

Atomspektrometrische Direktanalyse von Aluminiumoxidpulvern  
mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie sowie  
Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und  
elektrothermischer Verdampfung

**Dissertation**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
im Department Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Birgit Ulrike Peschel**

Hamburg 2006



*Sätze sollte man nie losgelöst  
aus ihrem Zusammenhang betrachten*

Laurent Seksik  
(Die besondere Gabe  
des Nathan Lewinski)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 2002 bis Dezember 2005 im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. A. C. Broekaert am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Ein Teil der Arbeiten wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. M. Hieftje am Department of Chemistry der Indiana University in Bloomington (Indiana, USA) durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert

2. Gutachter: PD Dr. N. H. Bings

Disputation: 10.11.2006

Bei den folgenden Personen möchte ich mich herzlich bedanken:

- Herrn Prof. Dr. J. A. C. Broekaert für die Stellung des interessanten und herausfordernden Themas und seine gute wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit
- Dem Arbeitskreis Broekaert für das gute Arbeitsklima, fachliche Diskussionen und Anregungen sowie praktische wie moralische Unterstützung; dieser Dank gilt in besonderem Maße York Zimmermann, Mathieu Bauer, Arne Kiera und Angela Schlenker
- PD Dr. Nicolas H. Bings, Dr. Joachim Feuerborn und Dr. Frank Miller für Diskussionen und Unterstützung in fachlichen und anderen Fragen
- Herrn Prof. Dr. G. M. Hieftje für die Unterstützung meines Stipendienantrags und die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe
- Dr. Francisco Andrade, Dr. William C. Wetzel und Gregory D. Schilling für ihre Hilfe bei den Arbeiten in Bloomington
- Frau Prof. Dr. C. Strelt, Herrn Prof. Dr. P. Wobrauschek, Dr. Giancarlo Pepponi und Christoph Jokubonis für ihre Hilfe bei den TXRF-Arbeiten mit Synchrotronstrahlung
- Frau Zeise und der feinmechanischen Werkstatt sowie den Glasbläsern Thorsten Roth und Jens Köster für ihre Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit
- Andreas Kornowski für die Elektronenmikroskopie meiner Filter und Dr. Kevin Raiber für die Hilfe bei der Mikroskopie von Probenträgern
- Meinen Eltern und Geschwistern für ihre moralische Unterstützung; insbesondere meinem Vater, ohne dessen finanzielle Unterstützung mein Studium deutlich schwieriger geworden wäre.

Für die finanzielle Förderung meines Aufenthaltes an der Indiana University in Bloomington danke ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst. Dem Graduiertenkolleg 611 der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln für Verbrauchsmaterial und Reisen zu Tagungen und Kursen.

Inhalt

Inhalt.....	VI
Abkürzungen.....	IX
1. Einleitung.....	1
1.1 Herstellung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2
1.2 Eigenschaften und Verwendung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Keramik .....	3
1.3 Einfluss von Verunreinigungen auf Werkstoffeigenschaften von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4
1.4 Analyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5
1.4.1 Aufschlussverfahren für Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulver.....	5
1.4.2 Analyse nach Aufschluss.....	6
1.4.3 Direktanalyse .....	7
1.5 Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit .....	10
2 Direktanalyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulvern mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie .....	12
2.1 Einleitung.....	12
2.2 Grundlagen der TXRF.....	13
2.3 Aufbau eines TXRF-Spektrometers.....	14
2.3.1 Strahlungsquellen.....	15
2.3.2 Röntgenoptik.....	16
2.3.3 Detektoren für Röntgenstrahlung.....	17
2.4 Kalibrierung in der TXRF .....	18
2.5 Probenvorbereitung .....	19
2.5.1 Optimierung der Probenkonzentration .....	20
2.6 Nachweisgrenzen .....	22
2.7 Analyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulvern .....	24
2.7.1 Anregung mit Röntgenröhre .....	24
2.7.2 Anregung mit Synchrotronstrahlung.....	29
2.8 Zusammenfassung .....	33
3 Einsatz der elektrothermischen Verdampfung in Verbindung mit einem ICP-MS mit Arraydetektor für die Multielementanalyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulvern .....	36
3.1 Einleitung.....	36
3.2 Grundlagen der ETV-ICP-MS.....	37

