfolgt die Spaltung des Hydrides und damit die Atombildung.

Der Einsatz der Atomfluoreszenzmessung mit der Wasserstoff-Flamme als Atomisierungseinheit für hydridbildende Metalle ist sehr effektiv und nachweisstark. Dies zeigt ein Vergleich verschiedener Analysensysteme, die jeweils mit einem Hydridgenerator gekoppelt wurden.

Bei der Bestimmung von Sb aus wäßrigen Lösungen liegt die Nachweisgrenze bei  $22 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-3}$  für die Kopplung aus Hydridgenerator (HG) und einem nicht dispersiven Flammen-AFS (ND-AFS) [47]. Bei Kopplung des HG mit der AAS ergeben sich Nachweisgrenzen von  $130 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [79] bzw.  $210 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [80], bei Messungen mit dem ICP  $500 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [81] und dem MIP  $350 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [82]. Lediglich die Kopplung aus HG und einem ICP mit Massenspektrometer (ICP-MS) wies mit  $4 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [83] eine bessere Nachweisgrenze auf.

In der Literatur [84] wurde beschrieben, daß auch das sehr instabile Cadmiumhydrid hergestellt wurde und mit der HG-ND-AFS-Methode Cadmium bestimmt werden konnte. Dabei wurde der Einfluß der Anwesenheit von Metallen wie Fe(III), Zn(II), Mo(VI), Cu(II) oder Ni(II) untersucht. Durch die Trennung des Hydrides von der Lösung waren die negativen Einflüsse dieser Elemente gering.

Daß sich die Methode auch für praktische Anwendungen anbietet, zeigt ein Beispiel aus dem Jahr 1999. Selen, das als Bestandteil von Enzymen in Produkten der pharmazeutischen Industrie und in Shampoos Verwendung findet, kann mit dieser Methode bestimmt werden. Diese Untersuchungen setzten jedoch eine Probenvorbereitung mit einem Mikrowellenaufschluß voraus. Die Lösungen konnten daraufhin mit der HG-AFS-Methode untersucht werden [85]. Die Methode wurde validiert und lieferte präzise Ergebnisse. Als neue Analysenmethode in der pharmazeutischen und kosmetischen Anwendung scheint die Atomfluoreszenzspektrometrie somit geeignet zu sein.

Weitere Anwendungsgebiete, gleichfalls in Verbindung mit Mikrowellenaufschlüssen, sind die Untersuchung von Stählen auf Zinn [57] und die Bestimmung von Arsen in Bodenproben [86]. Bedingt durch die niedrigen Nachweisgrenzen ist die AF-Spektrometrie

zur Bestimmung von Spurenelementen besonders geeignet. Arsen wurde beispielsweise in den Genußmitteln Wein und Bier bestimmt[87]. Im Bereich der Umweltanalysen ist zusätzlich die Bestimmung des biologisch interessanten Selen in Meerwasser [88] zu nennen.

### 2.7.2 Analyse von Gasen

Auch in der direkten Bestimmung von Elementen in Gasen findet die AF-Spektrometrie Anwendung. Aus einem Spektrometer, das zur Atomisierung mit einer kapazitiv geheizten Wolframspirale arbeitet und mit dem Blei in flüssigen Proben bestimmt werden konnte [63], wurde ein System zur Gasanalyse entwickelt. Zur Atomisierung wurde in diesem System eine kapazitiv geheizte Spirale aus Tantaldraht verwendet<sup>2</sup>. Es konnte Eisen mit guter Wiederholbarkeit in Argon bestimmt werden, wobei das Eisen in Form von Eisenpentacarbonyl im Gas vorlag [64]. Dieser Erfolg wiederum ermöglichte den Einsatz des Systems zur Bestimmung von Eisen in HCl Gas. In einer Mischung von 1% HCl in Argon konnte Eisen mit einer Nachweisgrenze von  $9\text{ppb}(V/V)$  nachgewiesen werden [89].

Neben dieser Methode zur Untersuchung künstlicher Prozeßgase wurden auch Untersuchungen der Raumluft mit Hilfe der Atomfluoreszenz durchgeführt [90]. Dabei handelt es sich allerdings um eine indirekte Bestimmungsmethode. Gasförmiges divalentes Quecksilber wird aus der Raumluft gefiltert. Als Absorber in der Einheit zur Probenaufnahme dient Kaliumchlorid [91]. Durch thermische Desorption wird das Quecksilber freigesetzt, in einem „Converter“ zu seiner Elementform reduziert und in einer Goldfalle aufkonzentriert. Nach erneuter Desorption wird das Quecksilber mit der Atomfluoreszenzspektrometrie bestimmt. Mit dieser Methode kann eine Nachweisgrenze von  $3\text{pg}$  Quecksilber erreicht werden.

---

<sup>2</sup> eine nähere Beschreibung des Spektrometers folgt in Abschnitt 4.1.2

## 2.7.3 Laser in der AFS

Die Einführung von Lasern hat bei der Atomfluoreszenzspektrometrie zu neuen Entwicklungen in der Spurenanalytik geführt. Zu den am häufigsten beschriebenen Systemen gehört die Verbindung von AF-Spektrometern mit Lasern als Anregungsquelle (LEAFS; Laser-excited AFS) mit elektrothermischer Atomisierung (ETA). Mit dieser Technik wurden feste, flüssige und gasförmige Proben untersucht[92-94].

Zur Anregung werden Farbstofflaser eingesetzt, die aufgrund ihrer breiten Emissionsbanden über einen großen Wellenlängenbereich abgestimmt werden können. Diese Farbstofflaser werden mit einem monochromatischen Laser gepumpt. Als Pump-Laser dienen Stickstoff-, Excimer-, Nd:YAG- oder Kupferdampf-Laser. Die Atomisierungseinheiten bestehen dabei häufig aus Graphit-Röhren oder Graphit-Tiegeln [95].

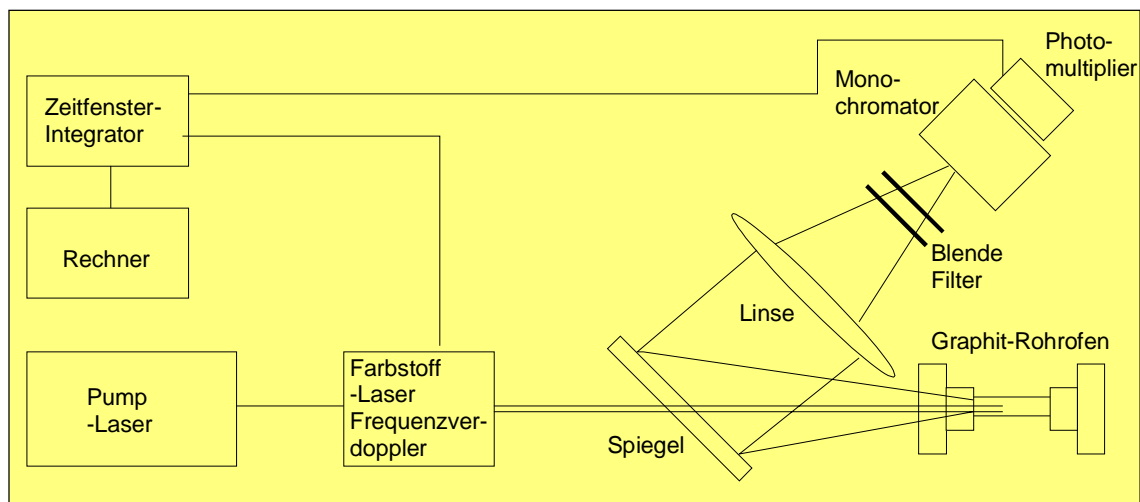


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung eines Laser-Atomfluoreszenz-Spektrometers

Eine interessante ETA LEAFS Anwendung ist die Analyse von Eis aus der Antarktis und Grönland aus dem Jahr 1992. Es wurden die toxischen Metalle Blei und Cadmium bestimmt[96]. Die Nachweisgrenzen der Methode liegen für Pb bei  $0,18 \text{ pg/ml}$  und  $0,07 \text{ pg/ml}$  für Cd. Aufgrund der guten Nachweisgrenzen bei der AFS konnte auf den Schritt der

Aufkonzentration verzichtet werden. Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch Bismut bestimmt[97].

Neben der elektrothermischen Atomisierung wird in vielen Fällen ein induktiv gekoppeltes Plasma zur Atomisierung mit der Laseranregung gekoppelt. Die Systeme sind denen der Anregung mit Hohlkathodenlampe sehr ähnlich [48].

Zu den interessanten Anwendungen gehört auch der Einsatz von zwei Lasern mit ICP-Atomisierung. Auf diesem Weg wurde die so genannte Doppel-Resonanz Atomfluoreszenzspektrometrie betrieben. Dabei werden die Atome mit zwei verschiedenen definierten Wellenlängen zur Fluoreszenz angeregt und die Resonanzfluoreszenz gemessen.

Die Selektivität der Methode läßt sich dadurch stark verbessern, weil man durch die Beobachtung von zwei Wellenlängen spektrale Interferenzen leichter erkennen und unterdrücken kann. Im Bereich der Nachweisgrenze kann mit diesem Experiment jedoch keine Verbesserung erzielt werden [50].

#### 2.7.4 Analyse von Feststoffen

In der Atomfluoreszenzspektrometrie gibt es nur wenige Beispiele, bei denen Feststoffe ohne aufwendige Probenvorbereitung direkt untersucht wurden.

Mit einem Laser als Anregungsquelle in einem LEAFS wurde Silizium in hochreinen Proben aus Gallium und Indium bestimmt [98]. Hierfür wurden die festen 1-3 mm dicken und im Durchmesser 28-30 mm großen Probenscheiben im Vakuum mit Ionen beschossen und die entstehenden Atome zur Atomfluoreszenz angeregt [99]. Die Methode wurde mit zertifizierten Proben kalibriert, die Ergebnisse mit der AES verglichen. Dabei betragen die Nachweisgrenzen von Silizium in Indium 0,8ng/g und in Gallium 2,0ng/g.

In einer weiteren Anwendung wurden Stähle mit Farbstofflasern verdampft und das entstehende Plasma, bestehend aus Atomen, Ionen und Molekülen, wurde mit einem zweiten Laser zur Fluoreszenz angeregt. Die direkte Verdampfung der Probe ermöglicht qualitative und quantitative Analysen. Weiterhin ist es auch möglich, bei nicht homogenen Proben definierte kleine Flächen auf der Oberfläche des Feststoffes zu untersuchen [100].

### 3 Aufgabenstellung

Die Atomfluoreszenzspektrometrie ist als selektive und nachweisstarke Methode zur Elementbestimmung zur Analyse verschiedener Materialien eingesetzt worden. Eine besondere Herausforderung stellt die Analyse von Feststoffen dar, wenn man dabei auf gängige Methoden der Probenvorbereitung (zum Beispiel: Mikrowellenaufschluß) verzichten möchte. Hierbei ist die Verdampfung der festen Probe eine Alternative, denn in diesem Fall wird die Zeit zur Probenvorbereitung minimiert. Bisher gibt es nur wenige Methoden, bei denen die Atomfluoreszenzspektrometrie zur direkten Feststoffanalyse eingesetzt wurde.

Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen Methode zur Bestimmung von Elementen aus Feststoffen. Dies sollte erreicht werden durch die Kopplung einer Einheit zur elektrothermischen Verdampfung (ETV) und einem Atomfluoreszenzspektrometer (AFS) zur Elementbestimmung. Bereits bei der Verdampfung des Feststoffes kommt es im Idealfall zur Abtrennung des zu bestimmenden Analyten von der Matrix. Dieser wird daraufhin mit einem zur Untersuchung von Gasen entwickelten Atomfluoreszenzspektrometer bestimmt.

Dazu sollte zunächst der apparative Aufbau realisiert werden. Die verdampfte Probe mußte die Analyseneinheit im Gasfluß ungehindert erreichen können. Hierfür war die Wahl eines optimierten Verdampfungsprogramms notwendig. Am Atomfluoreszenzspektrometer muß das Atomisierungsprogramm optimiert werden, und die Verknüpfung der Teilschritte Verdampfung und Analyse mußte zeitlich abgestimmt werden. Als Detektor für die Atomfluoreszenzstrahlung in der Analyseneinheit diente ein Photomultiplier.

Es sollte eine Methode zur quantitativen Bestimmung erarbeitet und die Möglichkeit zur linearen Kalibration des Meßsystems überprüft werden. Die Absicherung erfolgte über statistische Parameter zur Wiederholbarkeit der Messungen, zu den Nachweisgrenzen und dem analytisch nutzbaren Konzentrationsbereich.

In diesem Zusammenhang spielte die Verdampfung des Feststoffes eine große Rolle. Es war zu überprüfen, inwieweit die gewählten Betriebsparameter der Meßmethode zur Verdampfung des Feststoffes geeignet waren und ob eine ausreichende Trennung des Analyten von seiner Matrix erreicht werden konnte. Um Hinweise darauf zu erhalten, sollte

das thermische Verhalten der Probe mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) näher betrachtet werden.

Um Aussagen darüber machen zu können, in welcher Form der Analyt die Analyseneinheit erreichte und welche Verluste zu beobachten waren, sollte die Gasphase gefiltert und der Rückstand untersucht werden. Außerdem wurde die Probenzufuhr zwischen Verdampfungseinheit und Atomfluoreszenzspektrometer auf Rückstände des Analyten und seiner Matrix untersucht.

Aus den erhaltenen Ergebnissen sollte abgeleitet werden, ob und inwieweit eine direkte Bestimmung der ausgewählten Elemente durch Verdampfung der Feststoffe mit nachfolgender Atomfluoreszenzspektrometrie möglich war und wie ein derartiges Meßsystem optimiert werden konnte.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Apparativer Aufbau

#### 4.1.1 Die elektrothermische Verdampfung

Die für das Meßsystem eingesetzte Einheit zur elektrothermischen Verdampfung wurde ursprünglich zum Betrieb mit einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP) entwickelt[101]. Sie besteht im Wesentlichen aus der Stromversorgung mit einem Hochleistungstransformator, einer elektronischen Einheit zur Steuerung des Temperaturprogramms und der Einheit, in der die Verdampfung stattfindet. Letztere ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

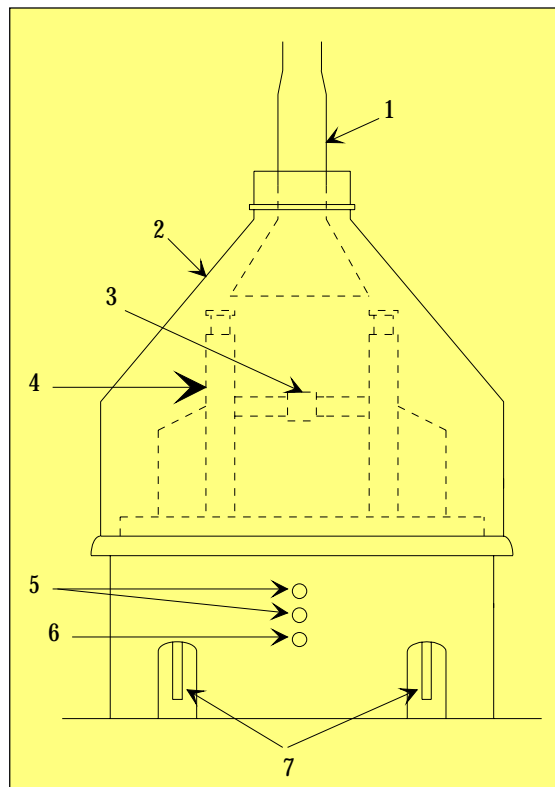


Abbildung 4.1

Aufbau der ETV: 1: Ableitungsrohr; 2: Glasglocke; 3: Graphitbrücke mit Tiegel; 4: Heizelektrode (Material: Kupfer); 5: Kühlwasseranschluß; 6: Trägergasstrom; 7: Stromzuführung ( $I_{\max}=360\text{A}$ ;  $U=10\text{V}$ ;  $T_{\max}=2400^\circ\text{C}$ )



Die Probe wird in einen Tiegel aus reinem Graphit gefüllt, der in einer Graphitbrücke zwischen zwei Kupferelektroden durch definierten Stromfluß aufgeheizt wird. Das System wird zum Schutz der Bauteile aus Graphit und zum Transport der Probe permanent mit Argon gespült. Die Kupferelektroden werden mit Kühlwasser vor Überhitzung geschützt. Die Abmessungen des Tiegels zeigt Abbildung 2.

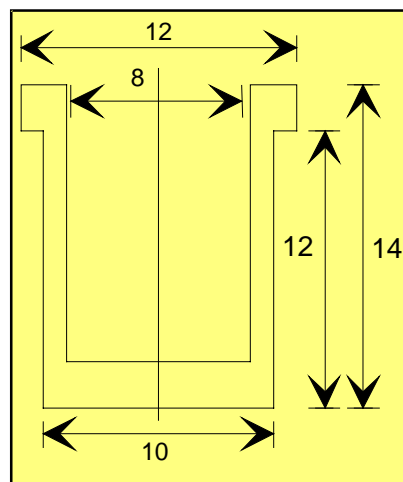


Abbildung 4.2 Abmessungen Graphittiegel (Einheit: *mm*)

Für den Tiegel ergibt sich ein Probenvolumen von ca.  $700 \mu\text{l}$ . Das Aufheizen des Tiegels zur Verdampfung der Probe folgt dem Prinzip einer Widerstandsheizung. Dazu wird eine definierte elektrische Leistung des Transformators an die Graphitbrücke angelegt. Durch den elektrischen Widerstand von Graphit kommt es zur Erwärmung. Die Kalibration der Temperatursteuerung erfolgt durch Strahlungsmessung mit Hilfe eines Infrarotpyrometers bis zu einer maximalen Temperatur von  $T = 2245^\circ\text{C}$ . Bei  $U_{\text{max}}=10 \text{ V}$  beträgt der Maximalstrom der ETV  $I_{\text{max}}=360 \text{ A}$ [102]. Dies entspricht einer relativen Maximalleistung von 100%. Durch Vorwahl der relativen Leistung und folgender Emissionsmessung mit dem Pyrometer wurden die in Abbildung 4.3 dargestellten Kalibrationspunkte gefunden.

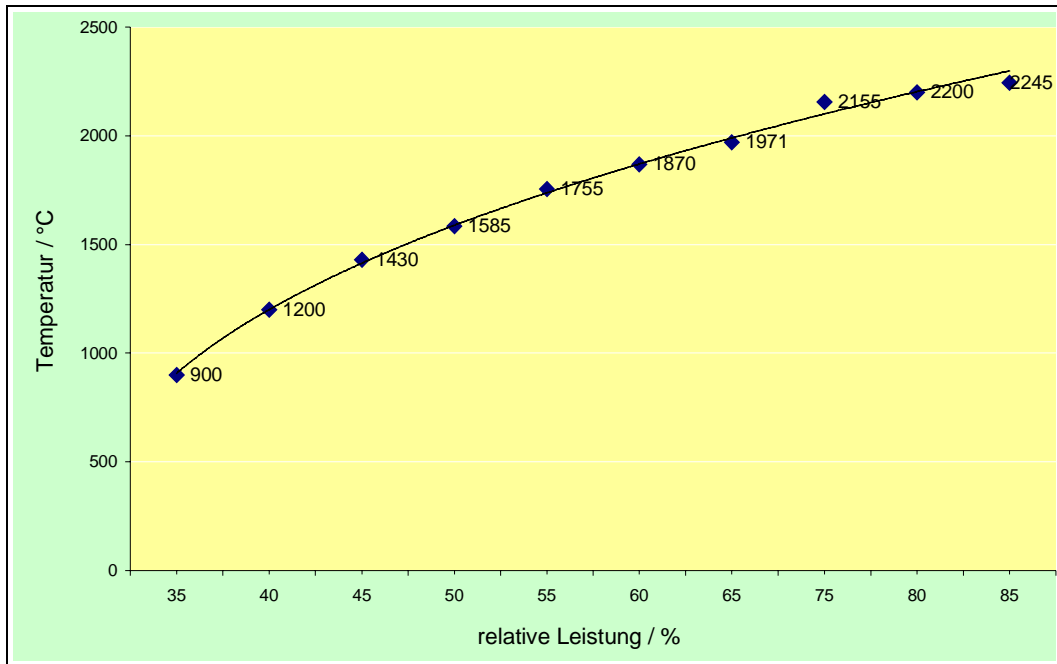


Abbildung 4.3 Kalibration des Temperaturprogramms der ETV für eine Graphitbrücke mit Graphittiegel

Das Arbeitsprogramm der ETV bietet die Möglichkeit, in mehreren Schritten Temperaturrampen zu programmieren. Dabei kann die gewünschte Temperatur und die zugehörige Zeitkoordinate gewählt werden. Zu beachten ist dabei, daß die ETV „träge“ reagiert. Dies wird bei der Wahl der Temperaturrampen berücksichtigt. Ein Temperaturanstieg von Raumtemperatur auf  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  ist in einer Zeit unter  $t < 2\text{s}$  nicht zu realisieren.

Tabelle 4.1 Technische Daten der ETV

Netzanschluß	$230\text{V} \pm 10\%$ , 50 – 60 Hz
Leistungsaufnahme	max. 4 kVA
Ausgangsspannung	0 – 10 V
Ausgangsstrom	0 – 360 A

Die Graphittiegel können für mehrere Messungen verwendet werden. Ein kurzes „Ausglühen“ (d. h. Erwärmen auf maximale Temperatur) ist jedoch notwendig, um eventuell vorhandene

Rückstände der Probe zu entfernen. Sowohl die Tiegel als auch die Brücke oxidieren im Verlauf der Meßreihen und müssen rechtzeitig ausgetauscht werden.

Auf den für die Kopplung optimalen Gasdurchfluß wird nach der Beschreibung des Systems eingegangen.

#### 4.1.2 Das Atomfluoreszenzspektrometer

Für die Verbindung zwischen der ETV und dem Atomfluoreszenzspektrometer wird ein Schlauch aus Teflon<sup>®</sup> PFA (Perfluor-Alkoxy-Polymere) verwendet. Dieser weist bei einem Außendurchmesser von 6,4 mm einen Innendurchmesser von 4,8 mm auf. Die Gesamtlänge der Leitung beträgt ca. 28 cm.

Diese Abmessungen machen es notwendig, das AFS entsprechend zu modifizieren, denn das verwendete Atomfluoreszenzspektrometer wurde zur Bestimmung von Elementen in Gasen entwickelt [64]. Der Aufbau der Analyseneinheit ist Abbildung 4.4 zu entnehmen.

