

Diplomarbeit

Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Nickel-
Basislegierungen



Eingereicht von

Björn N. Ernecker

Betreuer:

Univ.-Ass. Dipl.-Ing. Dr. Helmar WILTSCHKE

Graz, im Februar 2013

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Datum)

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, on

(date)

.....

(signature)

Abstract

Komplexe Nickel- und Stahlmatrizes verursachen bei Messung mittels ICP-OES starke spektrale Interferenzen. Im Vergleich zur ICP-OES befinden sich bei der AAS mehr als 99 % der Atome noch im Grundzustand. Die daraus resultierenden Spektren sind daher deutlich linienärmer. Die erzielbaren Nachweisgrenzen eines HR-CS-GF-AAS sind geringer als bei einer ICP-OES, und es können Verunreinigungen im unteren mg/kg-Bereich quantifiziert werden.

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung der prinzipiellen Eignung des HR-CS-GF-AAS zur Quantifizierung von Bleispurenverunreinigungen in hochlegierten Nickel-Basislegierungen und der Identifikation von Problemquellen und Limitierungen.

Ein weiterer Hauptpunkt dieser Arbeit war die Identifizierung von Fehlern der verwendeten Analytik Jena contraa700.

Abstract (English version)

In ICP-OES complex nickel- and steel alloys cause strong spectral interferences. Compared to the ICP-OES are however, in AAS the more than 99 % of the atoms are still in the ground state. Therefore, the resulting spectra are less line rich. The LOD's of HR-CS-GF-AAS is indeed lower than in ICP-OES, enabling the quantification of impurities in the lower mg/kg range.

The aim of this work is to evaluate the fundamental suitability of the HR-CS-GF-AAS for the quantification of trace lead impurities in high nickel stainless steels and the identification of problems and limitations.

Another main point of this study was the identification of errors of the used Analytik Jena contraa700.

Inhaltsverzeichnis

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG.....	v
STATUTORY DECLARATION	v
Abstract.....	vii
Abstract (English version).....	vii
Vorwort	5
Einleitung	7
Theoretische Grundlagen.....	9
1. Grundlagen	11
1.1. Der Atomaufbau	11
1.2. Prinzipieller Aufbau bei der Atomemissionspektrometrie	12
1.3. Prinzipieller Aufbau bei der Atomabsorptionsspektrometrie.....	13
1.4. Prinzipieller Aufbau bei der Atomfluoreszenzspektrometrie.....	13
1.5. Quantitative Analyse in der AAS.....	14
2. Grundsätzlicher Aufbau eines HR-CS-GF-AAS.....	16
3. Lichtquelle.....	18
4. Monochromator.....	19
5. Atomisierungseinrichtung	21
5.1. STPF-Konzept [1], [2]	21
5.2. Aufbau eines Graphitrohes der contraa700.....	21
5.3. Das Temperatur-Zeit-Programm [1]	25
5.4. Nichtspektrale Interferenzen in der Graphitrohr-AAS [1].....	27
6. Detektionseinheit [1].....	28
Praktischer Teil	29
7. Herstellung der Arbeitslösungen	31
7.1. Verdünnungslösung.....	31
7.2. Modifier Verdünnungslösung.....	31
7.3. Blei Stocklösung 60 µg/l.....	32
7.4. Modifier (NH ₄ H ₂ PO ₄).....	32
8. Aufschluss der Standard Referenzmaterialien und Blindwerte	33
8.1. Standard Referenzmaterialien und Nickel-Blindwert.....	33
8.2. Säureblindwert.....	34
9. Arbeitsparameter	34

9.1.	Programmparameter für Multiwave 3000 (16.3)	34
9.2.	Einspritzvolumen bei der contraa700 (16.1)	35
9.3.	Kalibrationslösungen für contraa700 (16.1)	35
10.	Justierung des Dosierschlauchs	35
10.1.	Abschnittwinkel des Dosierschlauchs	35
10.2.	Eintauchtiefe des Dosierschlauchs ins Graphitrohr	36
10.3.	Eintauchtiefe des Dosierschlauchs in ein Probengefäß	37
11.	Methodenparameter der Analysensoftware ASpect	37
11.1.	Linien	37
11.2.	Ofen	38
11.3.	Auswertung	43
11.4.	Kalibrierung	44
12.	Eigenheiten der „Grazer contraa700“	45
12.1.	Peakshift	45
12.2.	Überlagerung der Nulllinie durch einen Sinus	47
12.3.	Auftreten einer interessanten Fehlerserie	49
12.4.	Probleme beim Formieren	52
12.5.	USB-Kommunikationsfehler	52
12.6.	Einspritzprobleme Rohrflecken	53
12.7.	Rohrflecken Unterseite	54
13.	Eigenheiten der „Innsbrucker contraa700“	54
13.1.	Überlagerung der Nulllinie durch einen Sinus	54
14.	Probleme	55
14.1.	35 µl Einspritzvolumen	55
14.2.	Modifier Auswahl	55
14.3.	Erniedrigung der Modifier Konzentration	55
14.4.	Rohralterung	56
14.5.	Graphitrohrvorbehandlung	58
14.6.	Säure-Aufschluss-> unterschiedlicher Niederschlag trotz gleicher Probenbehandlung	59
14.7.	Verschmutzung der contraa700	60
14.8.	Alterung der Lösungen	62
15.	Messergebnisse	63
15.1.	Vergleich mit den Zertifikatswerten	63
15.2.	Nachweis- Erfassung- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Kalibrationen	64
15.3.	Linearität AAS	66

15.4.	Vergleich Ni-Blank, Säure-Blindwert und Dilluent.....	66
15.5.	Wirtschaftlichkeit.....	67
16.	Verwendete Geräte	68
16.1.	Grazer High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) 68	
16.2.	Innsbrucker High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) 69	
16.3.	Microwellenaufschlussgerät.....	70
16.4.	Subboiling-Apparatur.....	70
16.5.	Reinstwasseranlage	71
16.6.	Pipettiersystem.....	71
16.7.	Sonstiges Zubehör.....	72
17.	Verwendete Lösungen und Proben	72
17.1.	Wasser.....	72
17.2.	Modifier-Stock	72
17.3.	Nickel Standard.....	72
17.4.	Blei Standard	72
17.5.	Nickelpulver.....	72
17.6.	Salpetersäure 69%	73
17.7.	Flusssäure	73
17.8.	Standard Referenz Materialien.....	73
17.9.	Spül- bzw. Verdünnungslösung des Probengeber MPE 60 für contraa700	75
	Literaturverzeichnis	77
	Abbildungsverzeichnis	78
	Tabellenverzeichnis	81

Vorwort

Ursprünglich wurde bei meiner Diplomarbeit ein etwas größerer Rahmen angestrebt. Unter anderem sollten mehrere Methoden für die unterschiedlichsten Verunreinigungen entwickelt werden. Doch bei meinen anfänglichen Messungen kam es oft zu krassen Widersprüchen bei den Ergebnissen, deren Ursache ich bei mir suchte. Nach sieben Monaten, der von mir grob gesteckte Zeitrahmen für die Diplomarbeit war schon überschritten, beobachtete ich zufällig wie der Probengeber der contraa700 den Dosierschlauch nicht in das Graphitrohr einführte, sondern versuchte die Probe aus ca. 10 cm Entfernung ins Graphitrohr einzuspritzen. Dieses Verhalten erklärte auf einen Schlag mehrere Symptome die bei den Messungen immer wieder aufgefallen waren. Nach einer Reparatur des Probengebers gab es zwar hin und wieder noch immer einige Auffälligkeiten beim Messverhalten (mehr dazu in dieser Arbeit), doch waren die daraus resultierenden Ergebnisse verwertbar.

Das Vorwort ist ein oft genutzter Bereich um sich bei allen möglichen Personen zu bedanken. Auch ich möchte diese Tradition fortsetzen und bedanke mich als erstes bei meinem Betreuer DI Dr. Helmar Wiltsche, der mir überhaupt diese Arbeit ermöglicht hat.

Trotz meiner Jammerei über nicht funktionierende Messungen kamen immer aufmunternde Worte und Vorschläge für Methodenänderungen zurück. Obwohl DI Dr. Helmar Wiltsche sozusagen der tragende Stamm der Arbeitsgruppe war und somit die weiteren Entwicklungsrichtungen vorgab, waren auch die anderen Mitgliedern, Ing. Herbert Motter, DI Paul Dirk und DI Matthias Wolfgang, unabkömmliche und mittragende Elemente des kreativen und kollegialen Umfeldes.

Das größte Stück des „DANKE-Kuchen“ gebührt mit Sicherheit meiner Großmutter Erika Götz. Die schon mein ganzes Leben, oft mit Selbstkasteiung, meine Bildung und vieles mehr sponserte. Die Zuwendungen beschränkten sich bei weitem nicht auf materielle Dinge, ein offenes Ohr und ein Platz am Tisch war Ihrerseits immer selbstverständlich.

Auch meiner Frau Kerstin möchte ich danken, die mir in so manch schwerer Stunde eine treue und liebevolle Gefährtin war und die Dauer meines Studiums vom Anfang bis zum Ende mit Geduld ertragen hat.

Natürlich möchte ich auch meiner restlichen Familie danken, ohne deren Unterstützung mein Studium eine bei weitem nicht so schöne Reise gewesen wäre.

Einleitung

Im Vergleich zur ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) arbeiten AAS (atomic absorption spectrometry) üblicherweise mit Temperaturen unter 3000 K. Aus diesem Grund, befinden sich mehr als 99 % der atomisierten Atome noch im Grundzustand. Da das Gleichgewicht beinahe vollständig auf der Seite der Atome im Grundzustand liegt, kann man in erster Näherung von allen Atomen im Grundzustand sprechen [1]. Das durch eine Anregung resultierende Absorptionsspektrum ist daher deutlich linienärmer als bei einem Emissionsspektrum [2] wie sie in der ICP-OES erhalten werden.

Komplexe Stahlmatrizes verursachen in der ICP-OES sehr linienreiche Emissionsspektren, was zu starken spektrale Interferenzen [3] führt. Um diese zu vermeiden bzw. so gering wie möglich zu halten wurde bei dieser Arbeit ein HR-CS-GF-AAS (high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometer) verwendet.

Ziel dieser Diplomarbeit war die Evaluierung der prinzipiellen Eignung der HR-CS-GF-AAS zur Quantifizierung von Spurenverunreinigungen, in hochlegierten Edelstählen und Nickelbasislegierungen sowie der Identifikation von Problemquellen und Limitierungen. Die Grundlage bildete die ASTM E 1834-09, von der jedoch aus technischen sowie praktischen Gründen teilweise abgewichen wurde.

Theoretische Grundlagen

Die Vollendung einer Palatschinke sind Frittaten.

Björn N. Ernecker

1. Grundlagen¹

1.1. Der Atomaufbau

Nach dem Bohr'schen Atommodell, besteht ein Atom aus einem positiv geladenen Kern, den Protonen und Neutronen, und aus einer negativ geladenen Hülle, den Elektronen, die sich in bestimmten Bahnen um den Kern bewegen, siehe Abbildung 1. Wird einem Atom nun Energie (optisch) zugeführt, die exakt der Energie entspricht, die ein Elektron benötigt um von einer energieärmeren Schale auf eine energetisch höhere Schale zu wechseln, so wird diese genau definierte Energie aufgenommen, und das Elektron wechselt durch einen energetischen Sprung vom Grundzustand in den angeregten Zustand, siehe Abbildung 2. Dieses Aufnehmen von Energie bildet die Grundlage der Atomabsorptionsspektrometrie, man beobachtet dabei das Absorptionsspektrum. Dieser angeregte Zustand ist nicht stabil und so wird die durch Strahlungsabsorption aufgenommene Energie, wieder in Form von Strahlung abgegeben, siehe Abbildung 3. Dies ist die Grundlage der Atomfluoreszenzspektrometrie [2]. Erfolgte die Anregung durch thermische oder elektrische Energie und gibt zumindest ein Teil der Atome die aufgenommene Energie wieder in Form von Strahlung ab, so beobachtet man das Emissionsspektrum [2].

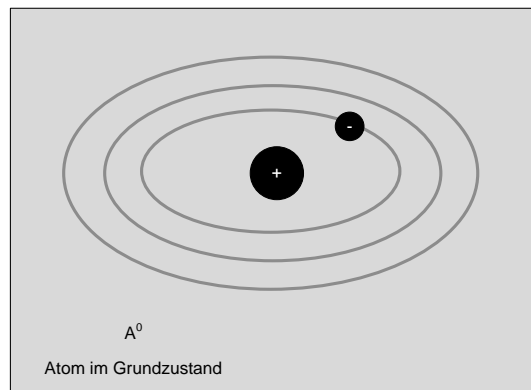


Abbildung 1: Atom im Grundzustand. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

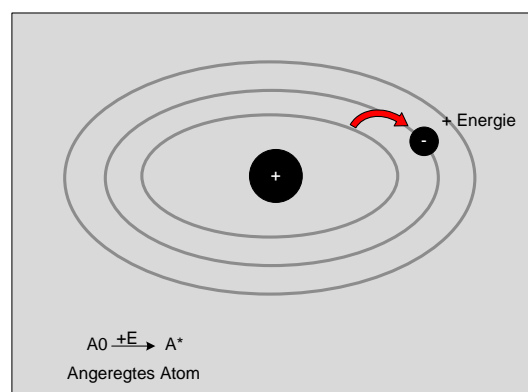


Abbildung 2: Atom durch Energiezufuhr im wenig stabilen, angeregten Zustand. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

¹ Das Konzept dieses Kapitels beruht Großteiles auf dem Grundlagenbuch von Analytik Jena [1]. Dies wurde mit Informationen aus Welz Atomabsorptionsspektrometrie [2] und Welz High-Resolution Continuum Source AAS [5] ergänzt. Bei Kapiteln, bei denen sich der Literaturvermerk in der Überschrift befindet, wurden mehr oder weniger lange Satzfragmente bzw. teilweise ganze Sätze aus den angegebenen Quellen übernommen.

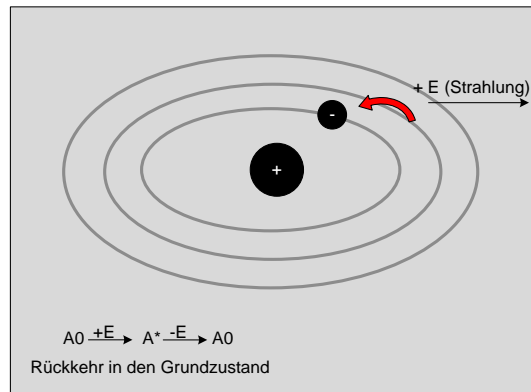


Abbildung 3: Atom geht durch Photonenabgabe wieder zurück in den Grundzustand. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

Valenzelektronen, also die Elektronen der äußersten Schale, sind durch deren Übergänge für das Auftreten von Spektrallinien verantwortlich. Da jedes chemische Element eine individuelle Valenzelektronenkonfiguration besitzt sind die dazugehörigen Spektren ebenso einzigartig. In Abbildung 4 ist ein schematisches Absorptions- und Emissionsspektrum von Natrium zu sehen. Vor der Seriegrenze erscheinen die Hauptlinien in immer engeren Abständen und nehmen regelmäßig an Intensität ab. Jenseits der Seriegrenze beobachtet man eine kontinuierliche Absorption [1].

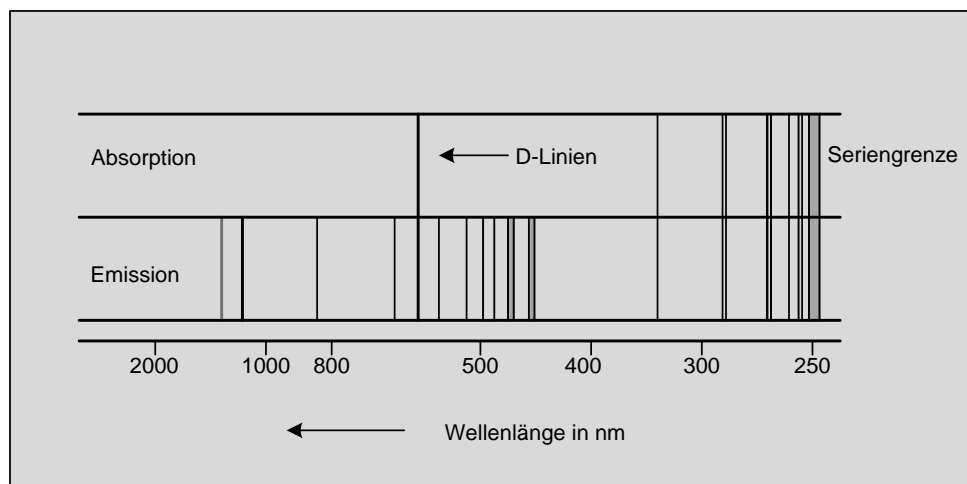


Abbildung 4: Schematisches Absorptions- und Emissionsspektrum von Natrium. (graphischer Ansatz übernommen von [2]).

1.2. Prinzipieller Aufbau bei der Atomemissionsspektrometrie

Das Prinzip der Atomemissionsspektrometrie besteht darin, dass die zu bestimmenden Elemente thermisch oder elektrisch z.B. durch Flamme, Bogen, Plasma oder Funken in den angeregten Zustand gebracht werden. Bei der Rückkehr in den Grundzustand, wird genau jene Energie in Form von Strahlung wieder abgegeben, deren Energie genau der Differenz zwischen angeregtem und Grundzustand entspricht.

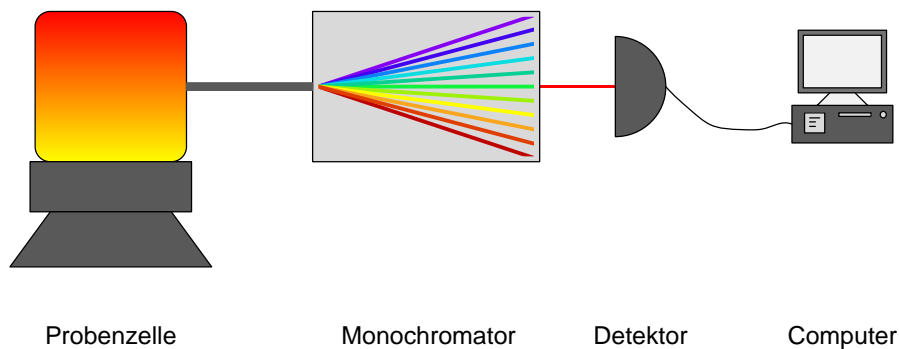


Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau bei der Atomemissionsspektrometrie. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

Die von der Probenzelle emittierte Strahlung (Abbildung 5) wird auf einen nachgeschalteten Monochromators spektral zerlegt. Die gewünschte Spektrallinie wird auf einen Detektor quantifiziert. Aus der Beziehung zwischen Linienintensität und Konzentration lassen sich quantitative Aussagen treffen.

Bei der Atomemissionsspektrometrie werden wesentlich höhere Temperaturen eingesetzt als bei der Atomabsorptionsspektrometrie. Vereinfacht ausgedrückt kann man nun sagen [2], dass dadurch die verschiedensten Anregungszustände einschließlich der Bildung von angeregten Ionen erreicht werden können. Daher sind Emissionsspektren deutlich linienreicher als Absorptionsspektren [1].

1.3. Prinzipieller Aufbau bei der Atomabsorptionsspektrometrie

Der Unterschied zur Atomemissionsspektrometrie ist, dass bei der Atomabsorptionsspektrometrie Atome in der Gasphase durch Energiezufuhr, in Form von Strahlung, vom Grundzustand in den angeregten Zustand gebracht werden. Wie in Abbildung 6 dargestellt, wird zusätzlich eine Lichtquelle, die mindestens bei der zu untersuchenden Wellenlänge strahlt, benötigt. Der restliche Aufbau entspricht im Großen und Ganzen der Atomemissionsspektrometrie.

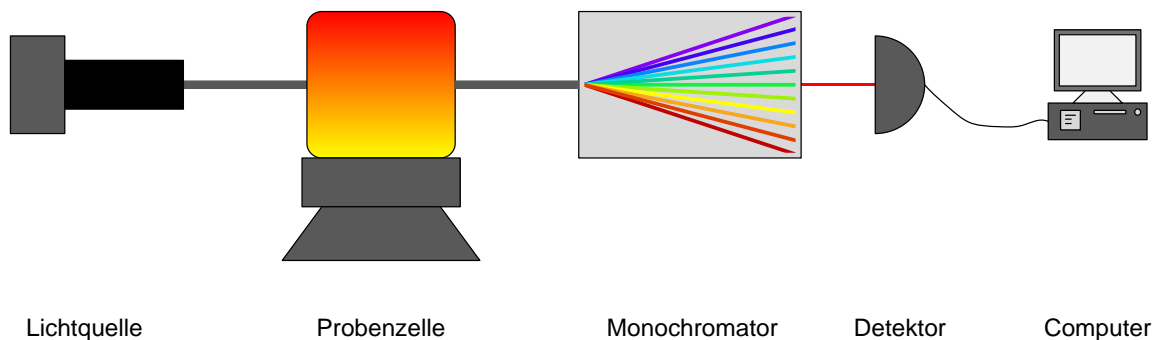


Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau bei der Atomabsorptionsspektrometrie. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

1.4. Prinzipieller Aufbau bei der Atomfluoreszenzspektrometrie

Intensive, monochromatische Anregungsspannung, wie sie von den Entladungslampen z.B. Hg-Niederdruckdampflampen geliefert wird, wird auf die Atomwolke in der Probenkammer fokussiert, die wie bei der Atomabsorptionsspektrometrie durch eine untergrundarme Flamme oder durch elektrothermische Anregung erzeugt wird [1]. Auch bei dieser Methode liegen die meisten atomisierten Atome im Grundzustand vor. Durch die Anregung, verursacht durch die Lichtquelle, die sich im rechten Winkel zum Detektor befindet, gehen die Atome in den angeregten Zustand über. Nach kurzer Verweildauer kehren die Atome unter Emission der Anregungsenergie oder Teile davon

in Form von Fluoreszenzstrahlung wieder in den Grundzustand oder in einen niedrigeren Energiezustand zurück [1]. Der rechtwinklige Aufbau ist nötig, um den direkten Einfluss der Lichtquelle auf den Detektor zu vermeiden. Falls die Untergrundstrahlung vernachlässigbar ist, kann bei der Messung der Fluoreszenz auf einen Monochromator verzichtet werden [1]. Mit einem geeigneten Detektor und nachgeschalteter Recheneinheit werden die Signale ausgewertet.

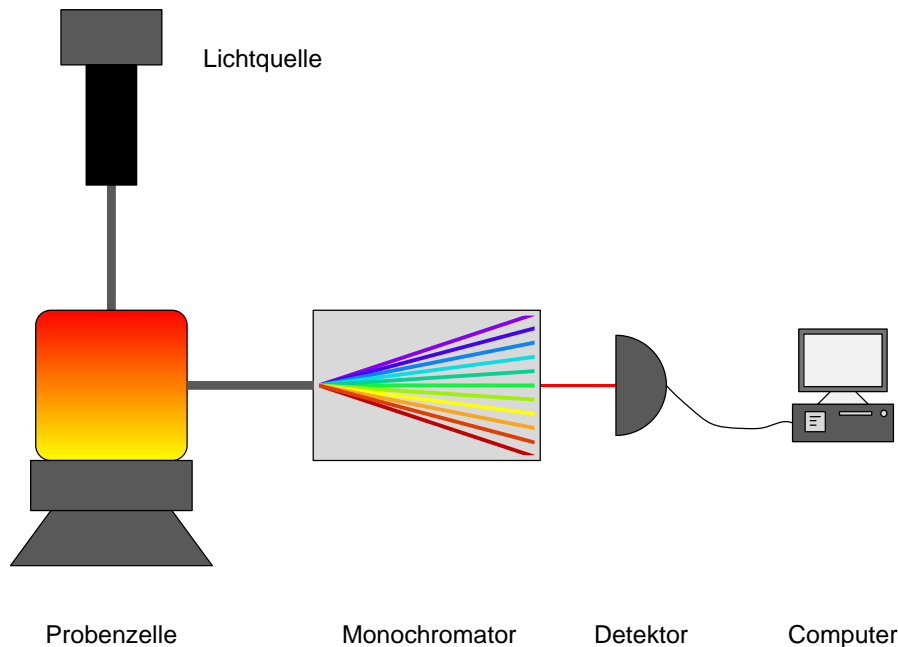


Abbildung 7: Prinzipieller Aufbau bei der Atomfluoreszenzspektrometrie. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

1.5. Quantitative Analyse in der AAS

Die mathematische Grundlage der Atomabsorptionsspektrometrie ist das Lambert und Beer'sche Gesetz. Es besagt, dass die Extinktion A der durchstrahlten Schichtdicke d und der Konzentration c des absorbierenden Stoffes proportional ist. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ ist hierbei spezifisch für das jeweilige Element und bei konstanten äußeren Bedingungen eine konzentrationsunabhängige Stoffkonstante ², die zur Charakterisierung der Absorption verwendet wird [1].

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I_d} = \epsilon_{\lambda} * c * d \quad \text{Formel 1}$$

A_{λ}	Extinktion
I_0	Strahlungsintensität vor der Absorption
I_d	Strahlungsintensität nach der Absorption
ϵ_{λ}	Molarer Extinktionskoeffizient
c	molare Konzentration
d	durchstrahlte Schichtdicke

Legt man nun die allgemein gültige Formel auf die Atomabsorptionsspektrometrie um, so erhält man die nachstehend Formel [1].

² Dies gilt nur bei niedrigen Konzentrationen, bzw. idealen Lösungen. Bei höheren Konzentrationen bzw. nicht idealen Lösungen verändern intermolekulare Wechselwirkungen (Komplexbildung, Dissoziation, ...) den Extinktionskoeffizient [2].

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I_d} = k_\lambda * N_0 * d$$

Formel 2

A_λ	Extinktion
I_0	Strahlungsintensität vor der Absorption
I_d	Strahlungsintensität nach der Absorption
k_λ	Absorptionskoeffizient
N_0	Anzahl der Atome im Absorptionsvolumen
d	durchstrahlte Schichtdicke

In Abbildung 8 sind die Formelelemente, zum besseren Verständnis, dem graphisch dargestellten Aufbau zugewiesen.

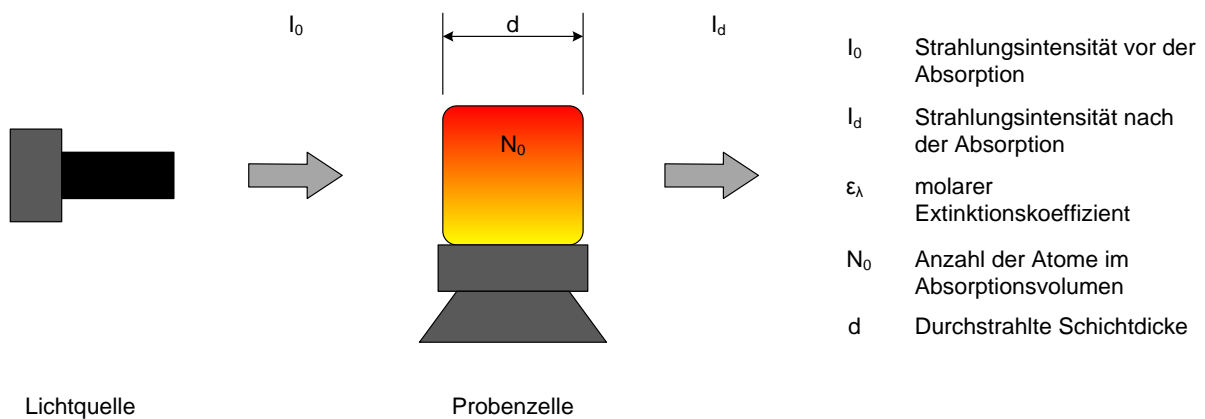


Abbildung 8: Zuordnung der Formelelemente dem graphisch dargestellten Aufbau. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

Durch Zusammenstöße mit Fremdatomen/Molekülen z.B. Edelgasen, Matrixelementen sowie auch Zusammenstöße der zu untersuchenden Atome untereinander kommt es zur strahlungslosen Energieabgabe, dem sogenannten Quenching. Es stellt sich daher ein Gleichgewicht zwischen den anregenden und den löschenden Prozessen ein [2]. Die Anzahl der Atome N_j , die sich in einem angeregten Zustand j befinden, kann durch statistische erfasst werden. Ihre Anzahl, im Vergleich zu der Anzahl Atome N_0 im Grundzustand ergibt sich für nicht zu kleine Temperaturen aus der Boltzmann-Verteilung [2]:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{U_A} * e^{-\frac{E_j}{k_B * T}}$$

Formel 3

N_j	Anzahl der Atome im angeregten Zustand
N_0	Anzahl der Atome im Grundzustand
P_j	statistisches Gleichgewicht im angeregten Zustand
U_A	Zustandssumme des Atoms
k_B	Boltzmann-Konstante
T	Absolute Temperatur
E_j	Anregungsenergie

Wie in Formel 3 zu sehen, ist der Exponent umgekehrt proportional zu der absoluten Temperatur, was einem exponentiellen Anstieg der relativen Zahl N_j/N_0 der angeregten Atome mit steigender Temperatur gleichzusetzen ist.