VI

3.2.1	Elektrothermische Verdampfung.....	37
3.2.2	Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma.....	39
3.2.3	Massenspektrometer für die ICP-MS .....	40
3.2.4	Detektoren für die ICP-MS.....	44
3.3	Instrumentation .....	46
3.3.1	Flugzeitmassenspektrometer .....	46
3.3.2	Sektorfeldmassenspektrometer mit Arraydetektor.....	46
3.3.3	Elektrothermische Verdampfungseinheit.....	48
3.4	ETV-ICP-TOFMS .....	49
3.4.1	Temperaturprogramm für die ETV .....	49
3.4.2	Analyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulvern .....	51
3.5	ETV-ICP-MHMS .....	52
3.5.1	Analyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulvern .....	56
3.6	Zusammenfassung .....	61
4	Untersuchung der Wirkung thermochemischer Reagenzien in der Analyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulvern mittels ETV-ICP-MS von Suspensionen mit Hilfe von Radio- tracern.....	64
4.1	Einleitung.....	64
4.2	Thermochemische Reagenzien für die elektrothermische Verdampfung .....	67
4.2.1	Thermochemische Reagenzien für die Direktanalyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
4.3	Radiotracer .....	68
4.3.1	Neutronenaktivierung .....	68
4.3.2	Gammaskpektrometrie .....	69
4.3.3	Einsatz von Radiotracern zur Untersuchung der Wirkung thermochemischer Reagenzien.....	70
4.3.4	Einsatz von Radiotracern zur Bestimmung von Transporteffizienzen.....	71
4.4	Instrumentation .....	72
4.4.1	HGA-600MS .....	72
4.4.2	Elan 6000 .....	73
4.4.3	ETV-Einheit für Radiotracer-Experimente .....	74
4.5	Optimierung der Messbedingungen der ETV-ICP-MS.....	75
4.5.1	Ultraschallsonde .....	76

4.5.2	Temperaturprogramm.....	76
4.6	Thermochemische Reagenzien für die Analyse von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulvern mittels ETV-ICP-MS.....	78
4.6.1	Nitrate .....	79
4.6.2	Halogenide .....	81
4.7	Experimente mit Radiotracern.....	93
4.7.1	Vorbereitende Experimente .....	96
4.7.2	Einfluss thermochemischer Reagenzien auf die Verdampfung von Spurenelementen.....	100
4.7.3	Einfluss thermochemischer Reagenzien auf den Transport von Spurenelementen.....	103
4.8	Zusammenfassung .....	109
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	112
6	Anhang.....	118
6.1	Geräte und Chemikalien.....	118
6.1.1	Eingesetzte Geräte .....	118
6.1.2	Eingesetzte Chemikalien .....	120
6.2	Sicherheit und Entsorgung.....	123
6.3	Literatur.....	124

---

## Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
OES	Optische Emissionsspektrometrie
MS	Massenspektrometrie
XRF	Röntgenfluoreszenzspektrometrie (x-ray fluorescence spectrometry)
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
INAA	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
RNAA	Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
MIP	Mikrowelleninduziertes Plasma
DSID	Vorrichtung zur direkten Probeneinbringung (direct sample insertion device)
PTFE	Polytetrafluorethylen
ETV	Elektrothermische Verdampfung
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (total reflection x-ray fluorescence spectrometry)
HASYLAB	Hamburger Synchrotron-Strahlungslabor
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
Si(Li)	Mit Li dotierter Si-Kristall
c	Konzentration
S	Empfindlichkeit
I	Intensität
$g_x$	Übergangswahrscheinlichkeit für die Linie x
$\omega$	Fluoreszenzausbeute
$(r-1)/r$	Kantensprungverhältnis
$\tau$	Photoelektrischer Wirkungsquerschnitt
E	Energie
$c_L$	Nachweisgrenze
UG	Untergrund
TOFMS	Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight mass spectrometer)