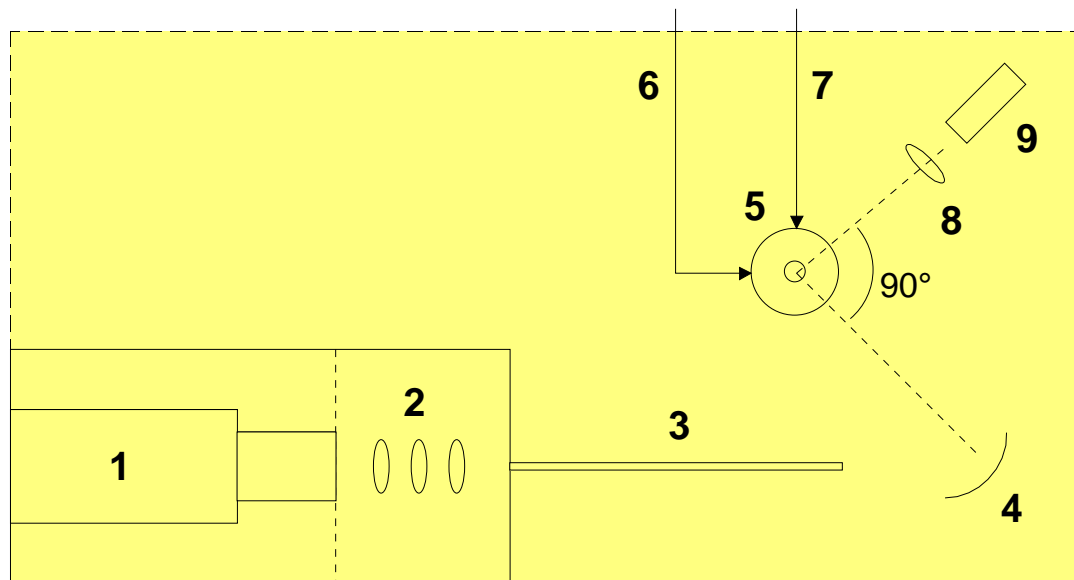


Abbildung 4.4 Analyseneinheit des AFS 1: HKL/EDL; 2: Optik; 3: Lichtleiter; 4: Hohlspiegel; 5: Atomisierungseinheit; 6: Schutzgas; 7: Probenzuführung; 8: Optik; 9: PMT

Im ersten Entwurf des Atomfluoreszenzspektrometers erfolgt die Einleitung der Probe in die Atomisierungseinheit an der Seite des in Abbildung 4.5(rechts) dargestellten Meßkopfes mit einem Durchmesser von ca. 2,5 mm. Für die Kopplung mit der ETV muß ein neuer Meßkopf gebaut werden. Daher wird das AFS derart verändert, daß eine Zuführung der Probe von der Unterseite der Analyseneinheit mit vergrößerter Öffnung möglich ist (Abbildung 4.5 links).

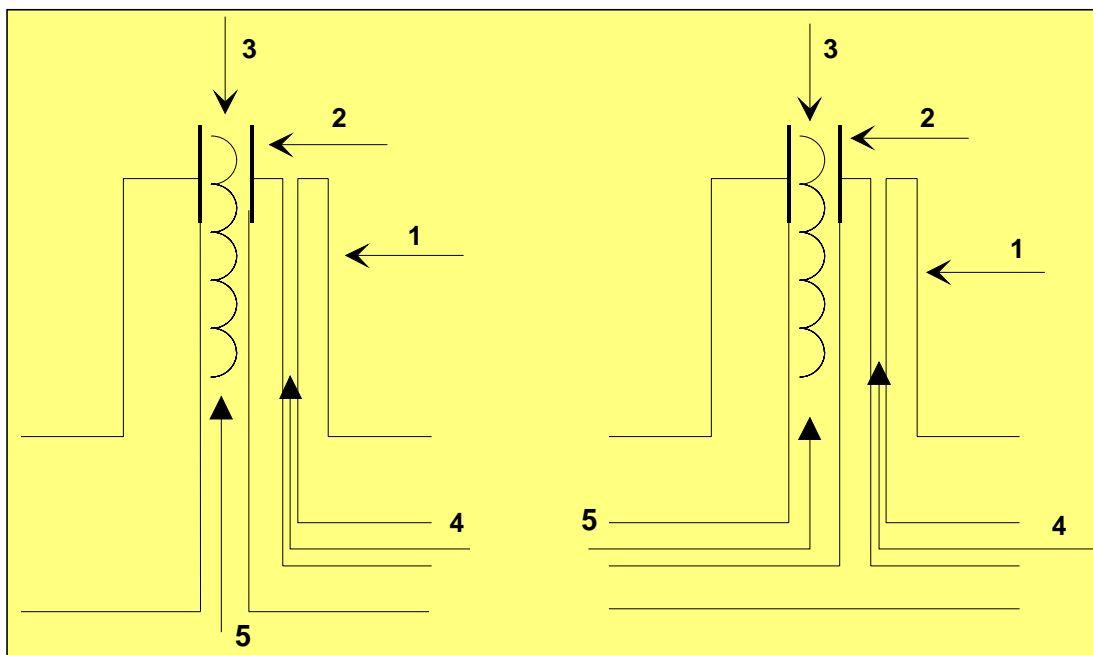


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung Meßkopf des AFS  
**links:** neuer modifizierter Meßkopf  
**rechts:** ursprünglicher Meßkopf 1: Meßkopf (Teflon©); 2: Quarzkapillare; 3: Tantalspirale; 4: Schutzgas / Argon; 5: Probe in Argon

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 ist gleichfalls das Prinzip zur Atomisierung der Probe zu erkennen. Die Probe wird mit Hilfe des Trägergases Argon durch eine Quarzkapillare getrieben, in deren Innerem sich eine Spirale aus reinem Tantal befindet. Diese Spirale wird durch eine kontrollierte Entladung einer Batterie aus Kondensatoren innerhalb weniger Millisekunden auf die gewünschte Atomisierungstemperatur gebracht. Diese Temperatur wurde bei der Entwicklung des Spektrometers für die verwendete Länge des Drahtes und die zu wählenden Stromstärken bestimmt. An der glühenden Spirale wird die Probe atomisiert und nachfolgend mit der Strahlung einer Hohlkathodenlampe des zu bestimmenden Elementes in einen Anregungszustand gebracht. In rechtem Winkel zur Anregungsstrahlung

wird die Atomfluoreszenzstrahlung mit einem Photomultiplier detektiert. Die Parameter des AFS sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 4.2 Technische Daten des AFS

Gesamtkapazität der Batterie	18 mF
Spannung	max. 63 V
Atomisierungstemperatur	max. 2000°C
Scan Zeit	1 – 10 s
Delay Zeit	1 – 100 s
Zahl der Messungen pro Zyklus	max. 12

Die Zahl der Einzelmessungen ist aufgrund der Kapazität der Kondensatorbatterie auf 12 begrenzt. Das erhaltene Meßsignal ist zeitlich transient und kann über die Maximalintensität oder über die Signalfläche ausgewertet werden. Ein Beispiel eines Signals zeigt Abbildung 4.6.

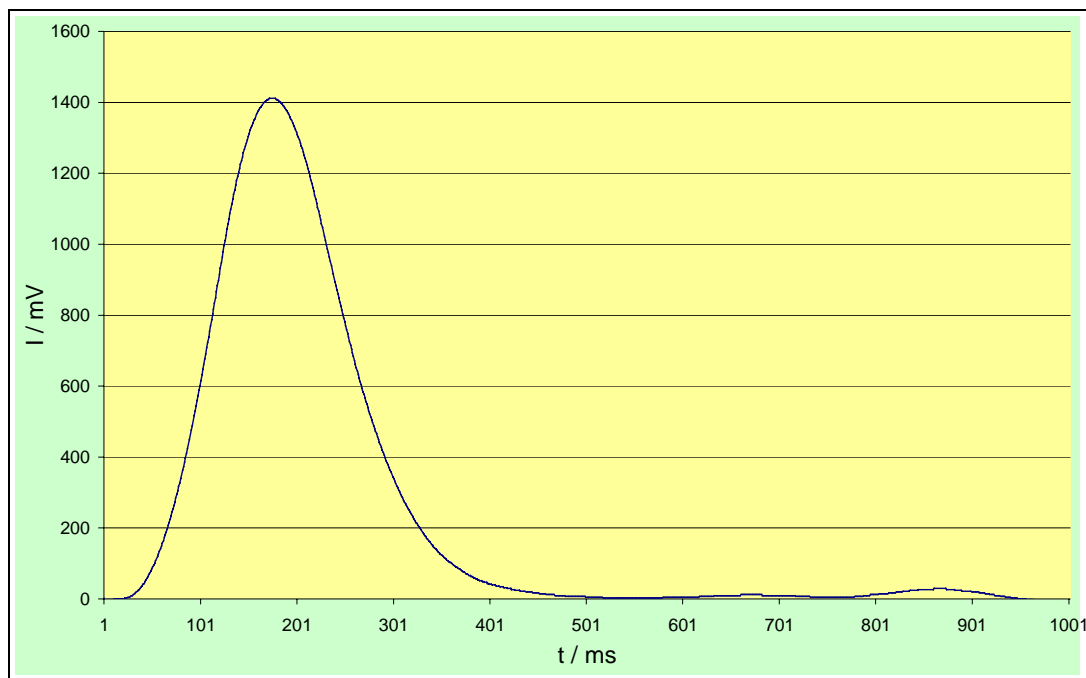


Abbildung 4.6 Beispiel eines transienten Fluoreszenzsignals (aufgenommen bei der Bestimmung von Eisen in Argon)[103]

Der Photomultiplier des AFS ist sowohl im visuellen als auch im ultravioletten Spektralbereich empfindlich. Zu Beginn jeder Einzelmessung wird eine Korrekturmessung durchgeführt. Dabei wird das vorhandene Streulicht gemessen. Dieses Signal wird als Korrekturwert vom folgenden Analysensignal subtrahiert. Des Weiteren ist die Anregungsstrahlung mit einer Frequenz von  $10\text{ kHz}$  moduliert. Diese Modulationsfrequenz wird bei der elektronischen Verarbeitung des Fluoreszenzsignals berücksichtigt. Streulichtsignale, die während der Messung detektiert werden, können elektronisch vom Analysensignal getrennt werden. Bei der Analyse von Gasen erweist sich dieses System als praktikabel, da diese nicht dispersive Meßmethode hohe Signalintensitäten liefert.

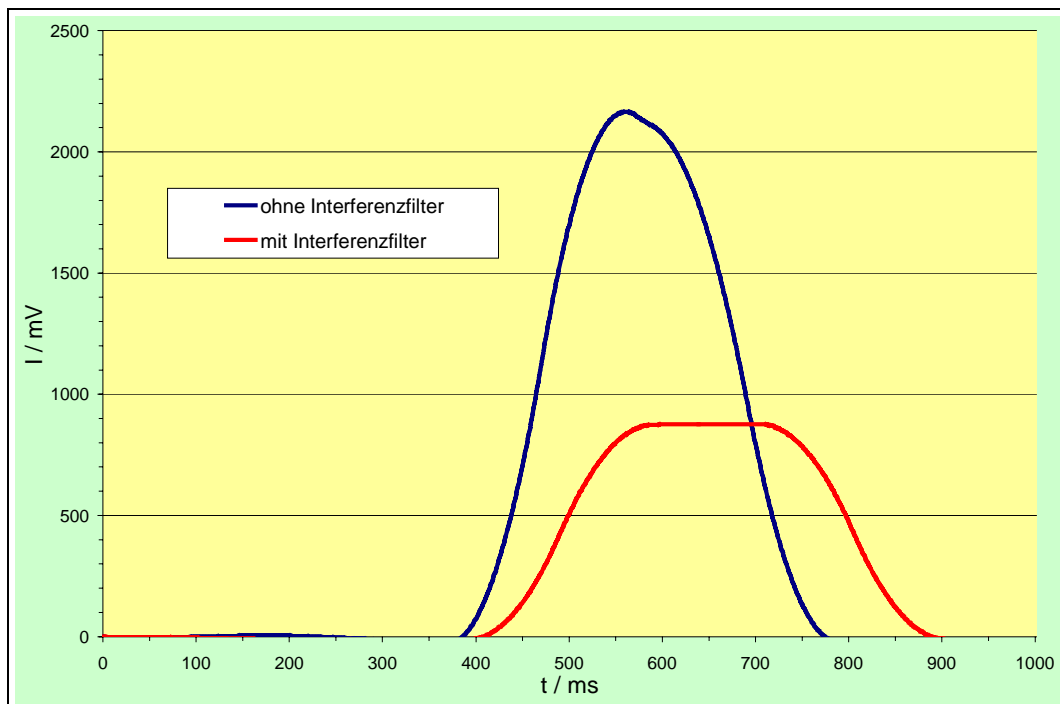


Abbildung 4.7 Intensitätsverluste am Detektor durch Einsatz eines Cd-Interferenzfilters

Im Rahmen der Untersuchung von Feststoffen, bei der mit intensiveren spektralen Störungen zu rechnen ist, werden jedoch Filter eingesetzt. Für die Bestimmung von Cadmium wird ein Interferenzfilter mit der zentralen Wellenlänge von  $228\text{ nm}$  (Bandbreite  $+3/-0\text{ nm}$ ) eingebaut. Damit erfolgte die Beobachtung auf einer intensiven Fluoreszenzlinie von Cadmium. Für die Bestimmung von Blei wird ein VIS-Sperrfilter eingesetzt, der Strahlung oberhalb einer

Wellenlänge von  $420\text{ nm}$  ausblendet. Der Einsatz der Filter hat jedoch einen großen negativen Einfluß auf die Signalintensität, wie in Abbildung 4.7 zu erkennen ist. Die gezeigte Messung erfolgte durch Bestrahlung des PMT mit einer Strahlungsquelle für Cadmium mit und ohne Interferenzfilter. Der Intensitätsverlust muß bei diesem Meßsystem in Kauf genommen werden.

Die gesamte Kopplung zwischen ETV und AFS ist schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Gasflüsse werden über mass flow controller (MFC) gesteuert. Die Schlauchverbindung zwischen ETV und AFS besteht wie erwähnt aus einem ca.  $28\text{ cm}$  langen PFA – Schlauch. Die ETV befindet sich räumlich unterhalb des Atomfluoreszenzspektrometers.

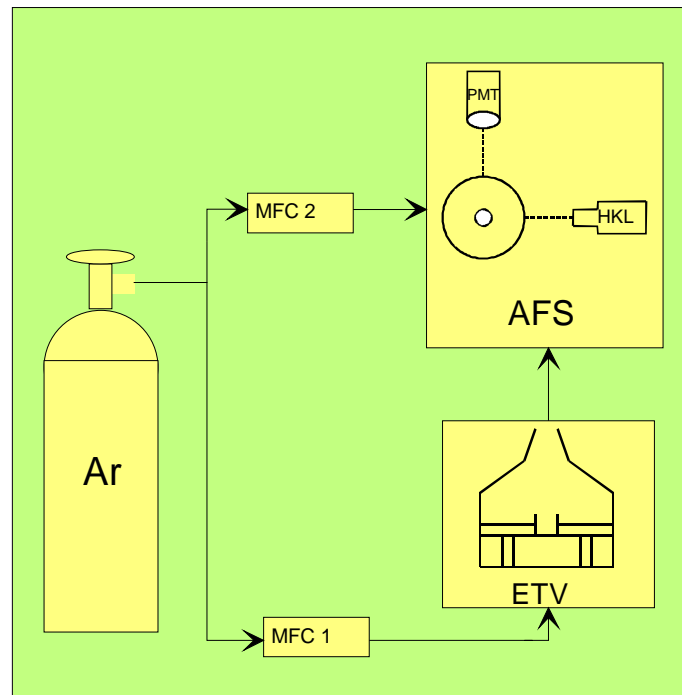


Abbildung 4.8 Schema Kopplung ETV / AFS: MFC1: Mass flow Controller für den Probentransport; MFC2: Mass flow Controller für das Schutzgas; Ar: Trägergas Argon 4.6

Zu beachten ist, daß es sich sowohl bei der Verdampfung der Probe als auch bei der Messung der Atomfluoreszenzstrahlung um zeitlich transiente Vorgänge handelt. Der Konzentrationsverlauf des zu bestimmenden Elementes in der Gasphase wird in maximal zwölf Einzelmessungen für die Zeitpunkte  $t_x$  ( $x = 1 - 12$ ) anhand der Fluoreszenzintensität

verfolgt. Innerhalb dieser 12 Einzelmessungen sollte der Analyt die Analyseneinheit vollständig passiert haben. Daher muß eine sinnvolle zeitliche Verknüpfung von Verdampfung und Fluoreszenzmessung und eine Möglichkeit zur Kalibration eines solchen Meßsystems gefunden werden.



## 4.2 Entwicklung einer Methode

Da es sich um eine neuartige Kopplung handelt, ist eine Methode zu entwickeln, mit der eine quantitative Analyse durchgeführt werden kann. Im Folgenden werden die Schritte der Methodenentwicklung in ihren Ergebnissen dargestellt und insbesondere die Möglichkeit einer Kalibration des Systems überprüft und beurteilt, bevor im nächsten Abschnitt diese Ergebnisse als Grundlage zur Bestimmung von Cadmium aus einem Feststoff dienen.

### 4.2.1 Auswahl der Probenelemente

Voraussetzung zur Entwicklung einer Methode und der Optimierung der Parameter ist die Wahl von Elementen, die sich als Probe gut verdampfen lassen, und mit guter Nachweisgrenze zu bestimmen sind. Wie im Zusammenhang mit dem der Filtereinbau erwähnt wurde, bietet sich das Element Cadmium als Probe an. Mit Cadmium als Analyten gibt es Erkenntnisse sowohl in der Atomfluoreszenzspektrometrie [104, 105, 84], als auch mit ETV-Kopplungen [25]. In seinen physikalischen Eigenschaften bietet Cadmium die geforderten Vorteile [106]. Als zweites zu bestimmendes Element fällt die Wahl auf Blei, das in der Atomfluoreszenz-Spektrometrie ebenfalls zu den gut untersuchten Elementen gehört [63, 95 107]. Im einleitenden Teil wurde schon erwähnt, daß sowohl für Cadmium als auch für Blei Kalibrationen nach Verdampfung von Feststoffen in einer ETV (gekoppelt mit dem ICP) realisiert werden konnten. Auch dies spricht für die Wahl dieser beiden Elemente.

Für die ersten Versuche wird ein definiertes Volumen von 100  $\mu\text{l}$  verschieden konzentrierter wäßriger Lösungen von  $\text{CdCl}_2$  im Graphittiegel der ETV zur Trockene eingedampft und das zurückbleibende Salz verdampft. Bei diesen Untersuchungen wird demnach auf eine komplizierte Matrix verzichtet.

## 4.2.2 Ermittlung der Gesamtintensität

Da sich mit dem verwendeten AFS maximal 12 Einzelmessungen während eines Verdampfungsvorgangs durchführen lassen und diese Messungen transiente Intensitätssignale liefern, muß die „Gesamtintensität“ aus diesen Einzelmessungen ermittelt werden. Zu diesem Zweck muß sichergestellt sein, daß die gesamte Menge der Probe die Atomisierungseinheit in der gewählten Analysenzeit passiert hat. Daher werden die Programme von ETV und AFS diesem Anspruch entsprechend zeitlich abgestimmt.

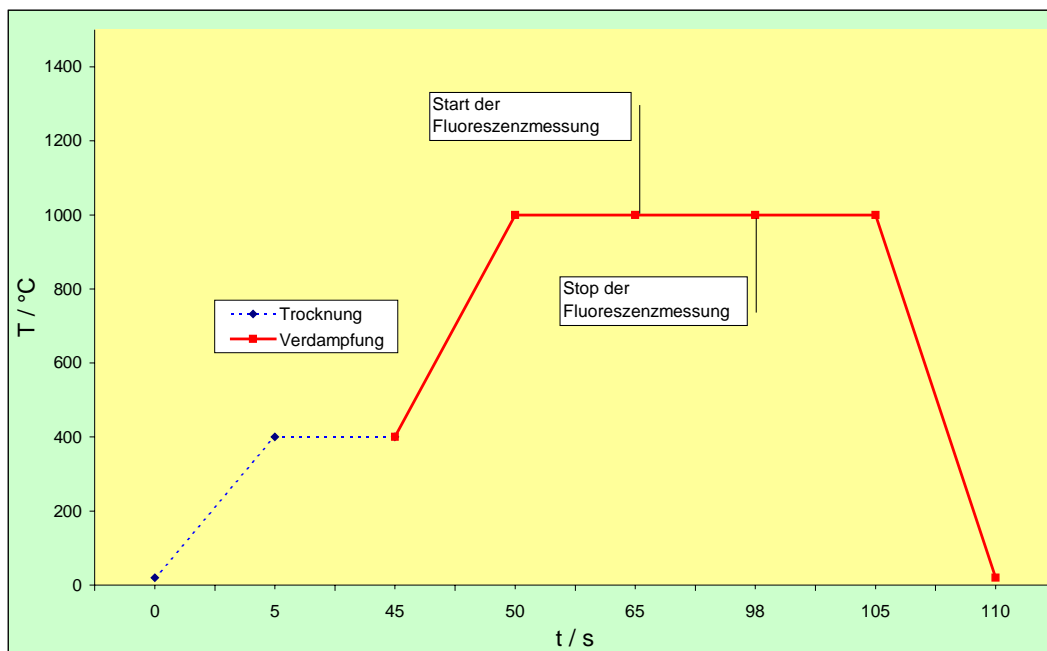


Abbildung 4.9 Zeitliche Verknüpfung von ETV - und AFS - Programm; Bestimmung von Cd aus  $\text{CdCl}_2$

Die Probenlösung<sup>3</sup> wird zunächst bei geöffneter Glasglocke und  $T_{\text{Trocknung}} = 400^\circ\text{C}$  zur Trocknung eingedampft. Die ETV wird verschlossen und der Graphittiegel mit dem zurückgebliebenen Salz innerhalb von 5 Sekunden auf eine Verdampfungstemperatur von  $T_{\text{Verdampfung}} = 1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Weitere 15 Sekunden später werden die 12 Atomfluoreszenzmessungen gestartet. Die Detektionszeit jedes einzelnen Signals wird mit

<sup>3</sup> Anmerkung: Die in diesem Abschnitt angegebenen Ergebnisse wurden durch die Detektion von Cadmium in einer Cd - Lösung mit einem Cd - Gehalt von 100 ppb erhalten. Dies entspricht einer absoluten Masse von 10ng Cadmium

$t_{\text{detektion}} = 1\text{ s}$  gewählt, die Atomisierungstemperatur mit  $T_{\text{Atomisierung}} = 1000^\circ\text{C}$ . Die Zeit zwischen zwei Messungen liegt bei  $t_{\text{delay}} = 2\text{ s}$ .

Die 12 Einzelmessungen werden innerhalb von  $33\text{ s}$  durchgeführt, wobei jede gemessene Fluoreszenzintensität ein Maß für die Cd - Konzentration in der Gasphase zum Meßzeitpunkt  $t_x$  darstellt.

In Abbildung 4.10 ist zu erkennen, daß sich eine maximale Intensität innerhalb des Beobachtungszeitraums ergibt und das eine Abnahme der Cd – Konzentration mit der Zeit beobachtet werden kann.