2. Grundsätzlicher Aufbau eines HR-CS-GF-AAS

Im Vergleich zu einer herkömmlichen AAS, wo die zu bestimmenden Elementenlinien schon durch die Wahl der Lampe (elementenspezifische Hohlkathodenlampen) festgelegt ist, verwendet man bei dem high resolution continuum source Graphitrohr Atomabsorptionsspektrometer, wie der Name schon andeutet, eine Xenon-Kurzbogenlampe als Kontinuumstrahler. Die Auswahl der zu untersuchenden Elementenlinie wird somit erst nach der Probenzelle/Atomisator getroffen. Um spektrale Interferenzen und überproportional hohen Einfluss des Untergrundes zu vermeiden werden in der CS-AAS meist hochauflösende Monochromatoren eingesetzt [4]. In der herkömmlichen line source AAS werden diese Probleme durch die sehr schmalbandige Emission der Hohlkathodenlampe umgangen. Ihre analytisch genutzten Emissionslinien haben in der Regel Linienhalbwertsbreiten um oder unter 1 pm. In Abbildung 9 ist der grundlegende Aufbau eines HR-CS-GF-AAS dargestellt.

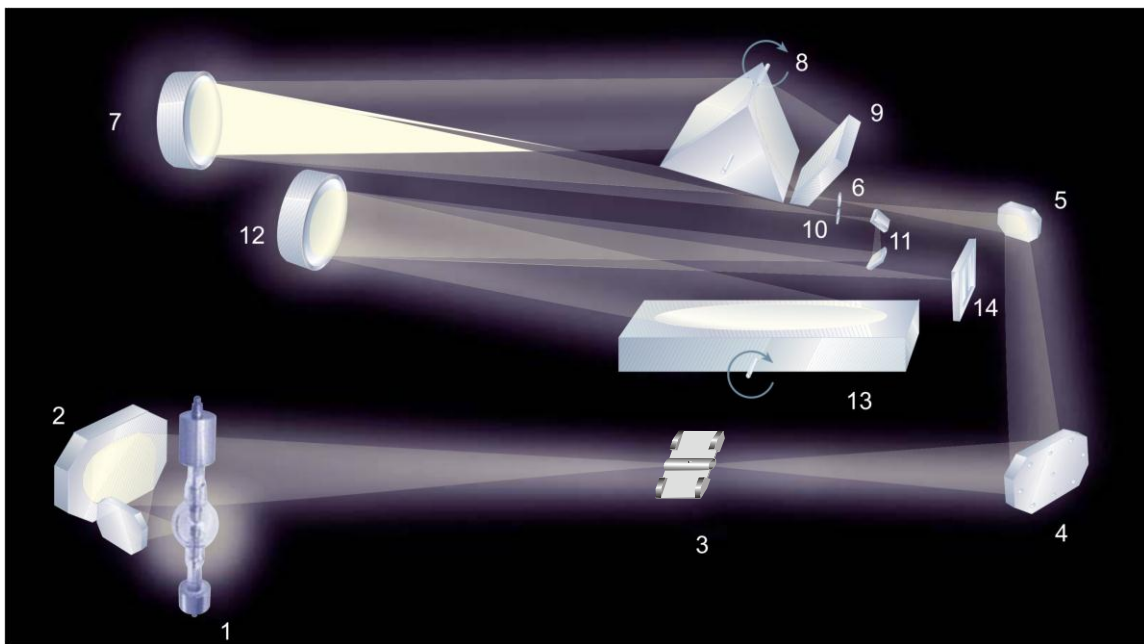


Abbildung 9: Grundsätzlicher Aufbau eines HR-CS-GF-AAS. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).

- | | |
|----|---------------------------------------|
| 1 | Xenon-Kurzbogenlampe |
| 2 | Spot Stabilisierungssystem |
| 3 | Graphitrohr (Atomisator) |
| 4 | Umlenkspiegel |
| 5 | Umlenkspiegel |
| 6 | Eingangsspalt |
| 7 | Hohlspiegel |
| 8 | Prisma des Prismen-Vormonochromators |
| 9 | Spiegel des Prismen-Vormonochromators |
| 10 | Zwischenspalt |
| 11 | 2x Umlenkspiegel |
| 12 | Hohlspiegel |
| 13 | Echelle-Gittermonochromator |
| 14 | CCD-Detektor |

Das Licht der Xenon-Kurzbogenlampe (1) trifft zuerst das Spot Stabilisierungssystem (2) um von dort durch das Graphitrohr/den Atomisator (3) gelenkt zu werden. Das durch Absorption abgeschwächte Licht wird durch die Umlenkspiegel (4) und (5) auf dem Eingangsspalt (6) weiter umgelenkt, wo es fokussiert wird. Der Eingangsspalt ist die erste Komponente des Echelle-Doppelmonochromators in Littrow-Aufstellung. Dessen weitere nachgeschaltete Komponenten sind ein Hohlspiegel (7), der wie der Prismen-Vormonochromators (8+9) zweimal passiert wird, der Zwischenspalt, weitere Umlenkspiegel (11), ein weiterer Hohlspiegel (12), der ebenfalls zweimal passiert wird, und zuletzt noch der hochauflösende Echelle-Gittermonochromator (13). Der Zwischenspalt hat die Aufgabe, aus dem vom Prisma erzeugten Spektrum den Teil auszusondern, der die Analyselinie enthält [1]. Dieser, ausgewählte Bereich wird am Echelle-Gittermonochromator hoch aufgelöst und schließlich und endlich auf den Detektor (14) fokussiert. Der Detektor besteht aus einer CCD-Zeile, mit der nicht nur die Strahlung der Analyselinie, sondern auch ihre nahe Umgebung registriert wird. Die Auflösung des Doppelmonochromators liegt bei 140000, was bei 200 nm einer Bandbreite von 1.6 pm entspricht. Dieser Wert ist um Faktor 100 besser als die Auflösung klassischer AAS-Geräte [1].

In Abbildung 10 sind einige, der in Abbildung 9 schematisch dargestellten, Elemente real zu sehen.

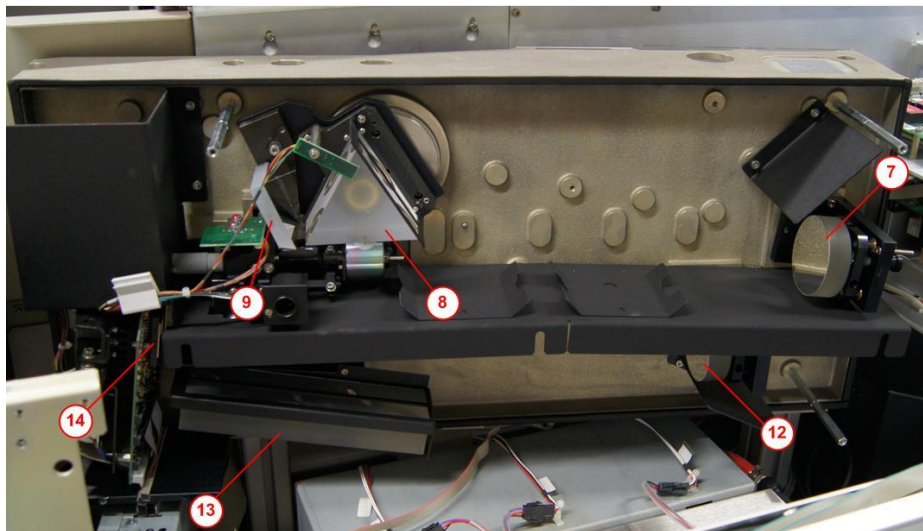


Abbildung 10: Foto der offenen contraa700. (Foto von Helmar Wilsche).

3. Lichtquelle



Abbildung 11: Xenon-Kurzbogenlampe mit veränderter Elektrodenform. (Foto von Analytik Jena)

Die verwendete Xenon-Kurzbogenlampe ist ein Kontinuumstrahler. Das heißt, dass über im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 900 nm mehr oder weniger kontinuierlich, Strahlung abgegeben wird und somit eine einzige Strahlungsquelle für alle AAS-zugänglichen Elemente ausreicht. In Abbildung 12 werden drei Kontinuumstrahler miteinander verglichen, man beachte die logarithmische Skala.

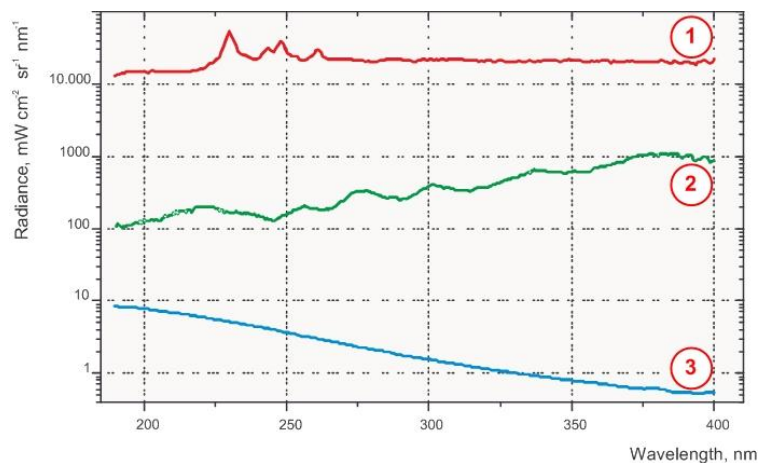


Abbildung 12: Vergleich der Wellenlängen abhängigen Strahlendichte (1) Xenon Kurzbogenlampe im Hot-Spot Mode (XBO 301, 300 W, GLE Berlin, Germany); (2) Kommerzielle Xenon Kurzbogenlampe im Diffuse Mode (L 2479, 300 W, Hamamatsu, Japan); (3) Konventionelle D₂-Lampe (MDO 620, 30 W, Heraeus, Germany). (Foto von [5]).

Die Xenon-Kurzbogenlampe, die in der contraa700 eingesetzt wird besitzen im Vergleich zu konventionellen Xenon-Kurzbogenlampen, die z.B. bei Stadionbeleuchtung, Projektoren, Fahrzeugen, ... eingesetzt werden, eine andere, Lampengeometrie (siehe Abbildung 13)

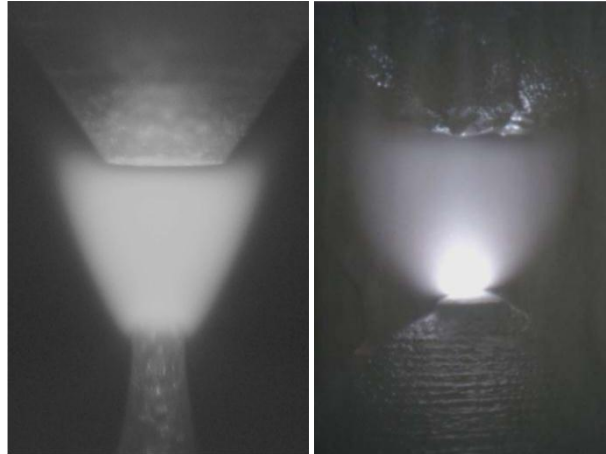


Abbildung 13: Bogenentladung einer kommerziellen Xenon-Kurzbogenlampe links und Bogenentladung einer Xenon-Kurzbogenlampe mit veränderter Elektrodenform rechts. (Foto von Analytik Jena)

Durch diese Geometrie, werden die Lampen im sogenannten Hot-Spot-Mode betrieben. Dabei bildet sich ein heißer Brennfleck mit einer Temperatur von etwa 10000 K aus, wodurch im Vergleich zu konventionellen Xenon-Kurzbogenlampenmehr Licht im - für die AAS wichtigen - kurzwelligeren UV Bereich zwischen 200 und 300 nm emittiert wird.

4. Monochromator

Als Monochromator wird ein Echelle-Doppelmonochromator, in Littrow-Aufstellung verwendet. Dieser besitzt eine Brennweite von 30 bzw. 40 cm (Hohlspiegel Prisma bzw. Gitter) und verfügt über eine aktive Wellenlängenstabilisierung.

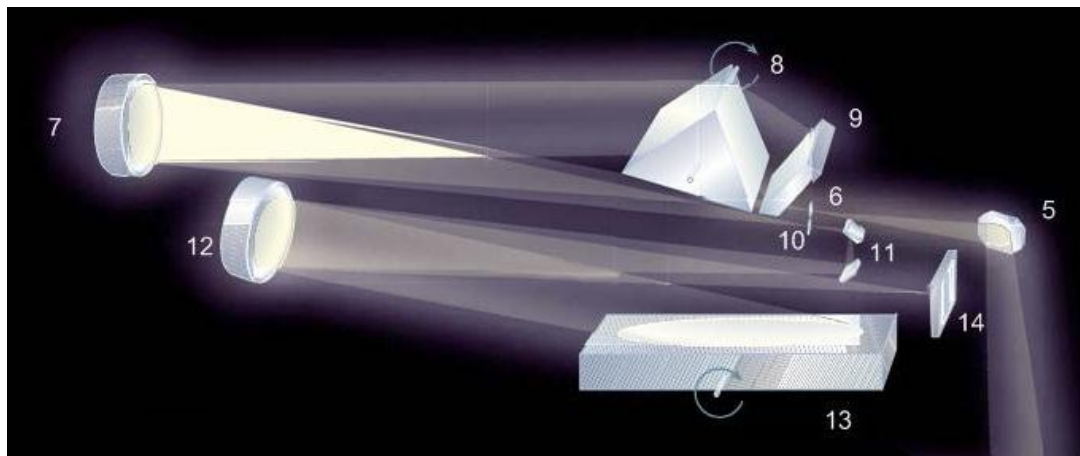


Abbildung 14: Grundsätzlicher Aufbau des Doppelmonochromators. (graphischer Ansatz übernommen von [1])

Die durch die Probenkammer abgeschwächte Strahlung der Xenon-Kurzbogenlampe gelangt durch den Eintrittsspalt (Abbildung 14, (6)) in den Doppelmonochromator (Abbildung 14, (6-13)) und wird von dem ersten Parabolspiegel (Abbildung 14, (7)) auf das Prisma (Abbildung 14, (8)) umgelenkt. Hinter dem Prisma befindet sich ein Spiegel, der die Strahlung wieder zurück schickt (Abbildung 9, (9)), so dass sie das Prisma zweimal passiert bevor sie - nun spektral zerlegt- wieder auf den Parabolspiegel (Abbildung 14, (7)) fällt. Dieser führt die Strahlung zum auflösungsdefinierenden Zwischenspalt (Abbildung 14, (10)). Das Prisma wird dabei so gedreht, dass die Strahlung im Bereich der Analysenlinie auf den Zwischenspalt fokussiert wird. Der zweite Parabolspiegel (Abbildung 14, (12)) lenkt die Strahlung auf das Echelle-Gitter (Abbildung 14, (13)), wo der ausgewählte

Spektralbereich nun hoch aufgelöst wird. Das gesamte hochaufgelöste Teilstück des Spektrums wird dann von dem Parabolspiegel (Abbildung 14, (12)) auf dem Detektor (Abbildung 14, (14)) abgebildet. Die Auflösung des Doppelmonochromators liegt bei 140000, was bei 200nm einer Bandbreite von 1,6pm entspricht, einem Wert, der etwa um Faktor 100 besser ist als die Auflösung klassischer AAS-Geräte [1].

Mit den folgenden zwei Basisgleichungen (Formel 4 und 5) [5] können die spezifischen Eigenschaften eines Echelle-Gitters bestimmt werden. Abbildung 15 zeigt eine schematische Übersicht eines Echelle-Gitters.

$$m\lambda = \frac{2W \sin \theta}{N} \quad \text{Formel 4}$$

m	Ordnungsnummer
λ	Wellenlänge
W	Strichgitterbreite
θ	Blazewinkel
N	Gesamtzahl der Furchen

$$R_{theor} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{theor}} = m N \quad \text{Formel 5}$$

R_{theor}	Auflösungsvermögen
λ	Wellenlänge
$\Delta\lambda$	Theoretische Auflösung
m	Ordnungsnummer
N	Gesamtzahl der Furchen

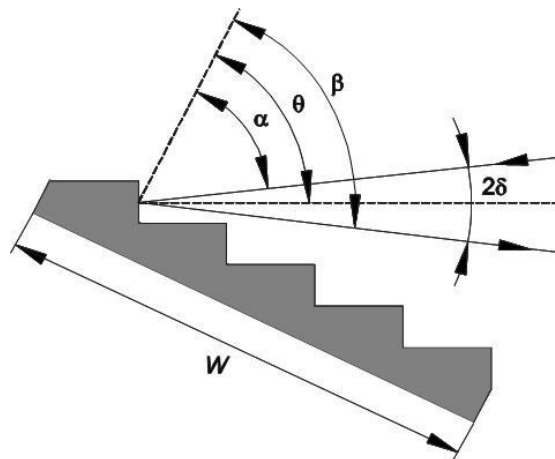


Abbildung 15: Echellegitter; α : Einfallswinkel; β : Beugungswinkel; θ : Blazewinkel; 2δ : Winkel zwischen Einfalls- und Beugungs-Strahl beim Blaze Maximum; W: Strichgitterbreite. (graphischer Ansatz übernommen von [5])

Werden Formel 4 und Formel 5 miteinander kombiniert, erhält man Formel 6.

$$R_{theor} = \frac{2W \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Formel 6}$$

Diese zeigt, dass die Auflösung eines Echelle-Gitters umso besser ist, je größer die Strichbreite und der Blazewinkel sind.

5. Atomisierungseinrichtung

Bei der HR-CS-AAS gibt es vier gängige Techniken der Atomisierung:

- Die Flammen-AAS
- Die Graphitrohr-AAS
- Die Hydrid- und Kaltdampftechnik
- Die HydrEA-Technik

Da in dieser Arbeit angewendet, wird die Graphitrohr-AAS hier genauer beschrieben.

5.1. STPF-Konzept [1], [2]

Der von Walter Slavin 1981 erarbeitete Maßnahmenkatalog hatte das Ziel den zeitlich und räumlich nicht-isothermen Massmann-Ofen, den Idealvorstellungen des isothermen Atomisators von L'vov, möglichst nahe zu kommen [2]. Nur wenn alle folgenden Punkte angewendet werden, kann der Erfolg des STPF-Konzeptes garantiert werden.

- Graphitrohr mit integrierter Plattform, dies ist das Kernstück dieses Konzeptes. Durch die Plattform kommt es zu einer Verzögerung in der Atomisierung. Durch den „Plattformeﬀekt“ wird die Probe erst dann verﬂüchtigt, wenn Graphitrohr und Inertgas auf einer höheren Temperatur als die Probe selbst sind und sich schon thermisch stabilisiert haben.
- Pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr
- Schnelle Heizrate des Graphitrohres (ca. 1500-2000 °C/s), da mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit der „Plattformeﬀekt“, das heißt die Verzögerung in der Atomisierung des Analyten verstärkt wird.
- Interner Gas-Stopp während der Atomisierung.
- Auswertung der Signalfäche
- Schnelle Signalerfassung, um die schnellen Signale verzerrungsfrei erfassen zu können
- Verwendung von Modifiern
- Wirkungsvolle Untergrundkorrektur

5.2. Aufbau eines Graphitrohres der contraa700

Bei dem Graphitrohr der contraa700 handelt es sich um ein quergeheiztes Graphitrohr, das im Vergleich zu längst beheizten Graphitrohren eine geringere Temperaturdifferenz entlang der optischen Längsachse aufweist und somit stabilere Ergebnisse liefert. In Abbildung 16 sind die wichtigsten Komponenten eingezeichnet.

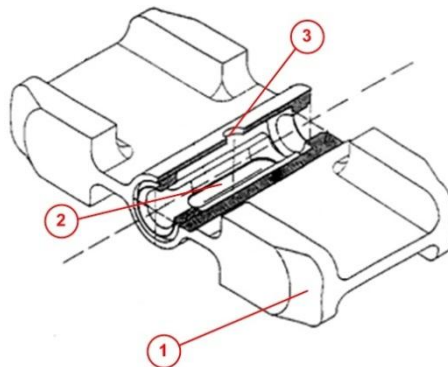


Abbildung 16: Graphitrohr der contraa700; (1) Kontaktierungsfläche für Elektrode, (2) Plattform; (3) Dosieröffnung. (Foto von Carl Zeiss Jena GmbH).

Da dieses Graphitrohr quergeheizt ist, wird ein räumliches, thermisches Gleichgewicht geschaffen. Das Rohr weist somit über seine gesamte Länge die gleiche Temperatur auf. Gasphasen-Interferenzen und Dissoziations-Interferenzen wird dadurch entgegengewirkt bzw. sie bilden sich gar nicht erst aus [1].

5.2.1. Plattform-Effekt

Ein weiterer Punkt des STPF-Konzeptes ist die Verwendung eines Graphitrohres mit integrierter Plattform. Die Verbindung der Plattform mit dem Graphitrohr wird über einen Fuß (PIN) realisiert. Deswegen kann die Plattform auch nur durch Wärmestrahlung aufgeheizt werden. Die Atomisierung des Analyten findet aufgrund der Trägheit der Wärmeübertragung verzögert und in eine Umgebung thermischen Gleichgewichtes statt [1].

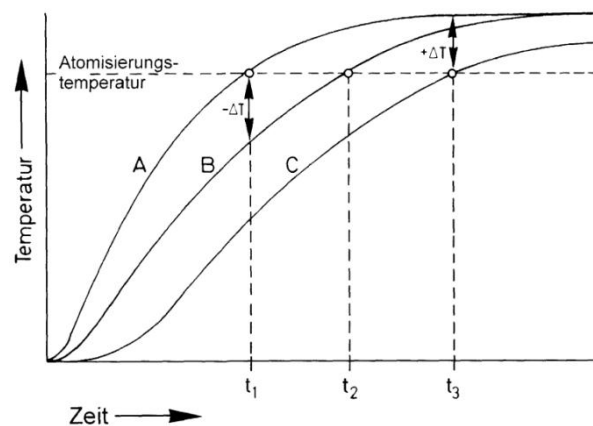


Abbildung 17: Aufheizkurve (schematisch) für (A): Graphitrohrwand; (B): Gasphase und (C): L'vov Plattform. (Foto von [2]).

Beim Atomisieren von der Rohrwand wird die Analysenprobe sehr früh (t_1) verflüchtigt, wenn das umgebende Inertgas noch kühler ist als die Rohrwand ($-\Delta T$). Von der L'vov Plattform erfolgt die Atomisierung erheblich zeitverzögert (t_3), wenn Graphitrohr und Inertgas auf einer höheren Temperatur ($+\Delta T$) sind und sich thermisch stabilisiert haben [2].

Der Verdampfungszeitpunkt von Analyt und Matrix kann beim Einsatz der integrierten Plattform über das Temperatur-Zeit-Programm so gesteuert werden, dass Atomisierungs- und Untergrund-Signal zeitlich getrennt werden. Dadurch können Störungen, die von der Probenmatrix ausgehen, stark vermindert werden. Nicht für jedes Element kann ein Graphitrohr mit Plattform verwendet werden. Schwer atomisierbare Elemente wie bspw. Molybdän verlangen weiterhin nach einer Wandatomisierung, da die benötigten hohen Temperaturen ansonsten nur zu langsam erreicht werden [1].

5.2.2. Graphitmaterial [1]

Das Graphitmaterial spielt eine entscheidende Rolle in der Phase der Atomisierung. Unbeschichtete Rohre, oder Rohre deren pyrolytische Schicht durch aggressive Reagenzien (z.B. H_2SO_4) zerstört wurden, besitzen eine poröse Oberfläche, in die die Probenlösung, die Matrix und die zu bestimmenden Elemente eindringen können. Damit verbunden sind erhöhte Matrixeinflüsse, verstärktes Tailing der Signale und ein Analytverlust, da die Atome durch die Rohrwand diffundieren können und somit der Messung nicht mehr zur Verfügung stehen. Weiterhin kann es verstärkt zur

Bildung schwer atomisierbarer Carbide kommen. Deshalb werde unbeschichtete Graphitrohre heute kaum noch verwendet.

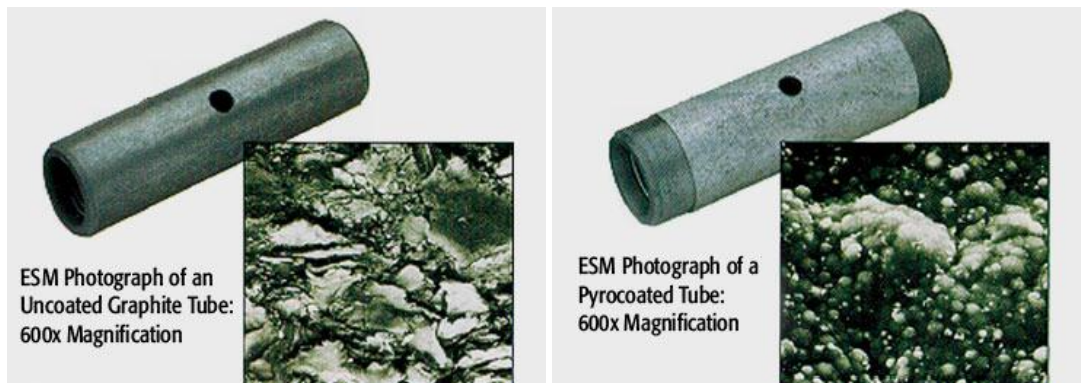


Abbildung 18: unbeschichtetes (links), und pyrolytisch beschichtetes (rechts), längsgeheiztes Graphitrohr. (Foto aus [1]).

Mit Pyrokohlenstoff beschichtete Graphitrohre bieten eine Reihe von Vorteilen. Sowohl die Lebensdauer als auch die Empfindlichkeit für refraktäre Elemente sind verglichen mit unbeschichteten Rohren wesentlich besser. Verschleppungseffekte – Memoryeffekte - haben sich drastisch verringert. Aufgrund ihrer besseren Atomisierungseigenschaften haben sich die pyrolytisch beschichteten Graphitrohre trotz ihres etwas höheren Preises durchgesetzt.

5.2.3. Heizrate während der Atomisierung [1]

Für den Atomisierungsvorgang wird eine rasche Aufheizrate gewählt, um eine maximale Dichte der Atome im Grundzustand so schnell wie möglich zu erreichen. Für eine maximale Empfindlichkeit ist es ausschlaggebend, dass der Atomisierungsvorgang deutlich kürzer ist als die Verweilzeit der Atome im Strahlengang der Lampe. Um die Verweilzeit zu erhöhen, ist es nötig während der Messung den inneren Gasfluss zu stoppen. Die schnelle Aufheizrate (FP – Full Power) ermöglicht es, das Graphitrohr mit maximal verfügbarer Leistung auf die eingestellte Temperatur aufzuheizen.