## Abkürzungsverzeichnis

---

QMS	Quadrupolmassenspektrometer
amu	Atomare Masseneinheit (atomic mass unit)
m	Masse
z	Ladung
SFMS	Sektorfeldmassenspektrometer
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
MHMS	Mattauch-Herzog-Sektorfeldmassenspektrometer
ESA	Elektrostatischer Analysator
FPC	Arraydetektor bzw. Fokalebene-Kamera (focal plane camera)
s	Standardabweichung
M	Massenzahl
Z	Ordnungszahl
A	Atom
n	Neutron
N	Anzahl
t	Zeit
$\sigma$	Neutronen-Einfangsquerschnitt
$\varphi$	Neutronenfluss
$\lambda$	Zerfallskonstante
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
HPGe	Hochreines Germanium (high purity germanium)
$\sigma(n,\gamma)$	Wirkungsquerschnitt für eine (n, $\gamma$ )-Reaktion

# 1

Einleitung

---

# 1 Einleitung

Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist eines der wichtigsten Oxidmaterialien mit einer weltweiten Produktion von 56,157 Mt im Jahr 2005 [1]. Über 90% des produzierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird zur Aluminiumherstellung verwendet, der verbleibende Anteil dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Füllstoffen, Adsorbentien, Katalysatoren, Keramiken, Schleifmitteln und Feuerfestmaterialien [2].

Die wichtigste Modifikation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das auch als Korund bezeichnet wird und die einzige thermodynamisch stabile Modifikation darstellt [3]. Es besteht aus farblosen, hexagonalen Kristallen, die thermisch und chemisch sehr beständig sind. In der Natur kommt Korund rein sowie mit anderen Oxiden vermengt als Schmirgel vor.

## 1.1 Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Zur technischen Herstellung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird von Bauxit ausgegangen, das hauptsächlich aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  besteht. Im Bayer-Prozess [2] wird Bauxit mit heißer Natronlauge aufgeschlossen, wobei das Aluminium als Tetrahydroxoaluminat in Lösung geht, während aus  $\text{SiO}_2$  unlösliche Silikate und Zeolithe gebildet werden.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  verbleiben im unlöslichen Rückstand, dem Rotschlamm.

Der Rotschlamm wird zum größten Teil durch Sedimentation von der Prozesslösung abgetrennt. Die Lösung wird anschließend filtriert, um auch feine Rückstände zu entfernen. Der Rotschlamm muss vor der Entsorgung noch von Natronlauge befreit werden, was durch Waschen erreicht wird. Um Aluminiumhydroxid aus der Prozesslösung auszufällen, wird diese abgekühlt und mit Kristallisationskeimen versetzt. Bei diesen handelt es sich um  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Partikel, die in vorherigen Prozessdurchläufen als feinste Fraktion angefallen sind.

Das nach Filtration und Waschen erhaltene Aluminiumhydroxid wird am Ende des Bayer-Prozesses bei Temperaturen über 1200 °C calciniert, um  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu bilden. Das nach dem Bayer-Prozess produzierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt eine Reinheit von ca. 99,5%. Die häufigsten Verunreinigungen sind Na aus der Prozesslösung sowie Ga, Si, K, Fe, Ca und Li aus dem Bauxit.

Für Anwendungen, die eine höhere Reinheit erfordern, kann  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch nach dem Sol-Gel-Verfahren aus Aluminiumisopropylat [4] oder aus Salzen wie  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  hergestellt werden.

Zur Herstellung von Keramiken aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird das keramische Pulver mit einem Dispersionsmittel versetzt, um eine formbare Masse zu erhalten [5, 6]. Diese wird zu Grünkörpern geformt, getrocknet und durch Sintern zu kompakten keramischen Bauteilen gebrannt. Zur Verbesserung der Sintereigenschaften der Keramik werden häufig Additive wie MgO zugesetzt [7]. Als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik bezeichnet man sowohl keramische Materialien aus reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch Mischkeramiken, deren Hauptbestandteil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist.