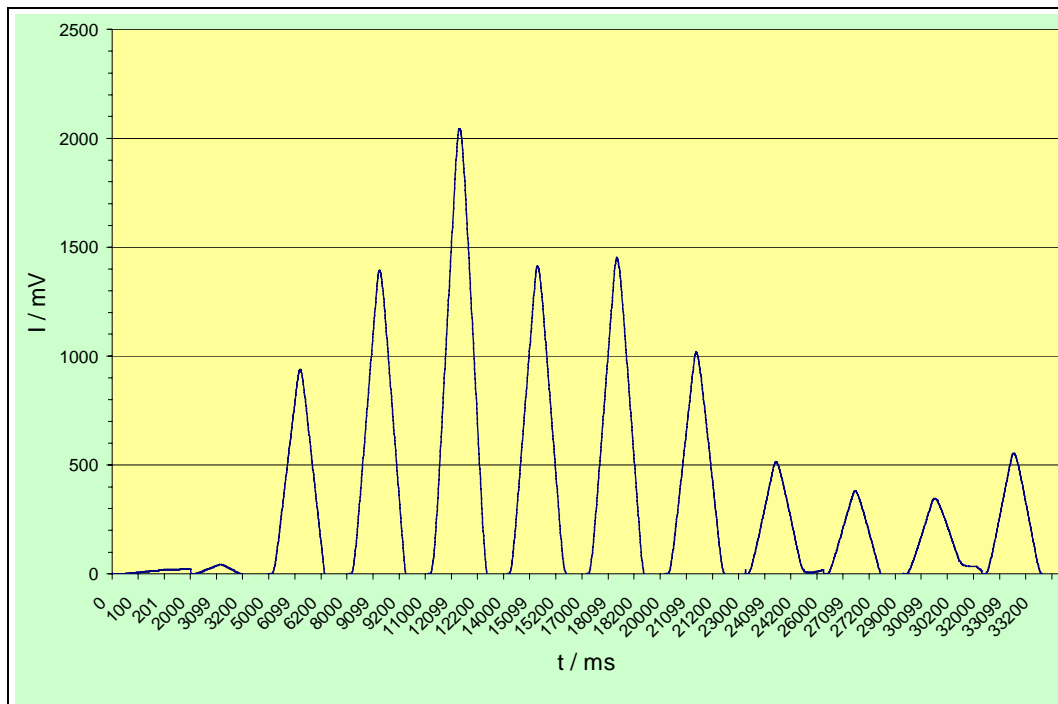


Abbildung 4.10 Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzsignale; Bestimmung von Cd aus  $\text{CdCl}_2$

Zur Ermittlung einer „Gesamtintensität“ werden nur noch die Maximalwerte der Atomfluoreszenzsignale verwendet und deren zeitlicher Verlauf betrachtet. Integriert man über den Beobachtungszeitraum, so erhält man einen neuen Intensitätswert, der ein Maß für die Gesamtmenge Cadmium in der Probe ist.

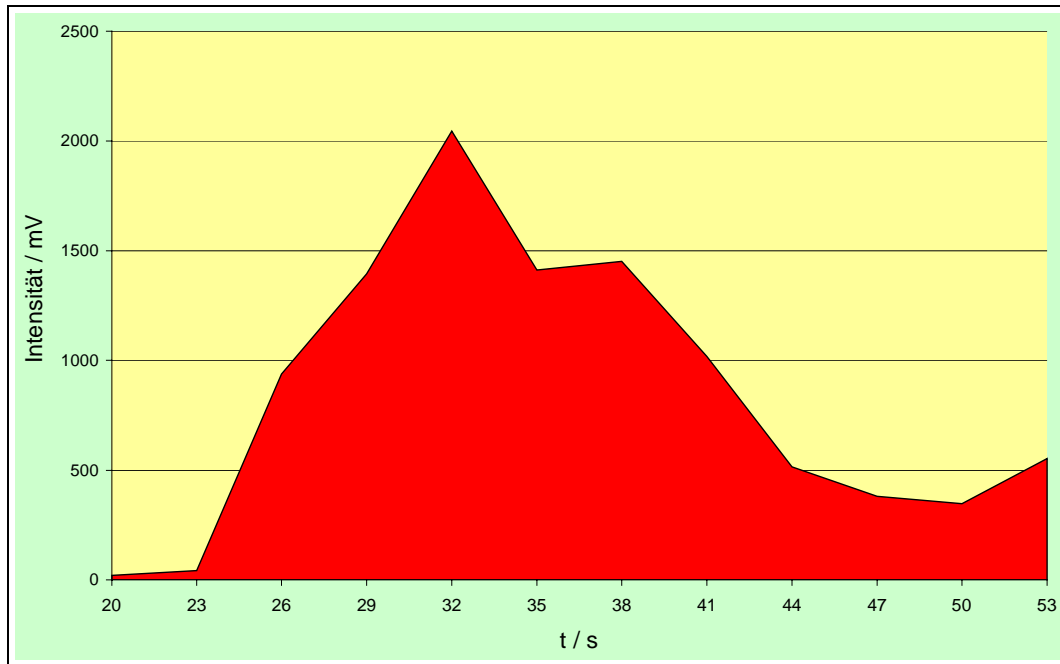


Abbildung 4.11 Verlauf der Intensitätsmaxima; Bestimmung von Cd aus  $\text{CdCl}_2$

Bei diesem Verfahren wird davon ausgegangen, daß sich für die Zeitintervalle, in denen keine Atomfluoreszenzstrahlung detektiert werden kann, der in Abbildung 4.11 erkennbare Verlauf ergibt. Bei wiederholten Messungen wird bestätigt, daß diese Art der Auswertung akzeptable Werte liefert. In der folgenden Abbildung 4.12 sind neben den bereits gezeigten Ergebnissen zwei Wiederholmessungen dargestellt. Es fällt auf, daß die maximale Signalintensität nicht zu einem festen Zeitpunkt gemessen werden kann. Gleichzeitig ergibt sich für die ermittelte Gesamtintensität jedoch eine gute Wiederholbarkeit. Die relative Standardabweichung der drei berechneten Intensitäten liegt bei einem Mittelwert der Signalfäche  $A_{\text{mittel}} = 8211,66 \text{ mVs}$  bei  $\text{RSD} = 3,6\%$ .

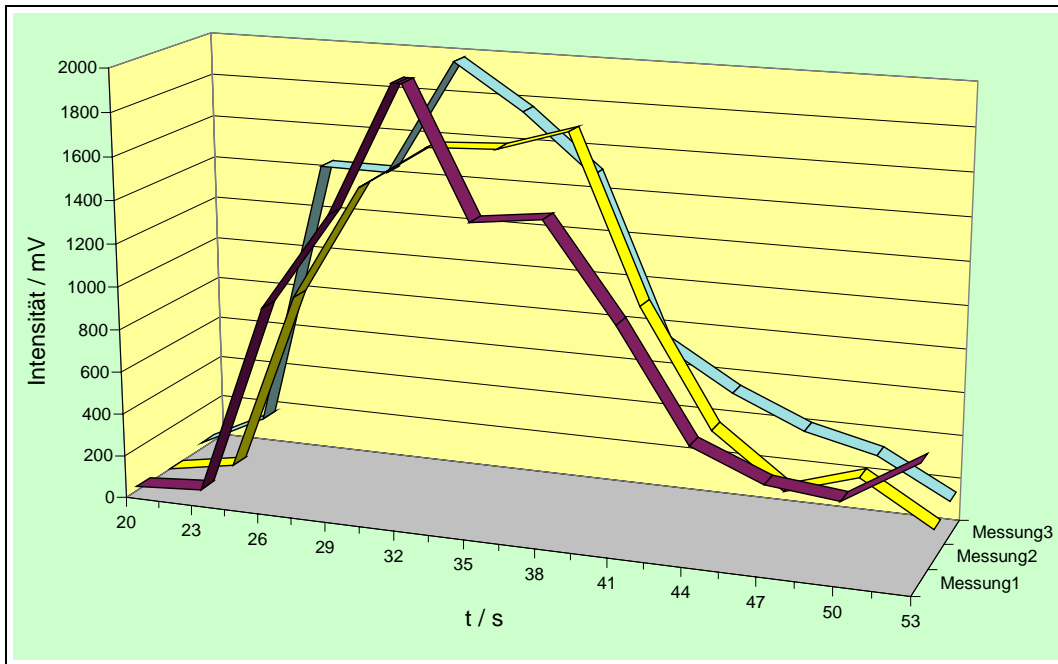


Abbildung 4.12 Wiederholbarkeit der Meßreihen bei gleicher Masse Cd (10ng)

#### 4.2.3 Optimierter Gasfluß / Parameter der Messungen

Ein bisher nicht besprochener Parameter ist der Argon - Gasstrom, mit dem die Probe von der ETV in das AFS getrieben wird. Gewählt wird ein Gasstrom von 2000 *ml/min*. Dieser hohe Fluß hat seine Berechtigung, birgt jedoch einige Nachteile in sich. Der hohe Gasstrom wird neben der Aufgabe des Probentransportes auch zum Schutz und zur Kühlung der Tantalspirale benötigt. Außerdem zeigte sich in den Vorversuchen, daß ein höherer Gasfluß zu höheren Signalintensitäten führte (siehe Abbildung 4.13).

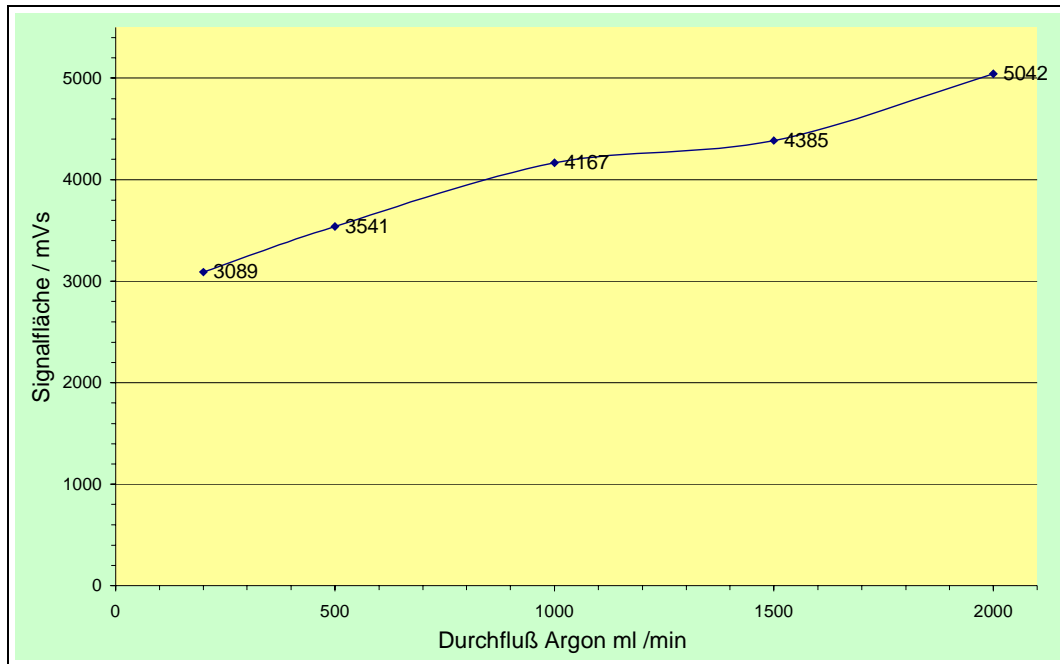


Abbildung 4.13 Einfluß Argon – Gasstrom auf die Intensität (Probe: Cd - Lösung 50 ppb)

Nachteilig wirkt sich der erhöhte Gasstrom auf das beobachtete Phänomen der zeitlich verschobenen Maximalintensitäten der Einzelmessungen aus. Die höheren Gesamtintensitäten werden jedoch als wichtigstes Kriterium gewertet, so daß mit einem kontrollierten Gasstrom von 2000 *ml/min* gemessen wird. Der empfohlene Gasstrom für die Kopplung der ETV mit einem ICP liegt bei 1000 *ml/min*.

Zur Übersicht sind in der folgenden Tabelle noch einmal alle wichtigen Parameter für ETV und AFS zur Bestimmung von Cadmium aus  $\text{CdCl}_2$  aufgelistet.

Tabelle 4.3 Parameter von ETV und AFS für die Bestimmung von Cd aus CdCl<sub>2</sub>

<b>ETV</b>	
Probenvolumen	100 $\mu$ l
Trocknungstemperatur T <sub>Trocknung</sub>	400 °C
Trocknungszeit t <sub>Trocknung</sub>	40 s
Verdampfungstemperatur T <sub>Verdampfung</sub>	1000 °C
Verdampfungszeit t <sub>Verdampfung</sub>	55 s
<b>AFS</b>	
Verzögerung nach Start der ETV	20 s
Anregung	Cd – HKL
I <sub>Lampe</sub>	16 mA
T <sub>Atomisierung</sub>	1000 °C
U <sub>Entladung</sub>	35 V
t <sub>Detektion</sub>	1 s
t <sub>Delay</sub>	2 s
Gasstrom Argon	2000 ml/min

Im folgenden ist zu untersuchen, ob und in welcher Form sich diese Methode zur Kalibration eignet, denn nur in diesem Fall ist eine quantitative Bestimmung von Elementen aus einer festen Matrix möglich.

#### 4.2.4 Kalibrierung der Methode

Zur Kalibration wird ein definiertes Volumen von  $100 \mu\text{l}$  verschieden konzentrierter Cadmiumchlorid-Lösungen in den Tiegel gefüllt und zur Trocknung eingedampft. Danach wird der Rückstand verdampft und in das AFS transportiert, um dort detektiert zu werden. An einleitender Stelle wurde bereits erklärt, daß bei der Verdampfung von Proben mit anschließendem Transport der Gasphase in eine Analyseneinheit genau geprüft werden muß, ob sich ein solches System kalibrieren läßt.

##### 4.2.4.1 Überprüfung der Varianzhomogenität<sup>4</sup>

Um zu überprüfen, ob der gewählte Konzentrationsbereich analytisch nutzbar ist, müssen die Ergebnisse auf Varianzhomogenität hin überprüft werden. Es wird geklärt ob Differenzen in den Standardabweichungen signifikant oder zufällig sind. Dafür werden je fünf Wiederholmessungen mit einer kleineren Menge Cadmium ( $100 \mu\text{l}$  einer Lösung mit  $10 \text{ ppb}$  Cd; d.h.  $1 \text{ ng}$  Cd) und einer größeren Menge Cadmium ( $100 \mu\text{l}$  einer Lösung mit  $120 \text{ ppb}$  Cd; d.h.  $12 \text{ ng}$  Cd) zur Berechnung herangezogen. Mit den Varianzen der beiden Meßreihen wird ein F-Test durchgeführt. Gesucht ist folgende Prüfgröße:

$$PG = \frac{s_1^2}{s_2^2} (s_1^2 > s_2^2, PG \geq 1)$$

Bei  $s_1^2$  und  $s_2^2$  handelt es sich um die Varianzen der Signalflächen der beiden Meßreihen. Der folgenden Tabelle sind die Meßwerte zu entnehmen.

---

<sup>4</sup> zur Statistik siehe Literatur [108, 109]



Tabelle 4.4 Meßwerte zur Bestimmung der Varianzenhomogenität

Nummer	Signalfläche $A_i$	Signalfläche $A_i$
	Masse Cd: 1 ng	Masse Cd: 12 ng
1	1005	11757
2	1033,5	11302
3	966	11571
4	960	11677,5
5	1086	11481
Mittelwert $\bar{A}$	1010,1	11507
Standardabweichung $s$	51,936	177,140
Varianz $s^2$	2697,35	31378,58

Die Varianz wird als Quadrat der Standardabweichung definiert.

Für die Prüfgröße  $PG$  ergibt sich ein Wert von  $PG = 11,633$ . Diese Prüfgröße wird nun mit dem tabellierten Wert aus der  $F$ -Tabelle verglichen. Dieser Wert beträgt bei den vorhandenen Freiheitsgraden ( $f_1 = f_2 = N - 1 = 5 - 1 = 4$ )  $F(P=99\%, 4, 4)=15,98$ .

Obwohl die Varianz der Messung mit höherem Cd-Gehalt deutlich größer ist, gilt:

$$PG = 11,633 < F(P=99\%, 4, 4)=15,98$$

Per Definition ist damit keine signifikante Abweichung in den Varianzen nachweisbar. Damit ist die Varianzenhomogenität zwar noch nicht bewiesen, soll aber im Rahmen der hier vorliegenden ‚Machbarkeitsstudie‘ als gegeben angenommen werden.

Im Folgenden ist zu klären, mit welchem Modell sich das System kalibrieren läßt. Zu Beginn wird der lineare Ansatz überprüft.

## 4.2.4.2 Berechnung einer linearen Regression

Das System wird mit sieben Cadmium-Standardlösungen kalibriert. Die Konzentrationen der Lösungen beträgt 0, 10, 20, 40, 60, 80 und 100 *ppb* Cd. Dies entspricht bei einem Probenvolumen von 100  $\mu\text{l}$  den aus der folgenden Tabelle zu entnehmenden absoluten Massen Cadmium in Form des Salzes  $\text{CdCl}_2$ .

Tabelle 4.5 Meßwerte für die Kalibration mit  $\text{CdCl}_2$ 

Nummer	$x_i$ (Masse Cd / ng)	$y_i$ (Signalfläche A)	RSD (n=3) %
1	0	291	6,89
2	1	894	2,82
3	2	1479	2,68
4	4	2827	4,53
5	6	4492	4,23
6	8	6536	4,85
7	10	8211	2,56

Bei einer linearen Regression ergibt sich eine Ausgleichsgerade der Form  $y = a \cdot x + b$ , wobei die Steigung  $a$  der Empfindlichkeit der Methode entspricht. Für die Berechnung der Ausgleichsgeraden für die in Tabelle 4.5 angegebenen Werte ergeben sich die folgenden Kenndaten.

Tabelle 4.6 Ergebnisse der linearen Regression

Parameter	Wert	Berechnung
$a = E$		$a = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$
Steigung / Empfindlichkeit	800,24	
$b$		$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x}$
Ordinatenabschnitt	-11,06	

Parameter	Wert	Berechnung
$s_y$ Reststandardabweichung	284,42	$s_y = \sqrt{\frac{Q_{yy} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}}{N - 2}}$
$s_{x0}$ Verfahrens- Standardabweichung	0,36	$s_{x0} = \frac{s_y}{m}$
$V_{x0} / \%$ relative Verfahrens- Standardabweichung	8,03	$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{x} \cdot 100\%$

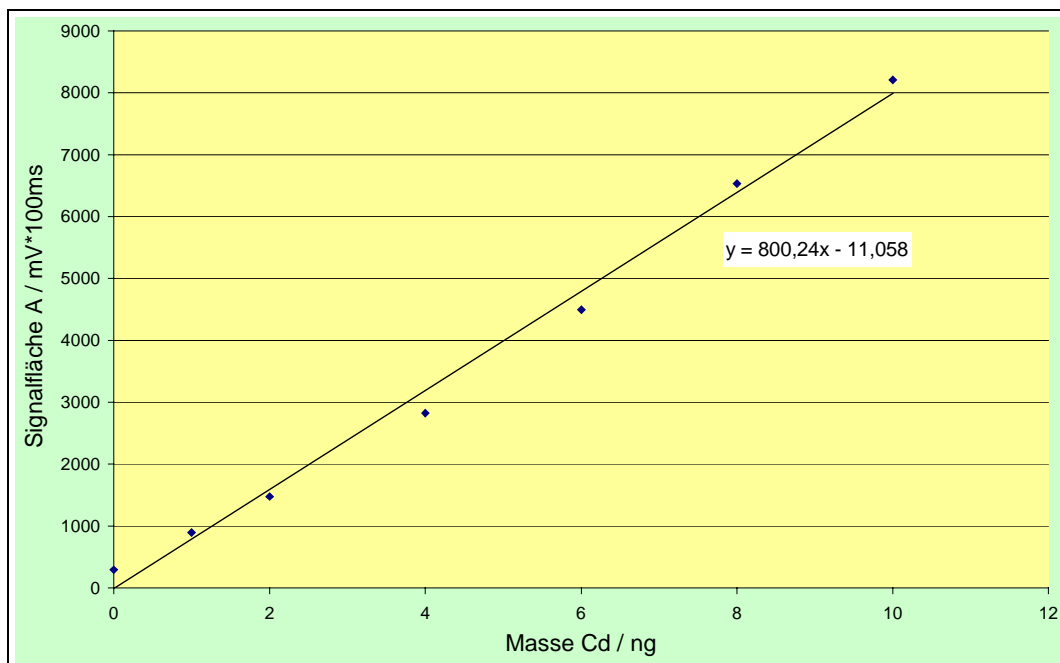


Abbildung 4.14 Darstellung der linearen Ausgleichsfunktion

Als Parameter, mit denen eine Beurteilung der Richtigkeit eines linearen Ansatzes erfolgen kann, sind die Reststandardabweichung, die Verfahrensstandardabweichung und die relative Verfahrensstandardabweichung zu beachten. Die relative Verfahrensstandardabweichung liegt mit einem Wert von 8,025% relativ hoch, was bei einem neuen Verfahren allerdings akzeptabel ist. Dennoch ist zu überprüfen, ob der lineare Ansatz die beste Möglichkeit

darstellt, das System zu kalibrieren. Daher wird für die erhaltenen Werte auch eine quadratische Regression durchgeführt.

#### 4.2.4.3 Berechnung einer quadratischen Regression

Die quadratische Regression wird mit der Formel  $y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$  beschrieben. Nach den Berechnungen ergeben sich folgende Parameter:

Tabelle 4.7 Ergebnisse der quadratischen Regression

Parameter	Wert	Berechnung
$a$	23,53	$a = \frac{Q_{xy} \cdot Q_{x^3} - Q_{x^2y} \cdot Q_{xx}}{(Q_{x^3})^2 - Q_{xx} \cdot Q_{x^4}}$
$b$	569,12	$b = \frac{Q_{xy} - a \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}}$
$c$	269,61	$c = \frac{[\sum y_i - b \cdot \sum x_i - a \cdot \sum x_i^2]}{N}$
$E$	777,52	$E = b + 2 \cdot a \cdot \bar{x}$
$s_y$	128,75	$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - c \cdot \sum y_i - b \cdot \sum (x_i \cdot y_i) - a \cdot \sum (x_i^2 \cdot y_i)}{N - 3}}$
$s_{x0}$	0,17	$s_{x0} = \frac{s_y}{E}$
$V_{x0} / \%$	3,74	$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{x} \cdot 100\%$

Während die Empfindlichkeit der Methode bei einer quadratischen Näherung für die Kalibration etwas niedriger und damit schlechter ausfällt, ist die relative Verfahrensstandardabweichung mit 3,74 % um mehr als die Hälfte niedriger als für die lineare Regression. Dies könnte dafür sprechen, daß die gewählte Methode sich mit einer quadratischen Regression besser kalibrieren läßt.