Eine schnelle Aufheizung bietet mehrere Vorzüge: höhere Empfindlichkeit für refraktäre oder schwer flüchtige Elemente (siehe Abbildung 19), sowie Trennung des spezifischen Elementsignal vom unspezifischen Matrixsignal. Allerdings muss die Endtemperatur des Aufheizvorgangs genauestens kontrolliert werden, da durch zu schnelle Expansion des Atomdampfes Empfindlichkeitsverluste auftreten können.

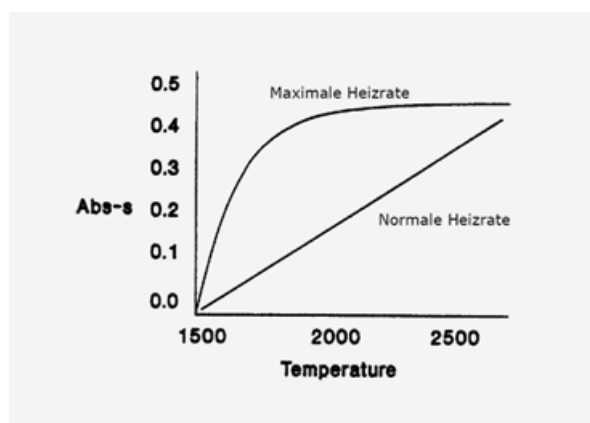


Abbildung 19: Heizrate und Atomisierungstemperatur. (Foto aus [1]).

5.2.4. Gasflüsse in der contraa700 [1], [6]

Üblicherweise wird Argon sowohl als Spül- als auch als Inertgas in der Graphitrohrtechnik eingesetzt um das Graphitrohr vor unerwünschter Lufoxidation zu schützen. Stickstoff bildet ab 2000°C giftige Stickoxide, die sicher abgeführt werden müssen. Deswegen stellt Stickstoff keine Alternative für den Graphitrohrbetrieb dar. Bei manchen Elementen führt Stickstoff zur Bildung von schwer flüchtigen Nitriden.

Stand der Technik ist es, dass zwei getrennte Gaswege in einem Graphitrohrsystem integriert sind. Der interne Gasstrom (Abbildung 20, (1) und (3)) hat während der Trocknung, der Pyrolyse und des Ausheizschrittes die Funktion, die im Graphitrohr entstehenden Dämpfe, durch die Pipettieröffnung (Abbildung 20, (4)) abzuführen. Während der Atomisierung dagegen ist ein stationärer Zustand wünschenswert, damit die Atome zur Messung zur Verfügung stehen. Dazu wird der innere Gasfluss abgeschaltet (Gas-Stopp) wodurch eine hohe Empfindlichkeit gewährleistet wird. Der äußere Gasfluss (Abbildung 20, (2)) ist zum Schutz des Graphitrohres vor oxidativen Abbrand erforderlich. Er umspült das Graphitrohr und gelangt wie die inneren Gasströme (Abbildung 20, (1) und (3)) durch die Dosieröffnung (Abbildung 20, (4)) im Ofenmantel nach außen. Deshalb bleibt er während des gesamten Messvorgangs geschaltet.

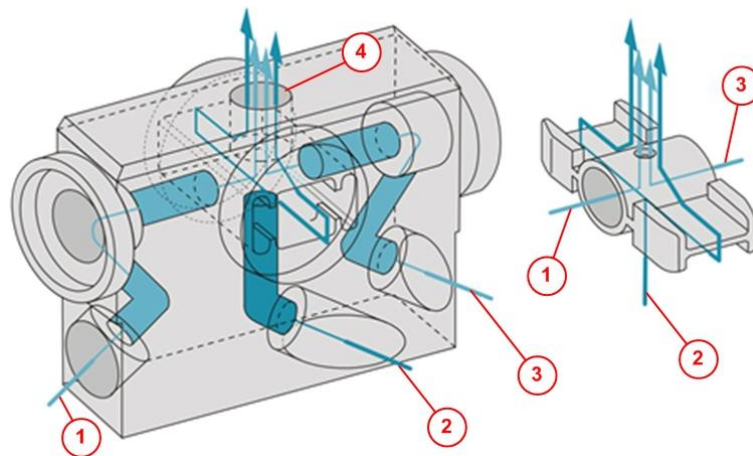


Abbildung 20: Innere (1), (3) und äußere (2) Gasströme Graphitofen. (graphischer Ansatz übernommen von [6])

5.2.5. Signalflächenauswertung [1]

Es wird empfohlen, dass zur Signalauswertung die Peakfläche (integrierte Extinktion) herangezogen wird und nicht die Peakhöhe. Ein wesentlichster Vorteil der Peakflächenintegration ist, dass damit Verdampfungs-Interferenzen wirkungsvoll vermieden werden, da die Peakform keine Rolle mehr spielt. Bei der Peakhöhenauswertung wird nur die Extinktion als Messwert ausgegeben, die im Augenblick des Vorliegens der größten Atomdichte gemessen wird. Bei der Peakflächenintegration werden alle analytischen Beiträge als Funktion der Zeit erfasst.

5.2.6. Modifier

Chemische Modifier haben die Aufgabe, dass entweder der Analyt in eine weniger flüchtige Form übergeführt wird, so dass höhere Pyrolysetemperaturen verwendet werden können, oder dass die Begleitsubstanzen flüchtiger werden. Beide Maßnahmen zielen auf die wirkungsvollere Trennung der Begleitsubstanzen von dem Analyten während des Pyrolyseschritts [2]. In der Literatur z.B. [2] wird zu jedem Element eine Modifizierempfehlung abgegeben. Untersuchungen haben gezeigt, dass die

Atomabsorptionsspektrometrie mit einigen wenigen Modifiern auskommt [2]. Nachfolgend sind einige übliche Modifier aufgelistet [1].

- Pd/Mg-Modifier
- Mg(NO₃)₂-Modifier
- NH₄H₂PO₄-Modifier
- NH₄NO₃-Modifier

Wichtig bei der Verwendung von Modifiern ist, dass er der Probe sowohl als auch den Standards gleichermaßen zugesetzt wird.

5.3. Das Temperatur-Zeit-Programm [1]

In der Graphitrohrtechnik eröffnet sich die Möglichkeit, Prozesse wie Trocknung, Entfernung des Lösungsmittels, Abtrennung des Elementes von der Probenmatrix und die Bildung von Atomen im Grundzustand zeitlich voneinander zu trennen. Die Zusammenfassung aller zur effektiven Atomisierung benötigten Daten werden im sogenannten Temperatur-Zeit-Programm (TZP) vereint. Die Optimierung des TZP muss, um beste Ergebnisse zu erzielen, für jeden Matrixtyp und jedes zu bestimmende Element durchgeführt werden. Ein Temperatur-Zeit-Programm besteht im Allgemeinen aus folgenden Einzelschritten:

- Trocknung (Entfernung des Lösungsmittels)
- Pyrolyse (thermische Vorbehandlung zur Entfernung von Matrixkomponenten)
- Atomisierung (Bildung von Atomen im Grundzustand)
- Ausheizen (Entfernung von Matrixresten)

Für jeden Schritt des TZP muss die Aufheizgeschwindigkeit (Heizrata) und die Haltezeit für die jeweilige Temperatur gewählt werden. In Abbildung 21 ist ein typisches Temperatur-Zeit-Programm dargestellt.

Nr	Schritt Typ	Temp °C	Rate °C/s	Halt. s	Zeit s	Gas		AZ s	Int. s	Inj.	A/V
						Spül	Zus.				
1	Trocknen	90	5	20	34.0	Max	Stopp				
2	Trocknen	105	3	20	25.0	Max	Stopp				
3	Trocknen	110	2	10	12.5	Max	Stopp				
4	Pyrolyse	900	250	10	13.2	Max	Stopp				
5	AZ*	900	0	4	4.0	Stopp	Stopp	0.0	3.7		
6	Atomisieren	1400	1400	4	4.4	Stopp	Stopp				
7	Ausheizen	2000	500	4	5.2	Max	Stopp				

Abbildung 21: Typische TZP (Foto aus [1]).

5.3.1. Trocknung [1]

Die Aufgabe der Trocknung ist es, das Lösungsmittel aus der Probe zu verdampfen. Die Trocknungstemperatur sollte um den Siedepunkt des Lösungsmittels liegen. Beim Verdampfen ist darauf zu achten, dass der Vorgang zwar rasch, aber trotzdem nicht zu schnell abläuft. Kommt bei zu hoch gewählter Temperatur oder bei einer zu schnellen Heizrate die Lösung zum Sieden, entsteht ein Spritzen, was zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Messwerte führt. Ein Beobachten des Probentropfens im Graphitrohr über die eingebaute Kamera erlaubt die Beurteilung einer spritzfreien Verdampfung. Häufig ebenfalls in der Probe vorhandene, höher siedende Komponenten, z.B. HNO₃, müssen in einem zweiten und gegebenenfalls dritten Trocknungsschritt entfernt werden.

Die Trocknungszeit ist abhängig vom Probenvolumen und dem Temperaturbereich. Einer Faustregel folgend, sollte als Zeitspanne das 2-fache in Sekunden von dem Probenvolumen in Mikrolitern

gewählt werden, um eine vollständige Entfernung der hochsiedenden Komponenten sicher zu stellen.

5.3.2. Pyrolyse [1]

Die Pyrolyse dient der Entfernung von Matrixkomponenten, die flüchtiger sind als die chemischen Bindungsformen des analysierten Elements. Dadurch werden Störungen, z.B. durch unspezifische Absorption vermindert oder vollständig beseitigt. Für verdünnte, wässrige Proben genügt eine Pyrolysedauer von 15 Sekunden bei ca. 300-600 °C. Bei komplexeren Proben müssen die Parameter für die Pyrolyse für jeden Probentyp optimiert werden.

Bei den Optimierungen muss oft ein Kompromiss zwischen zwei widersprüchlichen Bedingungen gefunden werden:

- Eine ausreichend hohe Temperatur und eine ausreichend lange Zeit müssen angewandt werden, um störende Probenmatrizes so vollständig wie möglich zu entfernen.
- Die Temperatur muss so niedrig wie möglich und die Zeit so kurz wie nötig sein, um sicher zu stellen, dass während der Pyrolyse kein Verlust des interessierenden Elementes auftritt.

Ist die Probenmatrix deutlich flüchtiger als das zu bestimmende Element, dann kann die Analyse bei richtiger Wahl der einzelnen Arbeitsparameter problemlos durchgeführt werden. Verdampft das zu bestimmende Element jedoch bei ähnlichen oder tieferen Temperaturen als die Probenmatrix, müssen Zusatztechniken angewandt werden. Diese Zusatztechniken dienen in erster Linie dazu, evtl. aufgetretene unspezifische Absorptionen zu eliminieren.

Eine Möglichkeit dafür ist die Verwendung einer Untergrundkorrekturtechnik. Eine andere ist, wie in Kapitel 5.2.6 schon erläutert die Zugabe eines Modifiers.

5.3.3. Atomisierung [1]

Die Atomisierungstemperatur hängt von der chemischen Verbindung des Elementes und von der vorliegenden Matrix ab. Sie muss für jedes Analysenproblem separat optimiert werden. Die Lebensdauer der Graphitrohre geht rasch zurück, wenn Temperaturen größer 2700°C verwendet werden. Diese Temperatur sollte deshalb nicht überschritten werden.

Die Atomisierungszeit ist so kurz wie möglich zu wählen, da diese ebenfalls die Lebensdauer der Graphitrohre beeinflusst. Kriterium ist, dass das Atomisierungssignal während der Atomisierungsperiode wieder zur Basislinie zurückkehrt. Wählt man zu kurze Zeiten, bleibt ein Teil des Elementes im Graphitrohr zurück. Das gemessene Signal ist somit zu klein. Für den Atomisierungsvorgang wird eine rasche Aufheizrate gewählt, um eine maximale Dichte der Atome im Grundzustand zu erreichen.

5.3.4. Ausheizen [1]

Nach der Atomisierung muss noch ein Ausheizschritt eingefügt werden, um das Graphitrohr von evtl. verbleibenden Verunreinigungen zu reinigen. Das Ausheizen ist vor allem dann nötig, wenn das Element flüchtiger als die Matrix ist.

5.4. Nichtspektrale Interferenzen in der Graphitrohr-AAS [1]

Nichtspektrale Störungen unterteilen sich im Allgemeinen in:

- Transport-Interferenzen
- Verteilungs-Interferenzen
- Verdampfungs-Interferenzen
- Dissoziations-Interferenzen
- Ionisations-Interferenzen

5.4.1. Transport-Interferenz [1]

Da in der Graphitrohr-AAS das zu untersuchende Probenaliquot direkt in das Graphitrohr eingebracht und vollständig verdampft wird, treten keine Transport-Interferenzen auf.

5.4.2. Verdampfungs-Interferenz [1]

Da in der Graphitrohr-AAS die zu untersuchende Probe nicht wie bei der Flammen-AAS rasch durch das Absorptionsvolumen transportiert wird, spielt auch die Kinetik der Verdampfung keine große Rolle. Ein langsames Verdampfen beeinflusst lediglich die Peakform, es entsteht ein flacheres, breiteres Atomisierungssignal, gelegentlich auch ein Doppelpeak. Dies führt jedoch zu keiner Störung, wenn nicht über die Peakhöhe, sondern die Peakfläche ausgewertet wird.

Die in der Graphitrohr-AAS am häufigsten beobachtete Störung ist ein vorzeitiges Verdampfen des Analyten im Pyrolyseschritt, wenn das zu bestimmende Element mit Begleitsubstanzen in der Probe eine Verbindung bildet, die bei niedrigeren Temperaturen flüchtig ist als der Analyt in der Bezugslösung. Aus diesem Grund sollten Pyrolysekurven nicht nur mit reinen Lösungen, sondern stets auch mit einer repräsentativen Probe aufgestellt werden. Das wirksamste Mittel um derartige Verdampfungsverluste zu vermeiden, ist die Verwendung eines geeigneten Modifiers.

5.4.3. Dissoziations-Interferenz [1]

Eine Dissoziations-Interferenz tritt auf, wenn das zu bestimmende Element nicht zu 100 % in Atome dissoziiert und zusätzlich der Dissoziationsgrad durch Begleitsubstanzen in der Probe beeinflusst wird. Der Dissoziationsgrad lässt sich durch isothermes Atomisieren verbessern, d.h. Atomisieren von einer Plattform in einem quergeheizten Graphitrohr. Der Einfluss von Matrixbestandteilen auf den Dissoziationsgrad lässt sich am wirksamsten durch Verwendung eines geeigneten Modifiers kontrollieren.

5.4.4. Ionisations-Interferenz [1]

Die im Graphitrohr erreichbaren Temperaturen reichen nicht aus für eine thermische Ionisierung; in der inerten Schutzgasatmosphäre ist auch keine Ionisierung durch Ladungsübertragung möglich. Daher beobachtet man in der Graphitrohr-AAS auch keine Ionisations-Interferenzen.

5.4.5. Störung durch Carbidbildung [1]

Elemente, die bei hohen Temperaturen zur Carbidbildung neigen (z.B. Vanadium, Molybdän), zeigen ein Atomisierungssignal, das verhältnismäßig rasch sein Maximum erreicht, aber danach nur langsam zur Basislinie zurückkehrt. Da dieser Effekt meist in Proben- und Bezugslösungen gleichermaßen auftritt, handelt es sich streng genommen dabei auch nicht um eine Interferenz, da Carbidbildung im

Normalfall nicht zu Messfehlern führt. Pyrokohlenstoffbeschichtete Graphitrohre können hier erfolgreich eingesetzt werden, um das Tailing des Peaks zu reduzieren

6. Detektionseinheit [1]

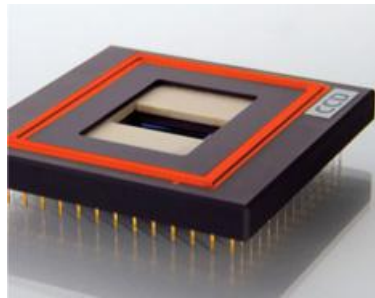


Abbildung 22: CCD-Sensor der contraa700. (Foto von Analytik Jena).

Als Detektor wird bei der contraa700 ein Zeilen-CCD-Chip mit 576 Pixel verwendet, wovon in der verwendeten Softwareversion 200 für analytische Zwecke genutzt werden [1]. Da jeder Pixel unabhängig ausgewertet wird, besitzt das Gerät sozusagen 200 unabhängige Detektoren und es kann dadurch auch die nähere Peakumgebung erfasst und berücksichtigt werden. Alle 200 Pixel werden simultan belichtet (für 1-10 ms) und quasi-simultan ausgelesen. Während der Signalverarbeitung erfolgt bereits die nächste Belichtung, was eine sehr rasche Messfolge ermöglicht [1]. Ein typisches Beispiel, das den Messwert für jedes einzelne Pixel in der Umgebung der Natrium Analysenlinie bei 330.237 nm zeigt, ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Absorptionslinie wird in diesem Beispiel von fünf Pixel erfasst, während die übrigen Pixel lediglich die statistischen Schwankungen der Grundlinie zeigen.

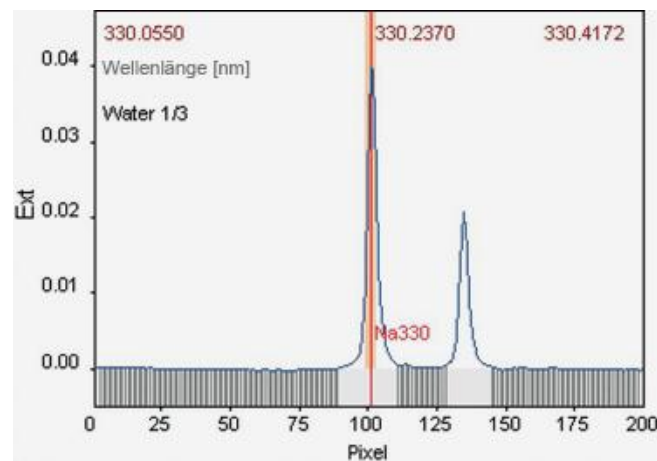


Abbildung 23: Darstellung der Analysenlinie für Natrium bei 330.237nm und ihrer nahen Umgebung. (Foto von Analytik Jena).

Da meist nur drei bis fünf Pixel zur Messung der Atomabsorption eingesetzt werden, können die übrigen für Korrekturzwecke verwendet werden. Nachdem alle Pixel simultan belichtet und ausgelesen werden, können alle Intensitätsschwankungen, die nicht wellenlängenabhängig sind, wie etwa Schwankungen in der Lampenemission, mit Hilfe von Korrekturpixel ermittelt und eliminiert werden. Dadurch entsteht ein stabiles und rauscharmes System, das zu einer deutlichen Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses führt. Das gleiche Korrektursystem eliminiert automatisch auch jegliche kontinuierliche Untergrundabsorption.

Praktischer Teil

Die Lage ist hoffnungslos, aber nicht ernst.

Paul Watzlawick

7. Herstellung der Arbeitslösungen

Als Grundlage zur Herstellung der Arbeitslösungen diente die ASTM E 1834-09 [7]. Aus technischen sowie praktischen Gründen wurde teilweise von dieser Vorschrift abgewichen. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in den hergestellten Arbeitslösungen waren jedoch identisch mit denen der Vorgaben.

Die Arbeitslösungen wurden wie folgt hergestellt.

7.1. Verdünnungslösung

Diese Lösung wurde zum Verdünnen des Modifiers (7.4), zum automatischen Verdünnen der Blei-Stocklösung (7.3) (Kalibrationsgerade), sowie zum Herstellen der Blei-Stocklösung (7.3) selbst, verwendet.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Verdünnungslösung.

Volumen [ml]	Komponente
25	Ni-Std. (0)
1	HNO ₃ (17.6)
24	H ₂ O (17.1)
50	gesamt

Tabelle 2: Ist/soll Komponentenkonzentrationen bei der Verdünnungslösung.

Komponente	Vorgegebene Konzentrationen ³	Erreichte Konzentrationen
Nickel	5 g _{Ni} /l	5 g _{Ni} /l
HNO ₃	20 ml _{HNO3} /l	20 ml _{HNO3} /l

7.2. Modifier Verdünnungslösung

Diese Lösung wurde zum Verdünnen des Modifiers (7.4) benötigt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Verdünnungslösung ohne Nickel.

Volumen [ml]	Komponente
7,85	HNO ₃ (17.6)
2,15	H ₂ O (17.1)
10	gesamt

Tabelle 4: Ist/soll Komponentenkonzentrationen bei der Verdünnungslösung ohne Nickel.

Komponente	Vorgegebene Konzentrationen	Erreichte Konzentrationen
HNO ₃	78,46 ml _{HNO3} /l	78,5 ml _{HNO3} /l ⁴

³ Diese vorgegebene Konzentration wird durch umsetzen der ASTM E 1834-09 [6] bei den einzelnen Proben/Kalibrationlösungen erreicht.

7.3. Blei Stocklösung 60 µg/l

Die ASTM E 1834-09 [7] geht bei der höchst zu vermessenden Bleikonzentration, ohne separate Verdünnung, von 60 µg/l aus. Da die Kalibrationslösungen von der contra700 automatisch durch Verdünnung hergestellt wurden, sollte, laut Analytik Jena [8], auch der höchste Kalibrationswert der Stocklösung entsprechen, um etwaige Verdünnungsfehler zu minimieren.

Der Blei Standard (17.4) wurde durch dreimaliges 1:100 (1+99) verdünnen (durchgeführt mit dem EDOS 5222 Pipettiersystem (16.5)) von 1 g/l auf 100 µg/l gebracht. Um die 60 µg/l Blei zu erreichen wurde nochmals 6+4 verdünnt. Zum Verdünnen wurde die Verdünnungslösung (7.1) verwendet.

Tabelle 5: ist/soll Komponentenkonzentrationen bei der Blei Stocklösung.

Komponente	Vorgegebene Konzentrationen	Erreichte Konzentrationen
Blei	60 µg/l	60 µg/l
Nickel	5 g _{Ni} /l	~5 g _{Ni} /l ⁵
HNO ₃	20 ml _{HNO3} /l	20 ml _{HNO3} /l

7.4. Modifier (NH₄H₂PO₄)

Laut ASTM E 1834-09 [7] soll die Konzentration des Ammoniumdihydrogenphosphat- Modifier (Konzentration 60 g/l) 1/11 des eingespritzten Probenvolumens betragen. Dies entsprach bei den vorgegebenen 20 µl Einspritzvolumen 1,82 µl Modifier mit einer Konzentration von 60 g/l bzw. 5,45 µg Ammoniumdihydrogenphosphat pro eingespritzten µl. Die contra700 konnte bis zu fünf verschiedene Modifikatoren in 1 µl Schritten, mindestens jedoch 2 µl, separat einspritzen. Laut Analytik Jena [8] sollten 5 µl-Schritte beim Pipettieren nicht unterschritten werden um den Pipettierfehler so gering wie möglich zu halten. Dies hatte zur Konsequenz, dass einerseits die Modifikatorkonzentration sowie das Gesamteinspritzvolumen angepasst werden musste. Das Gesamteinspritzvolumen betrug 35 µl (30 µl Probe, 5µl Modifier), wobei der Modifier eine Konzentration von 38 g/l besaß um mit den Vorgaben übereinzustimmen. Bei der ASTM E 1834-09 [7] kommt es durch die Zugabe des Modifiers zu den Proben bzw. zu den Kalibrationslösungen zu einer Verringerung der Gesamtnickelkonzentration von 5 g_{Ni}/l auf 4,64 g_{Ni}/l. Um bei dem neuen Setup ebenfalls diesen Endwert zu erreichen besaß der Modifier eine Nickelkonzentration von 2,45 g_{Ni}/l.

Tabelle 6: Zusammensetzung des Modifiers.

Volumen [ml]	Komponente
3,8	Modifier-Stock (17.2)
4,9	Verdünnungslösung (7.1)
1,3	Modifier Verdünnungslösung (0)
10	gesamt

⁴ Diese geringe Säureabweichung ist nicht relevant, da der Säureanteil des Probenaufschlusses viel größer ist.

⁵ Im Blei Standard (17.4) ist kein Nickel enthalten, daher wird die Konzentration 5 g_{Ni}/l nicht ganz erreicht. Da Nickel nur die Matrix ist, ist diese Abweichung von -3 µg_{Ni}/l (3 ppb) nicht relevant.

Tabelle 7: ist/soll Komponentenkonzentrationen des Modifiers.

Komponente	Vorgegebene Konzentrationen ⁶	Erreichte Konzentrationen
Ammoniumdihydrogenphosphat	5,45 µg/µl Einspritzlösung	5,43 µg/µl Einspritzlösung ⁷
Nickel	2,45 g/l	2,45 g/l ⁸
HNO ₃	20 ml/l	~20 ml/l ⁹

8. Aufschluss der Standard Referenzmaterialien und Blindwerte

8.1. Standard Referenzmaterialien und Nickel-Blindwert

Um die entwickelte Methode zu validieren wurden die fünf Referenzmaterialien (siehe 17.8), mit bekanntem Bleigehalt, sowie ein reiner Nickelblindwert (aus 17.5), nach folgendem Schema aufgeschlossen.

1. Ca. 0,25 g Probe wurden in einen Liner (16.3) überführt und mit 5ml Flusssäure (17.7) bedeckt.
2. Den Ansatz 10 Minuten stehen lassen; dabei wurde die Oberfläche angelöst [9].
3. Zugabe von 2 ml HNO₃ (17.6)
4. Mikrowellenaufschluss mit der Multiwave 3000 (16.3) und den Programmparametern von Kapitel 9.1.
5. Quantitative Überführung der Aufschlusslösung in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen.
6. Auffüllen mit Wasser (17.1) auf die 50 ml Marke, Zentrifugenröhrchen verschließen und gut schütteln.

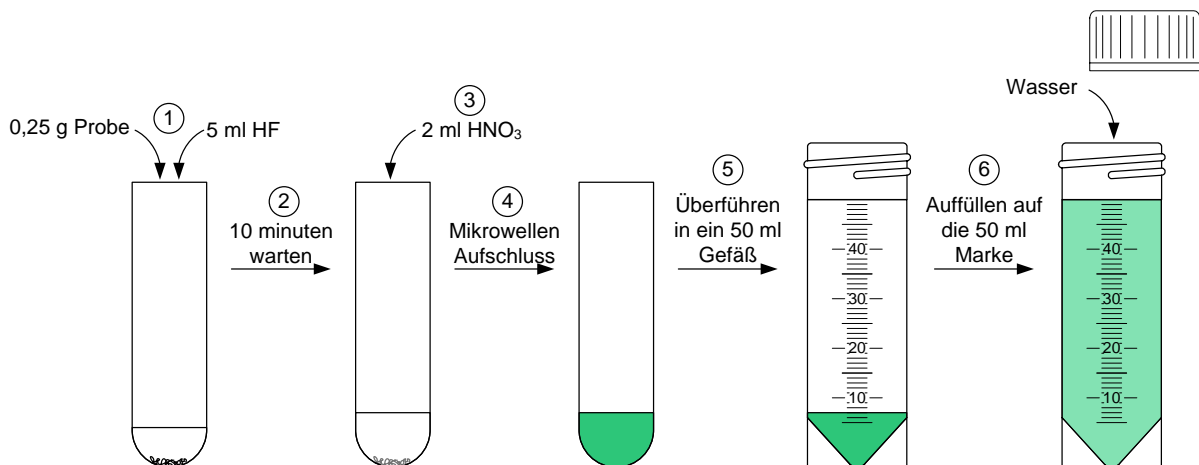


Abbildung 24: Aufschlusschema für Proben.

⁶ Diese vorgegebene Konzentration wurde durch umsetzen der ASTM E 1834-09 [6] bei den einzelnen Proben/Kalibrationlösungen erreicht.