## 1.2 Eigenschaften und Verwendung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik

$\text{Al}_2\text{O}_3$  ist eines der am häufigsten verwendeten Materialien für die Herstellung von Hochleistungskeramiken.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt einen Schmelzpunkt von 2054 °C und einen Siedepunkt von ca. 3000 °C [8], dabei beträgt der thermische Expansionskoeffizient nur 7,2 - 8,6·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [5]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein wichtiges Material für Hochtemperatur-Anwendungen wie Ofenauskleidungen oder Brennerdüsen. Die ausgeprägte Härte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9 auf der Mohs-Skala) ist die Grundlage für seine Anwendung als Schleifmaterial, aber auch für die Herstellung von mechanisch stark beanspruchten Maschinenteilen. Weiterhin ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein sehr guter elektrischer Isolator mit einem spezifischen Widerstand von 10<sup>16</sup> Ω cm. Daher wird es als Isoliermaterial in der Elektrotechnik und als Substrat in der Elektrotechnik und Mikroelektronik eingesetzt. Da hochreines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  transparent gesintert werden kann [9], wird es zur Herstellung von Na-Dampflampen verwendet, wobei auch die hohe Temperaturbeständigkeit des Materials von Vorteil ist.

Auch chemisch ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sehr beständig. Es wird von den meisten Mineralsäuren nicht angegriffen und ist auch gegen Laugen weitgehend stabil, weshalb es sich gut als Werkstoff in korrosiven Umgebungen eignet. Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Aluminium für den menschlichen Körper ungiftig sind, eignen sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken auch für Prothesen und Zahnfüllungen. Bei diesen Anwendungen ist sowohl die Härte als auch die chemische Beständigkeit ein wichtiges Merkmal des keramischen Materials.

### 1.3 Einfluss von Verunreinigungen auf Werkstoffeigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Im Herstellungsprozess für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken ist die Reinheit der keramischen Pulver von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Produkte, denn  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver höherer Reinheit lassen sich beispielsweise leichter dispergieren [10, 11] als unreinere Pulver, und auch die Sinterbarkeit ist abhängig von Art und Gehalt der Verunreinigungen [12]. Sinteradditive wie  $\text{MgO}$  müssen insbesondere hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern (99,99%) in niedrigen Konzentrationen zugesetzt werden, um abnormales Kornwachstum zu vermeiden. Bei der Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mit noch höherer Reinheit kann auf diese Zusätze jedoch wieder verzichtet werden, da das abnormale Kornwachstum durch  $\text{SiO}_2$ - [13] und  $\text{CaO}$ -Verunreinigungen [14] im  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich hervorgerufen wird.

Die thermischen, mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -basierten Keramiken sind stark vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt abhängig. Sowohl die Härte und Festigkeit als auch der spezifische Widerstand und die Dielektrizitätskonstante sowie die Beständigkeit gegenüber  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaOH}$  nehmen mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Keramik zu [15]. Den größten Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken haben Alkali-,  $\text{MnO}_2$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen, die zu einer Erhöhung des Dielektrizitätsverlustes, einer Verringerung der Dielektrizitätskonstante und einer Erniedrigung des spezifischen Widerstandes führen [16-18].

Die mechanischen Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken hängen weniger stark vom Gehalt an Verunreinigungen ab als von der Partikelbeschaffenheit [19] und eine Verbesserung der Festigkeit und des Bruchwiderstandes kann durch Dotieren mit Yb, Er oder La [20] erreicht werden. Die chemische Beständigkeit von transparentem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lässt sich durch Zusatz von Y und Zr oder Tb im  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich erhöhen [21], dabei sind Verunreinigungen mit Cr oder Fe aufgrund ihres Einflusses auf die Farbe der Keramik unerwünscht [22].  $\text{SiO}_2$ -Gehalte im Prozentbereich beeinträchtigen die Beständigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegen Natronlauge [23]. Durch Dotierung mit Cr und Ni im  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich [24] lässt sich die Thermolumineszenz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik verbessern, was die Anwendbarkeit dieses Materials für die Dosimetrie beeinflusst.