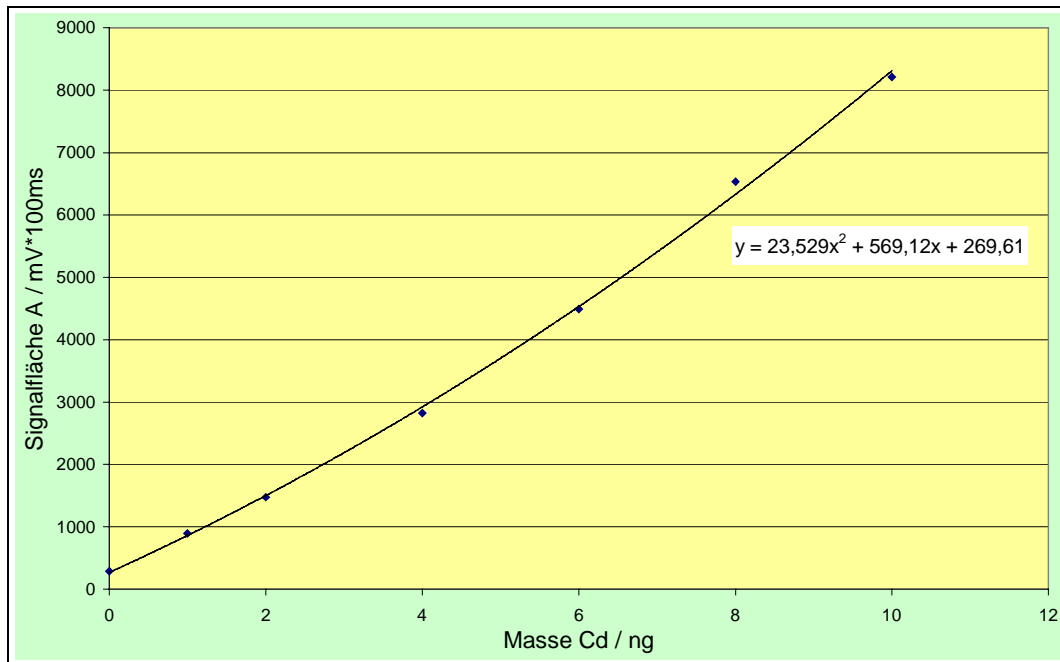


Abbildung 4.15 Darstellung der quadratischen Ausgleichsfunktion

Nun ist zu testen, ob dieser Unterschied in den Verfahrensstandardabweichungen signifikant oder zufällig ist. Dies geschieht mit einem Anpassungstest nach Mandel, mit dem die Varianzhomogenität zwischen linearer und quadratischer Regression überprüft werden kann. Sind die Varianzen homogen, so ist der Unterschied in den Standardabweichungen zufällig und die lineare Regression annehmbar. Wird eine Inhomogenität nachgewiesen, ist der quadratische Ansatz vorzuziehen.

## 4.2.4.4 Anpassungstest nach Mandel / Berechnung der Nachweisgrenze

Für den Test wird die Varianzdifferenz  $\Delta s^2$  berechnet. Die Indizes L und Q stehen für die Werte der linearen, bzw. quadratischen Berechnungen.

$$\Delta s^2 = [(N_L - 2) \cdot s_L^2] - [(N_Q - 3) \cdot s_Q^2]$$

Aus dem errechneten Parameter wird eine Prüfgröße  $PG$  berechnet.

$$PG = \frac{\Delta s^2}{s_Q^2}$$

Diese Prüfgröße wird mit einem tabellierten  $F$ -Wert verglichen. Die Freiheitsgrade betragen.

$$f_1 = 1 \quad (\text{per Definition})$$

$$f_2 = N - 3 \quad (N=7)$$

Es ergeben sich folgende Parameter.

$$\Delta s^2 = 338153,577$$

$$PG = 20,398$$

$$F\text{-Tabelle}(f_1 = 1, f_2 = 4, P = 99\%) = 21,20$$

Da der Wert der Prüfgröße  $PG$  kleiner ist als der Wert der  $F$ -Tabelle, gilt der Unterschied der Verfahrensstandardabweichungen als nicht signifikant und damit zufällig. Die lineare Regression kann demnach akzeptiert werden.

Die Nachweisgrenze der Methode kann nun für die lineare Regression berechnet werden. Sie ergibt sich aus der Formel:

$$m_{DL} = 3 \cdot \frac{\sigma_{Bl}}{a}$$

mit  $\sigma_{Bl}$  = Standardabweichung des Blindwertes

$a$  = Steigung = Empfindlichkeit

Damit liegt die berechnete Nachweisgrenze für die Bestimmung von Cadmium aus  $\text{CdCl}_2$  mit der Kopplung von ETV und AFS bei einem Wert von  $m_{DL} = 3 \cdot \frac{121}{800,24} = 0,46 \text{ ng}$ .

#### 4.2.5 Beurteilung der Ergebnisse und der Methode

Für die Bestimmung von Cadmium aus seinem Salz  $\text{CdCl}_2$  ist die entwickelte Methode brauchbar. Aus den Einzelsignalen läßt sich eine Gesamtintensität errechnen, die im genutzten Konzentrationsbereich eine gute Wiederholbarkeit aufweist. Problematisch bleibt dabei der hohe rechnerische Aufwand, der zum Erhalt der Meßergebnisse notwendig ist.

Die Kalibrierung der Methode mit einer linearen Regression konnte positiv überprüft werden. Die verhältnismäßig hohen relativen Verfahrensstandardabweichungen (8,025% bzw. 3,739%) sind für ein System mit einer Feststoffverdampfung akzeptabel. Bei Kalibrationen von Standardsystemen liegt dieser statistische Wert im Bereich um 1%.

Die hier realisierte Kopplung von ETV und AFS ist zur Untersuchung von verdampften Proben zu nutzen. Die Abmessungen der Probenezufuhr liegen im Erfahrungsbereich anderer ETV-Kopplungen. Dies gilt jedoch nicht für den Gasfluß, der mit 2000  $\text{ml/min}$  deutlich höher eingestellt wurde als beispielsweise bei ETV-ICP-Kopplungen [33]. Es konnte gezeigt werden, daß der Einsatz eines Interferenzfilters zu Intensitätsverlusten führt, die sich im vorliegenden Fall allerdings nicht negativ auswirken.

Um nun zu überprüfen, ob die erarbeitete Methode sich auch bei der Verdampfung einer realen Probe bewährt, wird Cadmium aus einer Feststoffmatrix bestimmt.

### 4.3 Bestimmung von Cadmium aus Polyesterharz

#### 4.3.1 Beschreibung des Probenmaterials

Das für die Experimente verwendete Polyesterharz besteht aus Kohlenwasserstoffketten, die durch Vernetzung ungesättigter Dicarbonsäuren und Alkoholen hergestellt wird. Mit einem Anteil von ca. 35% Styrol wird dieser Ester zu einem festen Kunststoff polymerisiert. In diesen Prozeß werden definierte Einwaagen von CdS eingebracht und der Kunststoff in Tablettenform gegossen.

Die Herstellung der Tabletten erfolgte im Rahmen einer früheren Diplomarbeit[110] im Fachgebiet Instrumentelle Analytik der Universität Duisburg. In dieser Diplomarbeit wurde die Homogenität der Verteilung des Cadmiumsulfids sowie der tatsächliche Cd-Gehalt der Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse überprüft bzw. bestimmt.

Für die Untersuchungen mit der ETV/AFS-Kopplung standen Proben mit einem Cd-Gehalt zwischen 0,136% und 4,44% zur Verfügung. Auch ein unter gleichen Bedingungen hergestelltes reines Polyesterharz war verfügbar. Aufgrund dieser sehr hohen Konzentrationen werden für die Untersuchungen verschiedene Einwaagen des Harzes mit einem Anteil von 0,136% Cd verdampft.

Die Auswahl dieses Probenmaterials erfolgte unter folgenden Gesichtspunkten. Das Element Cadmium bietet sich an, da es schon in der Entwicklung und Überprüfung der Methode Verwendung findet und mit sehr guter Nachweisgrenze zu bestimmen ist. Die Matrix, in der sich das CdS befindet, ist für die Untersuchungen gleichfalls von hohem praktischen Nutzen, da sich der Kohlenwasserstoff bei moderaten Bedingungen fast vollständig zersetzen und verdampfen läßt.

Nachteilig war die hohe Konzentration an CdS, da nur mit kleinen Einwaagen gearbeitet werden konnte.



## 4.3.2 Verwendete Meßmethode

Für die Verdampfung des Feststoffes ist das Ziel, innerhalb des gewählten Meßzeitraums einen Anstieg und eine Abnahme der Atomfluoreszenzsignale beobachten zu können. Daher wird der Tiegel mit der Probe innerhalb kürzester Zeit auf eine Temperatur von  $T_{\text{Verdampfung}} = 1000^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Da es sich bei der ETV um ein träge reagierendes System handelt, wird das Programm so gewählt, daß im ersten Temperaturschritt auf  $T = 1400^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt wird, um den gewünschten Temperaturbereich schnell zu erreichen. Die Messung mit dem Atomfluoreszenzspektrometer wird ohne Verzögerung mit dem Start der ETV gestartet. Nach 27s erfolgt die Abschaltung der ETV. Im Diagramm sieht dies wie folgt aus.

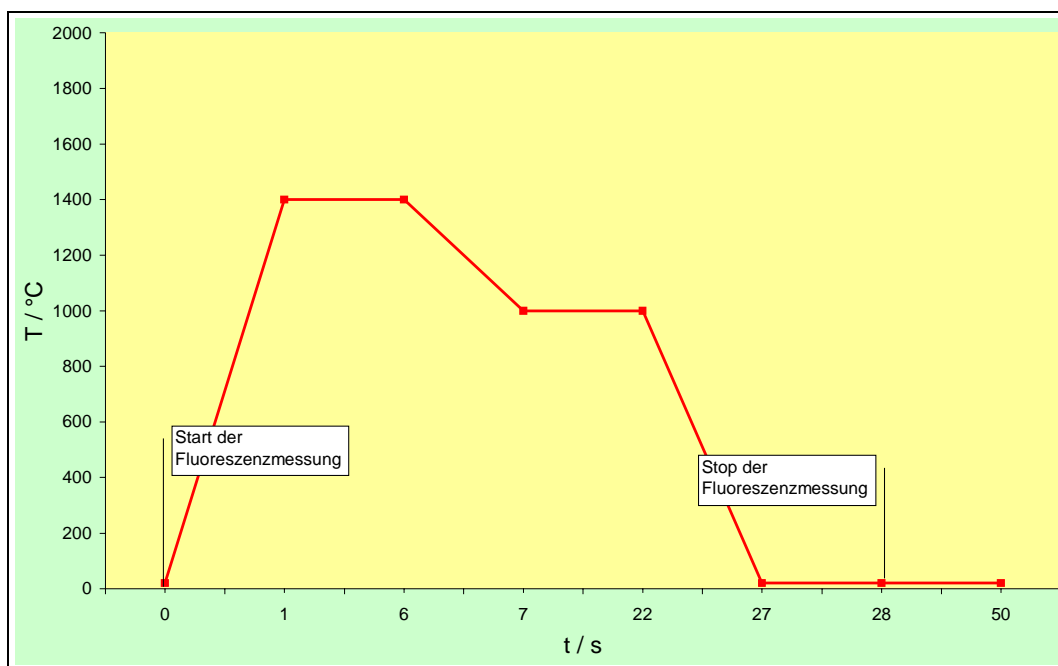


Abbildung 4.16 Zeitliche Verknüpfung von ETV – und AFS – Programm ; Bestimmung von Cd aus CdS in einer Polyesterharzmatrix

Nach erfolgten Testmessungen können die weiteren Parameter weitgehend aus den Messungen mit  $\text{CdCl}_2$  übernommen werden. Die aktuellen Parameter sind Tabelle 4.8 zu entnehmen.

Tabelle 4.8 Parameter von ETV und AFS für die Bestimmung von Cd aus CdS in einer Polyesterharzmatrix

<b>ETV</b>	
Probenmasse	2,5 – 9,5 mg
Verdampfungstemperatur $T_{\text{Verdampfung}}$	1000°C
Verdampfungszeit $t_{\text{Verdampfung}}$	27s
<b>AFS</b>	
Verzögerung nach Start der ETV	0s
Anregung	Cd – HKL
$I_{\text{Lampe}}$	16 mA
$T_{\text{Atomisierung}}$	1400°C
$U_{\text{Entladung}}$	45V
$T_{\text{Detektion}}$	1s
$t_{\text{Delay}}$	3s
Gasstrom Argon	2000 ml/min

Neben der veränderten Verdampfungszeit und dem zeitgleichen Start der Atomfluoreszenzmessungen wird die Atomisierungstemperatur auf einen Wert von  $T_{\text{Atomisierung}} = 1400^\circ\text{C}$  erhöht. Zur Regeneration der Kondensatorbatterie muß der Zeitraum zwischen zwei Messungen daher auf  $t_{\text{Delay}} = 3\text{s}$  verlängert werden.

Wiederholmessungen ergaben, daß nach acht erfolgten Einzelmessungen keine Atomfluoreszenzstrahlung mehr detektiert werden kann.

Nach jeder Messung wird die Brücke mit dem Tiegel der ETV bei  $T = 2000^\circ\text{C}$  für 20s ausgeglüht, um die Cadmium-Rückstände im Tiegel vollständig zu entfernen. Bei Verzicht auf diesen Arbeitsschritt zeigt sich, daß in bis zu 10 Folgemessungen mit leerem Tiegel Cd nachzuweisen war.

Diese Tatsache spricht dafür, daß nicht die gesamte Menge Cadmium verdampft werden konnte, hat jedoch den Vorteil, daß im Beobachtungszeitraum gut zu integrierende Signalverläufe erhalten wurden, wie in Abbildung 4.17 zu erkennen ist.

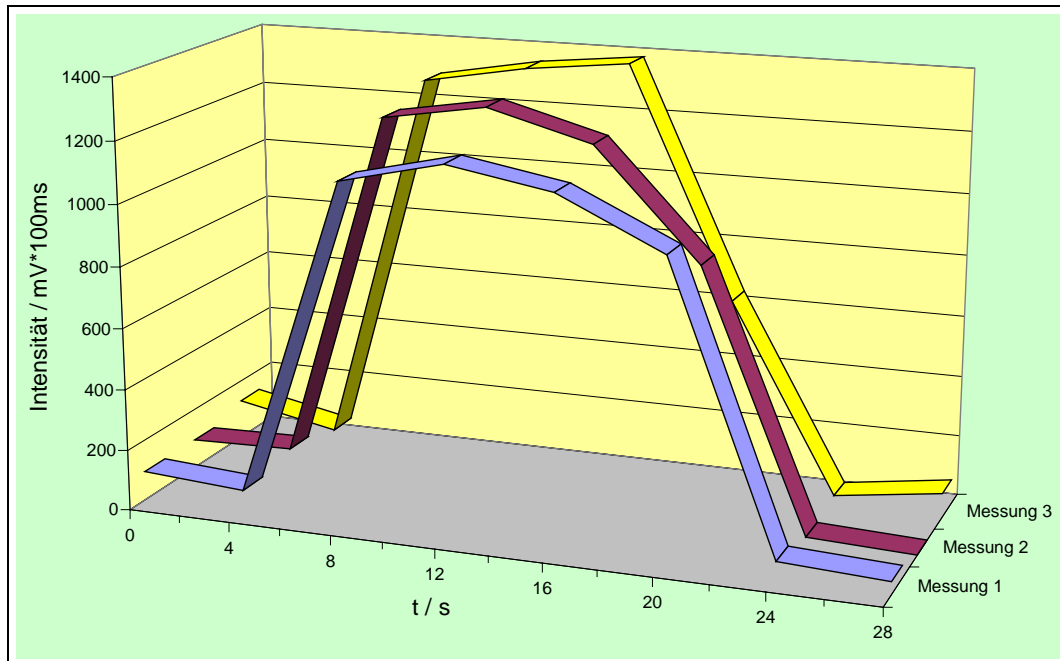


Abbildung 4.17 Wiederholbarkeit der Meßreihen bei Bestimmung von Cadmium aus CdS in einer Polyesterharzmatrix

Zur weiteren Beurteilung der benutzten Einstellungen zur Verdampfung soll untersucht werden, in welcher Weise sich der Feststoff zersetzt und wie sich der Transport der Probe in die Analyseneinheit gestaltet.

### 4.3.3 Untersuchung zur Verdampfung und zum Transport des Feststoffes

Um Aussagen machen zu können, in welcher Art und Weise die Verdampfung der Probe abläuft und in welcher Form die Probe das AFS erreicht, werden die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse herangezogen. Es ist dabei zu bedenken, daß hierzu Eingriffe in das Analysensystem stattfinden (Filterung der Gasphase, Abschnitt 4.3.3.2) oder unter veränderten Bedingungen gearbeitet wird (Verdampfung der Probe bei der Thermogravimetrie, Abschnitt 4.3.3.1).

#### 4.3.3.1 Überprüfung des thermischen Verhaltens der Probe

Um abschätzen zu können, ob sich das Polyesterharz bei den gewählten Parametern der ETV in gewünschter Form zersetzt, wird mit der Methode der Thermogravimetrie das thermische Verhalten einer definierten Probenmenge verfolgt. Bei der Thermogravimetrie handelt es sich um ein Verfahren der Thermoanalyse, bei dem die Massenveränderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bei Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogramms gemessen werden kann [111]. Bei den Messungen werden zwei Proben mit einer Aufheizrate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von  $T = 950^{\circ}\text{C}$  in einer Argon-Atmosphäre aufgeheizt. Dabei handelt es sich um reines Polyesterharz ohne Zusatz von Cadmium und um Polyesterharz mit einem Gehalt von 2,44% Cadmium. In Tiegel aus Aluminiumoxid werden jeweils ca. 20 mg der Probe eingewogen<sup>5</sup> und nach erfolgter Messung die Masse des Rückstandes bestimmt.

Die folgenden Abbildungen zeigen die relativen TG-Kurven sowie die erste Ableitung nach der Zeit  $t$  zur besseren Bestimmung der entscheidenden Zersetzungstemperaturen und der jeweiligen Zersetzungsgeschwindigkeit. Bei der in Abbildung 4.18 dargestellten Messung blieb bei einer Einwaage von 21,6 mg Polyester ein Rückstand mit der Masse 0,1 mg zurück. Dies spricht dafür, daß sich das Polyesterharz bei der gewählten maximalen Temperatur der ETV auch unter Inertgas nahezu vollständig zersetzt. Bei einer Temperatur von  $235^{\circ}\text{C}$  ist die erste Zersetzungsstufe zu bemerken. Bei dieser Temperatur ist das Harz geschmolzen und

---

<sup>5</sup> die exakten Einwaagen finden sich im Anhang

kleinere leicht flüchtige Bestandteile gelangen in die Gasphase. Bei  $T = 376^\circ\text{C}$  erreicht die zweite Zersetzungsstufe ihre höchste Geschwindigkeit. Der Sauerstoff im Polyester kann dabei eine Oxidation des Feststoffes unterhalten. Am Ende der Untersuchung wird ein relativer Massenverlust von 99,53% registriert.

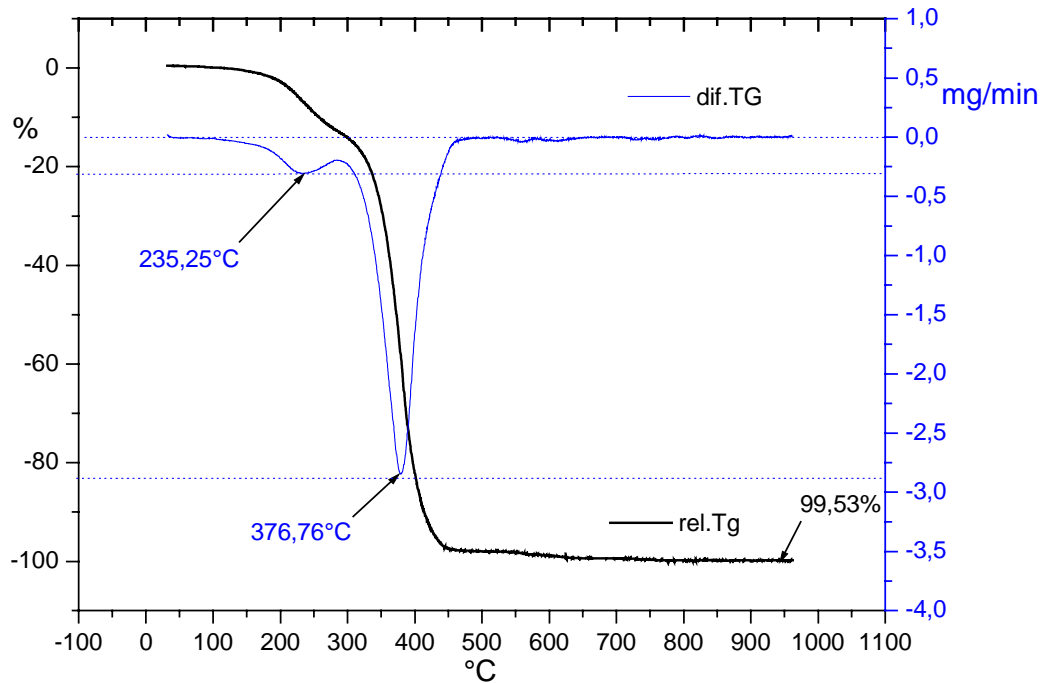


Abbildung 4.18 TG-Kurve eines reinen Polyesterharzes, Temperatur - rel. TG / dif. TG

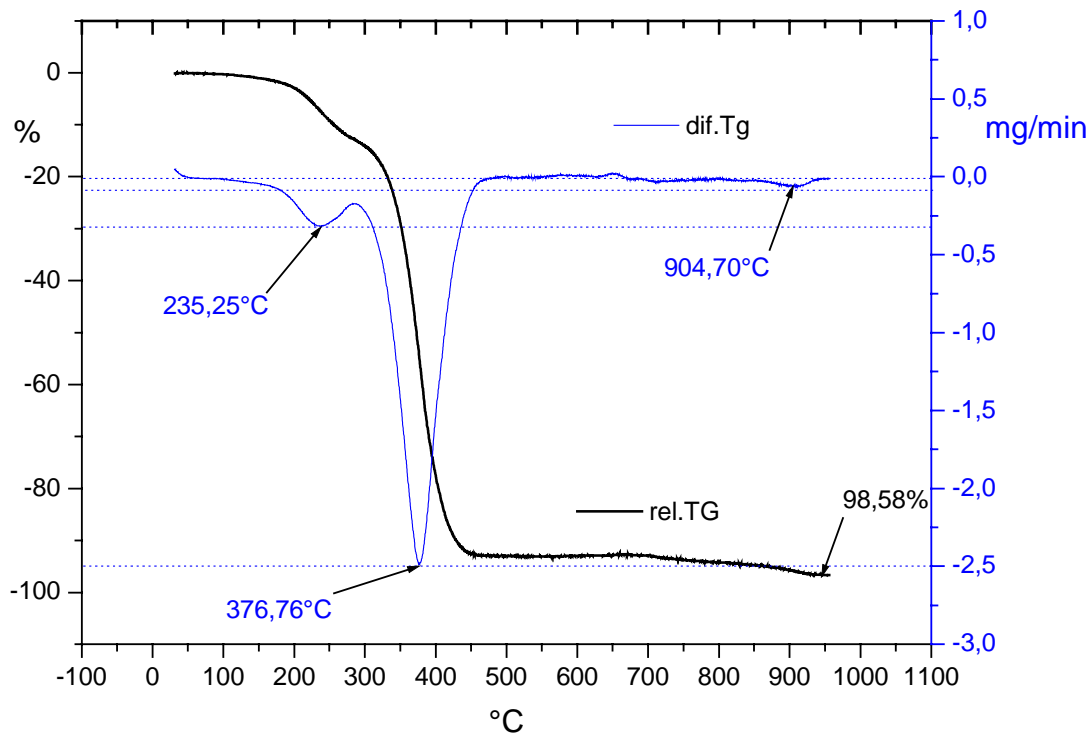


Abbildung 4.19 TG-Kurve eines Polyesterharzes mit 2,44% Cd; Temperatur - rel. TG / dif. TG

Ein gleichartiger Verlauf der TG-Kurve ist in Abbildung 4.19 zu beobachten. Der mit 2,44% CdS dotierte Feststoff zeigt die gleichen Zersetzungsschritte. Bei  $T = 904^{\circ}\text{C}$  ist jedoch ein weiterer Massenverlust zu beobachten. Bei dieser Temperatur könnte die Verdampfung des vom Feststoff abgetrennten Cadmiumsalzes stattfinden. Der relative Massenverlust liegt bei einer Einwaage von 21,1 mg Polyester (2,44% Cd) bei 98,58%. Es ist demnach ein größerer Rückstand zu verzeichnen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß nicht die gesamte Menge Analyt in die Gasphase gebracht werden kann.