⁷ Da der Modifier normalerweise im Überschuss [10] war, ist diese Abweichung nicht relevant.

⁸ Die Rundungsfehler heben sich gegenseitig auf.

⁹ Durch Rundungsfehler kam es zu einer geringen Säureabweichung von 20,005 ml HNO₃/l anstatt 20 ml HNO₃/l. Diese Abweichung war jedoch nicht relevant, da der Säureanteil des Probenaufschlusses viel größer war.

Tabelle 8: Tatsächliche Einwaagen und erwartete Konzentrationen der Standard Referenz Materialien und Nickel Blindwerte.

Nr.:	Standard Referenzmaterial	Einwaage [g]	Erwartete Konzentration Blei [$\mu\text{g/l}$]	Anmerkung
1	SRM 897	0,2508	$58,69 \pm 4,01$	Dunkler Niederschlag
2	SRM 898	0,2503	$12,52 \pm 3,00$	---
3	SRM 899	0,2501	$19,51 \pm 0,50$	---
4	BCS/S-CRM No. 345	0,2512	$1,06 \pm 0,25$	Gelber feiner Niederschlag, Waage instabil
5	BCS/S-CRM No. 346	0,2510	$105,4 \pm 8,53$	Etwas gelber feiner Niederschlag
6	SRM 897	0,2501	$58,52 \pm 4,00$	---
7	SRM 898	0,2515	$12,58 \pm 3,02$	Etwas gelber feiner Niederschlag
8	SRM 899	0,2504	$19,53 \pm 0,50$	---
9	BCS/S-CRM No. 345	0,2500	$1,050 \pm 0,25$	Etwas gelber feiner Niederschlag
10	BCS/S-CRM No. 346	0,2509	$105,4 \pm 8,53$	Gelber feiner Niederschlag
11	Nickel-Blank	0,2543	0	---
12	Nickel-Blank	0,2521	0	---

8.2. Säureblindwert

Für die Säureblindwerte Nr.: 13 und 14 wurde, bis auf das einwiegen eines Standard Referenzmaterial bzw. Nickelpulvers, die gleiche Prozedur wie bei 8.1 durchgeführt. Der Säureblindwert bestand somit nur aus der Säuremischung und Wasser.

9. Arbeitsparameter

Als Grundlage der Arbeitsparameter diente die ASTM E 1834-09 [7]. Aus technischen sowie praktischen Gründen wurde teilweise von dieser Vorschrift abgewichen.

9.1. Programmparameter für Multiwave 3000 (16.3)

Mit den unten angeführten Parametern wurden die Proben aufgeschlossen.

Einwaage:	0,25 g
Reagentien:	HF 5,0 ml HNO ₃ 2.0 ml
Power:	1200 W
Ramp:	Keine (bzw. eine Rampe von einer Minute wird automatisch vorgegeben).
Hold:	15 min
p-Rate:	0.6 bar/s
Max. Temperatur (IR):	210 °C
Max. Druck:	40 bar

9.2. Einspritzvolumen bei der contraa700 (16.1)

Wie in Kapitel 7.4 schon kurz erwähnt wurde das Einspritzvolumen von 20 µl auf insgesamt 35 µl (30 µl Probe, 5 µl Modifier) erhöht um, laut Analytik Jena [8], den Pipettierfehler so gering wie möglich zu halten. Weitere Details siehe Kapitel 9.3. Dieses erhöhte Einspritzvolumen hatte als Folge eine erhöhte Salzfracht im Graphitrohr und somit eine größere/leichtere Rauchentwicklung beim Arbeiten. Auf die Problematik der Rauchentwicklung durch die extreme Matrix und somit der starken Verschmutzung des gesamten Graphitofens wird in Kapitel 14.7 noch eingegangen.

Anmerkung: Laut dem Handbuch der contraa700 [6] können maximal 50 µl eingespritzt werden.

9.3. Kalibrationslösungen für contraa700 (16.1)

Es wurden die gleichen Konzentrationen der Kalibrationslösungen, wie in der ASTM E 1834-09 [7] angeführt, verwendet. Jedoch wurden alle Kalibrations/Probe-Lösungen gleich hergestellt und nicht wie in der ASTM E 1834-09 [7] zwischen niedrigen (bis 25 µg/l) und hohen (von 25 µg/l bis 50 µg/l) Analytkonzentrationen unterschieden.

Anmerkung: Probelösungen die nicht mehr in der Kalibration lagen, wurden von der contraa700 automatisch verdünnt.

Für die Kalibrationslösungen wurde die Blei-Stocklösung 60 µg/l (7.3) verwendet, die automatisch von der contraa700 mit der Verdünnungslösung (7.1) verdünnt wurde.

Tabelle 9: Bleikonzentration in den Kalibrationslösungen¹⁰.

Kalibrationslösung	Bleikonzentration [µg/l]	Pipettiervolumen ins Graphitrohr	
		Bleistocklösung 60 µg/l [µl]	Verdünnungslösung [µl]
S ₀	0	0	30
S ₁	10	5	25
S ₂	20	10	20
S ₃	30	15	15
S ₄	40	20	10
S ₅	60	30	0

10. Justierung des Dosierschlauchs

So wie im Benutzerhandbuch der contraa700 [6] angegeben, wurde der Dosierschlauch gehandhabt und gewartet. Folgende Punkte waren nicht im Benutzerhandbuch explizit angeführt, jedoch laut Analytik Jena [8] von großer Bedeutung.

10.1. Abschnittswinkel des Dosierschlauchs

Laut Analytik Jena [8] sollte der Dosierschlauch in einem Winkel von ca. 10° abgeschnitten sein. Dies gewährleistete einerseits noch die präzise Ablage der Probe und andererseits „riss“ der Tropfen leichter ab. Es blieb beim Herausziehen des Dosierschlauchs aus dem Graphitrohr somit kaum ein Resttröpfchen daran hängen.

¹⁰ Die Kombination aus dem empfohlenen minimalen Pipettiervolumen von 5 µl und dem vorgegebenen Kalibrationsbereich bis 60 µg/l, ergibt die 30 µl Einspritzvolumen.

10.2. Eintauchtiefe des Dosierschlauchs ins Graphitrohr

Die vorgeschlagene Eintauchtiefe des Dosierschlauchs, laut der Software ASpect CS (Hinweis erschien beim Einrichten des Dosierschlauchs), war ein guter Richtwert. Jedoch war die tatsächliche Eintauchtiefe sehr stark von den Heizzyklen und somit von der Oberflächenbeschaffenheit des Graphitrohres abhängig. Bei neueren Rohren zerfloss der eingespritzte Tropfen durch die hydrophobe Oberfläche kaum. Der Dosierschlauch musste somit etwas höher als vorgeschlagen eingestellt (siehe Abbildung 25) werden.

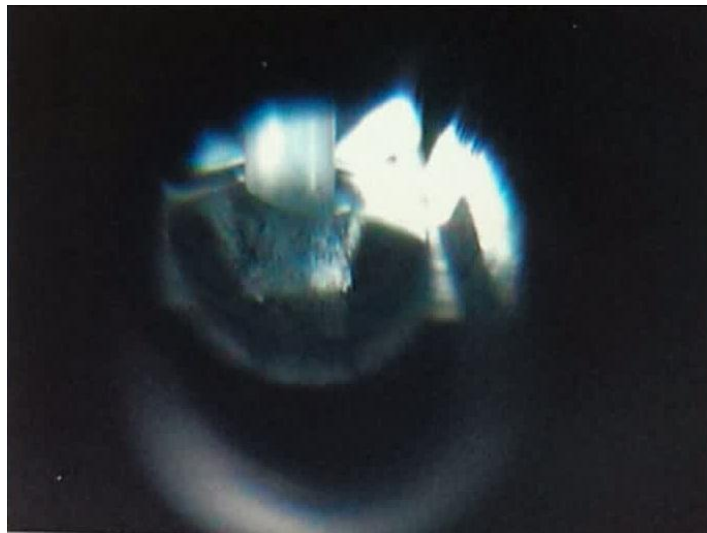


Abbildung 25: Fertige Tropfenabgabe bei einem neuen, hydrophoben Rohr, der Dosierschlauchs war hier zu tief eingestellt.

Nach einigen Heizzyklen ließ es die nun etwas hydrophiler gewordene Oberfläche des Graphitrohres nicht mehr zu, einen Tropfen abzulegen. Der Tropfen zerfloss sofort beim Berühren der Plattform (siehe Abbildung 26). Um zu verhindern, dass der letzte, oft etwas kleinere Tropfen am Dosierschlauch hängen blieb musste die Eintauchtiefe so erniedrigt werden, damit auch dieser noch im Rohr verblieb.



Abbildung 26: Fertige Tropfenabgabe bei einem älteren, hydrophileren Rohr, der Dosierschlauchs war hier richtig eingestellt.

Die Eintauchtiefe des Dosierschlauchs wurde daher, vor allem bei neueren Rohren, regelmäßig per eingebauter Kamera kontrolliert.

10.3. Eintauchtiefe des Dosierschlauchs in ein Probengefäß

Die 2 ml Probengefäße sollten nicht ganz befüllt werden [8]. Sondern maximal bis zum oberen Ring, dies entsprach ca. 1800 µl.



Abbildung 27: Maximale Füllhöhe bei einem Probengefäß.

Um Kontaminationen so gering wie möglich zu halten, sollte der Dosierschlauch so wenig wie möglich eintauchen (ca. 1mm) [8]. Damit dies funktioniert, mussten entweder alle Probengefäße gleich gefüllt sein, oder die Eintauchtiefe für die betreffenden Gefäße musste händisch mit der ASpect Software nachkorrigiert werden.

11. Methodenparameter der Analysensoftware ASpect

Genauere Informationen zur ASpect Software finden Sie im Benutzerhandbuch [10]. Jedoch werden hier kurz die wichtigsten verwendeten Betriebs- und Messparameter aufgelistet.

11.1. Linien

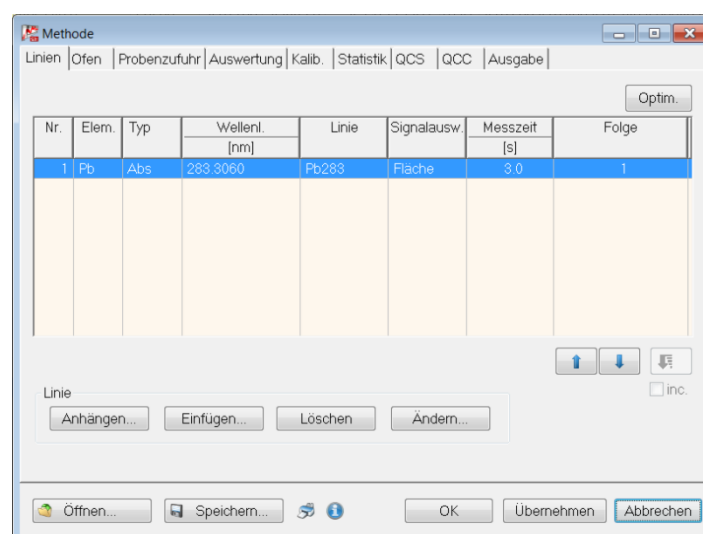


Abbildung 28: Methode ->Linien.

Nr.:	1	(Liniennummer, es können bis zu 200 Linien nacheinander vermessen werden.)
Element:	Pb	(Elementsymbol, die zu vermessende Linie gehört zu dem betreffenden Element.)
Typ:	Abs.	(Absorption oder Emissionsbetrieb. Es wurde mit Absorption gearbeitet [7].)
Wellenlänge [nm]:	283,3060	(Zu vermessende Spektrallinie. Es wurde mit der Sekundärlinie von Blei gearbeitet [7].)
Linie:	Pb283	(Bezeichnung der Analyselinie, maximal 10 Zeichen.)
Signalauswertung:	Fläche	(Fläche oder Höhe. Es wurde über die Fläche ausgewertet [7])
Messzeit [s]:	3	(Bei dieser Methode stellte sich eine Messzeit (Lesefenster) von 3 Sekunden als ideal heraus)
Folge:	1	(Reihenfolge der Messung der Analyselinie)

11.2. Ofen

Dies war der experimentellste Bereich der Methode. Zwar gab es ein sogenanntes Kochbuch-Programm, das jedoch erfahrungsgemäß nur einen sehr groben Rahmen vorgab. Die in Abbildung 29 angezeigten Parameter wurden in den Untermenüs „Ofenprogramm editieren“ bzw. „Modif. + Extras“ eingestellt.

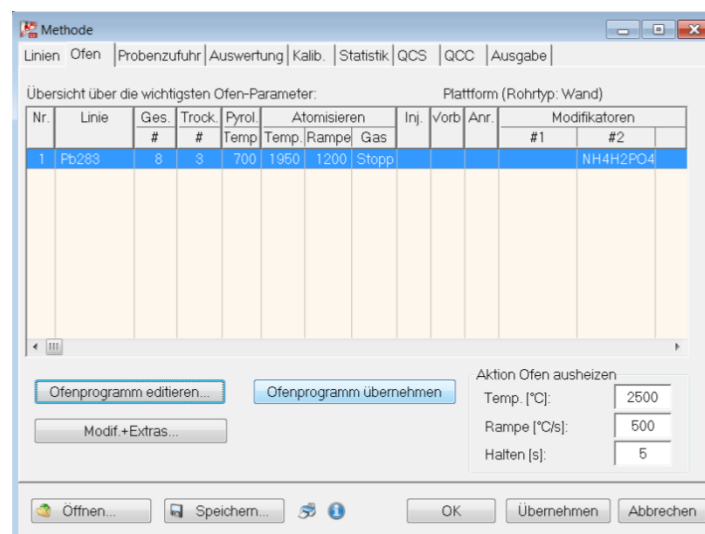


Abbildung 29: Methode ->Ofen.

Das in Abbildung 30 angezeigte Ofenprogramm wurde, wie in Kapitel 40 noch genauer erläutert wird, erstellt. Da man von diesem Fenster nicht ohne weiteres zur Ofenprogrammoptimierung wechseln konnte, war es ratsam vorerst die „Kochbuch-Programm“-Einstellungen zu übernehmen.

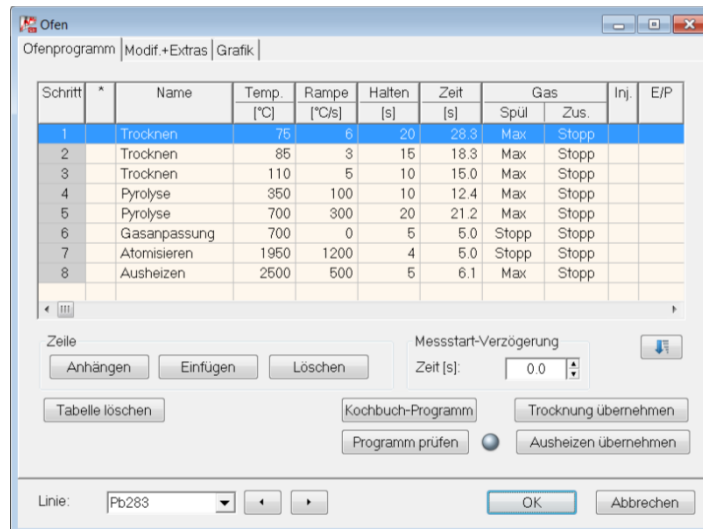


Abbildung 30: Methode ->Ofen->Ofenprogramm.

Bei Modif.+Extras wurde der verwendete Modifier (32) sowie dessen Volumen eingetragen.

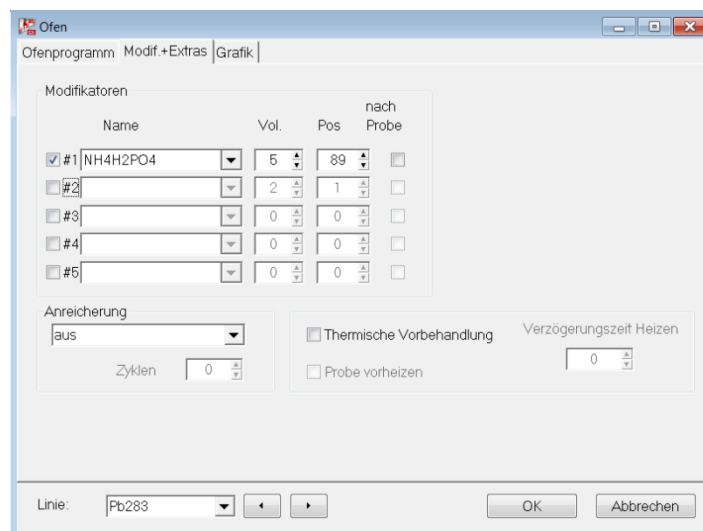


Abbildung 31: Methode ->Ofen->Modif.+Extras.

Graphisch ist das Temperaturprofil in Abbildung 32 dargestellt. Der rote Bereich zeigte das Lesefenster beim Atomisieren an.

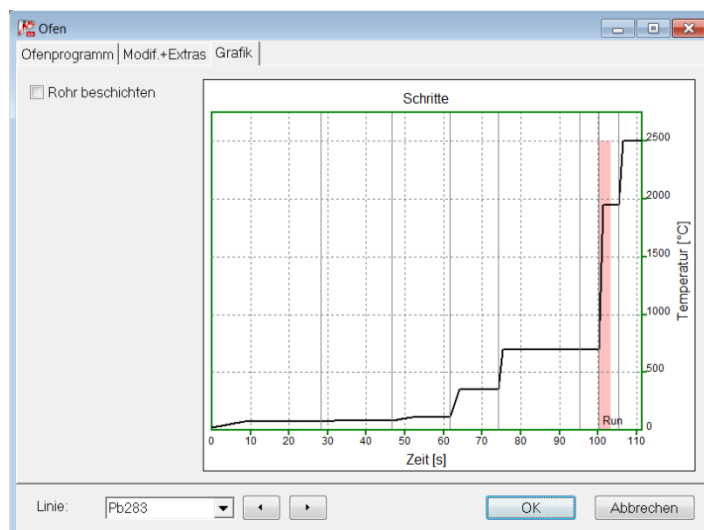


Abbildung 32: Methode ->Ofen->Grafik.

11.2.1. Erstellen eines Ofenprogramms

Das Ofenprogramm wurde im Menü Ofen->Ofenprogramm erstellt. Wenn es fertig war, konnte es in die Methode übernommen werden. Als Grundlage für ein Ofenprogramm war das „Kochbuch-Programm“ sicher gut geeignet. Je nach verwendeter Matrix musste es jedoch noch mehr oder weniger angepasst werden. Der Trocknungsschritt konnte sehr gut mithilfe der eingebauten Kamera beobachtet werden. Wurde hier zu schnell aufgeheizt, sah man, dass die Probe zu spritzen/kochen begann. Dies war auf alle Fälle zu vermeiden, da man ansonsten zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen kam.

Als Anfänger war es sicher hilfreich im Menü Ofen->Optimierung zuerst eine Optimierung für die Pyrolyse und anschließend eine Optimierung der Atomisierung durchzuführen.

Anmerkung: Bei der Atomisierung wurde automatisch die eingestellte Pyrolysetemperatur herangezogen, es war daher sinnvoll zuerst die Trocknung und Pyrolysoptimierung durchzuführen.

Die blaue, senkrechte Linie war die ausgewählte Pyrolysetemperatur, diese sollte grundsätzlich so hoch wie möglich liegen, um die Störenden Matrixbestandteile zu entfernen. Diese läge in Abbildung 33 eigentlich bei 800°C, da die Extinktion über die Fläche sowie auf die Höhe bezogen dort noch ihr Maximum besaß. Doch hier war der Großteil des experimentellen Teils versteckt.

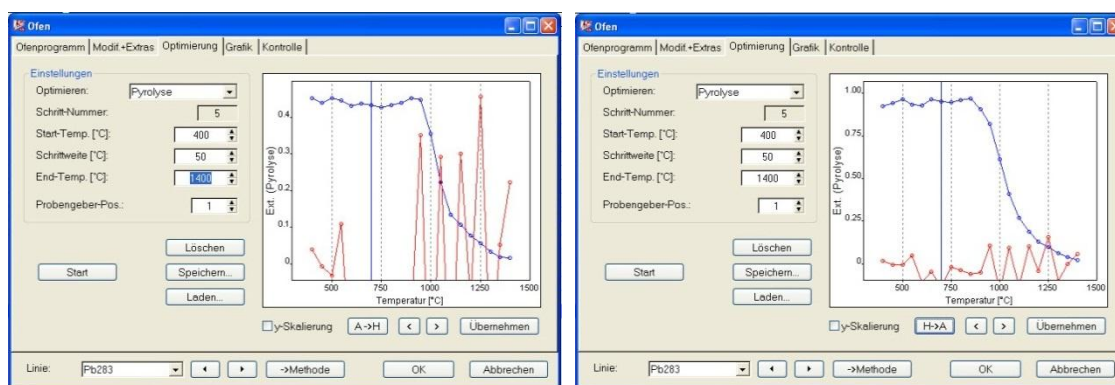


Abbildung 33: Extinktionen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen.

Bei einer einfachen Trocknung und einer Pyrolyse von 800 °C, kam es bei den einzelnen Schritten zu extremer Rauchbildung, siehe Abbildung 34 und Abbildung 35.



Abbildung 34: Extreme Rauchbildung beim Atomisieren durch ein ungeeignetes Ofenprogramm.



Abbildung 35: Extreme Rauchbildung beim Ausheizen durch ein ungeeignetes Ofenprogramm.

Durch experimentelles Herantasten an die idealen Temperaturen, und Verwendung eines komplexeren Temperaturprofils, konnte dieses Rauchen stark minimiert werden. Siehe Abbildung 36 und Abbildung 37.



Abbildung 36: kaum sichtbare Rauchbildung beim Atomisieren durch ein geeignetes Ofenprogramm.



Abbildung 37: verminderte Rauchbildung beim Ausheizen durch ein geeignetes Ofenprogramm.

Die Atomisierungstemperatur sollte grundsätzlich so niedrig wie möglich liegen um eine maximale Lebensdauer des Graphitrohrs zu erhalten. Die ausgewählte Temperatur wurde auch hier durch eine blaue, senkrechte Linie angezeigt. Die Extinktion über die Fläche hatte einen noch annehmbaren Wert und die Extinktion auf die Höhe bezogen hatte ihr Maximum erreicht.

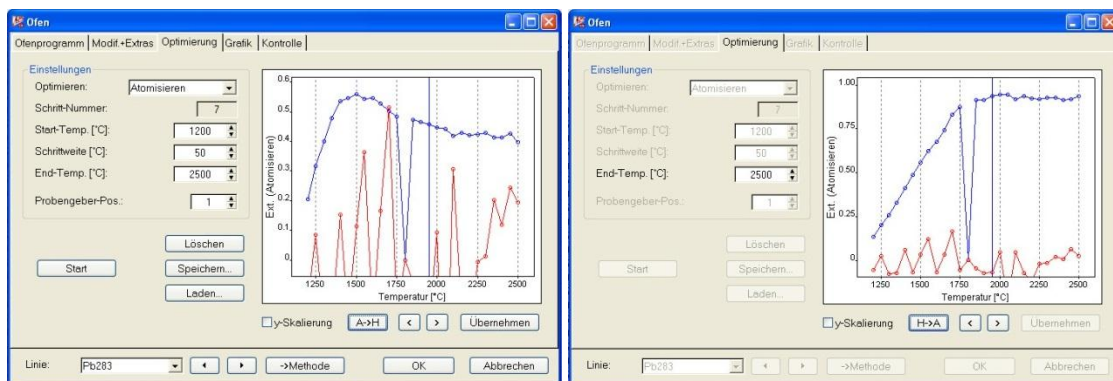


Abbildung 38: Extinktionen bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen.

Anmerkung: Der Extinktionswert bei 1800 C° ist, aus nicht genau bestimmbaren Gründen, 0. Auf dieses typische Verhalten dieser contraa700 wird im Kapitel 12.3 noch näher eingegangen.

Nach dem Atomisieren kam es zu einer automatischen Rekalibrierung des Systems. Befand sich dann, wie in Abbildung 39 gezeigt, noch Rauch im Strahlengang, rekalierte sich das System nicht richtig und die Nachfolgende Messung war fehlerhaft [8].



Abbildung 39: Rauch bei der Rekalibration.

11.3. Auswertung

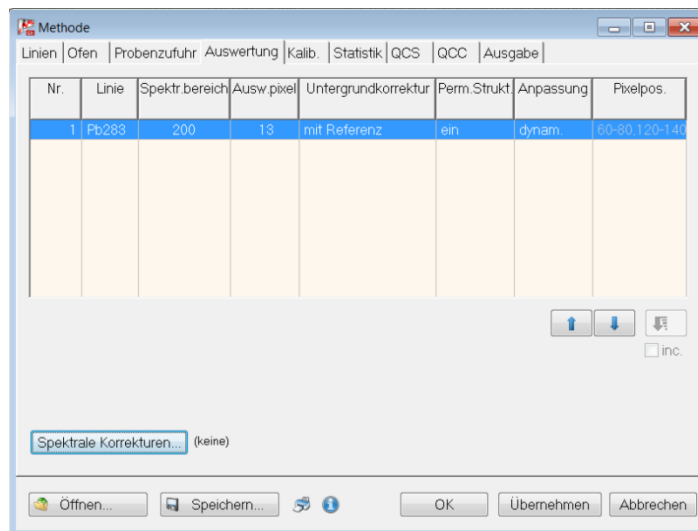


Abbildung 40: Methode -> Auswertung.

- Nr.: 1 (Liniennummer, es können bis zu 200 Linien nacheinander vermessen werden.)
- Linie: Pb283 (Bezeichnung der Analyselinie, maximal 10 Zeichen.)
- Spektr. bereich: 200 (Anzahl der Pixel zur Aufnahme eines Spektrums, maximal 200 Pixel)
- Ausw. pixel: 13 (Anzahl der Auswertungs-Pixel im Bereich der Analysenlinien. Normalerweise reichen 3 Auswertungs-Pixel, da es mit dieser

contraa700 gewisse Probleme gab, siehe Kapitel 12.1, wurde die Anzahl auf 13 Auswertungs-Pixel erhöht.)

Untergrundkorrektur: mit Referenz (Verfahren für Untergrundkorrektur, mit Untergrundkorrektur, ohne Untergrundkorrektur, IBC)
 Perm.Strukt. ein (Permanente Strukturen korrigieren)
 Anpassung dynamisch (Automatisch oder manuelle (statische) Anpassung der Basislinie (nur Untergrundkorrektur-Verfahren mit Referenzspektrum). Da es mit dieser contraa700 gewisse Probleme gab, siehe Kapitel 12.2 sollte hier nur dynamisch gewählt werden.)
 Pixelpos. --- (Pixel für statische Anpassung der Basislinie (nur für statische Anpassung.)

11.4. Kalibrierung

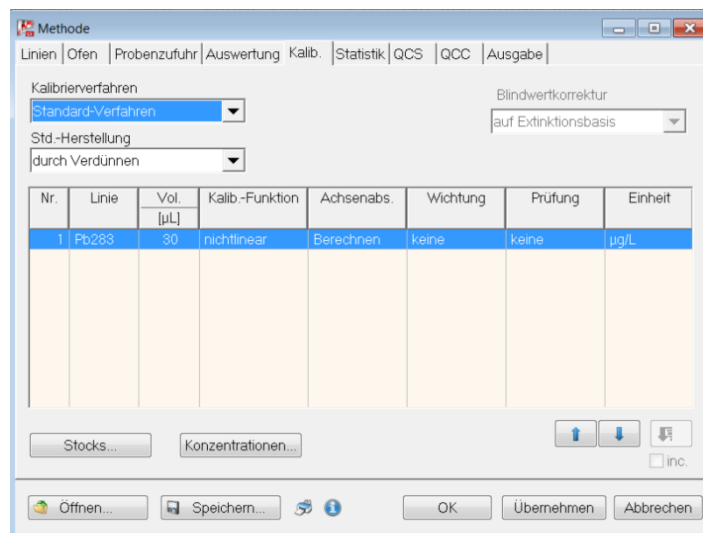


Abbildung 41: Methode ->Kalibrierung.