Diese Beispiele zeigen, dass die Kenntnis der Spurenelementgehalte in den Ausgangsstoffen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken, den keramischen Pulvern, bis in den niedrigen  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich eine wichtige Voraussetzung für die Produktion qualitativ hochwertiger Keramiken ist. Da der Zusatz von Sinteradditiven ebenso wie die Dotierung mit Übergangsmetalloxiden in niedrigen Konzentrationen erfolgt, müssen auch von diesen Komponenten die aus Verunreinigungen herrührenden Ausgangskonzentrationen bekannt sein, um zu hohe Additionen zu vermeiden, die einen Qualitätsverlust nach sich ziehen würden.

## 1.4 Analyse von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Für die Bestimmung von Spurenelementen in Feststoffen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind zwei Klassen von Analysenverfahren zu unterscheiden: Direktverfahren und Verbundverfahren. Bei den Letzteren findet ein Aufschluss des Probenmaterials statt, gefolgt von der Analyse der erhaltenen Lösung.

### 1.4.1 Aufschlussverfahren für $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver

Bei den Aufschlussverfahren unterscheidet man zwischen nasschemischen Aufschlüssen und Schmelzaufschlüssen. Bei den Schmelzaufschlüssen werden als Schmelzmittel für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Borate wie  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  oder  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  verwendet [25], aber auch  $\text{KHSO}_4$  [26] sowie Mischungen aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [27] sind bereits erfolgreich eingesetzt worden. Schmelzaufschlüsse werden in der Regel in Platintiegeln durchgeführt, die in Flammen oder Öfen aufgeheizt werden. Da die Schmelzmittel sich nicht leicht aufreinigen lassen und auch aus den Platintiegeln geringe Mengen an Verunreinigungen herausgelöst werden können, sind Schmelzaufschlüsse für die Spurenanalyse von hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern nur bedingt geeignet. Außerdem bereiten die hohen Salzgehalte, die beim Auflösen der Schmelzlinge erhalten werden, bei der anschließenden Analyse oft Schwierigkeiten.

Für nasschemische Aufschlüsse werden wässrige Säuren wie  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  verwendet, die sich meist leicht mittels Destillation unterhalb des Siedepunktes (sub-boiling-Destillation) in hoher Reinheit erhalten lassen. Offene Aufschlüsse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind mit einem Gemisch aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [27] erfolgreich durchgeführt wor-

den. Für Aufschlüsse in geschlossenen Gefäßen hat sich die Verwendung von Mikrowellen zur Heizung des Reaktionsgemisches inzwischen weitgehend durchgesetzt. Sie bietet gegenüber der konventionellen Widerstandsheizung den Vorteil kürzerer Aufheizzeiten, wodurch der Zeitbedarf für den gesamten Aufschluss deutlich reduziert wird. Ein Vorteil konventioneller Druckaufschlüsse ist aber die Tatsache, dass durch die Verwendung von Einsätzen in Autoklaven aus Stahl bei deutlich höheren Drücken gearbeitet werden kann als bei mikrowellenassistierten Druckaufschlüssen. Konventionelle Druckaufschlüsse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern wurden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [28],  $\text{HCl}$  [29] und Gemischen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  [30] erfolgreich durchgeführt. Für mikrowellenassistierte Aufschlüsse haben sich dagegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [31] sowie Gemische aus  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [32] als geeignet herausgestellt.

### 1.4.2 Analyse nach Aufschluss

Analysen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach Schmelzaufschluss können mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS) und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt werden. Bei der Analyse mittels ICP-OES [27] wurden deutliche Matrixeffekte beobachtet, was die Kalibrierung mit matrixangepassten Standards erforderlich machte. Um Matrixeffekte zu vermeiden, wurde im Falle der Analyse mittels Flammen-AAS [33] eine Spuren-Matrix-Trennung durch Mitfällung der Spurenelemente mit  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  empfohlen. Die nach Auflösung des Niederschlages in  $\text{HCl}$  erhaltenen Lösungen konnten unter Kalibrierung mit Zr-haltigen Standardlösungen analysiert werden.