Bei der Verdampfung des Cadmiumsulfid ergeben sich aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff aus dem Polyester mehrere Möglichkeiten. Es ist möglich, daß sich Cadmiumoxid bildet und im Tiegel zurückbleibt. In die Gasphase kann Cadmium als molekulares CdS oder in seiner Elementarform gelangen.

Die Erfahrung mit Verdampfungen in einer ETV zeigt, daß sich dabei ein Gemisch von festen Partikeln und gasförmigen Teilchen bildet [31, 34, 35]. Die bereits erwähnte Notwendigkeit

des Reinigungsschrittes durch ein Ausglühen der Graphittiegels läßt den Schluß zu, daß sich nach der Verdampfung der Proben im Rückstand Reste von Cadmium finden lassen.

Im Verlauf der Messungen mit der Kopplung aus ETV und AFS zeigen sich Rückstände an der Verbindungsstrecke zwischen den beiden Teilsystemen. Daher ist es sinnvoll, den Vorgang des Transportes des Feststoffes in der Gasphase zu untersuchen.

## 4.3.3.2 Untersuchung der Probenzufuhr zum AFS

Die Strecke zwischen ETV und AFS hat bedingt durch die Bauart der Kopplung eine Länge von ca. 28 cm. Im Verlauf der Messungen konnten auf der Innenwand der Verbindungsschläuche Kondensationsrückstände beobachtet werden. Nach Abschluß einiger Bestimmungen von Cd aus Polyester (ca. 50 Verdampfungen; Masse Cadmium pro Probe: ca. 1 µg ) werden alle Teile des Weges, den die Probe zurücklegt, auf Rückstände von Cadmium untersucht.

Zu diesem Zweck wird der PFA-Schlauch in 7 Teilstücke mit einer Länge von je 4 cm zerlegt. Der Niederschlag ließ sich nicht mit Wasser, jedoch mit je 5 ml Methanol ablösen. Diese Lösungen wird mit Wasser auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt und mit der Graphit-AAS auf ihren Cadmium-Gehalt überprüft. In gleicher Art wird mit der Quarzkapillare und der Glasglocke verfahren.

Weder auf der Innenseite der Glasglocke der ETV noch auf der Oberfläche der Quarzkapillare in der Atomisierungseinheit kann Cadmium nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, daß die Probe relativ störungsfrei aus der ETV strömen kann. Im Rückstand auf der Innenseite der Schlauchverbindung kann allerdings Cadmium nachgewiesen werden. Interessant ist der zu beobachtenden Konzentrationsverlauf.

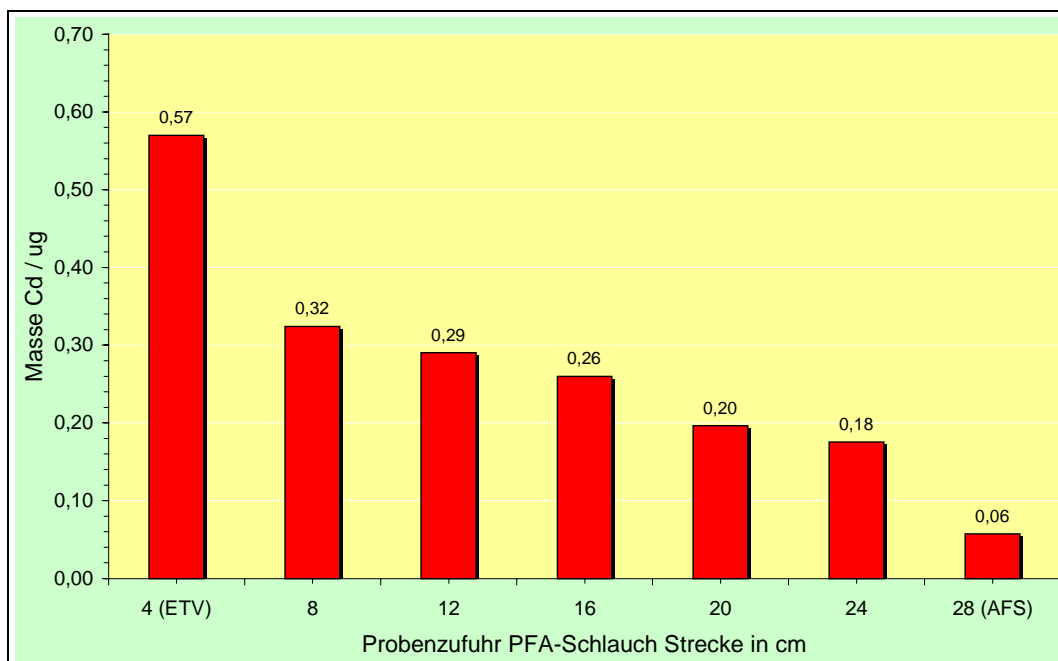


Abbildung 4.20 Gefundene absolute Mengen Cadmium in der PFA Schlauchverbindung zwischen ETV und AFS



Es zeigt sich, daß im unteren Bereich des Schlauches größere Mengen Cadmium zu finden sind. Die Gesamtmasse an gefundenem Cadmium relativiert sich durch die hohe Zahl der erfolgten Verdampfungen. Die Ergebnisse decken sich jedoch mit der Beobachtung der starken Kondensation des Feststoffes in den Schläuchen.

Der verdampfte Kunststoff bzw. seine Zersetzungsprodukte kühlen sich an den Innenwänden des Schlauches ab und schlägt sich nieder. Dabei wird auch Cadmium eingeschlossen. Je weiter man sich dem AFS nähert, desto weniger Niederschlag ist zu beobachten und desto geringer sind die gefundenen Mengen Cadmium. Es läßt sich vermuten, daß die größeren und schweren Partikel sich im unteren Teil der Probenstrecke absetzen, während die kleineren und leichten Teilchen in das AFS gelangen.

Nicht deutlich wird, ob es zu einer Abtrennung des Cadmium von der Feststoffmatrix kommt.

Um diese Frage beurteilen zu können, wird die verdampfte Probe in einem weiteren Versuchsaufbau durch einen Polycarbonatfilter geleitet. Die Filter werden alternativ zur Atomisierungseinheit am Ende der Probenstrecke installiert. Sie weisen eine Porengröße von 100 *nm* auf. In Abweichung zu den vorhergehenden Bedingungen muß der Gasfluß auf 100 *ml/min* reduziert werden. Dies soll bei der Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Nach der Verdampfung werden die Oberflächen der Filter im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Gleichzeitig werden die gefundenen Partikel mit der EDAX-Methode (energy dispersive analysis of X-rays) identifiziert. Dabei wird die für die Elemente charakteristische Röntgenstrahlung, die als Folge der Anregung durch den Elektronenstrahl des REM emittiert wird, zu deren Identifikation genutzt.

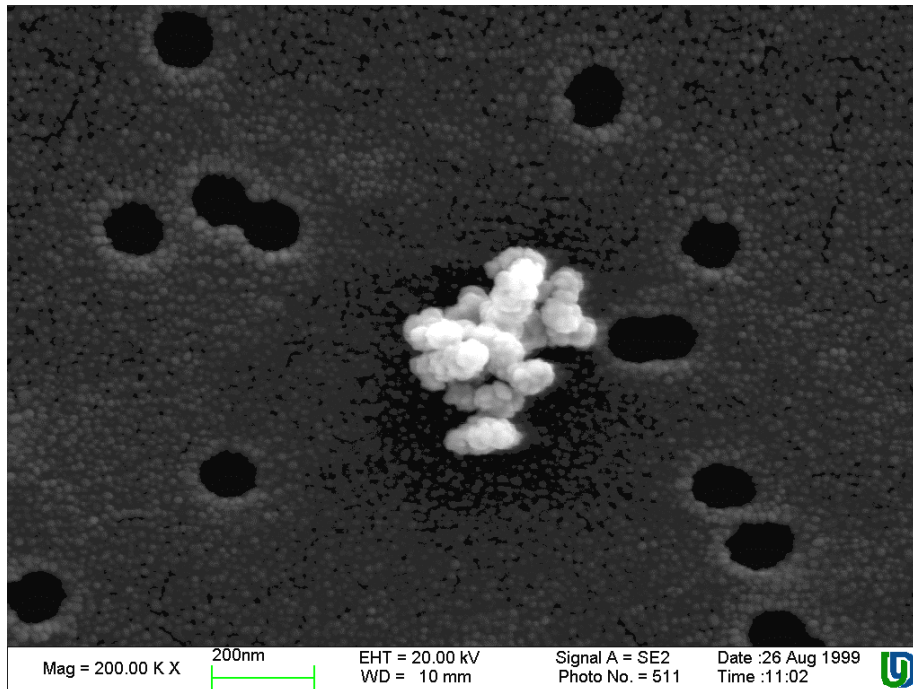


Abbildung 4.21 REM Aufnahme eines Polycarbonatfilters mit organischem Rückstand(Ausschnitt)

Bei den Untersuchungen der Filteroberfläche kann neben kleineren Verunreinigungen durch Eisen und Kupfer, die beide im Material der ETV zu finden sind, kein Cadmium gefunden werden. Gefunden werden jedoch Ansammlungen eines mit der EDAX nicht näher identifizierbaren Rückstandes organischen Ursprungs. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Rückstände von Polyester. Wichtig ist dabei, daß auch in diesen Rückständen kein Cadmium gefunden wird. Die Bedingungen, unter denen die Gasphase gefiltert wird, sind nicht eindeutig vergleichbar mit den Bedingungen bei den ETV/AFS Messungen. Die Ergebnisse geben einen Hinweis darauf, daß das Cadmium bei der Verdampfung von der Matrix getrennt werden kann.

Zusammenfassend kann man zum Vorgang der Verdampfung und des Probentransportes sagen, daß die gewählten Betriebsparameter geeignet sind, die Probe nahezu vollständig zu verdampfen. Der Transport der Probe aus der ETV erfolgt im Bereich der Glasglocke störungsfrei, im Folgenden kondensiert allerdings ein Teil des Feststoffes an der Innenseite der Schlauchverbindungen und dabei schlägt sich auch Cadmium nieder. In welcher Form die verdampften Probenbestandteile die Atomisierungseinheit erreichen, ist nicht geklärt. Neben

der Anwesenheit von elementarem Cadmium könnten sich in der Gasphase auch CdS oder CdO befinden.

#### 4.3.3.3 Abschätzung zur Transport-Effizienz

Die Transport-Effizienz nach einer Verdampfung fester Proben ist sehr schwer zu bestimmen. Aufgrund der gemachten Beobachtungen und der erhaltenen Ergebnisse zur Untersuchung der Probenzufuhr kann hier nur eine sehr grobe Abschätzung erfolgen. Der Verlust an Probe durch Kondensationsvorgänge beträgt  $1,82 \mu\text{g}$  Cd bei ca. 50 Verdampfungen. In bis zu 10 Wiederholmessungen kann ohne weitere Befüllung des Tiegels Cadmium nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit der Tatsache, daß unter Inertgas ein kleiner Rückstand zu beobachten ist, der erst durch Ausglühen unter Sauerstoffzufuhr entfernt werden kann. In diesem Rückstand liegt demnach Cadmium vor. Da das Ausglühen des Tiegel bei geöffneter Glasglocke erfolgt, kann man schätzen, daß ca.  $0,40 \mu\text{g}$  Cadmium durch Kondensationsvorgänge oder Kollision mit der Probenstrecke als Verluste zu verzeichnen sind. Bei einer Masse von ca.  $1 \mu\text{g}$  Cadmium pro Probe ergibt dies Verluste von 40% Cadmium, die mit den verwendeten Methoden beobachtet werden können. Es ist davon auszugehen, daß der tatsächliche Verlust von Analyt mindestens doppelt so hoch ist.

Es kann nicht geklärt werden kann, wieviel Cadmium tatsächlich im Graphittiegel zurückbleibt und wieviel gasförmiges Cadmium aus der ETV beim Öffnen der Glocke entweicht. Eine Transport-Effizienz im Bereich von 20%, wie sie auch in anderen ETV-Kopplungen gemessen wurden[29], erscheint unter diesen Umständen realistisch, auch wenn dies nur eine sehr grobe Abschätzung darstellt.

Im Folgenden wird geklärt, ob und in welcher Form sich dieses System kalibrieren läßt. Dabei werden die aus Abschnitt 4.2 bekannten statistischen Bewertungsmerkmale herangezogen.

#### 4.3.4 Kalibrierung der Methode

Zur Kalibration wird ein Polyesterharz mit einem Cd-Gehalt von 0,136% verwendet.

Verschiedene Einwaagen der Probe werden unter den in Tabelle 4.8 angegebenen Parametern vermessen.

Wie schon bei der vorangegangenen Versuchen wird die Varianzenhomogenität für einen Bereich von 0,346  $\mu\text{g}$  und 1,384  $\mu\text{g}$  Cd überprüft. Die Prüfgröße berechnet sich nach:

$$PG = \frac{s_1^2}{s_2^2} (s_1^2 > s_2^2, PG \geq 1)$$

Tabelle 4.9 Meßwerte zur Bestimmung der Varianzenhomogenität

Nummer	Signalfläche $A_i$	Signalfläche $A_i$
	Masse Cd: 0,346 $\mu\text{g}$	Masse Cd: 1,384 $\mu\text{g}$
1	2115	5126
2	2054	4758
3	1841	5241
Mittelwert $\bar{A}$	2003	5041
Standardabweichung $s$	143,85	252,30
Varianz $s^2$	20692,82	63655,29

$$PG = 3,08 < F(P=99\%,2,2)=99,00$$

Nachdem kein signifikanter Unterschied in den Varianzen festgestellt werden kann, soll wiederum näherungsweise von Varianzenhomogenität ausgegangen werden. Wie bei der vorherigen Kalibration mit  $\text{CdCl}_2$  muß die korrekte Ausgleichsfunktion gefunden werden. Zunächst wird wieder die lineare Regression berechnet. Die Meßwerte sind Tabelle 4.10 zu entnehmen.

Tabelle 4.10 Meßwerte für die Kalibration; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester

Nummer	$X_i$ (Masse Cd / $\mu\text{g}$ )	$y_i$ (Signalfläche A)	RSD (n=3) %
1	0	435	7,20
2	0,346	2003	7,19
3	0,692	2949	6,27
4	1,038	3957	6,40
5	1,384	5042	5,00

Im Folgenden sind alle wichtigen Parameter einer linearen Regression zusammengestellt.

Tabelle 4.11 Ergebnisse der linearen Regression; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester

Parameter	Wert	Berechnung
$a = E$ Steigung / Empfindlichkeit	3227,75	$a = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$
$b$ Ordinatenabschnitt	643,6	$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x}$
$s_y$ Reststandardabweichung	194,62	$s_y = \sqrt{\frac{Q_{yy} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}}{N - 2}}$
$s_{x0}$ Verfahrens- Standardabweichung	0,060	$s_{x0} = \frac{s_y}{m}$
$V_{x0} / \%$ relative Verfahrens- Standardabweichung	8,713	$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{x} \cdot 100\%$

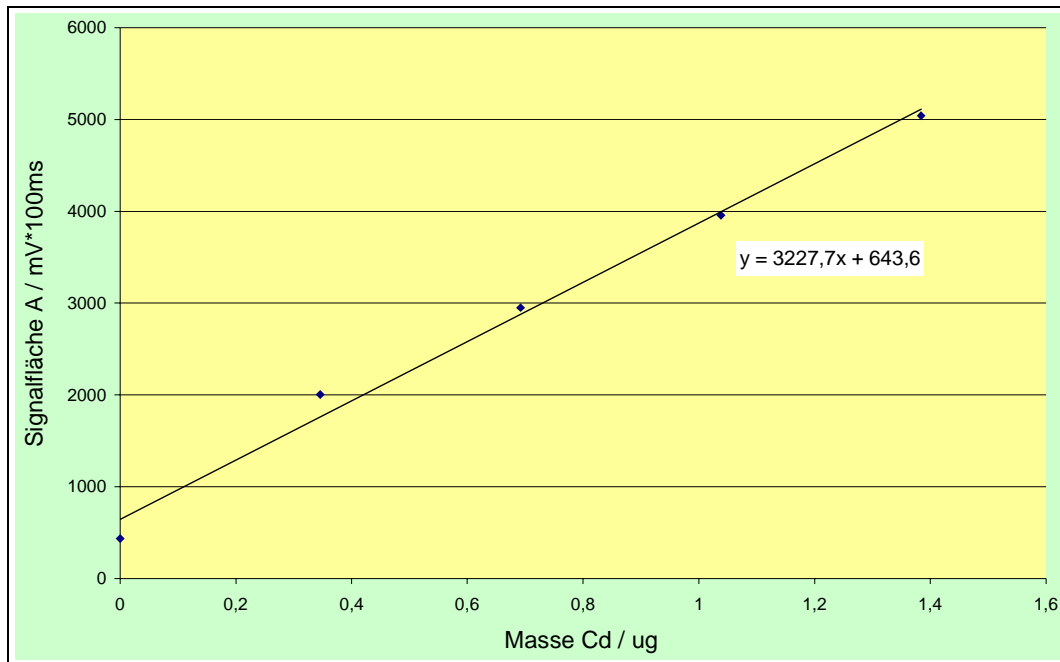


Abbildung 4.22 Darstellung der linearen Ausgleichsfunktion; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester

Die Ergebnisse der linearen Regression liegen mit einer Verfahrensstandardabweichung von 8,7% im Bereich der Berechnung für die Bestimmung von Cd aus CdCl<sub>2</sub>. Dieses Ergebnis ist aufgrund der komplizierteren Matrix positiv zu bewerten. Zu klären ist, ob die lineare Berechnung einer Ausgleichsfunktion eine statistisch richtige und sinnvolle Lösung ist. Dafür werden die Werte für eine quadratische Regression berechnet.

Tabelle 4.12 Ergebnisse der quadratischen Regression; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester

Parameter	Wert	Berechnung
$a$	-539,37	$a = \frac{Q_{xy} \cdot Q_{x^3} - Q_{x^2y} \cdot Q_{xx}}{(Q_{x^3})^2 - Q_{xx} \cdot Q_{x^4}}$
$b$	3974,24	$b = \frac{Q_{xy} - a \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}}$
$c$	514,46	$c = \frac{[\sum y_i - b \cdot \sum x_i - a \cdot \sum x_i^2]}{N}$
$E$	3227,75	$E = b + 2 \cdot a \cdot \bar{x}$

Parameter	Wert	Berechnung
$s_y$	166,21	$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - c \cdot \sum y_i - b \cdot \sum (x_i \cdot y_i) - a \cdot \sum (x_i^2 \cdot y_i)}{N - 3}}$
$s_{x0}$	0,051	$s_{x0} = \frac{s_y}{E}$
$V_{x0} / \%$	7,442	$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{x} \cdot 100\%$

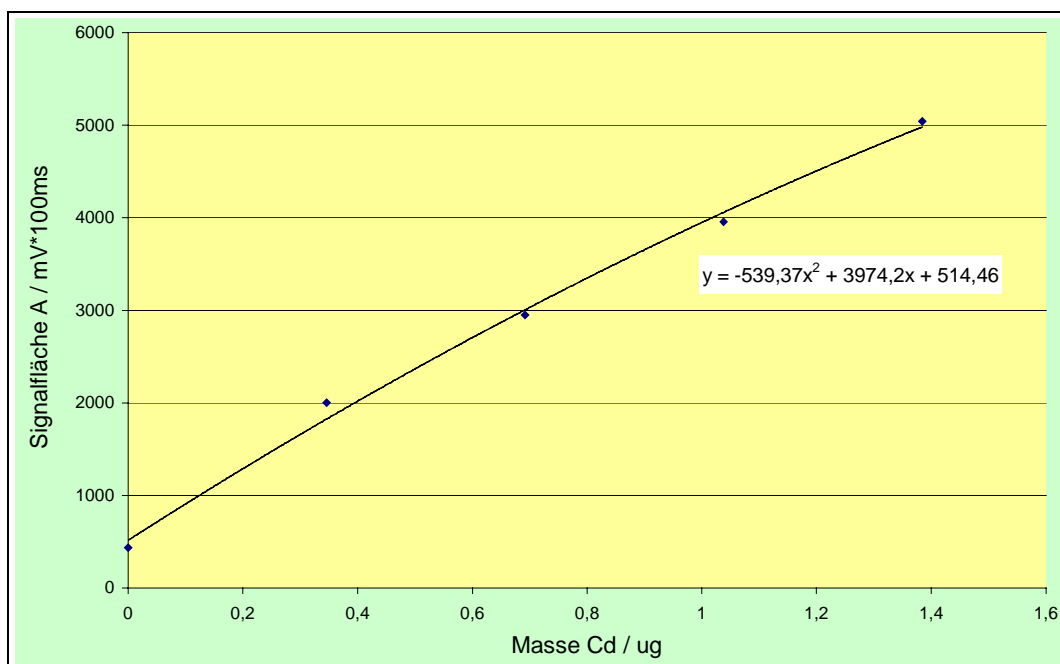


Abbildung 4.23 Darstellung der quadratischen Ausgleichsfunktion; Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester

Die relative Verfahrensstandardabweichung der quadratischen Regression ist mit  $V_{x0} = 7,4\%$  kleiner als bei der Berechnung der linearen Ausgleichsfunktion. Wie im vorherigen Fall muß mit einem Anpassungstest nach Mandel getestet werden, ob Varianzenhomogenität zwischen linearer und quadratischer Berechnungsmethode besteht.