Nr.: 1 (Liniennummer, es können bis zu 200 Linien nacheinander vermessen werden.)
 Linie: Pb283 (Bezeichnung der Analyselinie, maximal 10 Zeichen.)
 Vol. [µl]: 30 (Injektionsvolumen. Siehe auch Kapitel 7.4 und 9.2)
 Kalib.-Funktion nichtlinear (linearer oder nichtlinearer Verlauf der Kalibrierfunktion. Dieser Punkt wird in Kapitel 15.3 noch genauer betrachtet.)
 Achsenabs. Berechnen (Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion berechnen oder Null setzen.)
 Wichtung keine (Art der Wichtung der Kalibrierpunkte.)
 Prüfung keine (Automatische Eliminierung der Ausreißer)
 Einheit µg/l (Einheit der Kalibrierproben)

12. Eigenheiten der „Grazer contraa700“

Die nachfolgend angeführten Eigenheiten der contraa700, die am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der TU-Graz installiert ist (in Folge „Grazer contraa 700“ genannt, traten auch nach der Reparatur des Probengebers auf.

12.1. Peakshift

Laut dem Benutzerhandbuch der contraa700 [10] sowie der Aussage von Analytik Jena [8] sollte das Signalmaximum des Signalpeaks mit dem Messpixel 101 (hervorgehoben durch die rote, dünne Linie) übereinstimmen. Der Bereich der Auswertepixel ist orange markiert (siehe Abbildung 42), wobei 3 Auswertepixel Standard waren (siehe dazu Abbildung 42).

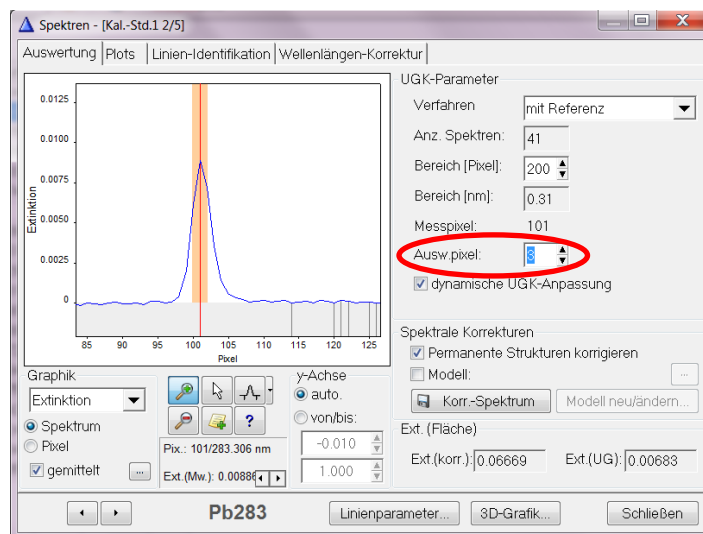


Abbildung 42: Vergrößerte Darstellung des Messpixel und der Auswertepixel.

Bei der verwendeten contraa700 (16.1) trat immer wieder ein Peakshift auf. Dies äußerte sich dadurch, dass das Peakmaximum und der Messpixel nicht übereinstimmen. Wie in Abbildung 43 gut zu erkennen ist, traten in einer Messung mit 10 Wiederholungen alle drei möglichen Szenarien auf, linkslastiger Peak, zentrierter Peak und rechtslastiger Peak. Da sich der Peakshift nicht auf eine Art beschränkte, konnte er auch nicht per Software ausgeglichen werden. Des Weiteren ist in Abbildung 43 sehr gut zu erkennen, dass bei einer Verwendung von nur 3 Auswertepixel unter Umständen ein erheblicher Fehler gemacht wurde, da sich die Auswertepixel zur Gänze in der Peakflanke befanden.

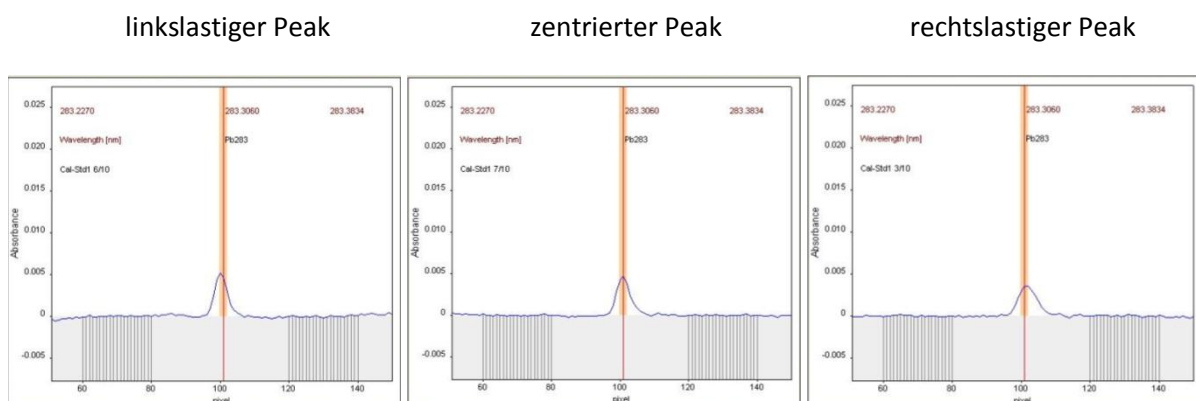


Abbildung 43: Peakshift bei 3 Auswertepixel und einer Bleikonzentration von 10 µg/l.

Berechnungen mit einer Auswertepixelanzahl von 1-19 ergab, dass die besten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen mit 13 Auswertepixel erhalten wurden.

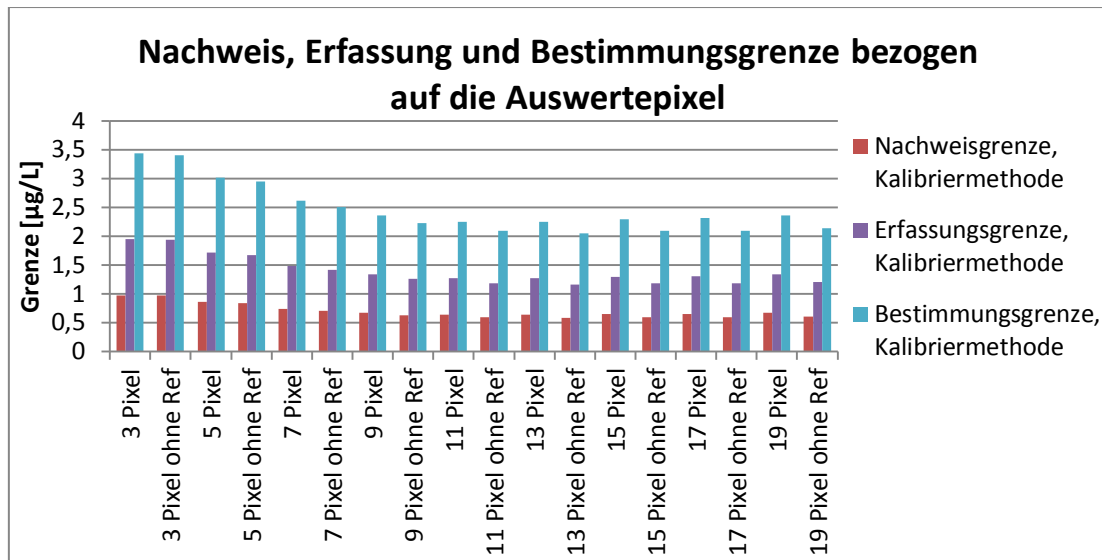


Abbildung 44: Exemplarisches Beispiel für den Einfluss der Auswertepixel auf die Nachweisgrenze, die Erfassungsgrenze und die Bestimmungsgrenze. Kalibration nach ASTM E 1834-09 [7], Berechnung der Grenzen mit Validata 2000.

Der Grund lag darin, dass mit 13 Auswertepixel der zu messende Peak ziemlich genau abgedeckt, und der entstehende Fehler dadurch minimiert wurde, siehe Abbildung 45 und Abbildung 46. Bei einer weiteren Erhöhung der Auswertepixel wurden der rauschende Untergrund bzw. benachbarte Peaks bei der Berechnung mit einbezogen und somit verschlechterten sich die Werte wieder.

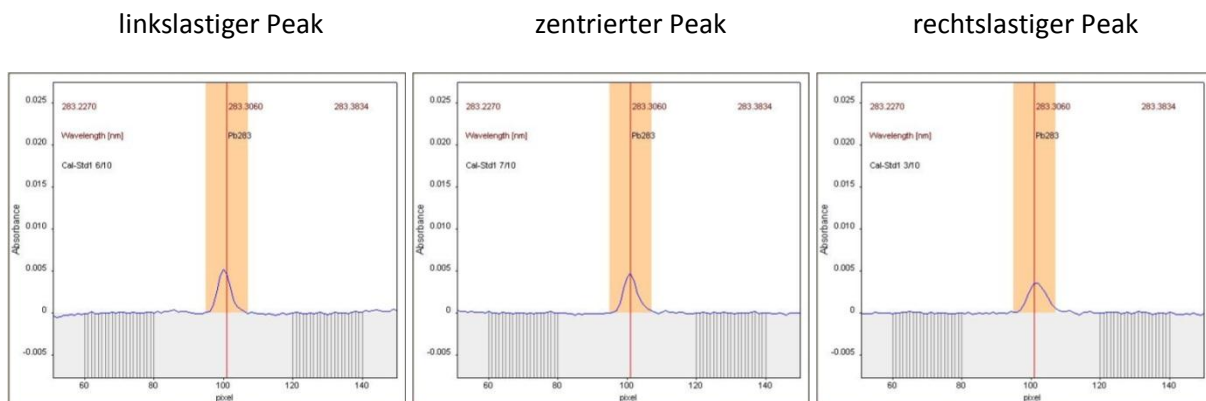


Abbildung 45: Peakshift bei 13 Auswertepixel und einer Bleikonzentration von 10 µg/l

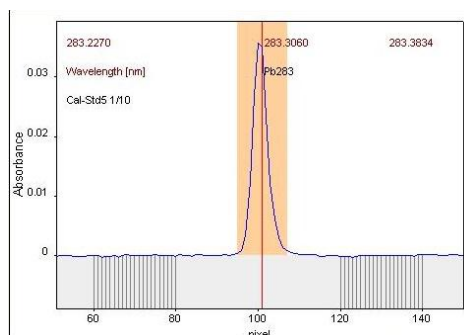


Abbildung 46: Peakshift bei 13 Auswertepixel und einer Bleikonzentration von 60 µg/l

12.2. Überlagerung der Nulllinie durch einen Sinus

Eine weitere Eigenheit der verwendeten contraa700 war, dass die Nulllinie bei mindestens 50 % der Messungen, mit einem Sinus überlagert wurde. Diese Sinusüberlagerung tauchte auf und verschwand wieder, ohne einem erkennbaren Muster zu folgen.

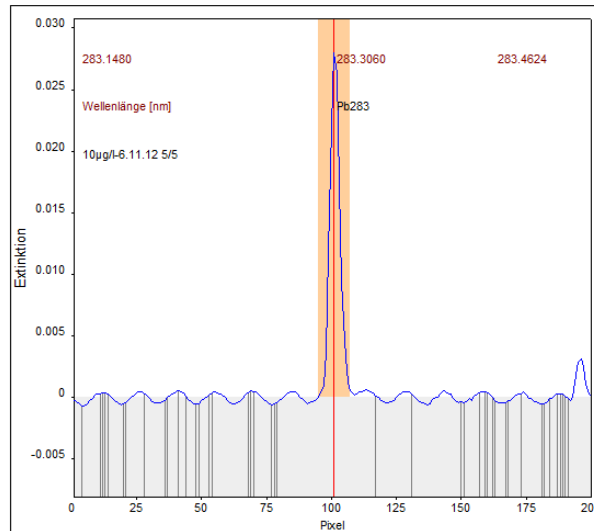


Abbildung 47: Nulllinie mit überlagertem Sinus.

Einige kleinere Signale wurden vermutlich durch Überlagerung und falschem setzen der Nulllinie stark verändert. Bei Abbildung 48 und Abbildung 49 handelt es sich um zwei in einer Serie gemessenen Replicates der Probe 4 (BCS/S-CRM No. 345). In Tabelle 10 wurden, zur besseren Übersicht, die Werte zusammen gefasst. Obwohl man nach einer schnellen visuellen Abschätzung von Abbildung 48 und Abbildung 49, Abbildung 48 den etwas größeren Wert zusprechen würde, liefert die Aspect Software als Ergebnis das genaue Gegenteil. Dadurch dass die Nulllinie in Abbildung 48 so/zu hoch gesetzt wurde, man erkennt dies schön durch Vergleich der beiden Extinktion/Zeit-Spektren, ist der Wert in Abbildung 49 doppelt so groß.

Tabelle 10: Vergleich zweier Replicates der Probe Nr.: 4.

Probe Nr.: 4 (Tabelle 8)	Extinktion	Konzentration Ist Wert [µg/l]	Konzentration Erwarteter Wert.[µg/l]
Abbildung 48	0,00507	0,5076	1,06 ± 0,25
Abbildung 49	0,00971	1,071	1,06 ± 0,25

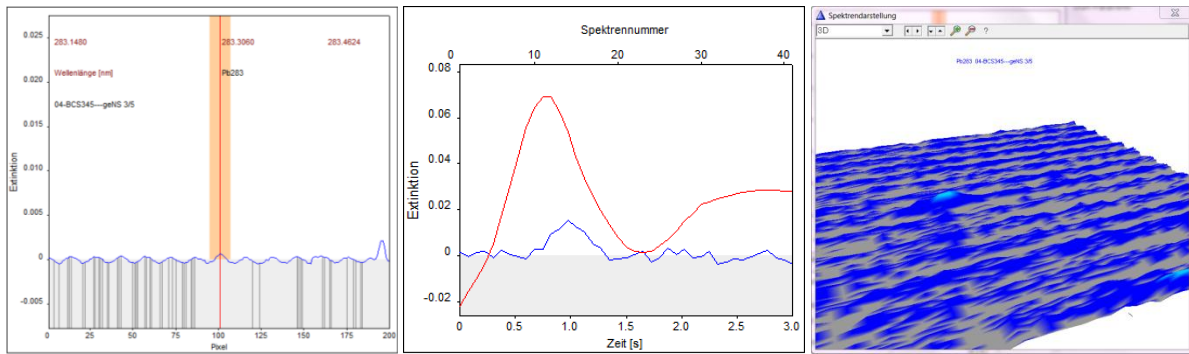


Abbildung 48: Sinusüberlagerung eines schwachen Signals, Replicate 3/5.

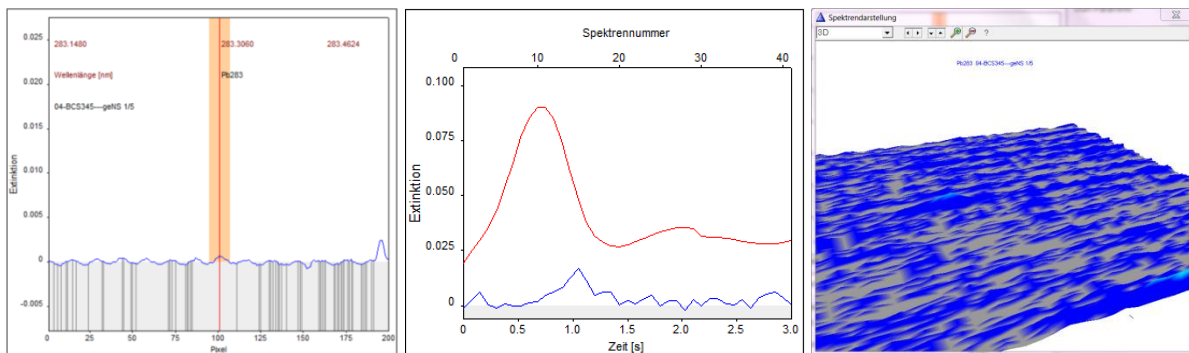


Abbildung 49: Sinusüberlagerung eines schwachen Signals Replicate 1/5.

Auch Abbildung 50 lässt eine falsch gesetzte Nulllinie vermuten. Hier wurde die Abbildung mit Photoshop bearbeitet und auf zwei verschiedene Arten versucht den Offset der Nulllinie besser sichtbar zu machen. Die Werte dazu sind in Tabelle 11 zusammen gefasst.

Tabelle 11: Vergleich zweier Replicates der Probe Nr.: 8.

Probe Nr.: 8 (Tabelle 8)	Extinktion	Konzentration Ist Wert [µg/l]	Konzentration Erwarteter Wert.[µg/l]
Grüne Linie	0,10746	17,89	19,53
Blaue Linie	0,10045	19,20	19,53

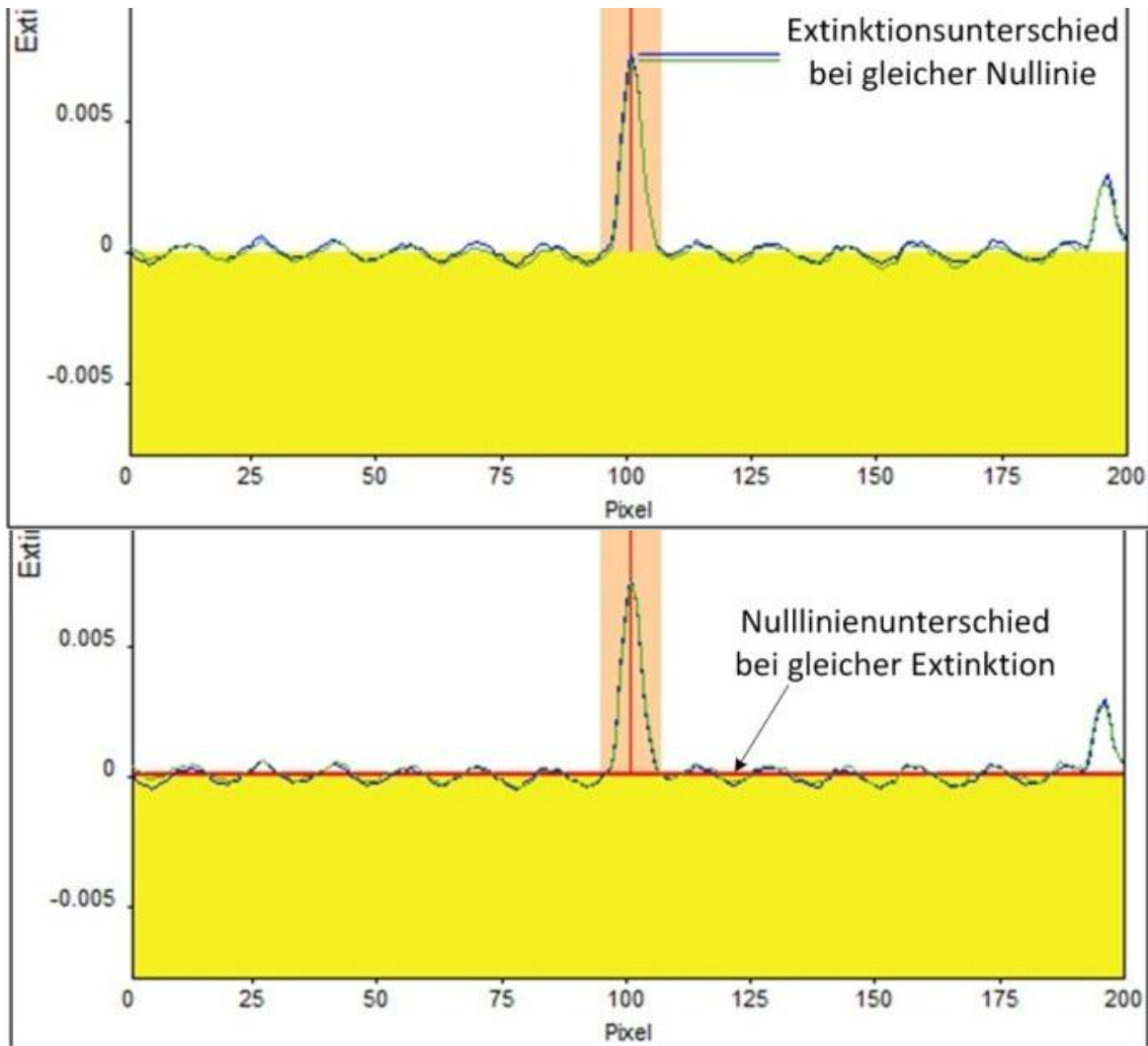


Abbildung 50: Falsch gesetzte Nulllinie?

Da dieser überlagerte Sinus einen links/rechts-Drift besitzt, sowie nur sporadisch auftrat, konnten keine statischen Stützpixel zur Nulllinienberechnung (siehe Abbildung 40) verwendet werden.

12.3. Auftreten einer interessanten Fehlerserie

Bei einer Routinemessung mit der fertigen Methode (11) ereignete sich eine Fehlerserie, die eine weitere Ursache der immer wieder auftretenden Messwidersprüche erklären könnte. Als Voraussetzung müsste man jedoch das exakte Zusammenspiel einiger optischen Elemente kennen z.B. genaue Funktion des Shutter, genaue Position des Shutter im Strahlengang, Zusammenspiel Shutter mit eingebauter Kamera, Zusammenspiel Shutter mit „Signalpeak-Zentrierung“, beim Detektor ankommt, bzw. welchen Fehler könnte jedes einzelne Bauteil im Strahlengang verursachen, wenn es falsch funktioniert. Leider waren diese Informationen nicht zugänglich.

Folgende Fehler sind in einer Messserie nacheinander aufgetreten:

1. Beim dritten Kalibrationswert wurde kein Signal gemessen (Abbildung 51) (gleiches Problem wie in Kapitel 11.2.1), da sich das auffällig hohe und lineare Signal der Probe (Abbildung 52) mit dem exakt linearen Signal der Referenz (Abbildung 53) aufhebt. Man beachte, dass sich die minimale Welligkeit zwischen Pixel 0-25 ebenfalls ausgleicht.

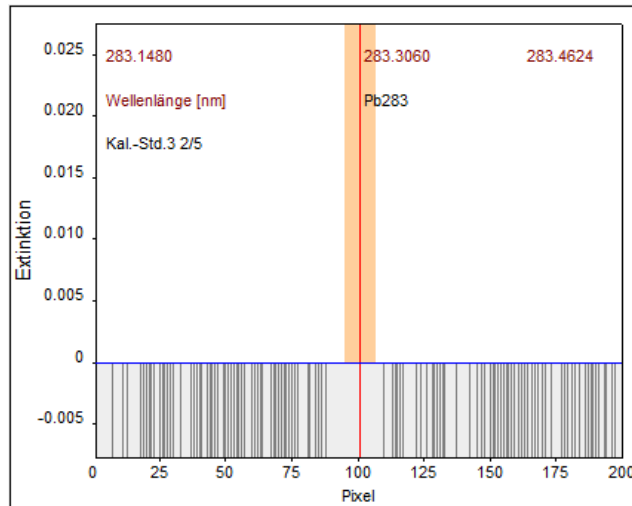


Abbildung 51: Extinktion des Kalibrationswertes.

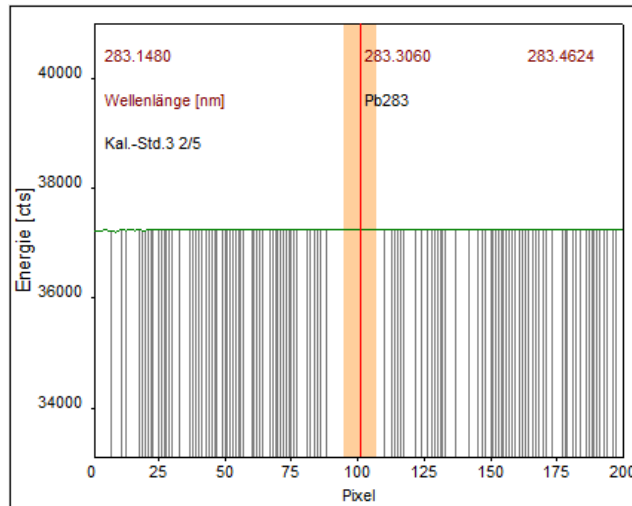


Abbildung 52: Energie [cts] des Kalibrationswertes.

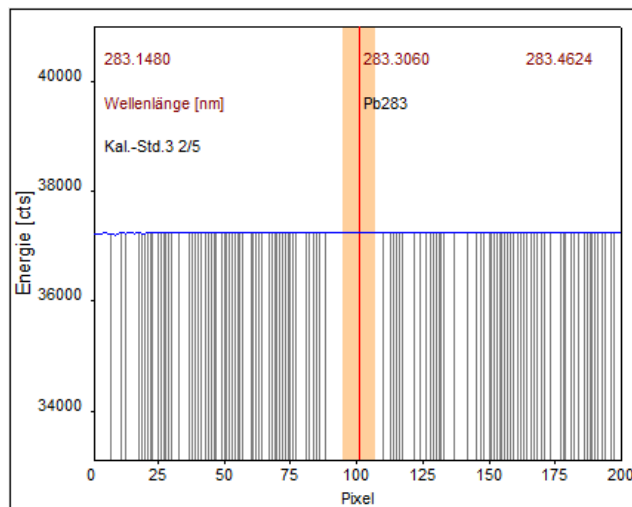


Abbildung 53: Energie [cts] des Kalibrationswertes.

2. Ein paar Messungen später kam es zur folgenden Fehlermeldung:
 „Fehlermeldung: 3870 Bereichsüberschreitung der Hotspot-Energie“
 Bei der dazugehörigen Messung wurde nur ein Rauschen seitens der Probe gemessen.

Anstatt den erwarteten 16000-20000 Counts wurden bei der Probe nur ca. 1050 Counts gemessen.

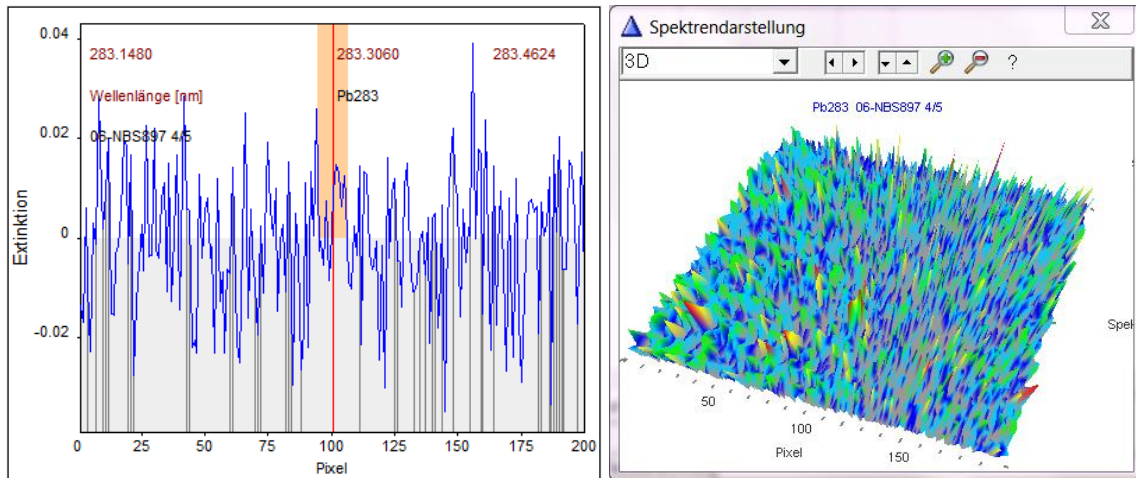


Abbildung 54: Gemessene Extinktion, 2D und 3D.

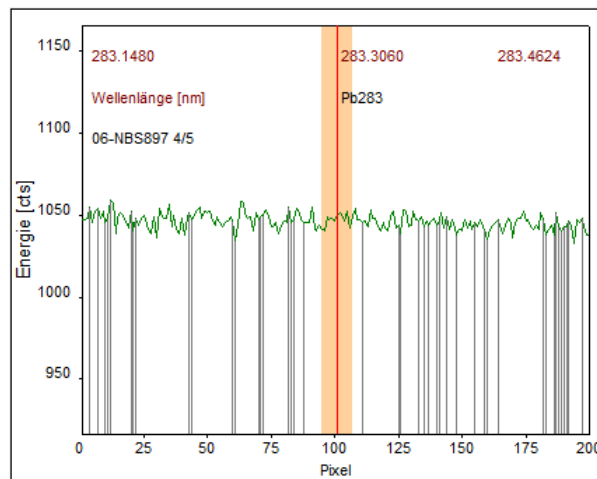


Abbildung 55: Energie [cts] der Probe.

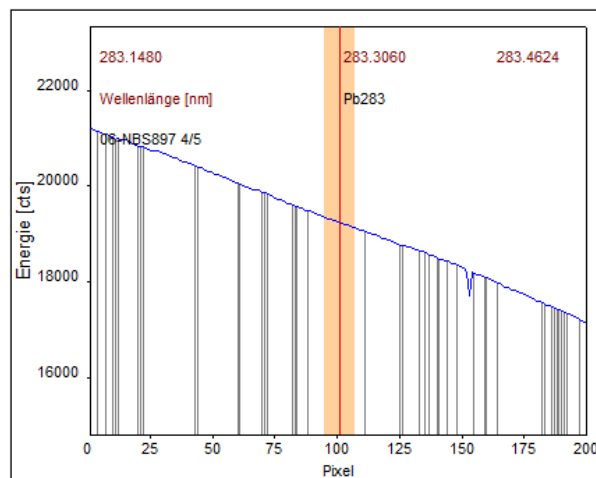


Abbildung 56: Energie [cts] der Referenz.

3. Bei der darauffolgenden Messung kam es zu einem massiven Peakshift.

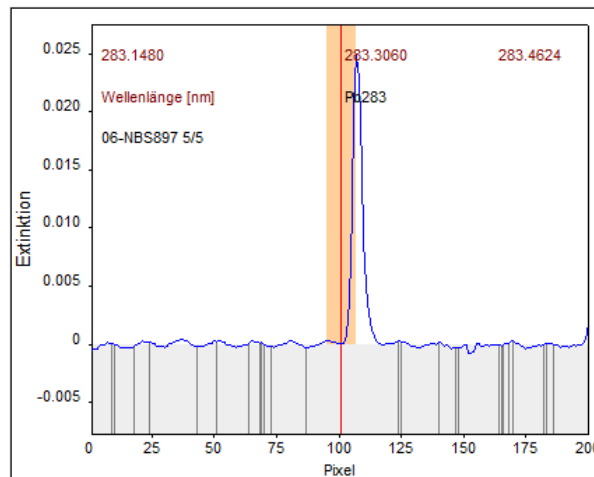


Abbildung 57: Massiver Peakshift nach Bereichsüberschreitung der Hotspot-Energie.

All dies deutet auf Probleme der Optik im „Grazer contraa 700“ hin. Diese Vermutung wird durch den immer wieder auftretenden Peakshift gestützt, der eigentlich nicht auftreten dürfte, da das Spektrometer vor jeder Messung eine Wellenlängenkorrektur über eine Ne-Lampe durchführt.

12.4. Probleme beim Formieren

Laut Benutzerhandbuch [10] soll das Graphitrohr, unter anderem beim Einschalten des Gerätes, formiert werden. Beim Formieren wurde der Stromfluss, der durch das Rohr fließt, der erzeugten Temperatur zugeordnet [10]. Dies war also eine Strom-Temperatur Kalibrierung. Doch leider war dieses System mitunter unzuverlässig: Nach einer Formierung begann die zu untersuchende Probe im Graphitrohr schon bei ca. 80°C zum Kochen und im Rohr herumzuspritzen. Nach einer erneuten Formierung verhielt sich das System wieder normal. Das Problem war nun, dass nur diese Art des Fehlers vom Anwender sofort erkannt wurde. Gäbe es im Temperaturprofil an einer anderen Stelle eine kleinere oder größere Unstimmigkeit der Strom-Temperatur Kalibrierung kann diese vom Anwender nicht eindeutig erkannt werden, da es keine Möglichkeit gibt die Strom-Temperatur Kalibrierung zu überprüfen.

12.5. USB-Kommunikationsfehler

Bei dem ursprünglich verwendeten Computer kam es immer wieder und relativ häufig zu den verschiedensten USB-Kommunikationsfehlern. Nach dem Austausch des Computers gegen ein anderes Gerät, traten Kommunikationsfehler nicht mehr so häufig auf. Folgende Fehlermeldungen sind aber trotzdem sporadisch aufgetaucht.

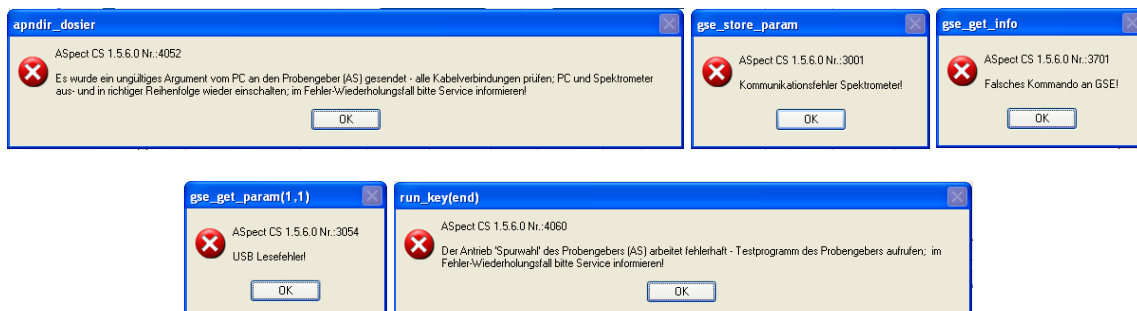


Abbildung 58: Sporadisch aufgetretene Fehlermeldungen.

12.6. Einspritzprobleme Rohrflecken

Wie im Benutzerhandbuch [10] und in der ASpect-Software selbst angegeben, muss der Dosierschlauch exakt mit Hilfe eines Justierkreuzes positioniert werden, um beim Einführen in das Graphitrohr nicht zu streifen bzw. anzustoßen. Ganz selten passierte es, dass ein kleines Tröpfchen der aufgenommenen Lösung auf der Außenseite des Dosierschlauchs hängen blieb. Beim Einführen in das Graphitrohr wurde dieser Tropfen dann bei der Einspritzöffnung abgestreift. In Kombination mit der Rauchentwicklung beim Ausheizen der Rohre könnte man die in Abbildung 59 gezeigten Ringe um die Einspritzöffnung erklären. Warum die Ringe trotz gleicher Verwendung unterschiedlicher Farbe sind blieb ungeklärt.

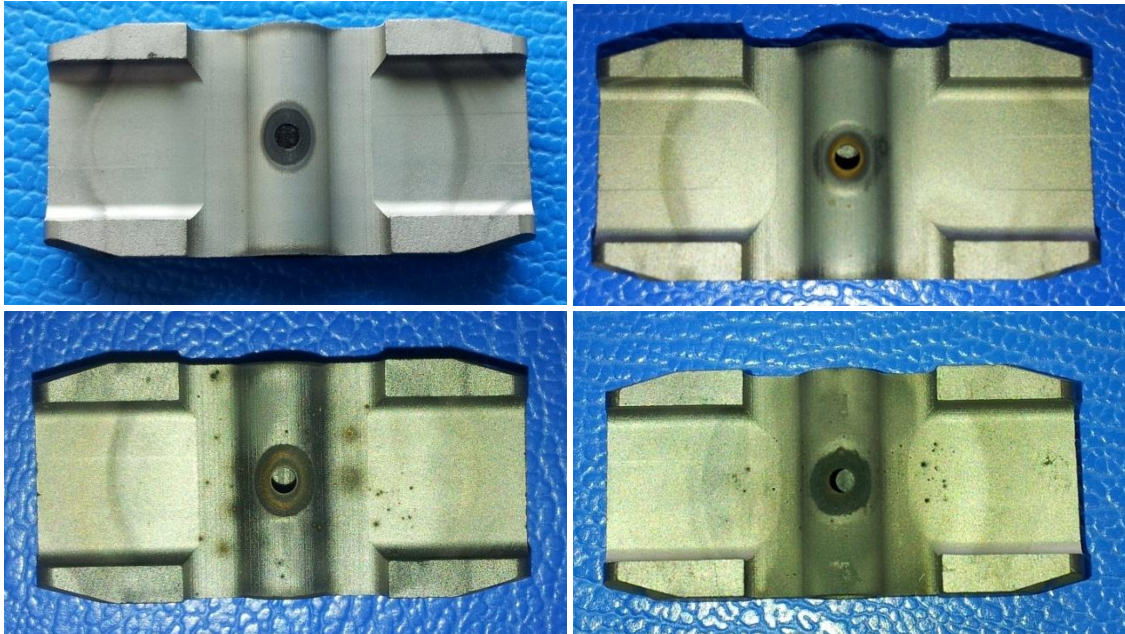


Abbildung 59: Eingebannter Ring um die Graphitrohrein-spritzöffnung.

Zum Vergleich sind in Abbildung 60 zwei Graphitrohre dargestellt, bei denen durch ein fehlerhaftes Arbeiten der Dosiereinheit, es zu einer asymmetrischen Fleckenbildung kam. Die einzuspritzende Lösung wurde dabei teilweise oberhalb der Graphitrohre abgegeben und nicht in deren Inneren auf der Plattform (Dieser Fehler wurde durch Reparatur des Autosamplers behoben).



Abbildung 60: Große, unsymmetrische eingebannter Flecken auf der Oberseite der Graphitrohre.

12.7. Rohrflecken Unterseite

Bei genauerer Betrachtung der verwendeten Graphitrohre wurde festgestellt, dass sämtliche Rohre auf der Unterseite 2, mehr oder weniger ausgeprägte Flecken besaßen. Siehe Abbildung 61.



Abbildung 61: Seltsame Flecken auf der Graphitrohr Unterseite.

Auffällig an diesen Flecken war die Asymmetrie. Falls die Flecken vom Einlass des äußeren Gasflusses stammen (siehe dazu [6])- blieb die Frage ungeklärt, warum immer zwei Flecken auftraten. Die Flecken waren immer in Richtung beweglichen Ofenteil versetzt. Eine Rückfrage bei Analytik Jena erbrachte auch keine plausible Erklärung.

13. Eigenheiten der „Innsbrucker contraa700“

Im Zuge der Diplomarbeit wurde zum Vergleich auch auf dem Standort Universität Innsbruck auf einer contraa700 gemessen. Da sich die gesamten Messungen auf einen Tag beschränkten, konnte nicht sehr viel über die Eigenheiten der Innsbrucker contraa700 ausgesagt werden. Ein wie in 12.1 beschriebener Peakshift konnte jedoch nicht beobachtet werden.

13.1. Überlagerung der Nulllinie durch einen Sinus

Was jedoch gefunden wurde, war ebenfalls eine Nulllinien Überlagerung durch einen Sinus, doch war dieser bei weitem nicht so ausgeprägt wie beim Grazer Gerät. In Abbildung 62 ist schon eines der Extrembeispiele angeführt.

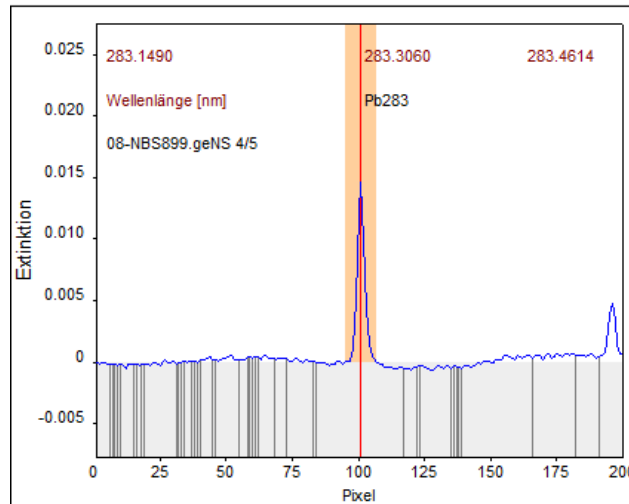


Abbildung 62: Nulllinienüberlagerung durch einen Sinus bei der Innsbrucker contraa700.

Auch die Innsbrucker Kollegen wussten nicht wo dieses, ihrerseits auch schon beobachtete Phänomen, herkommt.

14. Probleme

Bei dem, bei dieser Diplomarbeit verwendeten Setup gab es immer wieder Probleme, die das Messen zu einer Herausforderung machten. In den folgenden Kapiteln wird auf einige dieser Probleme eingegangen, und wenn möglich Verbesserungsvorschläge dazu gemacht, um bei zukünftigen Messungen die Qualität der Messergebnisse noch zu steigern.

14.1. 35 µl Einspritzvolumen

Obwohl grundsätzlich 50 µl [6], [10] in das verwendete Graphitrohr eingespritzt werden können, ist, bei einer Ni-Matrix, eine Reduzierung auf z.B. 25 µl (20 µl Probe + 5 µl Modifier) Einspritzvolumen sicherlich sinnvoll. Durch ein geringeres Einspritzvolumen der Probe und somit auch des Modifiers könnte auch die Rauchentwicklung reduziert werden.

14.2. Modifier Auswahl

Laut Welz [2] liefert ein Pd-Mg-Modifier die besten Ergebnisse für Blei. Er ermöglicht eine, zum $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Modifier, erhöhte Pyrolysetemperatur von 1200-1400 °C und erlaubt somit die Abtrennung fast aller störenden Begleitsubstanzen. Wie bzw. ob sich dadurch das Rauchverhalten bei der thermischen Behandlung der Einspritzlösung verändert wäre dann ein zu untersuchender Hauptpunkt.

14.3. Erniedrigung der Modifier Konzentration

Je weniger Modifier verwendet wird, desto weniger Salzfracht gilt es aus dem Graphitrohr wieder zu entfernen und umso besser ist sicherlich das Rauchverhalten. Laut Analytik Jena [8] ist es bei dieser Matrix sicher sinnvoll, zu versuchen, ob die Modifier Konzentration gesenkt werden kann, da der Modifier ohnehin sehr oft im Überschuss vorliegt [8].

14.4. Rohralterung

Durch die verwendete Aufschluss-Säuremischung (8.1) alterten die Rohre extrem schnell. Laut Analytik Jena [8] sollte daher ein Graphitrohr für nur ca. 200 Heizzyklen verwendet werden.

Anmerkung: Ob eine Verwendung für nur 200 Heizzyklen wirtschaftlich rentabel ist, ist eine Fragestellung auf die in Kapitel 15.5 noch näher eingegangen wird.

Ungünstiger Weise alterten die verwendeten Graphitrohre auf unterschiedlich Art und dadurch unterschiedlich schnell. Wie in Abbildung 63 und Abbildung 64 gut zu erkennen ist löste sich die Pyrokohlenstoffschicht, entweder langsam, fast unbemerkt auf, oder sie schälte sich großflächig relativ schnell ab. Bei Rohren die sich überdurchschnittlich heftig abschälten, siehe dazu Abbildung 64, wurde beobachtet, dass die RSD-Werte der Replikates größer, im Vergleich zu den „normal“ alternden Rohren, waren. Der Grund lag vermutlich darin, dass die Probe beim Einspritzen genug Zeit hatte unter die wegstehende Pyrokohlenstoffschicht zu fließen. Beim Atomisieren konnte die Probe dann nicht gleichmäßig und schnell genug wieder abgegeben werden.

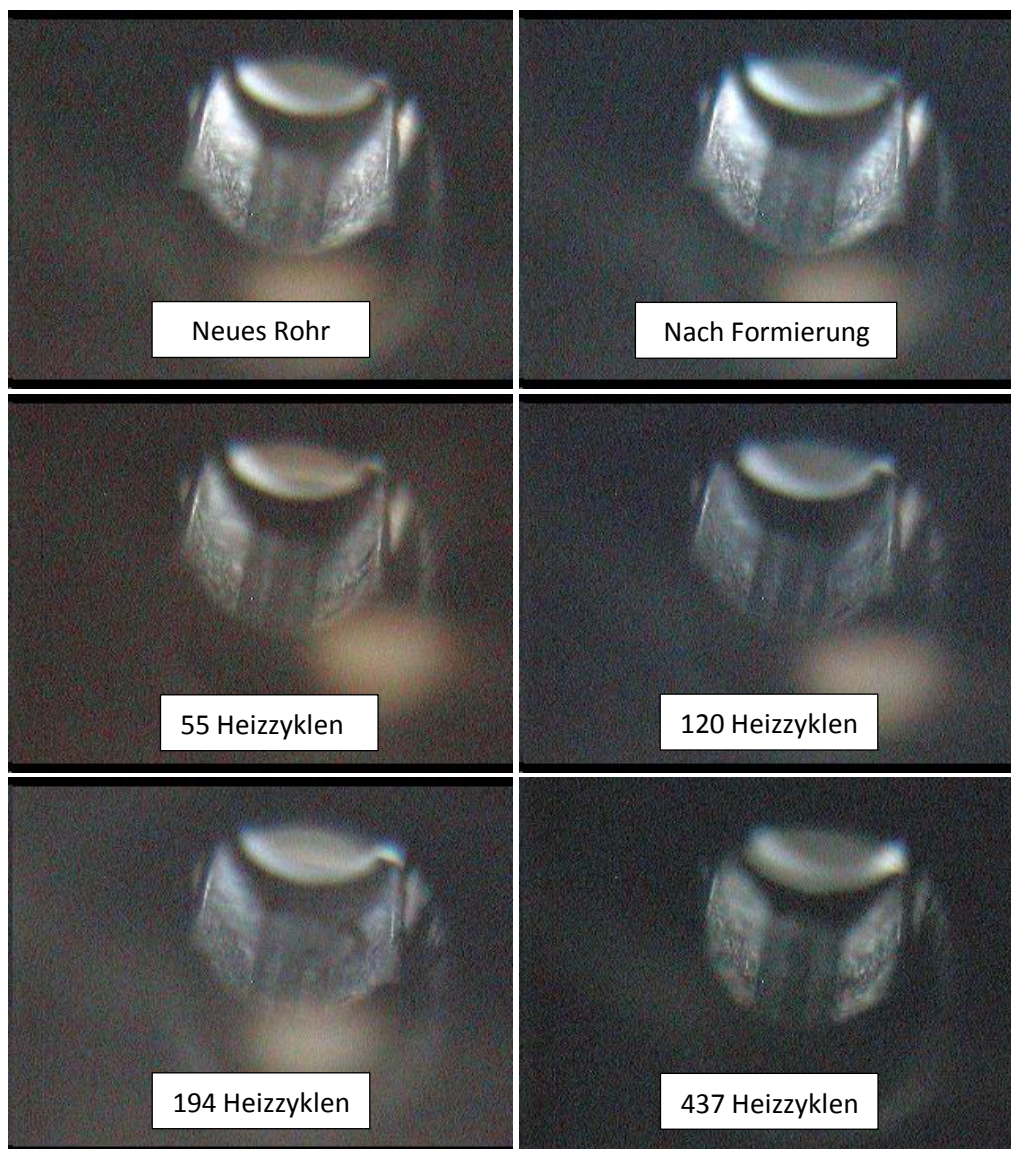


Abbildung 63: Verschiedene Stadien einer „normalen“ Rohralterung.

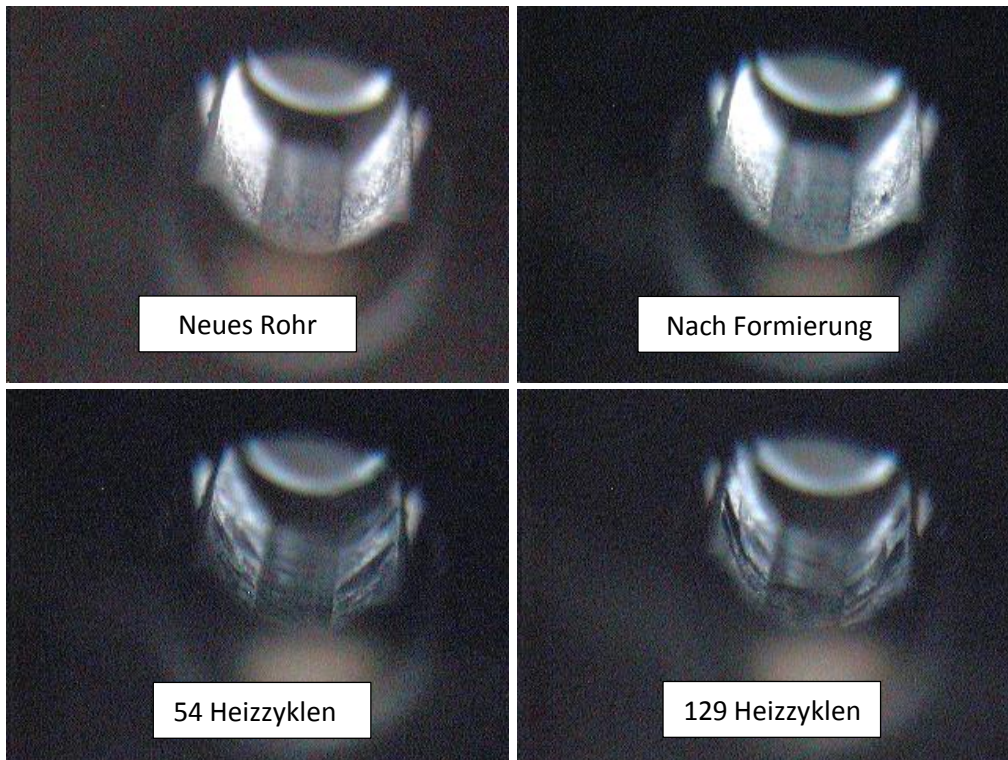


Abbildung 64: Verschiedene Stadien bei einer Rohralterung durch massives „Abschälen“ der Pyrokohlenstoffschicht.

In den folgenden Abbildung 65 bis Abbildung 70 ist gut zu erkennen, dass die Graphitrohr nicht nur innen, sondern auch außen unterschiedlich schnell altern.



Abbildung 65: langsam alterndes Graphitrohr mit 105 Heizzyklen.



Abbildung 66: langsam alterndes Graphitrohr mit 175 Heizzyklen.

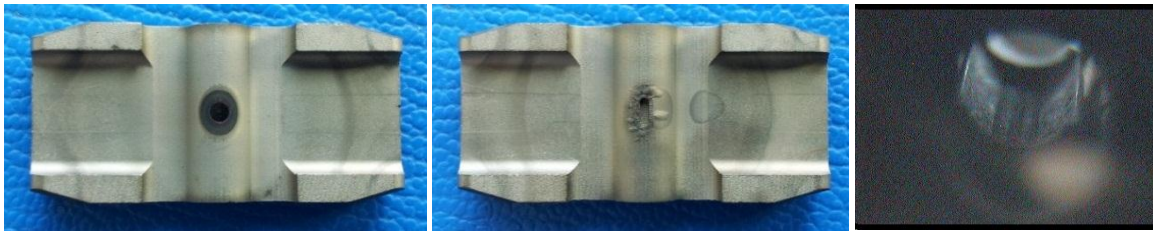


Abbildung 67: normal alterndes Graphitrohr mit 111 Heizzyklen.



Abbildung 68: normal alterndes Graphitrohr mit 175 Heizzyklen.



Abbildung 69: Extrem schnell alterndes Graphitrohr mit nur 30 Heizzyklen.



Abbildung 70: Graphitrohr mit exzessiven „Abschälverhalten“ mit 129 Heizzyklen.

14.5. Graphitrohrvorbehandlung

Durch das korrosive Verhalten der Säuremischung, traten die stärksten Graphitrohrveränderungen und somit Messsignalveränderungen bei den ersten Messungen eines neuen Graphitrohres auf. Erst nach einigen Heizzyklen, vermutlich wenn die Pyrokolenstoffschicht auf der Plattform größtenteils aufgelöst war, und sich somit ein stabilerer Aufnahme und Atomisierungs-Zustand einstellte, konnte man nur noch geringe Veränderungen bei den Replicates feststellen. Dieses Einbrennverhalten ist sehr gut in Abbildung 71 und Abbildung 72 zu erkennen. Ob das „Einbrennen“ bei nicht mit Pyrokolenstoff beschichteten Graphitrohren wegfällt bzw. ob nicht mit Pyrokolenstoff beschichtete Graphitrohre gleichmäßiger altern wäre ein weiterer zu untersuchender Punkt bei zukünftigen Arbeiten.

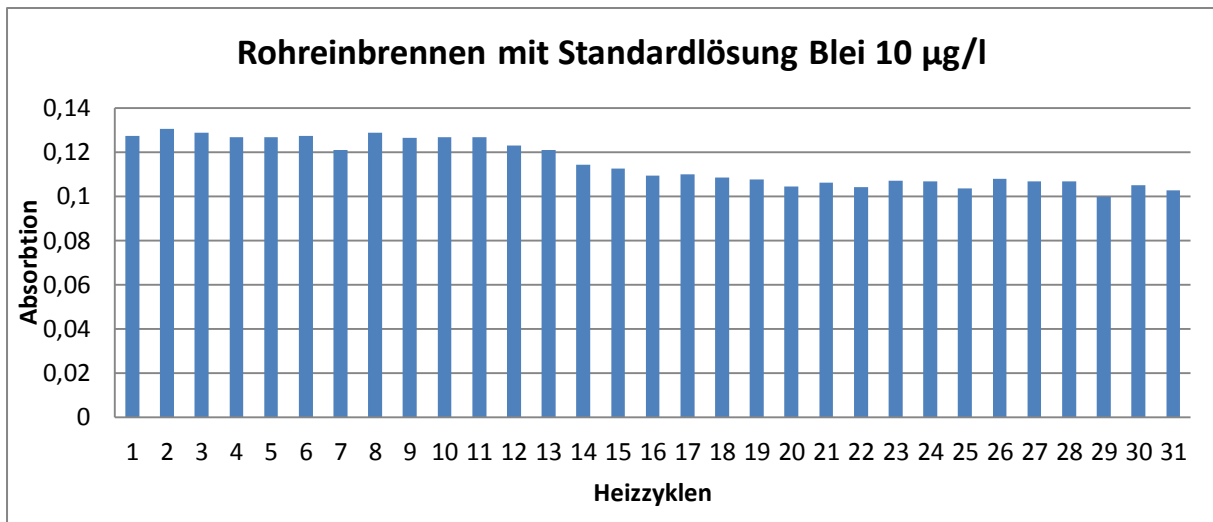


Abbildung 71: Einbrennverhalten eines neuen Graphitrohres mit einer Blei-Standardlösung von 10µg/l.