Die Prüfgröße berechnet sich wie gehabt nach:

$$PG = \frac{\Delta s^2}{s_Q^2} \quad \text{mit } \Delta s^2 = [(N_L - 2) \cdot s_L^2] - [(N_Q - 3) \cdot s_Q^2]$$

Diese Prüfgröße wird mit einem tabellierten  $F$ -Wert verglichen. Die Freiheitsgrade betragen:

$$f_1 = 1 \quad (\text{per Definition})$$

$$f_2 = N - 3 \quad (N=5)$$

Damit kommt man zu folgenden Ergebnissen:

$$\Delta s^2 = 58372,571$$

$$PG = 2,113$$

$$F\text{-Tabelle}(f_1 = 1, f_2 = 2, P = 99\%) = 98,5$$

Auch im Fall der Bestimmung von Cd aus CdS in Polyester ist die Prüfgröße  $PG$  kleiner als der Wert der  $F$ -Tabelle. Damit gilt der Unterschied der relativen Verfahrensstandardabweichungen als nicht signifikant. Das System läßt sich demnach in dem gewählten Konzentrationsbereich linear kalibrieren. Für die Nachweisgrenze ergibt sich ein

$$\text{Wert von } m_{DL} = 3 \cdot \frac{56}{3227,75} = 0,052 \mu\text{g} .$$



#### 4.3.5 Bewertung der Cd-Bestimmung aus Polyesterharz

Die Untersuchung zum Vorgang der Verdampfung haben gezeigt, daß die ETV/AFS-Kopplungen für das vorliegende Probenmaterial zu verwenden ist. Die Thermogravimetrie zeigt, daß die Zersetzung und Verdampfung des Polyesters unter den gewählten Bedingungen nahezu vollständig möglich ist. Die Untersuchung der Gasphase durch Filterung läßt den Schluß zu, daß sich der organische Feststoff vom eingebundenen CdS trennen läßt.

Problematisch bleibt die Kondensation der verdampften Probe in der Transportstrecke mit dem Einschluß des Analyten. Des weiteren kann nur ein Bruchteil der Gesamtmenge des CdS bis in das AFS transportiert werden. Ein großer Anteil bleibt im Graphittiegel zurück und muß durch „Ausglühen“ entfernt werden. Unabhängig von diesem Phänomen liegen die relativen Standardabweichungen mit Werten um 8% in einem Bereich, der für die Verdampfung fester Proben sehr gut ist.

Das Meßsystem läßt sich mit der verwendeten Probe linear kalibrieren. Aufgrund des Matrixeinflusses liegen die zur Kalibration eingewogenen Massen deutlich über den Werten der ersten Versuche mit CdCl<sub>2</sub> aus Abschnitt 4.2. Die relative Verfahrensstandardabweichung liegt mit einem Wert von 8,7% im Bereich der Versuche mit CdCl<sub>2</sub>. Die Entscheidung für einen linearen Ansatz zur Kalibration ist statistisch eindeutig. Sie sollte jedoch regelmäßig überprüft werden, da es beim Transport von verdampften Feststoffen zu den erwähnten Transportphänomenen kommt (siehe Kondensation).

In weiteren Untersuchungen wird nun überprüft, ob sich das Meßsystem auch zur Bestimmung eines alternativen Elementes in einer anderen Matrix eignet.

## 4.4 Bestimmung von Blei aus PVC

### 4.4.1 Beschreibung des Probenmaterials

Zur Untersuchung wird pulverisiertes PVC (Polyvinylchlorid) mit definiertem Anteil an Pb-Stearat verwendet. Bleistearat ist ein Salz der Stearinsäure (Octadecansäure,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ ) und gehört in eine Gruppe von Salzen höherer Fettsäuren und Metallen, die beispielsweise als Trockenstoffe (Cobaltsalze), Schmiermittelzusätze (z.B. Calciumsalze), Trennmittel und als Zusätze in verschiedenen Kunststoffen verwendet werden. Pb-Stearat wirkt in PVC als Stabilisator.

Die Proben der Firma Acros haben Soll-Werte von 0,027%, 0,135%, 1,35% und 2,7% Blei. Wie bei den Polyesterproben wird der Gehalt mit einer unabhängigen Methode geprüft. Dazu werden die Pulverproben mit der RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) auf ihren tatsächlichen Pb-Gehalt überprüft. Es ergeben sich tatsächliche Gehalte von 0,0284%, 0,127%, 1,394% und 2,753% Blei. Bei der Bestimmung von Blei mit der Atomfluoreszenzspektrometrie werden die mit der RFA ermittelten Werte als richtig angenommen. Nähere Angaben zur RFA-Messung finden sich im Anhang.

Bleistearat ( $\text{Pb}(\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$ ) hat einen Schmelzpunkt von ca.  $125^\circ\text{C}$  und Polyvinylchlorid ist als thermisch instabile Verbindung zur Verdampfung gut geeignet. Daher bot sich diese Probe zur Untersuchung mit der ETV/AFS-Kopplung an.

## 4.4.2 Untersuchung zur Verdampfung von PVC

Wie schon bei der Verdampfung von Polyester soll überprüft werden, inwieweit sich die Probe unter den für die ETV gewählten Bedingungen verdampfen läßt. Dazu wird mit Hilfe der Thermogravimetrie der Massenverlust und die Zersetzungstemperaturen von reinem PVC-Pulver und einer Probe PVC mit 2,753% Blei überprüft. Unter Argon-Atmosphäre wird mit einer Aufheizrate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von  $T=950^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Wiederum wurden Tiegel aus Aluminiumoxid verwendet. Als Probenmenge werden ca. 17 mg PVC-Pulver eingewogen<sup>6</sup>.

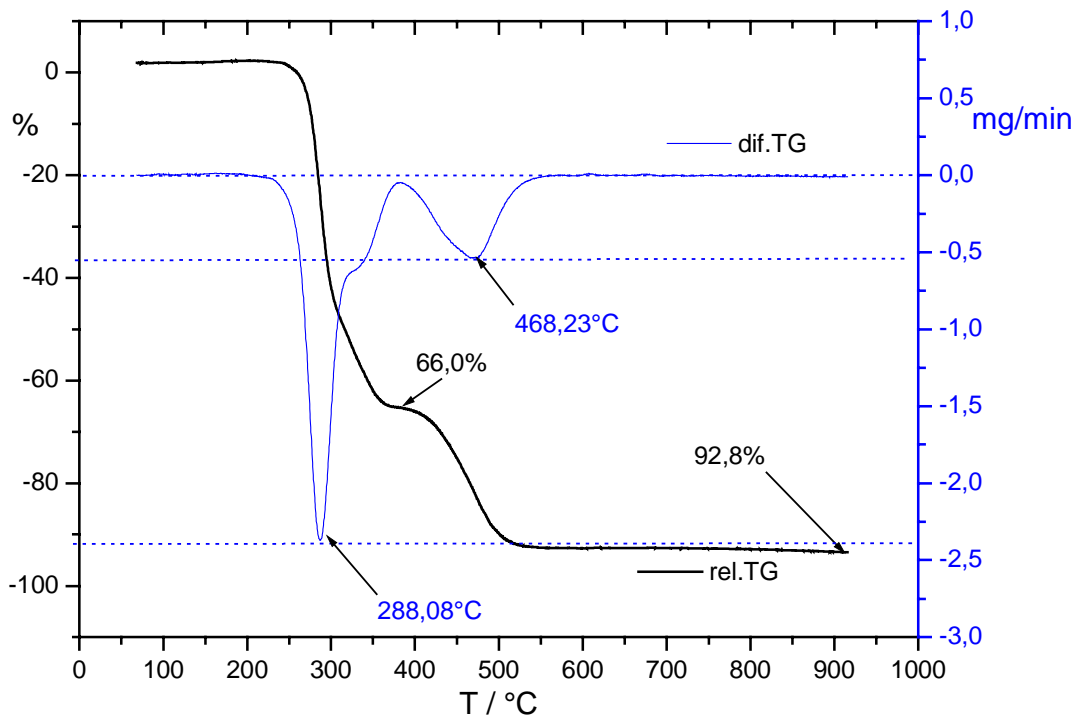


Abbildung 4.24 TG-Kurve eines Polyvinylchlorids ohne Zusatz von Pb-Stearat, Temperatur - rel. TG / dif. TG

<sup>6</sup> die genauen Einwaagen finden sich im Anhang

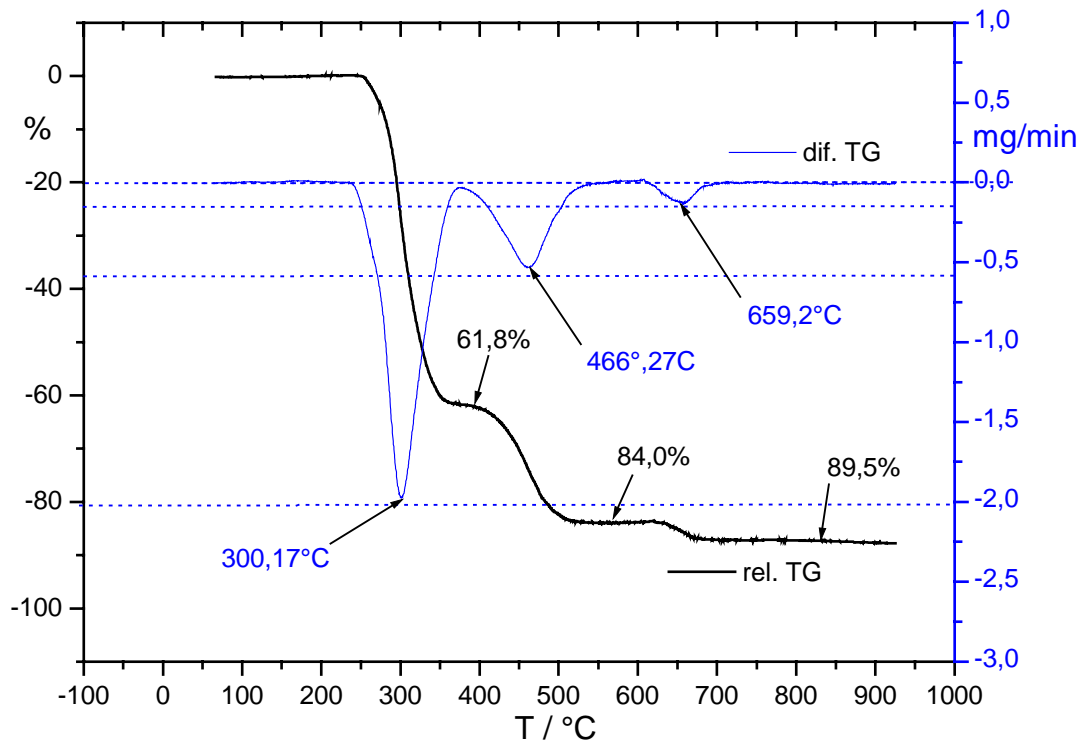


Abbildung 4.25 TG-Kurve eines Polyvinylchlorids mit 2,753% Pb;  
Temperatur - rel. TG / dif. TG

Bei beiden TG-Kurven ist das thermische Verhalten von PVC gut zu beobachten. Der Verlauf der TG-Kurve deckt sich mit bekannten Ergebnissen zur Verdampfung von PVC[112]. Die Zersetzung verläuft den Erkenntnissen nach in zwei Schritten. Im ersten Zersetzungsschritt bei ca. 300°C erfolgt die Abspaltung von HCl-Gas und die Zerstörung langer Molekülketten. Dabei bilden sich unter anderem kleinere Ringsysteme aus Kohlenstoff (z.B. Benzen). Im zweiten Schritt werden bei ca. 460°C die entstandenen Strukturen weiter aufgelöst. Als Rückstand bleibt eine Masse aus Ruß zurück.

Bei reinem PVC (siehe Abbildung 4.24) wird im ersten Zersetzungsschritt ein Massenverlust von 66% beobachtet, im zweiten Schritt wird ein Massenverlust auf 92,8% erreicht. Dieser Wert wird durch das erneute Wiegen des Rückstandes bestätigt.

Bei der Anwesenheit von Pb-Stearat (siehe Abbildung 4.25) ist eine dritte Zersetzungsstufe zu beobachten, die ihre maximale Geschwindigkeit bei ca. 660°C erreicht. Im ersten Zersetzungsschritt nimmt die Masse der Probe um nur 61,8% ab, im zweiten Schritt wird ein Massenverlust von 84% erreicht. Erst im erwähnten dritten Zersetzungsschritt nimmt die

Masse der Probe auf 89,5% der Ausgangsmasse ab. Dies bedeutet, daß sich das mit Pb-Stearat versetzte PVC nicht in der gleicher Weise zersetzt wie PVC.

Im Vergleich zum Polyester macht sich bei der Verdampfung von PVC die Abwesenheit von Sauerstoff, der eine Verbrennung des Feststoffs unterstützt, bemerkbar. Daher ist der Massenverlust bei PVC geringer und es bleibt ein Rückstand mit größerer Masse zurück.

Es bleibt festzuhalten, daß sich der Kunststoff unter den gewählten Bedingungen in ausreichendem Maße verdampfen läßt. Die Untersuchung der Probe mit der ETV/AFS-Kopplung ist daher durchaus sinnvoll.

#### 4.4.3 Verwendete Meßmethode

Für Bestimmung von Blei aus Pb-Stearat in PVC wird der Photomultiplier des Atomfluoreszenzspektrometers mit einem VIS-Sperrfilter versehen, mit dem Wellenlängen im sichtbaren Bereich (ab 420 nm) ausgeblendet werden. Als Anregungsquelle wird eine Blei-Hohlkathodenlampe verwendet.

Bei den Messungen werden definierte Massen der vier vorhandenen Proben verdampft. Als Blindprobe dient reines PVC-Pulver. Die Verdampfung erfolgt unter den in Tabelle 4.13 angegebenen Bedingungen. Da die TG-Messungen gezeigt haben, daß es den wesentlichen Unterschied einer dritten Zersetzungsstufe zwischen der Blindprobe und den Proben gibt, ändern sich die Betriebsparameter. Aufgrund der Erfahrung mit den TG-Messungen wird im Vergleich zur Cadmium-Bestimmung über einen längeren Zeitraum verdampft und parallel mit den Atomfluoreszenzmessungen begonnen.

Tabelle 4.13 Parameter von ETV und AFS für die Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC

<b>ETV</b>	
Probenmasse	1,0 – 5,0 mg
Verdampfungstemperatur $T_{\text{Verdampfung}}$	1400°C
Verdampfungszeit $t_{\text{Verdampfung}}$	47s
<b>AFS</b>	
Verzögerung nach Start der ETV	0s
Anregung	Pb – HKL
$I_{\text{Lampe}}$	14 mA
$T_{\text{Atomisierung}}$	1200°C
$U_{\text{Entladung}}$	55 V
$T_{\text{Detektion}}$	1s
$t_{\text{Delay}}$	3s
Gasstrom Argon	2000 ml/min

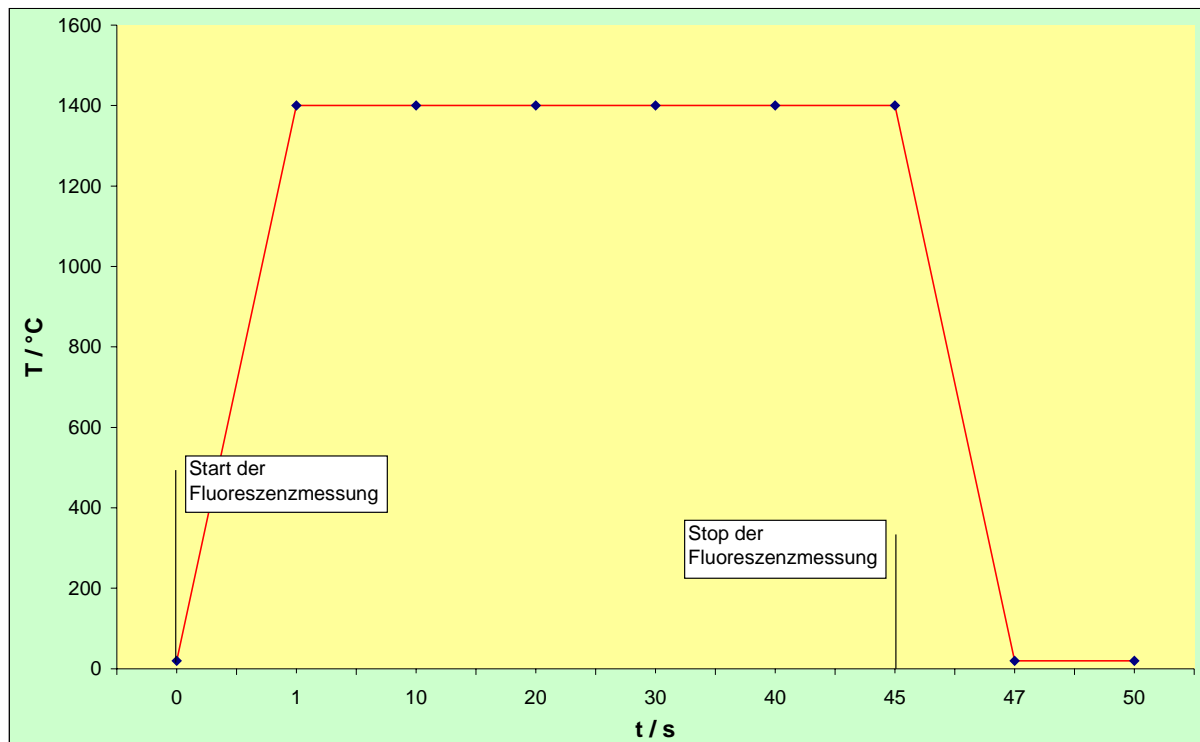


Abbildung 4.26 Zeitliche Verknüpfung von ETV - und AFS - Programm; Bestimmung von Pb in Pb-Stearat in PVC

Zur Bestimmung einer Gesamtintensität werden zwölf Einzelmessungen herangezogen. Nach Beendigung der Meßreihe kann der im Tiegel befindliche Rückstand unter Zufuhr von Luft bei einer Temperatur von  $T=2000^{\circ}\text{C}$  nahezu vollständig verdampft werden.

Die Parameter der Messung werden unter Berücksichtigung der Signalintensität, des Signal/Rausch-Verhältnisses und der Wiederholbarkeit nach umfangreichen Meßreihen ausgewählt. Dennoch ergeben sich in Abweichung zu den Untersuchungen mit Polyesterharz einige wichtige Beobachtungen.

In Abbildung 4.27 ist zu erkennen, daß die Wiederholbarkeit der Messungen schlechter als bei vorangegangenen Experimenten ist. Die relativen Standardabweichungen für die Bestimmung von Blei liegen im Bereich von 12% bis 40% und sind damit deutlich höher als bei den vergleichbaren Messungen, die mit Polyesterharz durchgeführt wurden. Weiterhin sind die maximalen Intensitäten der Einzelmessungen deutlich niedriger als bei der Cd-Bestimmung. Dabei muß man berücksichtigen, daß eine relativ hohe absolute Masse Blei in der Probe vorliegt.

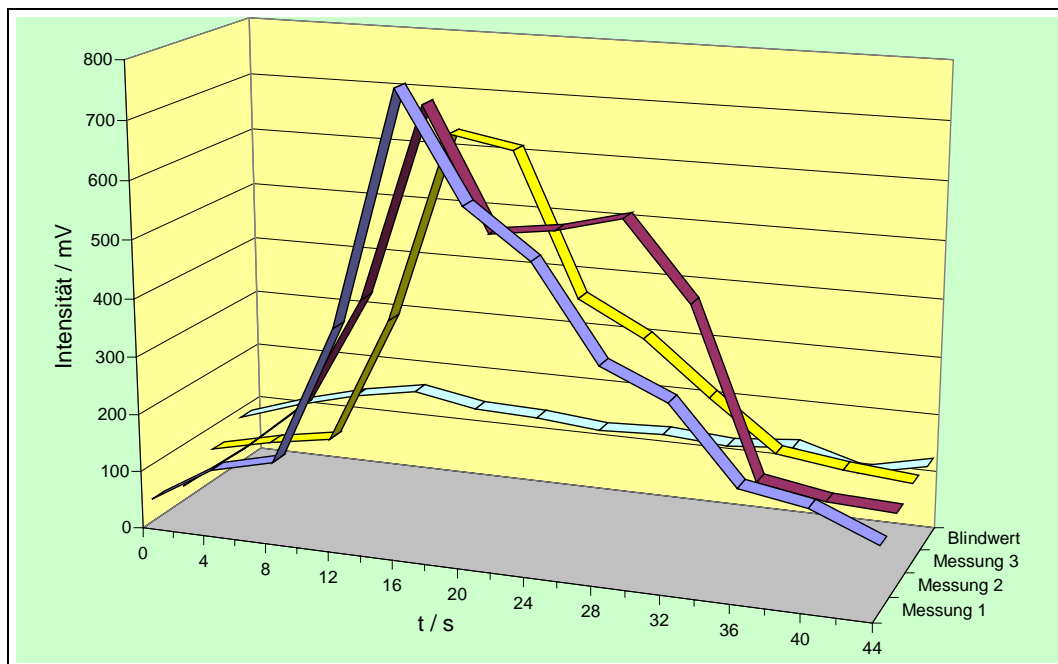


Abbildung 4.27 Wiederholbarkeit der Meßreihen bei gleicher Masse Pb ( $28,7 \mu\text{g}$  Pb;  $2 \text{ mg}$  der Probe3 mit 1,394% Pb)

Zur Beurteilung des Meßprogramms werden im Folgenden die verwendeten Parameter kritisch betrachtet. Es soll geklärt werden, an welchem Punkt der Methode Schwachpunkte auftreten. Dabei sei darauf hingewiesen, daß die Homogenität der Probe und die Bleigehalte mit der Röntgenfluoreszenzanalyse zweifelsfrei bestimmt werden konnten und damit nicht die Ursache der schlechteren Wiederholbarkeiten sind.

#### 4.4.3.1 Betrachtung der ETV-Parameter

Durch die Untersuchung zum thermischen Verhalten der PVC-Proben mit der Thermogravimetrie kann gezeigt werden, daß sich das PVC bei der gewählten Temperatur gut verdampfen läßt. Daß dabei ein größerer Rückstand zurückbleibt als bei der Verdampfung von Polyester beeinflusst die spätere Bestimmung von Blei nicht.

Bei Verdampfung von reinem PVC ohne Zusatz von Pb-Stearat werden nur Blindwerte und keine Atomfluoreszenzstrahlung registriert. Bei Verdampfung einer Probe mit definiertem Blei-Gehalt wird jedoch nach Anregung mit einer Blei-HKL Atomfluoreszenzstrahlung detektiert. Dies zeigt, daß es unter den gewählten Temperaturbedingungen möglich ist, mit dem Atomfluoreszenzspektrometer Blei im verdampften PVC zu bestimmen.

Wird der Graphittiegel ohne erneute Füllung mit Probe ein weiteres mal erhitzt, kann keine Blei-Fluoreszenz mehr gemessen werden. „Memory-Effekte“ wie sie bei der Bestimmung von Cd aus Polyester zu beobachten waren, kommen bei dieser Probe nicht vor. Dies läßt sich aus Abbildung 4.28 deutlich ablesen.

Die gewählte Verdampfungstemperatur ist demnach ausreichend. Der Intensitätsverlauf der einzelnen Atomfluoreszenzsignale zeigt, daß auch die zeitliche Verknüpfung von ETV- und AFS-Programm sinnvoll gewählt ist.