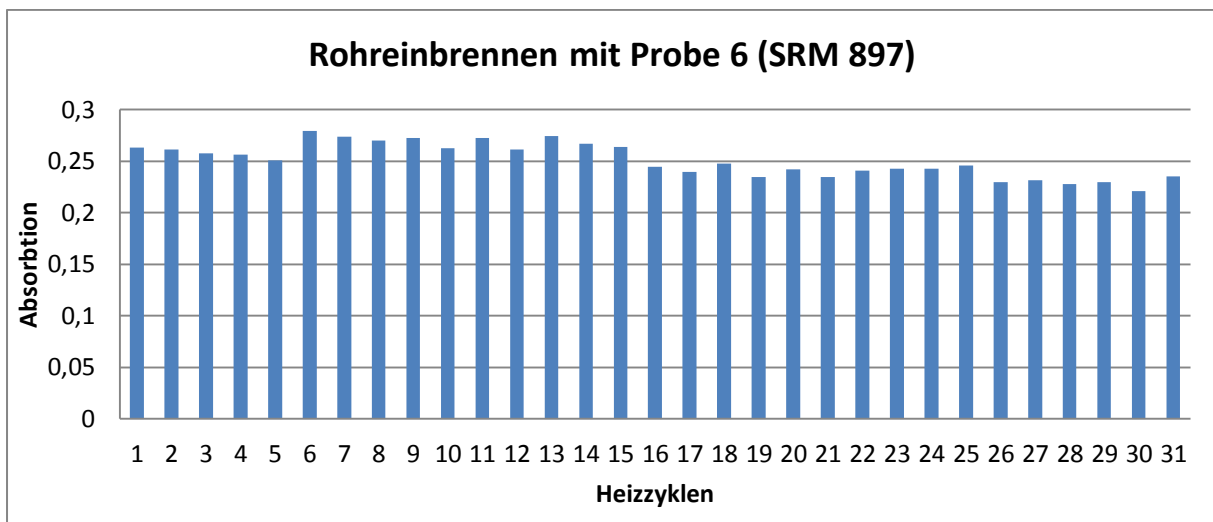


Abbildung 72: Einbrennverhalten eines neuen Graphitrohres mit der Aufschlusslösung Nr.: 6.

14.6. Säure-Aufschluss-> unterschiedlicher Niederschlag trotz gleicher Probenbehandlung

Ein weiterer interessanter Punkt war, dass es bei einigen Aufschlüssen einen gelblichen Niederschlag gab, jedoch bei der gleichzeitig mitaufgeschlossenen Doppelbestimmung nicht.

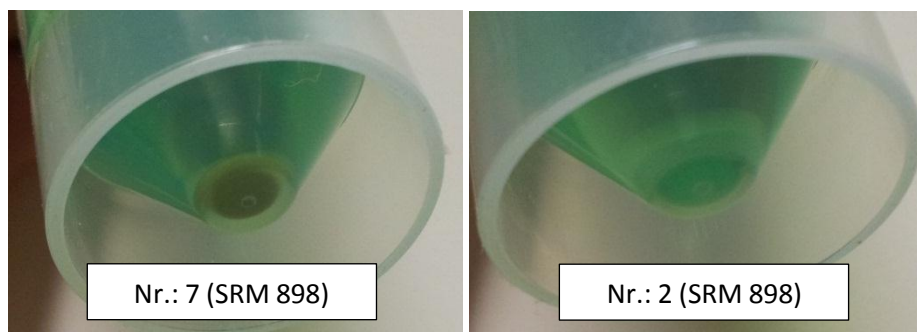


Abbildung 73: Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 7 jedoch kein Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 2.

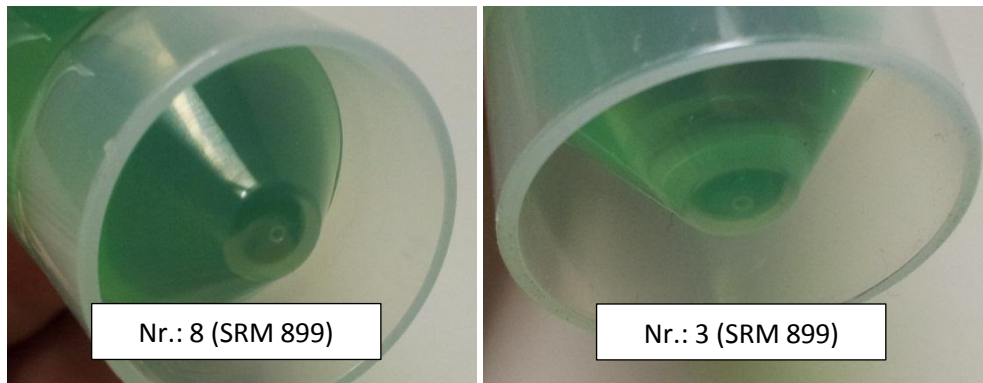


Abbildung 74: Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 8 jedoch kein Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 3.

Der vorhandene Niederschlag löste sich jedoch in den darauffolgenden zwei Wochen vollständig auf, und hatte, wie in 15.1 noch zu sehen ist, keinen Einfluss auf das Messergebnis.

14.7. Verschmutzung der contraa700

Wie schon erwähnt, wurde eine extreme Matrix verwendet. Trotz einer Optimierung der Raueigenschaften beim Heizprofil kam es mit der Zeit zu massiven Verschmutzungen bei allen Graphitteilen, sowie bei den Ofenfenstern. Abbildung 75 zeigen den Verschmutzungsgrad des Ofenmantels und der Elektrode im Ofenblock nach 130 Heizzyklen.

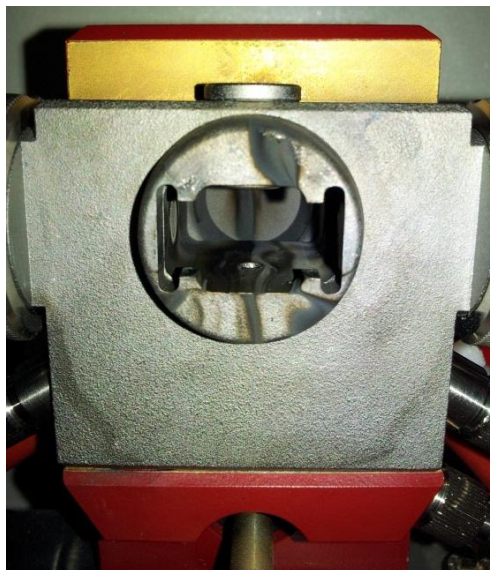


Abbildung 75: Verschmutzungsgrad nach 130 Heizzyklen.

Vor einem Graphitrohrwechsel wurde der Ofenmantel abgezogen die Elektroden ausgebaut und mit in Ethanol benetzte Wattestäbchen gereinigt. Mit der Zeit bildeten sich auf den Elektroden mehr oder weniger ausgeprägte Ablagerungen, die mit Wattestäbchen nicht mehr entfernt werden konnten. Wurden diese Elektroden beim erneuten Einsetzen nun leicht verdreht, zu der ursprünglichen Einbauposition, wieder eingesetzt, kam es zu Kontaktschwierigkeiten und somit zu der Fehlermeldung „Parameterüberschreitung, Graphitrohr und/oder Elektroden tauschen“. Nach ca. 400 Heizzyklen mussten meist auch die Elektroden getauscht werden.

In Abbildung 76 ist ein Ofen nach ca. 400 Heizzyklen zu sehen, dass eine Reinigung dringend nötig ist, ist schwer zu leugnen.



Abbildung 76: Verschmutzungsgrad nach ca. 400 Heizzyklen.

Wie in Abbildung 77 gut zu erkennen ist, hat die verwendete Matrix auch erkennbare Verschleißspuren im Ofenmantel hinterlassen. Wie vielen Heizzyklen ein Ofenmantel der verwendeten Matrix standhält, bis er ausgetauscht werden muss, konnte nicht getestet werden. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, dass Spurenbestimmung von Nickel, trotz intensiver Reinigung und mehrmaligen Ausheizen bei erhöhter Temperatur, mit diesem Ofenmantel nicht mehr möglich ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die angegriffene Oberfläche sich nun auch andere Verunreinigungen leichter festsetzen können.

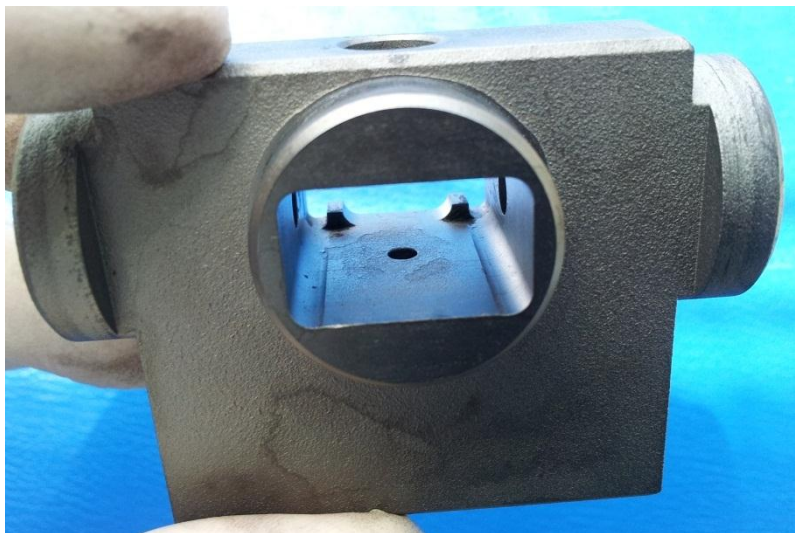


Abbildung 77: Gereinigter Ofenmantel mit erkennbaren Verschleißspuren.

Anhand der Ergebnisse von Kapitel 15.2 ist wohl ratsam, die Ofenteile so sauber wie möglich zu halten, um bestmögliche Ergebnisse zu erzielen. Dies bedeutet jedoch, dass der Ofen regelmäßig komplett zerlegt werden muss, um dessen Einzelteile ausreichend gut reinigen zu können.

14.8. Alterung der Lösungen

Während den Messungen ist aufgefallen, dass die Aufschlusslösungen, bei denen es sich ja um komplexe Metalllegierungen handelte (17.8), Alterungserscheinungen aufweisen. Die klaren Lösungen, die optisch etwas nachgedunkelt waren wiesen nach sechs Wochen nicht mehr auswertbare Mehrfachpeaks auf (siehe Abbildung 79).

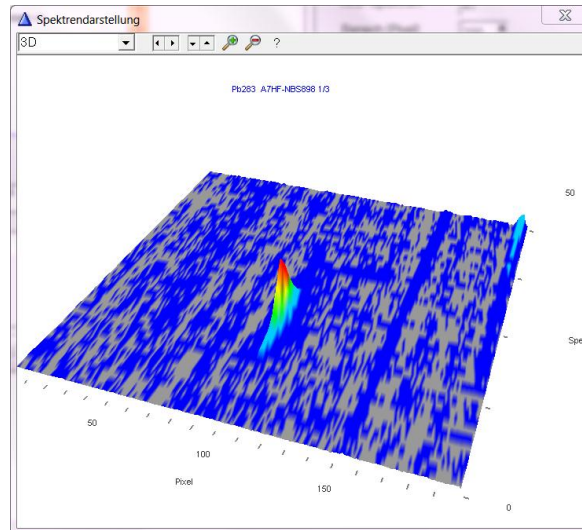


Abbildung 78: Vermessung der frischen Aufschlusslösung der Probe Nr.: 7 (SRM 898).

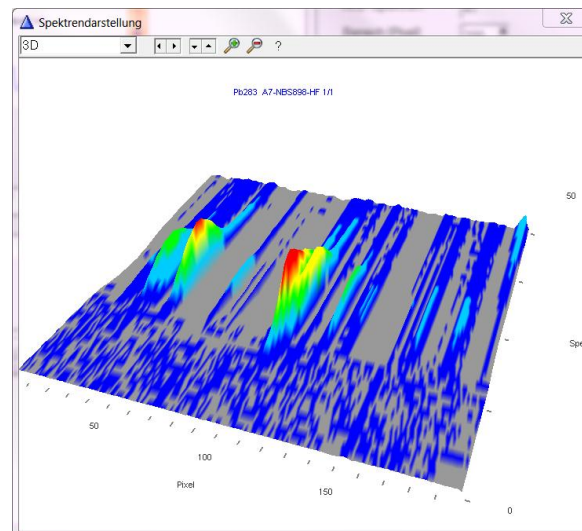


Abbildung 79: Vermessung der sechs Wochen alten Aufschlusslösung der Probe Nr.: 7 (SRM 898).

Die Aufschlüsse des reinen Nickelpulvers (17.5) veränderten sich während den sechs Wochen nicht. Es liegt also der Verdacht nahe, dass einige Legierungselemente nicht vollständig aufschlossen wurden, sondern gleich nach dem Aufschluss kolloidal in Lösung vorlagen. Nach einiger Zeit setzten diese sich als Niederschlag ab, der erst nach einiger Zeit wieder in Lösung ging.

15. Messergebnisse

15.1. Vergleich mit den Zertifikatswerten

Die Proben wurden dreimal mit der Grazer contraa700 (16.1) und einmal mit der Innsbrucker contraa700 (16.2) vermessen. Aus Zeitgründen wurde beim Messen in Innsbruck, nicht wie in Graz, rekaliert, aus diesem Grund gibt es für die Grazer Messungen je zwei Kalibrationen und für die Innsbrucker Messung nur eine.

Tabelle 12: Vergleich der Messergebnisse mit den Zertifikatswerten, Teil 1. (n=5)

Nr.:	Standard Referenzmaterial	Zertifikatswerte [µg/g]	Messung 1 Graz [µg/g]	Messung 2 Innsbruck [µg/g]
			Kalibration 1.1	Kalibration 2
1	SRM 897 ¹¹	11,7 ± 0,8	---	---
2	SRM 898	2,5 ± 0,6	2,01 ± 0,04	2,0 ± 0,2
3	SRM 899	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,2	3,6 ± 0,2
4	BCS/S-CRM No. 345	0,21 ± 0,05	<LOQ	--- ¹²
5	BCS/S-CRM No. 346 ¹³	21 ± 1,7	(8,1 ± 0,2)	(8,06 ± 0,07)
			Kalibration 1.2	
6	SRM 897	11,7 ± 0,8	11,2 ± 0,2	11,26 ± 0,09
7	SRM 898	2,5 ± 0,6	1,83 ± 0,04	1,9 ± 0,1
8	SRM 899	3,9 ± 0,1	4,3 ± 0,9	3,6 ± 0,2
9	BCS/S-CRM No. 345	0,21 ± 0,005	<LOQ	<LOQ
10	BCS/S-CRM No. 346 ¹³	21 ± 1,7	(7,9 ± 0,2)	(8,0 ± 0,4)

Tabelle 13: Vergleich der Messergebnisse mit den Zertifikatswerten, Teil 2. (n=5)

Nr.:	Standard Referenzmaterial	Zertifikatswerte [µg/g]	Messung 3 Graz [µg/g]	Messung 4 Graz [µg/g]
			Kalibration 3.1	Kalibration 4.1
1	SRM 897 ¹⁴	11,7 ± 0,8	---	---
2	SRM 898	2,5 ± 0,6	2,0 ± 0,1	1,93 ± 0,09
3	SRM 899	3,9 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,2
4	BCS/S-CRM No. 345	0,21 ± 0,05	<LOQ	<LOQ
5	BCS/S-CRM No. 346 ¹³	21 ± 1,7	(8,0 ± 0,2)	(7,7 ± 0,2)
			Kalibration 3.2	Kalibration 4.2
6	SRM 897	11,7 ± 0,8	8,1 ± 3,3 ¹⁵	10,8 ± 0,2
7	SRM 898	2,5 ± 0,6	1,7 ± 0,1 ¹⁶	1,9 ± 0,1

¹¹ Der Aufschluss der Probe 1 (SRM 897) war nicht vollständig und wurde somit nicht verwendet.

¹² Probe wurde nicht vermessen.

¹³ In dem Vorratsgefäß für das Standard Referenzmaterial BCS/S-CRM No. 346 befand sich eine andere Probe.

¹⁴ Der Aufschluss der Probe 1 (SRM 897) war nicht vollständig und wurde somit nicht verwendet.

¹⁵ Hier kam es zu folgender Fehlermeldung: 3870 Bereichsüberschreitung der Hotspot-Energie (siehe Abbildung 54).

¹⁶ Hier kam es zu einem extremen Peakshift (siehe Abbildung 57).

8	SRM 899	3,9 ± 0,1	3,5 ± 0,2	3,7 ± 0,1
9	BCS/S-CRM No. 345	0,21 ± 0,005	<LOQ	<LOQ
10	BCS/S-CRM No. 346 ¹³	21 ± 1,7	(7,7 ± 0,1)	(7,5 ± 0,1)

15.2. Nachweis- Erfassung- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Kalibrationen

Wie in den Tabellen von Kapitel 15.1 angeführt wurden während den Messungen insgesamt sieben Kalibrationen durchgeführt. Die Nummer der jeweiligen Kalibration geht mit dem zeitlichen Verlauf der Messreihenfolge einher. Bei der Kalibration 2 sollte beachtet werden, dass diese an einem anderen Gerät durchgeführt wurde.

Die Nachfolgenden Werte wurden mit dem Programm ValiData V3.02.54 berechnet.

Tabelle 14: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 1.1.

Kalibration 1.1				
	Leerwertmeth. [µg/l]	Kalibriermeth. [µg/l]	Leerwertmeth. [µg/g]	Kalibriermeth. [µg/g]
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	0,95	0,95
Nachweisgrenze	0,55	0,34	0,11	0,07
Erfassungsgrenze	1,1	0,69	0,22	0,14
Bestimmungsgrenze		1,23		0,25

Tabelle 15: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 1.2.

Kalibration 1.2				
	Leerwertmeth. [µg/l]	Kalibriermeth. [µg/l]	Leerwertmeth. [µg/g]	Kalibriermeth. [µg/g]
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	0,95	0,95
Nachweisgrenze	0,37	0,49	0,07	0,10
Erfassungsgrenze	0,74	0,98	0,15	0,20
Bestimmungsgrenze		1,73		0,35

Tabelle 16: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 2.

Kalibration 2				
	Leerwertmeth. [µg/l]	Kalibriermeth. [µg/l]	Leerwertmeth. [µg/g]	Kalibriermeth. [µg/g]
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	0,95	0,95
Nachweisgrenze	0,34	0,46	0,07	0,09
Erfassungsgrenze	0,68	0,93	0,14	0,19
Bestimmungsgrenze		1,64		0,33

Tabelle 17: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 3.1.

Kalibration 3.1				
	Leerwertmeth. [µg/l]	Kalibriermeth. [µg/l]	Leerwertmeth. [µg/g]	Kalibriermeth. [µg/g]
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	0,95	0,95
Nachweisgrenze	0,54	0,52	0,11	0,10
Erfassungsgrenze	1,09	1,05	0,22	0,21
Bestimmungsgrenze		1,85		0,37

Tabelle 18: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 3.2.

Kalibration 3.2				
	Leerwertmeth. [µg/l]	Kalibriermeth. [µg/l]	Leerwertmeth. [µg/g]	Kalibriermeth. [µg/g]
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	0,95	0,95
Nachweisgrenze	0,73	0,61	0,15	0,12
Erfassungsgrenze	1,47	1,22	0,29	0,24
Bestimmungsgrenze		2,14		0,43

Tabelle 19: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 4.1

Kalibration 4.1				
	Leerwertmeth. [µg/l]	Kalibriermeth. [µg/l]	Leerwertmeth. [µg/g]	Kalibriermeth. [µg/g]
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	0,95	0,95
Nachweisgrenze	1,42	0,86	0,28	0,17
Erfassungsgrenze	2,85	1,71	0,57	0,34
Bestimmungsgrenze		2,98		0,60

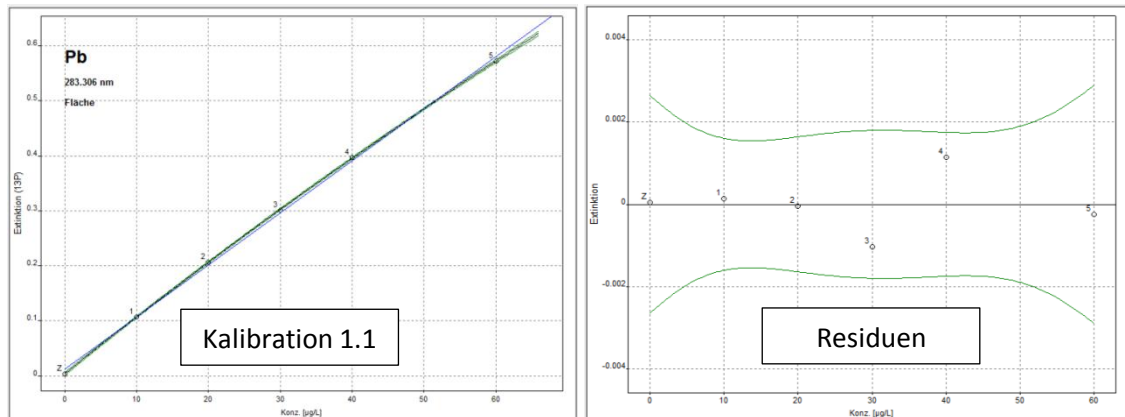
Tabelle 20: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 4.2

Kalibration 4.2				
	Leerwertmeth. [µg/l]	Kalibriermeth. [µg/l]	Leerwertmeth. [µg/g]	Kalibriermeth. [µg/g]
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	0,95	0,95
Nachweisgrenze	2,90	1,08	0,58	0,22
Erfassungsgrenze	5,80	2,15	1,16	0,43
Bestimmungsgrenze		3,71		0,74

Vergleicht man die einzelnen Kalibrationen miteinander, ist eine Verschlechterung der Werte festzustellen. Dies geht vermutlich mit der zunehmenden Verschmutzung des Systems einher. Die Kalibration 2 hat wieder etwas bessere Werte. Der Grund dafür könnte sein, dass zwar das gleiche Graphitrohr wie bei den vorigen Kalibrationen verwendet wurde, der verwendete Ofenmantel war aber ein anderer, da bei diesen Messungen ja in Innsbruck gearbeitet wurde.

15.3. Linearität AAS

Wie in der ASTM E 1834-09 [7] angegeben, sollten Proben mit einer Konzentration von 5 – 10 µg/g 5 µg/g (25 – 50 µg/l) Blei inklusive der dazu verwendeten Standards 1:1 verdünnt werden. Der Grund dafür liegt darin, dass Atomabsorptions- Spektrometer nur bei kleinen Absorptionen linear sind. Diese Tatsache traf natürlich auch auf das verwendete Gerät zu, doch anhand der verwendeten Technik war es auch möglich mit nichtlinearen Funktionen zu arbeiten.



Typ	Konz [µg/l]	Ext.	SD	RSD%
Kal.Null1	0	0,00384	0,00156	40,5
Kal.-Std.1	10	0,10716	0,00092	0,9
Kal.-Std.2	20	0,20654	0,00305	1,5
Kal.-Std.3	30	0,30165	0,00317	1,1
Kal.-Std.4	40	0,39665	0,00564	1,4
Kal.-Std.5	60	0,00229	0,00229	0,4

Kalibrierdaten	
R ² (adj.):	0,999970364
Anstieg:	0,0105122 Ext./µg/l
Verf.-SD:	0,095 µg/l
Char. Konz.:	0,41 µg/l/1%A
$y=(a+bx)/(1+cx)$	
a=0,0037908	b=0,0105192 c=0,0018362

Abbildung 80: Nichtlinearer Fit der Kalibration 1.1 mit den dazugehörigen Residuen und Parametern.

15.4. Vergleich Ni-Blank, Säure-Blindwert und Dilluent

Die Wahl des Blindwertes fällt im ersten Moment nicht leicht, da es drei mögliche Kandidaten gibt.

15.4.1. Nickel-Blindwert

Der wie in 8.1 hergestellte Nickel-Blindwert war der günstigste Kandidat. Der Nickelgehalt entsprach in etwa der der Proben, der Aufschluss war mit diesen ident, und somit auch der Säureanteil, jedoch fehlten die anderen Legierungsbestandteile die die Standardreferenzmaterialien/Proben besaßen. Dieses Fehlen zeichnete sich dadurch aus, dass die Aufschlusslösung heller war als die der Standardreferenzmaterialien. Die zusätzlichen Legierungsbestandteile zuzufügen machte keinen Sinn, da der jeweilige Gehalt bei den Standardreferenzmaterialien/Proben unterschiedlich ist. Der Nickel-Blindwert war der aufwändigste herzustellende Blindwert, da auch das Nickelpulver eingewogen werden musste.

15.4.2. Blindwert

Mit Blindwert ist der reine Säureblindwert gemein, wie in 8.2 angeführt. Der Vorteil dieses Blindwertes war es, das man kein Reinstnickelpulver benötigte, dass ein Kosten und Zeitfaktor war. Dass dieser Blindwert am wenigsten mit den Proben gemein hatte ist somit auch verständlich.

15.4.3. Verdünnungslösung (Diluent)

Am einfachsten war es, wenn man die Verdünnungslösung (7.1) als Blindwert nahm. Es war beides vorhanden, Säure und Nickel, jedoch wurde diese Mischung nie Aufgeschlossen, also thermisch erhitzt.

In Tabelle 21 sind die Einzelwertextinktionen der Bildwertkandidaten, aus einer Messerie, zusammengefasst. Es ist unschwer zu erkennen, dass alle Werte um den Nullpunkt schwankten. Da dieses Schwanken einmal einen positiven und dann einen negativen Wert ergab, wurde von vorhinein auf eine Blindwertkorrektur verzichtet.

Tabelle 21: Extinktionen der Bildwertkandidaten.

Name	Einzelwerte (Ext.)				
11-Ni-BK	0,00424	0,0097	0,00086	0,00375	0,00604
12-Ni-BK	0,00303	0,00553	-0,00169	-0,00185	0,01055
13-BK	0,0014	-0,00207	0,00419	-0,00362	-0,00088
14-BK	-0,00014	0,00517	0,00583	-0,00041	0,00399
Diluent	-0,00602	0,00661	-0,00947	-0,00142	0,00401
Diluent	0,00106	0,00021	0,00545	-0,00343	-0,0027

15.5. Wirtschaftlichkeit

In diesem Kapitel werden einige Punkte aufgezeigt, die für einen zukünftiges, wirtschaftliches Betreiben zu bedenken sind.

Da der Ofen, wie in 14.7 gezeigt sehr schnell verschmutzte, es jedoch, wie in 15.2 angeführt, nötig ist das System so sauber wie möglich zu halten, muss relativ oft gereinigt werden. Für eine ausführliche Reinigung ist es unabdingbar, dass der komplette Ofen zerlegt wird. Das Zerlegen, die Reinigen und der anschließende Zusammenbauen ist eine sehr zeitaufwendige Angelegenheit.

Tabelle 22: Preisliste der wichtigsten Ersatzteile.

Ersatzteile	Preis in € (exkl. MWSt) ¹⁷
Packung 5 Graphit-Pipettiereinsätze	461,00
Packung 10 Graphit-Rohre, mit PIN-Plattform	1116,00
Packung 2 Paar Graphit-Elektroden	192,00
Graphit-Ofenmantel, beschichtet	538,00

Während den Messungen hat sich gezeigt, dass der Pipettiereinsatz sehr gut gereinigt werden kann. Auch die Elektrode im Ofenbock (festes Ofenteil) verschmutzt weniger schnell als die Elektrode in der Ofenbacke (bewegliches Ofenteil). Sie hält dadurch in etwa doppelt so lang. Die Minimalkosten an Graphitofenteilen für ca. 200 Heizzyklen ist in Tabelle 23 zusammengefasst.

¹⁷ Preise stammen aus einem Angebot von Analytik Jena vom 11.02.2013

Tabelle 23: Minimalkosten für ca. 200 Heizzyklen.

Ersatzteile	Preis in € (exkl. MWSt)
Graphit-Rohre, mit PIN-Plattform	111,60
1 Graphit-Elektrode	48,00
Gesamtkosten	159,60
Kosten pro Heizzyklus	0,80

Da man bei Standardmessungen von mindestens drei Replicates ausgeht, reduzieren sich 201 Heizzyklen auf 67 Messungen. Zusätzlich „verbrauchen“ eine komplette Kalibrationen 18 Heizzyklen, das entspricht 6 Messungen mit je drei Replicates. Je nach Messverhalten reduziert sich daher die Zahl der möglichen zu messenden Proben enorm.

Weiters ist zu bedenken, dass Faktoren wie Arbeitszeit, Verbrauchsmaterialien (Argon, Xenonlampe, Probengefäße, Zentrifugenröhrchen, Pipettenspitzen, ...) sowie der Verschleiß der verwendeten Geräte noch zu berücksichtigen ist.

16. Verwendete Geräte

16.1. Grazer High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS)



Abbildung 81: Contraa 700 von Analytik Jena.

Typ:	contraa700
Hersteller:	analytikjena
Seriennummer:	161K0104
Lampennummer:	1630194
Lebensdauer:	96064; 16011: 4 (am Ende der Messungen) ¹⁸
Gerätelaufzeit [h]:	1686 (am Ende der Messungen)

¹⁸ Dieser Wert wurde der Software so entnommen, eine Interpretation dieser Zahlen war nicht möglich.

Firmware-Version:	Rev:1.76 Date: 06.06.2011 12:00
Hardware-Version:	PCB:05 FPGA:4f CCD:02
Probengeber:	MPE 60
Probenteller:	89 Positionen
Spülflüssigkeit:	2-3% HNO ₃ Lösung (17.9)
Probengefäße:	Standard Probengefäße 2ml
Gasbox:	K06
EA-Kontroller:	Version 1.3
PC-Software:	AspectCS für Windows
Version:	1.5.6.0
Verwendete Technik:	Graphitrohr
Probenform:	flüssig
Rohrtyp:	Plattform

16.2. Innsbrucker High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS)

Typ:	contraa700
Hersteller:	analytikjena
Seriennummer:	161K0153
Lampennummer:	1630290
Lebensdauer:	32069; 534: 29 (am Ende der Messungen) ¹⁹
Gerätelaufzeit [h]:	699 (am Ende der Messungen)
Firmware-Version:	Rev:1.75 Date: 04.04.2011 14:00
Hardware-Version:	PCB:05 FPGA:4f CCD:02
Probengeber:	MPE 60
Probenteller:	89 Positionen
Spülflüssigkeit:	2-3% HNO ₃ Lösung (17.9)
Probengefäße:	Standard Probengefäße 2ml
Gasbox:	K05
EA-Kontroller:	Version 1.4
PC-Software:	AspectCS für Windows
Version:	1.5.5.0
Verwendete Technik:	Graphitrohr
Probenform:	flüssig
Rohrtyp:	Plattform

¹⁹ Dieser Wert wurde der Software so entnommen, eine Interpretation dieser Zahlen war nicht möglich.

16.3. Microwellenaufschlussgerät



Abbildung 82: Multiwave 3000 von Anton Paar.

Typ:	Multiwave 3000
Hersteller:	Anton Paar
Seriennummer:	448017
Software-Version:	2.02
Powerboard-Firmware:	V15
Magnetron Runtime:	ca. 547:09:59
Rotor:	Rotor16
Druckgefäße:	HF100 (Liner: F100, Fluorpolymer; Druckmantel: Keramik)
Sensor:	p/T-Sensor

16.4. Subboiling-Apparatur

Das verwendete Gerät besaß keine Kennung:

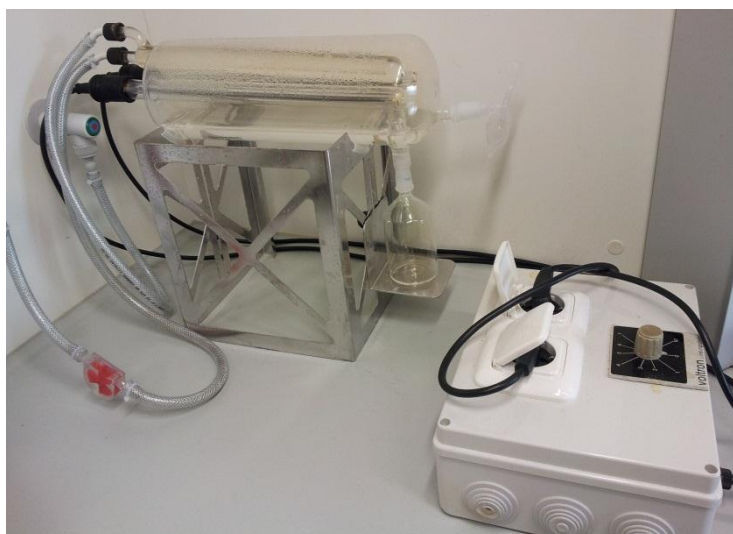


Abbildung 83: Verwendete Subboiling-Apparatur.

16.5. Reinstwasseranlage

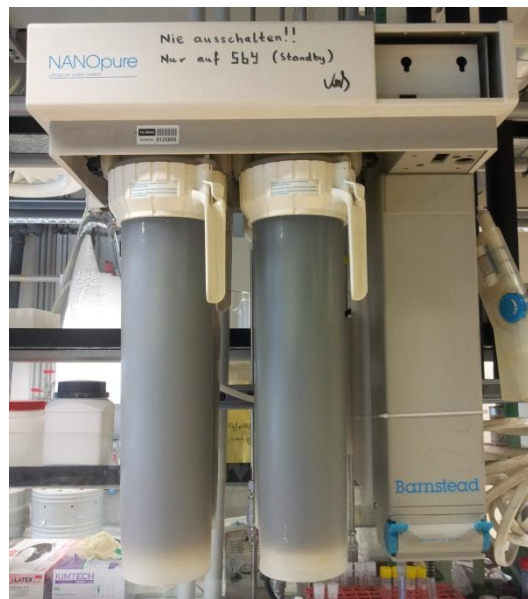


Abbildung 84: Reinstwasseranlage: Barnstead NanoPur; ThermoFisher Scientific.

Typ: NANOpure
Hersteller: Barnstead/ThermoLyne
Model Nr.: D4742
Seriennummer: 630910898840

16.6. Pipettiersystem



Abbildung 85: EDOS 5222 von Eppendorf AG.

Typ: EDOS 5222
Hersteller: Eppendorf AG
Werk Nr.: 5222 2 000261
Software-Version: 3.21

16.7. Sonstiges Zubehör

- Diverse Pipetten der Firma Eppendorf mit unterschiedlichen Volumina
- Diverse Laborglaswaren (Bechergläser, Kolben;..)
- Diverse Verbrauchsmaterialien

17. Verwendete Lösungen und Proben

17.1. Wasser

Bei allen Versuchsschritten wurde das mit der Reinstwasseranlage (16.5) aufbereitete Wasser verwendet.

17.2. Modifier-Stock

Typ:	Ammoniumdihydrogenphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) Modifier für Graphitofen-AAS
Hersteller:	Merck
Konzentration:	$100 \pm 2 \text{ g/l}$ in H_2O
Artikelnummer:	1.07290.0050
Charge:	HC132963

17.3. Nickel Standard

Typ:	Singel-Element ICP-Standard-Lösung Nickel ROTI®STAR
Hersteller:	Roth
Konzentration:	$10\,000 \text{ mg/l} \pm 0,2 \%$
Ausgangsmaterial:	Ni 99,998 %
Matrix:	2 % HNO_3
Artikelnummer:	2529.1
Volumen:	100 ml
Haltbarkeitsdatum:	07.2014
Lot No.:	V01860

17.4. Blei Standard

Typ:	Singel Element Lead Standard
Hersteller:	Peak Performance
Konzentration:	$1000 \pm 3 \text{ } \mu\text{g/ml}$
Ausgangsmaterial:	Ni 99,998%
Matrix:	2 % HNO_3
Artikelnummer:	4400-1000281
Volumen:	250 ml
Haltbarkeitsdatum:	06.2014
Lot Nr.:	05J200

17.5. Nickelpulver

Typ:	Nickel Pulver Korngröße $<10\mu\text{m}$
Hersteller:	Merck
Artikelnummer:	12277

Gewicht: 250 g
Charge: 1116003

17.6. Salpetersäure 69%

Typ: AnalR NORMAPUR Salpetersäure 69 %
Hersteller: VWR International S.A.S
Konzentration: 69 %
Verunreinigungen: Maximal 0,01ppm Blei (alle anderen Verunreinigungen werden wegen der noch geringen Relevanz nicht aufgelistet)
Artikelnummer: 20425.420
CAS: 7697-37-2
Volumen: 2,5 l
Batch: 12C030809

Anmerkung: Die Salpetersäure wurde zusätzlich vor der Verwendung mit der oben erwähnten Subboiling-Apparatur (16.4) gereinigt.

17.7. Flusssäure

Typ: Flusssäure 40 %, Suprapur®
Hersteller: Merck
Konzentration: 40 %
Artikelnummer: 1.00335.0500
CAS: 7664-39-3
Volumen: 500 ml
Haltbarkeitsdatum: 31.7.2015
Charge: B0842935 232

17.8. Standard Referenz Materialien

Typ: Tracealloy 897 (Nickel-Base High Temperature Alloy)
Hersteller: National Bureau of Standard
Konzentrationen:

Tabelle 24: Zertifizierte Elementkonzentrationen von SRM 897 von National Bureau of Standard.

Element	Wert [$\mu\text{g/g}$] ²⁰	Unsicherheit [$\mu\text{g/g}$]	Wert [$\mu\text{g/l}$] ²¹
Blei	11,7	0,8	58,5 ± 4
Selen	9,1	0,1	45,5 ± 0,50
Tellur	1,05	0,07	5,25 ± 0,35
Thallium	0,51	0,03	2,55 ± 0,15
Bismuth ²²	(0,5)	---	(2,5)

Typ: Tracealloy 898 (Nickel-Base High Temperature Alloy)
Hersteller: National Bureau of Standard

²⁰ ppm bezogen auf das Gewicht

²¹ Ca. 0,25 g Probe wurden mit einer Säuremischung aufgeschlossen und auf 50ml H₂O verdünnt (5 g/l). Details siehe Kapitel 8.1.

²² Dieser Wert wurde nicht zertifiziert und ist nur zur Information, weitere Details siehe original Datenblatt.

Konzentrationen:

Tabelle 25: Zertifizierte Elementkonzentrationen von SRM 898 von National Bureau of Standard.

Element	Wert [$\mu\text{g/g}$] ²⁰	Unsicherheit [$\mu\text{g/g}$]	Wert [$\mu\text{g/l}$] ²¹
Blei	2,5	0,6	12,5 ± 3
Selen	2,00	0,02	10 ± 0,1
Tellur	0,54	0,02	2,7 ± 0,1
Thallium	2,75	0,02	13,75 ± 0,1
Bismuth ²²	(1)	---	(5)

Typ: Tracealloy 899 (Nickel-Base High Temperature Alloy)

Hersteller: National Bureau of Standard

Konzentrationen:

Tabelle 26: Traceelementkonzentrationen von SRM 899 von National Bureau of Standard.

Element	Wert [$\mu\text{g/g}$] ²⁰	Unsicherheit [$\mu\text{g/g}$]	Wert [$\mu\text{g/l}$] ²¹
Blei	3,9	0,1	19,5 ± 0,5
Selen	9,5	0,1	47,5 ± 0,5
Tellur	5,9	0,6	29,5 ± 3
Thallium	0,252	0,003	1,26 ± 0,015
Bismuth ²²	(0,3)	---	1,5 ±

Tabelle 27: Zusatzinformationen zu SRM 897, 898 und 899 von National Bureau of Standard.

Element	Wert [gew%]
Kohlenstoff ²²	(0,12)
Chrom ²²	(12)
Cobalt ²²	(8,5)
Nickel ²²	(Balance)
Wolfram ²²	(1,75)
Niob ²²	(0,9)

Element	Wert [gew%]
Aluminium ²²	(2)
Titan ²²	(2)
Bor ²²	(0,01)
Zirkonium ²²	(0,1)
Tantal ²²	(1,75)
Hafnium ²²	(1,2)

Anmerkung: Weitere Details siehe original Datenblatt von National Bureau of Standard.

Typ: BCS/SS23-CRM No. 345 Nickel Alloy in 100

Hersteller: Bureau of Analysed Samples LTD.

Konzentrationen:

Tabelle 28: Traceelementkonzentrationen von BCS/S-CRM No. 345 von Bureau of Analysed Samples LTD.

Element	Wert [$\mu\text{g/g}$]	Unsicherheit [$\mu\text{g/g}$]	Wert [$\mu\text{g/l}$] ²⁴
Blei	0,21	0,05	1,05 ± 0,25
Selen	<0,5	---	<2,5
Tellur	<0,2	---	<1
Thallium	<0,2	---	<1
Bismuth	<0,2	---	<1

²³ British Chemical Standard/Spectroscopic Standard

²⁴ 0,25g Probe wurden mit einer Säuremischung aufgeschlossen und auf 50ml H₂O verdünnt (5g/l). Details siehe Kapitel 8.1.

Silber	<0,2	---	<1
Antimon	<2	---	<10
Cadmium	<0,1	---	<0,5
Gallium	8,2	0,3	41 ± 1,5
Zinn	5,6	1,6	28 ± 8,0
Zink	<0,5	---	<2,5
Magnesium	5,5	1,2	27,5 ± 6,0

Tabelle 29: Hauptelementenkonzentrationen von BCS/S-CRM No. 345 von Bureau of Analysed Samples LTD.

Element	Wert [gew%]	Unsicherheit [gew%]	Wert [µg/l] ²⁴
Kohlenstoff	0,153	0,006	7650 ± 300
Chrom	9,88	0,07	494000 ± 3500
Cobalt	14,74	0,04	737000 ± 2000
Aluminium	5,58	0,04	279000 ± 2000
Titan	4,74	0,03	237000 ± 1500
Bor	0,019	0,001	950 ± 50
Zirconium	0,044	0,001	2200 ± 50
Molybdän	3,01	0,04	---
Vanadium	1,00	0,03	---

Anmerkung: Weitere Details siehe original Datenblatt von Bureau of Analysed Samples LTD.

Typ: BCS/SS23-CRM No. 346 Nickel Alloy in 100
Hersteller: Bureau of Analysed Samples LTD.
Konzentrationen:

Tabelle 30: Traceelementenkonzentrationen von BCS/S-CRM No. 346 von Bureau of Analysed Samples LTD.

Element	Wert [µg/g]	Unsicherheit [µg/g]	Wert [µg/l] ²⁴
Blei	21,0	1,7	105 ± 8,5
Selen	9,1	1,0	45,5 ± 5
Tellur	11,7	1,4	58,5 ± 7
Thallium	1,8	0,2	9 ± 1
Bismuth	10,4	0,6	52 ± 3
Silber	35,0	1,7	175 ± 8,5
Antimon	47,0	2,9	235 ± 14,5
Cadmium	0,42	0,05	2,1 ± 0,25
Gallium	50,6	1,1	253 ± 5,5
Zinn	91	8	455 ± 40
Zink	28,9	1,9	144,5 ± 9,5
Magnesium	147	10	735 ± 50

Anmerkung: Weitere Details siehe original Datenblatt von Bureau of Analysed Samples LTD.

17.9. Spül- bzw. Verdünnungslösung des Probengeber MPE 60 für contraa700

Die Vorratsflasche für Verdünnungslösungen (siehe Handbuch für contraa700), die auch zum Spülen der Mikropipettiereinheit verwendet wurde, wurde mit einer 0,2-0,3% HNO₃ Lösung [8] befüllt. Dazu wurde 1 Liter entionisiertes Wasser (17.1) sowie 3ml HNO₃ (17.6) in die Vorratsflasche gefüllt.

Literaturverzeichnis

- [1] Analytik Jena AG, Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie, Jena: Analytik Jena AG.
- [2] B. Welz und M. Springer, Atomabsorptionsspektrometrie, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1997.
- [3] H. Wiltche, I. B. Brenner, K. Prattes und G. Knapp, „Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, pp. 1253-1262, 25 Juli 2008.
- [4] D. A. Katskov und G. E. Khanye, „Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology,“ *South African Journal of Chemistry Vol. 63*, pp. 45-57, 3 May 2010.
- [5] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek und U. Heitmann, High-Resolution Continuum Source AAS, The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2005.
- [6] Analytik Jena, contraa 700; High-Resolution Continuum Source Atomabsorptionsspektrometer, Jena: Analytik Jena AG, 09/2008.
- [7] ASTM, Standard Test Method for Determination of Lead in Nickel Alloys by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Beuth Verlag, 2009.
- [8] M. Herz, Interviewee, *Grundsätzliche Fragen zur contraa700*. [Interview]. 18 6 2012.
- [9] H. Wiltche, I. B. Brenner, G. Knapp und K. Prattes, „Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels—re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, pp. 1083-1088, 11 April 2007.
- [10] Analytik Jena, ASpect CS; Software für HR-CS AAS, Jena: Analytik Jena, 09/2011.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Atom im Grundzustand. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	11
Abbildung 2: Atom durch Energiezufuhr im wenig stabilen, angeregten Zustand. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	11
Abbildung 3: Atom geht durch Photonenabgabe wieder zurück in den Grundzustand. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	12
Abbildung 4: Schematisches Absorptions- und Emissionsspektrum von Natrium. (graphischer Ansatz übernommen von [2]).	12
Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau bei der Atomemissionsspektrometrie. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	13
Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau bei der Atomabsorptionsspektrometrie. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	13
Abbildung 7: Prinzipieller Aufbau bei der Atomfluoreszenzspektrometrie. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	14
Abbildung 8: Zuordnung der Formelelemente dem graphisch dargestellten Aufbau. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	15
Abbildung 9: Grundsätzlicher Aufbau eines HR-CS-GF-AAS. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	16
Abbildung 10: Foto der offenen contraa700. (Foto von Helmar Wiltsche).	17
Abbildung 11: Xenon-Kurzbogenlampe mit veränderter Elektrodenform. (Foto von Analytik Jena)	18
Abbildung 12: Vergleich der Wellenlängen abhängigen Strahlendichte (1) Xenon Kurzbogenlampe im Hot-Spot Mode (XBO 301, 300 W, GLE Berlin, Germany); (2) Kommerzielle Xenon Kurzbogenlampe im Diffuse Mode (L 2479, 300 W, Hamamatsu, Japan); (3) Konventionelle D ₂ -Lampe (MDO 620, 30 W, Heraeus, Germany). (Foto von [5]).	18
Abbildung 13: Bogenentladung einer kommerziellen Xenon-Kurzbogenlampe links und Bogenentladung einer Xenon-Kurzbogenlampe mit veränderter Elektrodenform rechts. (Foto von Analytik Jena)	19
Abbildung 14: Grundsätzlicher Aufbau des Doppelmonochromators. (graphischer Ansatz übernommen von [1]).	19
Abbildung 15: Echellegitter; α : Einfallswinkel; β : Beugungswinkel; θ : Blazewinkel; 2δ : Winkel zwischen Einfalls- und Beugungs-Strahl beim Blaze Maximum; W: Strichgitterbreite. (graphischer Ansatz übernommen von [5]).	20
Abbildung 16: Graphitrohr der contraa700; (1) Kontaktierungsfläche für Elektrode, (2) Plattform; (3) Dosieröffnung. (Foto von Carl Zeiss Jena GmbH).	21
Abbildung 17: Aufheizkurve (schematisch) für (A): Graphitrohrwand; (B): Gasphase und (C): L'vov Plattform. (Foto von [2]).	22
Abbildung 18: unbeschichtetes (links), und pyrolytisch beschichtetes (rechts), längsgeheiztes Graphitrohr. (Foto aus [1]).	23
Abbildung 19: Heizrate und Atomisierungstemperatur. (Foto aus [1]).	23
Abbildung 20: Innere (1), (3) und äußere (2) Gasströme Graphitofen. (graphischer Ansatz übernommen von [6]).	24
Abbildung 21: Typische TZP (Foto aus [1]).	25
Abbildung 22: CCD-Sensor der contraa700. (Foto von Analytik Jena).	28

Abbildung 23: Darstellung der Analysenlinie für Natrium bei 330.237nm und ihrer nahen Umgebung. (Foto von Analytik Jena).....	28
Abbildung 24: Aufschlusschema für Proben.....	33
Abbildung 25: Fertige Tropfenabgabe bei einem neuen, hydrophoben Rohr, der Dosierschlauchs war hier zu tief eingestellt.	36
Abbildung 26: Fertige Tropfenabgabe bei einem älteren, hydrophileren Rohr, der Dosierschlauchs war hier richtig eingestellt.	36
Abbildung 27: Maximale Füllhöhe bei einem Probengefäß.....	37
Abbildung 28: Methode ->Linien.....	37
Abbildung 29: Methode ->Ofen.....	38
Abbildung 30: Methode ->Ofen->Ofenprogramm.....	39
Abbildung 31: Methode ->Ofen->Modif.+Extras.....	39
Abbildung 32: Methode ->Ofen->Grafik.....	40
Abbildung 33: Extinktionen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen.....	40
Abbildung 34: Extreme Rauchbildung beim Atomisieren durch ein ungeeignetes Ofenprogramm.....	41
Abbildung 35: Extreme Rauchbildung beim Ausheizen durch ein ungeeignetes Ofenprogramm.....	41
Abbildung 36: kaum sichtbare Rauchbildung beim Atomisieren durch ein geeignetes Ofenprogramm.....	42
Abbildung 37: verminderte Rauchbildung beim Ausheizen durch ein geeignetes Ofenprogramm.....	42
Abbildung 38: Extinktionen bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen.....	42
Abbildung 39: Rauch bei der Rekalibration.....	43
Abbildung 40: Methode ->Auswertung.....	43
Abbildung 41: Methode ->Kalibrierung.....	44
Abbildung 42:Vergrößerte Darstellung des Messpixel und der Auswertepixel.....	45
Abbildung 43:Peakshift bei 3 Auswertepixel und einer Bleikonzentration von 10µg/l.....	45
Abbildung 44: Exemplarisches Beispiel für den Einfluss der Auswertepixel auf die Nachweisgrenze, die Erfassungsgrenze und die Bestimmungsgrenze. Kalibration nach ASTM E 1834-09 [7], Berechnung der Grenzen mit Validata 2000.....	46
Abbildung 45: Peakshift bei 13 Auswertepixel und einer Bleikonzentration von 10 µg/l.....	46
Abbildung 46: Peakshift bei 13 Auswertepixel und einer Bleikonzentration von 60 µg/l.....	46
Abbildung 47: Nulllinie mit überlagertem Sinus.....	47
Abbildung 48: Sinusüberlagerung eines schwachen Signals, Replicate 3/5.....	48
Abbildung 49: Sinusüberlagerung eines schwachen Signals Replicate 1/5.....	48
Abbildung 50: Falsch gesetzte Nulllinie?.....	49
Abbildung 51: Extinktion des Kalibrationswertes.....	50
Abbildung 52: Energie [cts] des Kalibrationswertes.....	50
Abbildung 53: Energie [cts] des Kalibrationswertes.....	50
Abbildung 54: Gemessene Extinktion, 2D und 3D.....	51
Abbildung 55: Energie [cts] der Probe.....	51
Abbildung 56: Energie [cts] der Referenz.....	51
Abbildung 57: Massiver Peakshift nach Bereichsüberschreitung der Hotspot-Energie.....	52
Abbildung 58: Sporadisch aufgetretene Fehlermeldungen.....	52
Abbildung 59: Eingebannter Ring um die Graphitrohreinspritzöffnung.....	53
Abbildung 60: Große, unsymmetrische eingebannter Flecken auf der Oberseite der Graphitrohre.....	53
Abbildung 61: Seltsame Flecken auf der Graphitrohr Unterseite.....	54
Abbildung 62: Nulllinienüberlagerung durch einen Sinus bei der Innsbrucker contraa700.....	55

Abbildung 63: Verschiedene Stadien einer „normalen“ Rohralterung.....	56
Abbildung 64: Verschiedene Stadien bei einer Rohralterung durch massives „Abschälen“ der Pyrokolenstoffschicht.	57
Abbildung 65: langsam alterndes Graphitrohr mit 105 Heizzyklen.....	57
Abbildung 66: langsam alterndes Graphitrohr mit 175 Heizzyklen.....	57
Abbildung 67: normal alterndes Graphitrohr mit 111 Heizzyklen.....	58
Abbildung 68: normal alterndes Graphitrohr mit 175 Heizzyklen.....	58
Abbildung 69: Extrem schnell alterndes Graphitrohr mit nur 30 Heizzyklen.....	58
Abbildung 70: Graphitrohr mit exzessiven „Abschälverhalten“ mit 129 Heizzyklen.....	58
Abbildung 71: Einbrennverhalten eines neuen Graphitrohres mit einer Blei-Standardlösung von 10µg/l.....	59
Abbildung 72: Einbrennverhalten eines neuen Graphitrohres mit der Aufschlusslösung Nr.: 6.	59
Abbildung 73: Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 7 jedoch kein Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 2.	59
Abbildung 74: Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 8 jedoch kein Niederschlag bei Aufschlusslösung Nr.: 3.	60
Abbildung 75: Verschmutzungsgrad nach 130 Heizzyklen.....	60
Abbildung 76: Verschmutzungsgrad nach ca. 400 Heizzyklen.	61
Abbildung 77: Gereinigter Ofenmantel mit erkennbaren Verschleißspuren.	61
Abbildung 78: Vermessung der frischen Aufschlusslösung der Probe Nr.: 7 (SRM 898).	62
Abbildung 79: Vermessung der sechs Wochen alten Aufschlusslösung der Probe Nr.: 7 (SRM 898). ..	62
Abbildung 80: Nichtlinearer Fit der Kalibration 1.1 mit den dazugehörigen Residuen und Parametern.	66
Abbildung 81: Contraa 700 von Analytik Jena.....	68
Abbildung 82: Multiwave 3000 von Anton Paar.....	70
Abbildung 83: Verwendete Subboiling-Apparatur.	70
Abbildung 84: Reinstwasseranlage: Barnstaed NanoPur; ThermiFisher Scientific.....	71
Abbildung 85: EDOS 5222 von Eppendorf AG.	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der Verdünnungslösung.	31
Tabelle 2: Ist/soll Komponentenkonzentrationen bei der Verdünnungslösung.	31
Tabelle 3: Zusammensetzung der Verdünnungslösung ohne Nickel.	31
Tabelle 4: Ist/soll Komponentenkonzentrationen bei der Verdünnungslösung ohne Nickel.	31
Tabelle 5: Ist/soll Komponentenkonzentrationen bei der Blei Stocklösung.	32
Tabelle 6: Zusammensetzung des Modifiers.	32
Tabelle 7: Ist/soll Komponentenkonzentrationen des Modifiers.	33
Tabelle 8: Tatsächliche Einwaagen und erwartete Konzentrationen der Standard Referenz Materialien und Nickel Blindwerte.	34
Tabelle 9: Bleikonzentration in den Kalibrationslösungen.	35
Tabelle 10: Vergleich zweier Replicates der Probe Nr.: 4.	47
Tabelle 11: Vergleich zweier Replicates der Probe Nr.: 8.	48
Tabelle 12: Vergleich der Messergebnisse mit den Zertifikatswerten, Teil 1. (n=5)	63
Tabelle 13: Vergleich der Messergebnisse mit den Zertifikatswerten, Teil 2. (n=5)	63
Tabelle 14: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 1.1.	64
Tabelle 15: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 1.2.	64
Tabelle 16: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 2.	64
Tabelle 17: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 3.1.	65
Tabelle 18: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 3.2.	65
Tabelle 19: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 4.1	65
Tabelle 20: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Kalibration 4.2	65
Tabelle 21: Extinktionen der Bildwertkandidaten.	67
Tabelle 22: Preisliste der wichtigsten Ersatzteile.	67
Tabelle 23: Minimalkosten für ca. 200 Heizzyklen.	68
Tabelle 24: Zertifizierte Elementenkonzentrationen von SRM 897 von National Bureau of Standard.	73
Tabelle 25: Zertifizierte Elementenkonzentrationen von SRM 898 von National Bureau of Standard.	74
Tabelle 26: Traceelementenkonzentrationen von SRM 899 von National Bureau of Standard.	74
Tabelle 27: Zusatzinformationen zu SRM 897, 898 und 899 von National Bureau of Standard.	74
Tabelle 28: Traceelementenkonzentrationen von BCS/S-CRM No. 345 von Bureau of Analysed Samples LTD.	74
Tabelle 29: Hauptelementenkonzentrationen von BCS/S-CRM No. 345 von Bureau of Analysed Samples LTD.	75
Tabelle 30: Traceelementenkonzentrationen von BCS/S-CRM No. 346 von Bureau of Analysed Samples LTD.	75