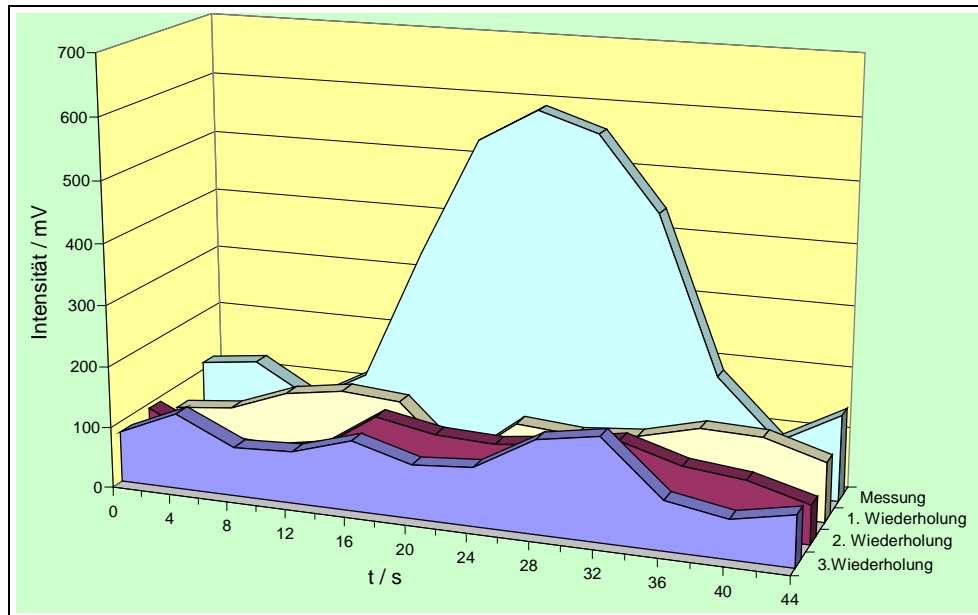


Abbildung 4.28 Verlauf der Intensitäten bei Wiederholmessungen ohne erneute Füllung des Graphittiegels (Blindmessungen)

Der Argon-Fluß ist mit  $2000 \text{ ml/min}$  wie bei vorherigen Experimenten hoch gewählt, liefert jedoch die höchsten Signalintensitäten (siehe Abbildung 4.28). Verglichen mit der Cadmium-Bestimmung sind sie allerdings niedrig.

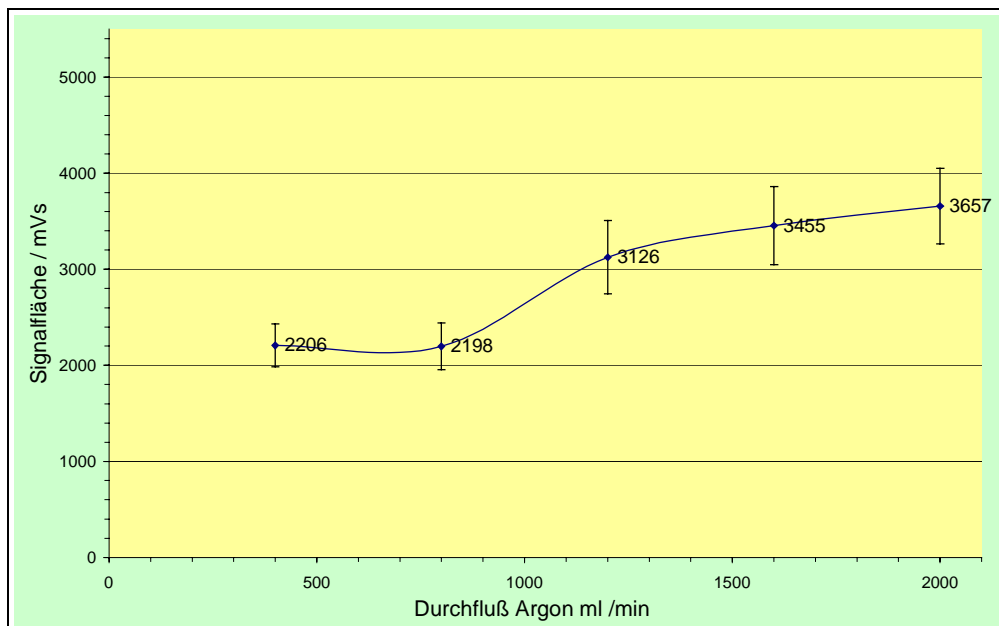


Abbildung 4.29 Einfluß des Trägergasstroms auf das Atomfluoreszenzsignal bei gleicher Masse Pb ( $25,1 \mu\text{g}$  ;  $1,8\text{mg Probe3}$   $1,394\%$  Pb)

In Abbildung 4.29 sind neben den Meßwerten die absoluten Standardabweichungen für drei Wiederholmessungen graphisch dargestellt. Die relativen Standardabweichungen liegen im Bereich von 10 bis 12%.

Mit den gewählten Parametern für die elektrothermische Verdampfung sind die wesentlichen Voraussetzungen erfüllt. Grundsätzlich gelingt es, Blei in die Analyseneinheit zu transportieren und dabei kann ein Anstieg und ein Abfall der Fluoreszenzintensitäten innerhalb des Meßzeitraumes beobachtet werden.

Dennoch sind die Werte für die Wiederholbarkeit und die Signalintensität nicht befriedigend.

#### 4.4.3.2 Betrachtung der AFS-Parameter

In der Analyseneinheit des AFS sind zwei Parameter von Bedeutung. Zum einen ist dies die Atomisierungstemperatur der Tantalspirale ( $T_{\text{Atomisierung}}$ ), zum anderen die Intensität der Anregungsstrahlung. Sie wird im Spektrometer über den Betriebsstrom der Hohlkathodenlampe ( $I_{\text{Lampe}}$ ) gesteuert. Diese Parameter müssen so gewählt werden, daß sie zu einem maximalen Signal führen, ohne den Streulichtanteil zu erhöhen. Wie bei der Beschreibung des Spektrometers bereits erklärt wurde, erfolgt mit jeder Messung eine Streulichtmessung, deren Wert als Korrektur von der Fluoreszenzmessungen subtrahiert wird. Im vorliegenden Versuchsaufbau ist zu beachten, daß ein Kantenfilter verwendet wird, der Strahlung verschiedener Wellenlängen passieren läßt. Der Detektor reagiert daher empfindlicher auf Streustrahlung als dies bei der Verwendung eines Interferenzfilters der Fall ist.

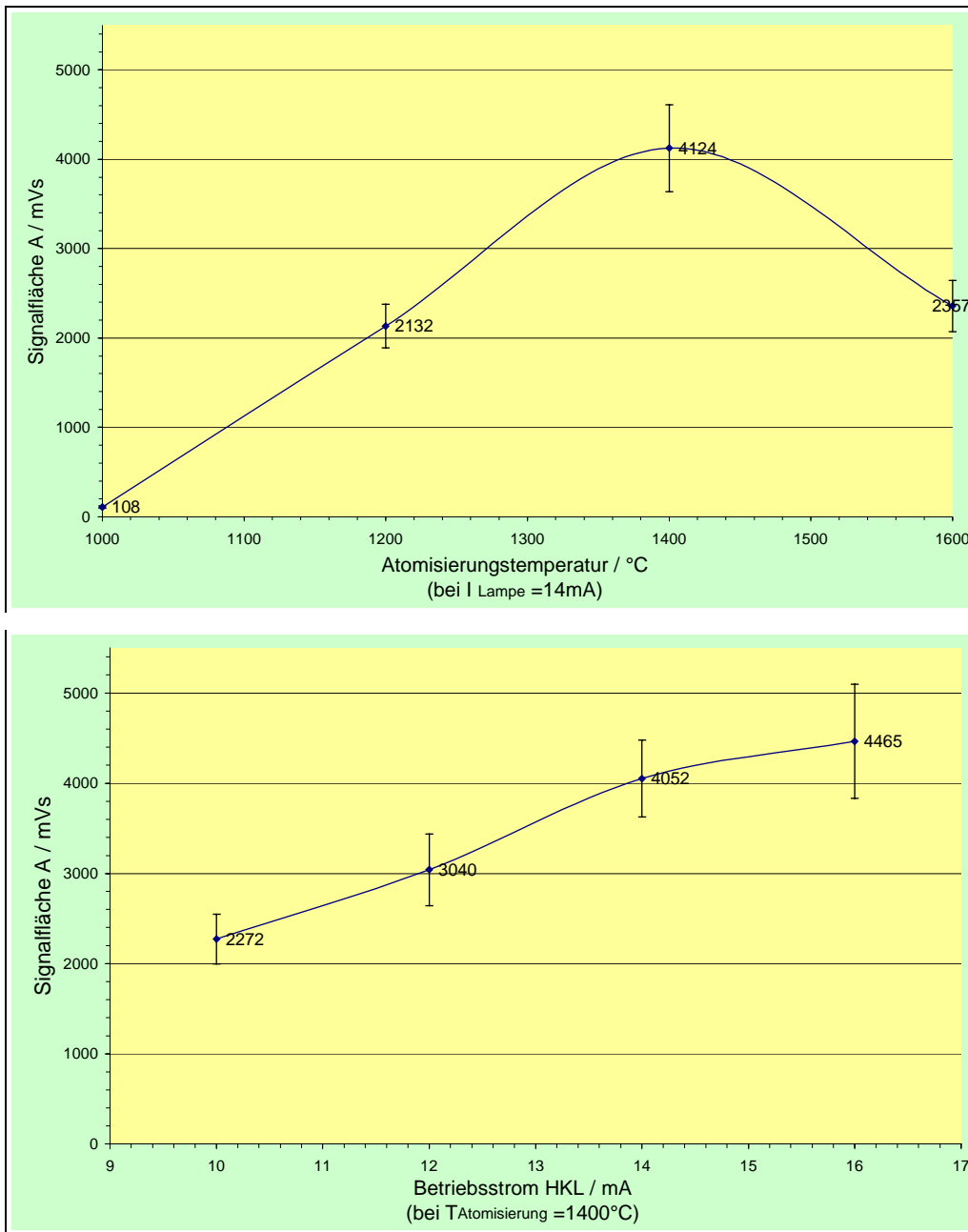


Abbildung 4.30 Einfluß von Atomisierungstemperatur und Anregungsstrahlung auf das Atomfluoreszenzsignal bei gleicher Masse Pb

An den in Abbildung 4.30 dargestellten Ergebnissen kann man ablesen, daß die gewählten Parameter mit einer Atomisierungstemperatur von  $T_{\text{Atomisierung}}=1400^{\circ}\text{C}$  und einem Lampenstrom von  $I_{\text{Lampe}}=14\text{ mA}$  maximale Intensitäten erreicht werden können. Dabei zeigt sich, daß eine weitere Erhöhung der Atomisierungstemperatur zu einer Signalverringering führt. Begründet ist dies in der beschriebenen Erhöhung des Korrekturwertes durch die

Lichtemission der glühenden Tantalspirale. Der Lampenstrom läßt sich auf maximal 14 mA einstellen. Dieser relativ hohe Stromfluß kann nicht dauerhaft gehalten werden, da dieser Wert weit oberhalb der empfohlenen Einstellungen für Hohlkathodenlampen liegt. Die Lebensdauer der Lampe wird durch den erhöhten Stromfluß drastisch reduziert. Eine weitere Erhöhung des Stroms führt zu einem „unruhigem“ Brennen der Lampe. Dies zeigt sich wiederum durch eine verschlechterte Wiederholbarkeit.

Trotz der schlechten Wiederholbarkeiten, deren Ursache nicht eindeutig geklärt werden können, wird eine Kalibrierung der Methode durchgeführt, um zu zeigen, daß es grundsätzlich möglich ist eine quantitative Bestimmung von Blei aus einem Feststoff durchzuführen.

#### 4.4.4 Kalibrierung der Methode

Unter Verwendung der oben angegebenen Parameter wird eine Kalibrierung zur quantitativen Bestimmung von Blei in PVC durchgeführt. Verwendet werden die PVC-Proben mit Gehalten von 0,127% (P2) und 1,394% Blei (P3) und reines PVC-Pulver (P0).

Tabelle 4.14 Meßwerte für die Kalibration; Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC

Nummer	Einwaage <i>mg</i>	$X_i$ (Masse Pb / $\mu\text{g}$ )	$y_i$ (Signalfläche A)	RSD (n=3) %
1	2,5 (P0)	0	516,52	4,23
2	1,2 (P3)	6,35	818,67	46,63
3	1,8 (P3)	16,72	2322,67	11,44
4	5,0 (P2)	25,09	4894,10	18,65

In Tabelle 4.15 sind die entscheidenden Ergebnisse für quadratische und lineare Regression zusammengefaßt. Es ist zu erkennen, daß ein Zusammenhang von Signalintensität und der Konzentration von Blei besteht. Gleichzeitig zeigen die schlechten und stark schwankenden Standardabweichungen, daß man ohne weitere Prüfung von einer Inhomogenität der

Varianzen ausgehen kann. Insbesondere die relative Standardabweichung für Kalibrationspunkt Nr.2 ist überproportional hoch, obwohl mit gleicher Probe der Punkt Nr.3 gemessen wurde. Dennoch wird in eine Berechnung für lineare und quadratische Regression durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 4.15 zusammengefaßt sind

Tabelle 4.15 Ergebnisse der linearen und quadratischen Regression; Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC

Parameter	Wert	
	Lineare Regression	Quadratische Regression
$E$ Empfindlichkeit	172,81	164,49
$s_y$ Reststandardabweichung	694,31	97,42
$s_{x0}$ Verfahrens- Standardabweichung	4,02	0,59
$V_{x0} / \%$ relative Verfahrens- Standardabweichung	33,37	4,91

Die quadratische Lösung liefert die bessere Verfahrensstandardabweichung, doch die sehr hohen relativen Standardabweichungen machen eine vernünftige Kalibrierung der Methode unmöglich.

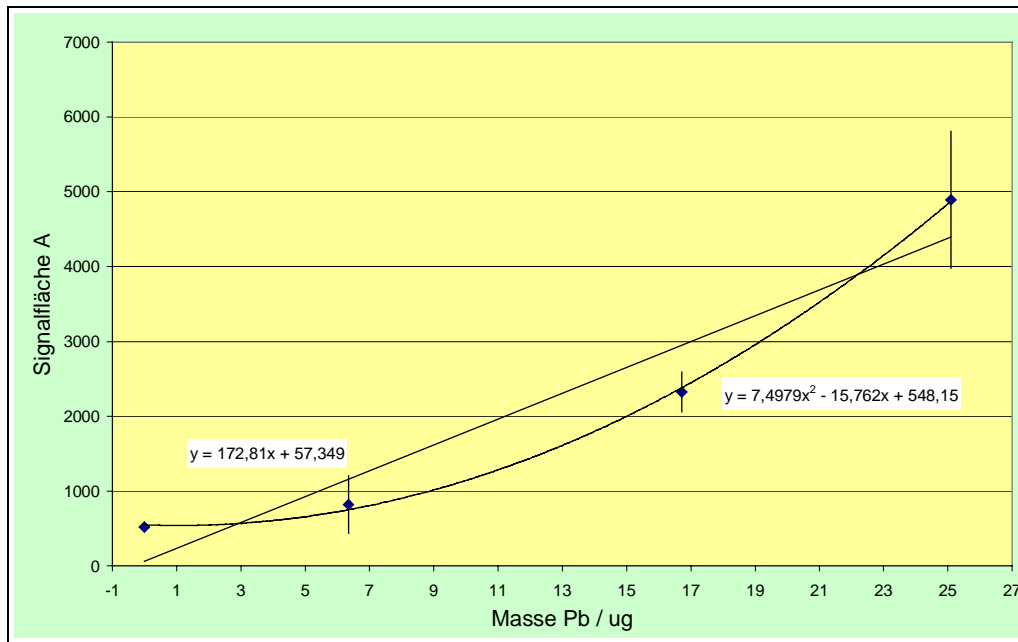


Abbildung 4.31 Versuch einer Kalibrierung für die Bestimmung von Pb aus Pb-Stearat in PVC-Pulver

In Abbildung 4.31 zeigt sich allerdings der Trend, daß die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung von Blei aus PVC mit der ETV/AFS-Kopplung nicht ausgeschlossen werden darf. Einziges Hindernis sind die schlechten Wiederholbarkeiten.

#### 4.4.5 Beurteilung der Methode

Bei den Untersuchungen mit der Thermogravimetrie kann gezeigt werden, daß sich die PVC-Proben unter Argon-Atmosphäre verdampfen lassen. Bei Anwesenheit von Bleistearat ist allerdings ein größerer Rückstand zu beobachten.

Unter den gewählten Betriebsparametern kann Atomfluoreszenzstrahlung des Elementes Blei eindeutig gemessen werden. Die Gesamtintensität der Signale liegt allerdings deutlich unter den zuvor mit dem Element Cadmium erhaltenen Werte. Zudem lassen sich die Meßreihen nur mit hohen Standardabweichungen wiederholen.

Die Betriebsparameter der beiden Module ETV und AFS können nicht weiter optimiert werden. Aus diesem Grund ist nur ein qualitativer Einsatz der entwickelten Methode möglich.

Offensichtlich gelingt es trotz großer Probenmassen nicht, eine hohe Dichte von Atomen im Strahlengang zu erzeugen. Die Strecke, die von der verdampften Probe von der ETV zum AFS zurückgelegt werden muß, ist im vorliegenden Fall unter Umständen zu lang. Sie kann jedoch aus baulichen Gründen nicht verkürzt werden. Erhöhte Blindwerte nach einer erfolgten Messung sind nicht zu beobachten. Eventuelle bleihaltige Rückstände im Tiegel lassen sich unter den gewählten Bedingungen nicht weiter verdampfen.

Ein Großteil der Probe läßt sich allerdings sehr leicht verdampfen, was eine zeitlich korrekte Verknüpfung der Teilschritte Verdampfung und Atomisierung kompliziert. Die zeitliche Verknüpfung in Verbindungen mit einer gut reproduzierbaren Verdampfung der Probe ist ein kritischer Punkt bei der quantitativen Nutzung einer Kopplung aus ETV und AFS. An diesem Punkt könnte die Ursache für die schlechten Wiederholbarkeiten liegen.

Des Weiteren läßt sich nicht genau sagen, in welchem Aggregatzustand bzw. in welcher Verbindung der Analyt die Atomisierungseinheit erreicht. Hierin könnte der Grund für die relativ niedrigen Signalintensitäten liegen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Kopplung einer Einheit zur elektrothermischen Verdampfung mit einem Atomfluoreszenzspektrometer realisiert. Bei dem Atomfluoreszenzspektrometer handelt es sich um eine Geräteentwicklung, die ursprünglich zur Gasanalytik genutzt wurde und die sich zur Atomisierung einer kapazitiv geheizten Tantalspirale bedient. Mit diesem Analysengerät lassen sich maximal 12 transiente Einzelsignale innerhalb einer Meßreihe aufnehmen. Die ETV wurde für eine Kopplung mit einem ICP entwickelt und besitzt einen Probenziegel aus Graphit, der durch Widerstandsheizung erhitzt wird. Um einen störungsfreien Transport der Probe mit dem Trägergas Argon zu gewährleisten, wurde ein neuer Meßkopf für das AFS gebaut und eine Verbindung zwischen ETV und AFS durch eine 28 cm lange Schlauchverbindung aus PFA mit einem Innendurchmesser von  $\varnothing_{\text{innen}} = 4,8 \text{ mm}$  gewählt. Der Gasfluß des Trägergases wurde mit einem Wert von 2000 ml/min optimal eingestellt.

Am Beispiel der Verdampfen von  $\text{CdCl}_2$  konnte gezeigt werden, daß sich aus den erhaltenen Einzelsignalen der Meßreihen ein Gesamtsignal errechnen läßt. Zur Anregung dient dabei eine Cd-Hohlkathodenlampe, gemessen wird unter Einsatz eines Interferenzfilters bei einer Wellenlänge von 228 nm. Die Abstimmung der beiden Einheiten kann optimiert werden, so daß die relativen Standardabweichungen bei Wiederholungsmessungen für diese Probe zwischen 3% und 8% liegen. Für einen Bereich von 1 ng bis 10 ng Cd kann eine lineare Kalibration durchgeführt werden. Die relative Verfahrensstandardabweichung liegt bei 8%. Die berechnete Nachweisgrenze liegt bei  $m_{DL} = 0,46 \text{ ng}$ .

Nach der Erarbeitung der Methode wurde als Feststoffprobe Polyesterharz verdampft, das einen definierten Anteil CdS enthält. Auch für diese Matrix konnte ein Programm entwickelt werden, das für die Wiederholbarkeit relative Standardabweichungen von 5% bis 7% liefert und sich in einem Massenbereich von 0,3 µg bis 1,4 µg Cd linear kalibrieren läßt. Die relative Verfahrensstandardabweichung liegt mit 8,7% höher als bei den Versuchen mit  $\text{CdCl}_2$ . Gleiches gilt für die berechnete Nachweisgrenze, die bei  $m_{DL} = 0,052 \mu\text{g}$  liegt. Durch Untersuchungen mit der Thermogravimetrie konnte das thermische Verhalten der Probe unter Inertgas beobachtet werden. In Verbindung mit Untersuchungen der Probenstrecke und durch



das Filtern der Gasphase konnte gezeigt werden, daß es mit großer Wahrscheinlichkeit zur Abtrennung des Cadmium von der Feststoffmatrix kommt. In Höhe der Analyseneinheit konnten keine Rückstände und Partikel gefunden werden, die Cadmium enthalten. Daher wird davon ausgegangen, daß sich zum Zeitpunkt der Messungen in der Atomisierungseinheit vornehmlich gasförmiges Cadmium bzw. Cadmiumverbindungen befinden.

Während des Transportvorgangs kommt es zu Kondensationsvorgängen, die zu Verlusten führen. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß sich größere Partikel in der Verbindungsstrecke absetzen und die Analyseneinheit nicht erreichen. Die Transporteffizienz wurde unter Berücksichtigung der Beobachtungen in grober Abschätzung mit ca. 20% beziffert. Für ETV-Kopplungen ist dieser Wert realistisch.

Um die Möglichkeiten des Systems weiter beurteilen zu können, wurde eine zweite Probe untersucht. Dabei handelt es sich um Blei in einer Matrix aus PVC. In der Analyseneinheit wurde dafür ein VIS-Sperrfilter eingesetzt und mit einer Pb-Hohlkathodenlampe zur Atomfluoreszenz angeregt. Auch für diese Probe konnte die Möglichkeit zur Verdampfung der Probe in TG-Messungen nachvollzogen werden. Allerdings war ein größerer Rückstand zu beobachten. Obwohl alle Parameter der Meßmethode kritisch überprüft wurden, konnte keine befriedigende Wiederholbarkeit für die Bleibestimmung erreicht werden. Die relativen Standardabweichungen liegen bei Werten von bis zu 45% in einem Bereich, der eine vernünftige Kalibrierung zur quantitativen Bestimmung nicht möglich macht. Als Ursache für die mangelhafte Wiederholbarkeit wird unter anderem die zeitliche Abstimmung von ETV und AFS angesehen. Im Versuch einer Kalibrierung kann allerdings gezeigt werden, daß ein Zusammenhang zwischen der enthaltenen Masse Blei und der Signalintensität besteht. Der Nachweis von Blei ist gleichfalls eindeutig.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ein quantitativer Einsatz möglich ist, dieser jedoch für jede Matrix kritisch überprüft werden muß. Dabei liegen die Probleme im Bereich der zeitlichen Abstimmung der gekoppelten Systeme und in der transienten Meßtechnik des Atomfluoreszenzspektrometers. Die Ergebnisse lassen weitere Untersuchungen zu der Kopplung aus ETV und AFS sinnvoll erscheinen.

---

## 6 Literatur

- [1] D. A. Rusack, B. C. Castle, B.W. Smith, J. D. Winefordner  
*Trends Anal. Chem.* **17**(8-9), 453 (1998)
- [2] H. E. Bauer, F. Leis, K. Niemax  
*Spectrochim. Acta* **53**, 1815 (1998)
- [3] A. Morak, A. Unkroth, R. Sauerbrey, K. Schneider  
*Field Anal. Chem. Technol.* **3**, 185 (1999)
- [4] R. Sattmann, I. Monch, H. Krause et al.  
*Appl. Spectroscop.* **52**, 456 (1998)
- [5] L.A. Gray  
*Analyst* **110**, 551 (1985)
- [6] L. Moenke-Blankenburg  
*Spectrochimica Acta Rev.* **15**, 1 (1993)
- [7] S. A. Darke, J. F. Tyson  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **8**, 145 (1993)
- [8] B.J. Fryer, S. E. Jackson, H. P. Longrich  
*Can. Min. J.* **33**, 303 (1995)
- [9] M. Broadhead, R. Broadhead, J. W. Hager  
*Atomic Spectroscopy* **11**, 205 (1990)
- [10] M. Broadhead  
*Atomic Spectroscopy* **12**, 45 (1991)

- 
- [11] Y. Huang, Y. Shibata, M. Morita  
*Anal. Chem.* **65**, 2999 (1993)
- [12] P. Arrowsmith, S. K. Hughes  
*Applied Spectroscopy* **42**, 1231 (1988)
- [13] A. Golloch, T. Seidel (1994)  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **349**, 32
- [14] A. Golloch, D. Siegmund  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 804 (1997)
- [15] P. Barth, V. Krivan  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **9**, 773 (1994)
- [16] A.H. Ali, J.D. Winefordner  
*Anal Chim. Acta* **264**, 327 (1992)
- [17] A.H. Ali, J.D. Winefordner  
*Anal Chim. Acta* **264**, 319 (1992)
- [18] F.L. Fricke, o. Rose, J.A. Caruso  
*Anal. Chem.* **47**, 2018 (1975)
- [19] C.J. Park, J.C. van Loon, P. Arrowsmith, J.B. French  
*Anal. Chem.* **59**, 2191 (1987)
- [20] S.A. Darke, C.J. Pickford, J.F. Tyson (1989)  
*Anal. Proc.* **26**, 379 (1989)
- [21] J. Alvarado, P. Cavalli, N. Omenetto, G. Rossi  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **2**, 357 (1987)

- 
- [22] S.M. Schmertmann, S.E. Long, F. Browner  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **2**, 687 (1987)
- [23] J. Sneddon, F. Bet-Pera  
*Trends Anal. Chem.* **5**, 110 (1986)
- [24] K.C. Ng, J.A. Caruso  
*Appl. Spectrosc.* **7**, 719 (1985)
- [25] K. C. Ng, J.A. Caruso  
*Anal. Chim. Acta* **143**, 209 (1982)
- [26] G.F. Kirkbright, R.D. Snook  
*Anal. Chem.* **51**, 1938 (1979)
- [27] A. Golloch, M. Haveresch-Kock, F. Plantikow-Voßgätter  
*Spectrochimica Acta* **50B**, 501 (1995)
- [28] W. Schrön, A. Liebmann, G. Nimmerfall  
*Fresenius J. Anal. Chem.* 366, 79 (2000)
- [29] J. Bernhardt, T. Buchkamp, G. Hermann, G. Lasnitschka  
*Spectrochimica Acta* **54B**, 1821 (1999)
- [30] P. G. Mitchell, J. Sneddon  
*Talanta* **34**, 849 (1987)
- [31] G. Grabi, P. Cavalli, M. Achilli, G. Rossi, N. Omenetto  
*Atomic Spectroscopy* **3**, 81 (1982)
- [32] A. M. Gunn, D. L. Millard, G. F. Kirkbright  
*Analyst* **103**, 1066 (1978)

- 
- [33] R. S. Daniels, D. C. Wigfield  
*Anal. Chim. Acta* **248**, 575 (1991)
- [34] J. R. Dean, R. D. Snook  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **1**, 461 (1986)
- [35] T. Kantor  
*Spectrochim. Acta* **43B**, 1299 (1988)
- [36] P. Verrept, S. Boonen, L. Moens, R. Dams  
in: *Solid sample analysis*  
Editor: U. Kurfürst, Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [37] James D. Ingle, Stanley R. Crouch  
*Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1988
- [38] H. T. Betz, G. L. Johnson  
„*Spectroradiometric Principles*“  
in *Analytical Emission Spectroscopy, Vol. I, pt. II*  
Editor E.L.Grove, M.Dekker New York, 1971
- [39] J. Wilson, J. F. B. Hawkes  
*Optoelectronics: An Introduction*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey, 1983
- [40] J. D. Winefordner, S. G. Schulman, T. C. O’Haver  
*Luminescence Spectrometry*  
in: *Analytical Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1972
- [41] N. Omenetto, J. D. Winefordner  
*Appl. Spectroscopy* **26**, 555 (1972)
- [42] S. Greenfield  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **9**, 565 (1994)

- 
- [43] G. F. Kirkbright, M. Sargent  
*Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy*, Academic Press, London, 1974
- [44] C. Th. J. Alkemade, P. J. Th. Zeegers  
*Spectrochemical Methods of Analysis*, Wiley-Interscience, New York, 1971
- [45] D. W. Bryce, A. Izquierdo, M. D. Luque de Castro  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **10**, 1059 (1995)
- [46] W. T. Corns, P. B. Stockwell et al.  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **8**, 71 (1993)
- [47] A. D'Ulivo, L. Lampugnani, G. Pellegrini et al.  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **10**, 969 (1995)
- [48] D. Hueber, B. W. Smith, S. Madden, J. D. Winefordner  
*Applied Spectroscopy* **48(10)**, 1213 (1994)
- [49] T. Nakahara, T. Wasa  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **1**, 473 (1986)
- [50] S. Greenfield  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **10**, 183 (1995)
- [51] J. B. Simeonsson, K. C. Ng, J. D. Winefordner  
*Applied Spectroscopy* **45**, 1456 (1991)
- [52] Y. Duan, X. Du, Y. Li, Q. Jin  
*Applied Spectroscopy*, **49(8)**, 1079 (1995)
- [53] A. D'Ulivo, L. Lampugnani, R. Zamboni  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **5**, 225 (1990)

- 
- [54] M. A. Bolshov, V. G. Koloshnikov, S. N. Rudnev  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **7**, 99 (1992)
- [55] Steve J. Hill, J. B. Dawson, J. W. Price, I. L. Shuttler  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **10**, 199R (1995)
- [56] K. Tsujii, K. Kuga  
*Anal. Chim. Acta* **72**, 85 (1974)
- [57] Hengwu Chen, Wei Yao, Dexiu Wu, Ian D. Brindle  
*Spectrochimica Acta* **51B**, 1829 (1996)
- [58] K. Tsujii, K. Kuga  
*Anal. Chim. Acta* **101**, 199 (1978)
- [59] W. O. Walden, W. W. Harrison, B. W. Smith, J. D. Winefordner  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **9**, 1039 (1994)
- [60] A. D'Ulivo, P. Papoff  
*Talanta* **30**, 907 (1983)
- [61] A. D'Ulivo, R. Fuoco et al.  
*Talanta* **32**, 103 (1985)
- [62] B. V. Arkhangeskii, S. Grazhulene et al.  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **2**, 829 (1987)
- [63] S. Grazhulene, V. Khovstikov et al.  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **7**, 105 (1992)
- [64] V. Khvostikov, S. Grazhulene et al.  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **10**, 161 (1995)

- [65] S. Sjöström  
*Spectrochimica acta Rev.* **13**, 407 (1990)
- [66] L. Da, S. Y. Zhang, B. L. Huang et al.  
*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi* **53**(1), 108 (1999)
- [67] S. Y. Zhang, B. L. Huang et al.  
*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi* **20**(5), 75 (1999)
- [68] S. Y. Zhang, B. L. Huang et al.  
*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi* **20**(5), 76 (1999)
- [69] N. W. Bower, J. D. Ingle Jr.  
*Applied Spectroscopy* **35**, 317 (1981)
- [70] J. C. Van Loon  
*Anal. Chem.* **53**, 33A (1981)
- [71] K. C. Thompson  
*Analyst* **100**, 307 (1975)
- [72] T. Guo, M. Liu, W. Schrader  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **7**, 667 (1992)
- [73] L. Ebdon, J. R. Wilkinson  
*Anal. Chim. Acta* **194**, 177 (1987)
- [74] A. A. Brown, J. M. Ottaway, G. S. Fell  
*Anal. Chim. Acta* **172**, 329 (1985)
- [75] T. Nakahara, S. Kobayashi, S. Musha  
*Anal. Chim. Acta* **104**, 173 (1979)



- [76] S. Kobayashi, T. Nakahara, S. Musha  
*Talanta* **26**, 951 (1979)
- [77] J. Azad, G. F. Kirkbright, R. D. Snook  
*Analyst* **104**, 232 (1979)
- [78] J. Azad, G. F. Kirkbright, R. D. Snook  
*Analyst* **105**, 79 (1980)
- [79] B.T. Sturman  
*Applied Spectroscopy* **39**, 48 (1985)
- [80] M. B. de la Calle Guntinas, Y. Madrid, C. Camara  
*Anal. Chim. Acta* **252**, 161 (1991)
- [81] Z. Li, X. Shan, Z. Ni  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **332**, 764 (1988)
- [82] E. Bulska, P. Tschöpel, J. A. C. Broekaert, G. Tölg  
*Anal. Chim. Acta* **271**, 171 (1993)
- [83] M. J. Powell, D. W. Boomer, R. J. McVicars  
*Anal. Chem.* **58**, 2864 (1986)
- [84] Xiaowei Guo, Xuming Guo  
*Anal. Chim. Acta* **310**, 377 (1995)
- [85] L. Gámiz-Garcia, M. D. Luque de Castro  
*Talanta* **50**, 875 (1999)
- [86] C. M. Bara, M. L. Cervera, M. de la Guardia  
*Analytica Chimica Acta* **407**, 155 (2000)

- 
- [87] M. Segura, Y. Madrid, C. Cámara  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **14**, 13 (1999)1.
- [88] Youzhao He, Hamadi El Azouzi, M. L. Cervera, M. de la Guardia  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **13**, 1291. (1998)
- [89] V. Khvostikov, S. Grazhulene, A. Golloch  
*Spectrochimica Acta* **52B**, 1551 (1997)
- [90] X. Feng, J Sommar, K. Garfeldt, O. Lindquist  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **366**, 423 (2000)
- [91] Z. Xiao, J Sommar, S. Wie, O. Lindquist  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 386 (1997)
- [92] N. Omenetto (1989)  
*Spectrochimica Acta* **44B**, 131
- [93] M. A. Bolshov, A. V. Zybin, L. A. Zybina et al.  
*Spectrochimica Acta* **31B**, 493 (1976)
- [94] K. Dittrich, H.-J. Stärk  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **1**, 237 (1986)
- [95] M. A. Bolshov, A. V. Zybin, I. I. Smirenkina  
*Spectrochimica Acta* **36B**, 1143 (1981)
- [96] M. A. Bolshov, U. G. Koloshnikov, S. N. Rudnev et al.  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **7**, 99 (1992)
- [97] M. A. Bolshov, S. N. Rudnev  
*Spectrochimica Acta* **49B**, 1445 (1994)

- 
- [98] V. M. Apatin, B. V. Arkhangelskii, M. A. Bolshov et al.  
*Spectrochimica Acta* **44B**, 253 (1989)
- [99] S. A. Dashin, I. A. Mayorov, /M. A. Bolshov  
*Spectrochimica Acta* **48B**, 531 (1993)
- [100] W. C. Peslak, E. H. Piepmeier  
*Microchemical Journal* **50**, 253 (1994)
- [101] Mechthild Haveresch-Kock  
*Dissertation*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (1993)
- [102] Betriebsanleitung ETV 100, Fa. Fischer
- [103] Frank Wilgmann  
*Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (1997)
- [104] J.A.C. Broekaert  
*Spectrochimica Acta* **37B**, 359 (1982)
- [105] L. Ebdon, P. Goodall, S. J. Hill, P.B. Stockwell  
*J. Anal. Atom. Spectrometry* **8**, 723 (1993)
- [106] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1967-1997  
77<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Inc.
- [107] M. W. Tikkanen, T. M. Niemczyk  
*Anal. Chem.* **58**, 366 (1986)
- [108] K. Doerffel  
*Statistik in der analytischen Chemie*, 4.Aufl., VCH, Weinheim, 1968

- [109] W. Gottwald  
*Statistik für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [110] Jürgen Glitz  
*Diplomarbeit*, Gerhard-MercatorUniversität Duisburg (1995)
- [111] W. F. Hemminger, H.K. Cammenga  
*Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989
- [112] G. Matuschek  
*TG/MS-Untersuchungen zum Abbau von Polymeren*  
Vortrag bei: Lab Talk 97, *Thermische Analyse von Kunststoffen*, Wetzlar, 25.11.1997

## 7 Anhang

### Tabellenanhang

Tabelle 7.1: Daten zu Abbildung 4.12; Wiederholbarkeit der Atomfluoreszenzmeßreihen bei gleicher Masse Cd (10ng)

Meßzeitpunkt t nach Start der ETV s	Messung 1 Intensität mV	Messung 2 Intensität mV	Messung 3 Intensität mV
20	21	0	29
23	43	56	185
26	939	905	1450
29	1394	1445	1447
32	2045	1652	1982
35	1413	1669	1774
38	1452	1770	1508
41	1018	1015	751
44	515	483	559
47	380	241	417
50	346	344	341
53	554	148	166

Tabelle 7.2: Daten zu Abbildung 4.17; Wiederholbarkeit der Atomfluoreszenzmeßreihen bei der Bestimmung von Cadmium aus CdS in einer Polyesterharzmatrix

Meßzeitpunkt t nach Start der ETV s	Messung 1 Intensität mV	Messung 2 Intensität mV	Messung 3 Intensität mV
0	95	95	129
4	73	102	61
8	1105	1237	1293
12	1184	1293	1354
16	1125	1201	1391
20	966	849	646
24	58	14	34
28	41	0	83

Tabelle 7.3: Daten für die Untersuchungen von Polyesterharz mit der Thermogravimetrie

<u>Probe 1:</u>	
reines Polyesterharz	
Masse Probe	21,6 mg
Masse Referenz Tiegel:	202,3 mg (202,3 mg)
Masse Proben-Tiegel:	201,8 mg (201,9 mg)
Rückstand	0,1 mg
Starttemperatur	RT
Heizrate	10°C/min
Maximale Temperatur	950°C
<u>Probe 2:</u>	
Polyesterharz mit 2,44% Cd	
Masse Probe	21,1 mg
Masse Referenz Tiegel:	205,3 mg (205,3 mg)
Masse Proben-Tiegel:	199,9 mg (199,9 mg)
Rückstand	0,3 mg
Starttemperatur	RT
Heizrate	10°C/min
Maximale Temperatur	950°C

Tabelle 7.4: Daten für die Untersuchungen von PVC mit der Thermogravimetrie

<u>Probe 1:</u>	
reines PVC	
Masse Probe	16,8 mg
Masse Referenz Tiegel:	202,3 mg (202,3 mg)
Masse Proben-Tiegel:	201,4 mg (202,6 mg)
Rückstand	1,2 mg
Starttemperatur	RT
Heizrate	10°C/min
Maximale Temperatur	950°C
<u>Probe 2:</u>	
PVC mit 2,75% Pb	
Masse Probe	17,2 mg
Masse Referenz Tiegel:	205,3 mg (205,3 mg)
Masse Proben-Tiegel:	199,9 mg (201,7 mg)
Rückstand	1,8 mg
Starttemperatur	RT
Heizrate	10°C/min
Maximale Temperatur	950°C

Tabelle 7.5: Daten für die Kalibrierung des AAS zur Bestimmung von Cadmium in den Schlauchablagerungen (siehe Abschnitt 4.3.3.2)

Gehalt Pb ppb	Messung 1 E	Messung 2 E	Messung 3 E	Extinktion $\bar{E}$	s
0	0,012	0,01	0,012	0,011	0,001
2	0,156	0,16	0,168	0,161	0,006
5	0,336	0,33	0,342	0,336	0,006
7	0,455	0,446	0,476	0,459	0,015
12	0,644	0,656	0,649	0,650	0,006

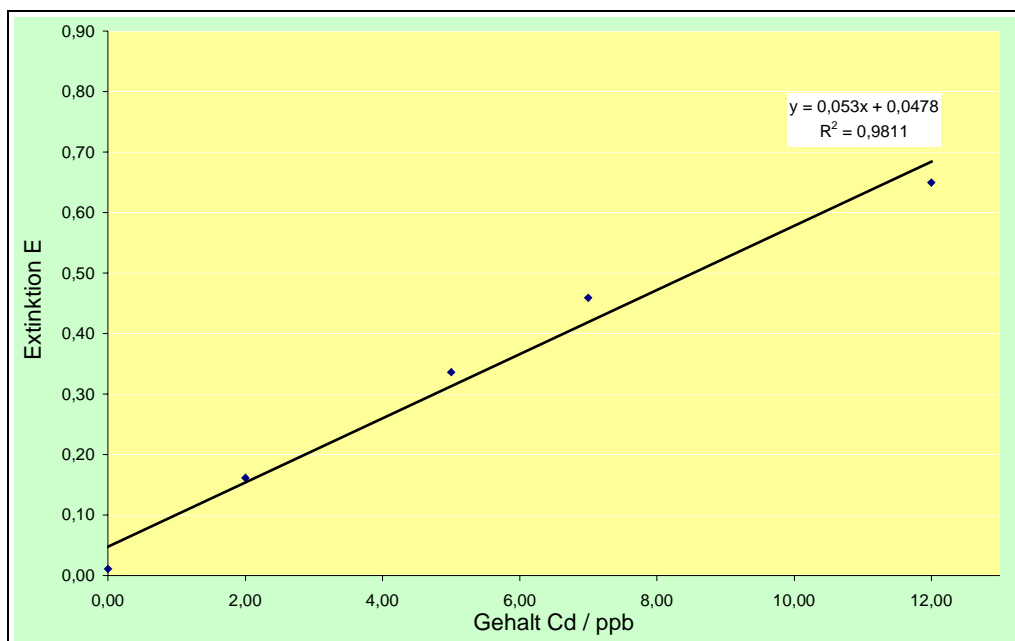


Abbildung 7.1: lineare Ausgleichsfunktion zur Berechnung der Cd-Gehalte in den Ablagerungen (Abschnitt 4.3.3.2)

Tabelle 7.6: Ergebnisse der AAS-Untersuchungen des gelösten Kondensates (siehe Abschnitt 4.3.3.2)

Probe (PFA-Rohr)	Messung 1 E	Messung 2 E	Messung 3 E	Extinktion $\bar{E}$	s	GehaltPb ppb	Masse Pb $\mu\text{g}$
1 (4cm)	0,644	0,663	0,663	0,657	0,011	11,469	0,57
2 (8cm)	0,401	0,389	0,387	0,392	0,008	6,482	0,32
3 (12 cm)	0,362	0,352	0,355	0,356	0,005	5,803	0,29
4 (16 cm)	0,311	0,326	0,335	0,324	0,012	5,192	0,26
5 (20 cm)	0,252	0,262	0,258	0,257	0,005	3,935	0,20
6 (24 cm)	0,223	0,242	0,24	0,235	0,005	3,513	0,18
7 (28 cm)	0,118	0,097	0,114	0,110	0,011	1,148	0,06



Tabelle 7.7: Ergebnisse der RFA-Untersuchung der PVC-Proben (siehe Abschnitt 4.4.1)

Probe	Masse g	Proben- zustand	Verdünnungs- material	Proben- drehung	Konzentration %	Fehler %
<b>1</b> (0,027% Pb)	3,3300	Pulver Küvette 28mm	Kein	Nein	0,02840	0,00096
<b>2</b> (0,135% Pb)	3,5900	Pulver Küvette 28mm	Kein	Nein	0,1269	0,0019
<b>3</b> (1,35% Pb)	3,670	Pulver Küvette 28mm	Kein	Nein	1,394	0,003
<b>4</b> (2,7% Pb)	3,1200	Pulver Küvette 28mm	Kein	Nein	2,753	0,011

Tabelle 7.8: Daten zu Abbildung 4.27; Wiederholbarkeit der Atomfluoreszenzmeßreihen bei gleicher Masse Pb (28,7 µg; 2mg Probe3 1,394% Pb)

<b>Meßzeitpunkt t nach Start der ETV /s</b>	Messung 1 Intensität mV	Messung 2 Intensität mV	Messung 3 Intensität mV	Blindmessung Intensität mV
0	39	26	58	83
4	104	104	83	119
8	131	195	102	148
12	373	393	327	168
16	776	729	659	148
20	595	524	639	144
24	515	539	397	134
28	356	568	339	139
32	307	437	249	131
36	180	153	166	141
40	161	134	151	109
44	114	129	141	134

Tabelle 7.9: Daten zu Abbildung 4.28; Verlauf der Intensitäten bei Wiederholmessungen ohne erneute Füllung des Graphittiegels

<b>Meßzeitpunkt t nach Start der ETV /s</b>	3. Wiederholung Intensität mV	2. Wiederholung Intensität mV	1. Wiederholung Intensität mV	Messung Intensität mV
0	83	92	63	112
4	124	48	73	124
8	80	41	109	70
12	85	58	124	122
16	114	122	117	339
20	87	104	26	534
24	95	100	102	590
28	151	112	95	559
32	168	129	104	439
36	80	100	129	183
40	63	90	126	87
44	83	63	97	141

### Verwendete Materialien und Geräte

- Elektrothermische Verdampfungseinheit:  
ETV 100, Fa. Fischer
  
- Nicht dispersives Atomfluoreszenzspektrometer:  
Entwickelt von Dr. Vladimir Khvostikov  
Anregungsquellen: Cd-Hohlkathodenlampe, Fa. MLS GmbH  
Pb-Hohlkathodenlampe, Fa. LOT  
Detektor: Photomultiplier Tube R300; Fa. Hamamatsu
  
- Schutz- und Transportgas:  
Argon 4.6; Fa. Messer Griesheim GmbH

➤ Probenzufuhr:

Mass Flow Controller 5850 E Durchfluß: 0-1000ml/min

Mass Flow Controller 5850 E Durchfluß: 0-2000ml/min

Teflon© PFA Schlauch  $\varnothing_{\text{innen}}=4,8\text{mm}$ ;  $\varnothing_{\text{außen}}=6,4\text{mm}$

➤ Proben:

Polyesterharzproben mit definiertem Cd-Gehalten;

hergestellt im Rahmen einer Diplomarbeit

PVC-Proben mit definierten Pb-Gehalt; Fa. Acros

Cd-Standardlösungen; angesetzt aus Cd-Standard, 1000mg/l, Fa. B.Kraft

➤ G-AAS:

AAS 3030; Fa. Perkin Elmer

➤ RFA:

XEPOS; Fa. Spectro

➤ DTA / TG:

Thermoanalyse STA 503; Fa. Bähr