Für die Analyse nach nasschemischen Aufschlüssen mit Säuren wurde eine Vielzahl von Analysenverfahren entwickelt. Die Spuren-Matrix-Trennung durch Mitfällung wurde auch für die Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels Flammen-AAS nach Druckaufschluss mit  $\text{HCl}$  empfohlen [33]. Für die Analyse mittels Graphitrohr-AAS nach Druckaufschluss mit  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde eine Spuren-Matrix-Trennung durch Fällung der Al-Matrix als  $\text{AlCl}_3$  [30] empfohlen. Aufgrund von Matrixeffekten war bei der Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mittels ICP-OES nach mikrowellenassistiertem Druckaufschluss [31] eine Kalibrierung mit matrixangepassten Standards erforderlich.

Verglichen mit der optischen Emissionsspektrometrie ist die Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) noch empfindlicher gegenüber hohen Salzkonzentrationen in den

zu analysierenden Proben. Aus diesem Grund sind hohe Verdünnungen der Aufschlusslösungen notwendig, wenn keine Spuren-Matrix-Trennung vorgenommen wird [34]. Die durch starke Verdünnung bedingte Verschlechterung der Nachweisgrenzen lässt sich teilweise durch Verwendung eines hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometers ausgleichen, da hierdurch die Einschränkungen infolge spektraler Interferenzen herabgesetzt werden können [35]. Dennoch ist meist eine Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren notwendig [28]. Um eine hohe Verdünnung zu vermeiden, wurde ein Verfahren zur Spuren-Matrix-Trennung durch Komplexierung der Analyten mit Hexamethyldithiocarbamat und anschließender Flüssigchromatographie entwickelt [36]. Durch direkte Kopplung der chromatographischen Trennung über einen Hochdruckzerstäuber an das ICP-MS wurden die Analysenzeiten bei diesem Verfahren relativ kurz gehalten.

### 1.4.3 Direktanalyse

Die direkte Analyse fester Proben hat gegenüber der Analyse nach Aufschluss mehrere Vorteile. Einerseits verringert sich der Zeitbedarf für die Probenvorbereitung, da die teilweise sehr langen Aufschlusszeiten entfallen. Andererseits ist die Gefahr der Kontamination der hochreinen Probenmaterialien geringer, da die benötigten Mengen an Chemikalien niedriger sind. Weiterhin ist bei Direktverfahren die Verdünnung der Probe bei der Analyse niedriger, was sich positiv auf die Nachweisgrenzen auswirkt.

In der Routineanalyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern für die Produktion von Hochleistungskeramiken wird die Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF) oft eingesetzt [37]. Da das Nachweisvermögen der XRF vergleichsweise gering ist, ist die Entwicklung von Alternativverfahren Gegenstand zahlreicher Studien.

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) eignet sich gut zur Bestimmung einiger Verunreinigungen in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da nach der Aktivierung keine Blindwerte mehr durch Probenbehandlungen eingetragen werden können und bei der Aktivierung der Matrix nur kurzlebige Radionuklide erzeugt werden. Sowohl instrumentelle (INAA) als auch radiochemische NAA (RNAA) sind für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern eingesetzt worden [38], dabei wurden für einige Elemente Nachweisgrenzen deutlich unterhalb des µg g<sup>-1</sup>-Bereichs erhalten. Nachteile der NAA sind allerdings die geringe

Verfügbarkeit von Kernreaktoren für die Aktivierung der Proben sowie die kurze Lebensdauer der Radionuklide einiger wichtiger Spurenelemente. Da der Neutroneneinfangsquerschnitt der Matrixelemente von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sehr gering ist, ist auch die Prompt- $\gamma$ -Aktivierungsanalyse [39, 40] gut für die Bestimmung von Spurenelementen geeignet. Die Nachweisgrenzen dieses Verfahrens sind denen der INAA jedoch teilweise deutlich unterlegen, und es erfordert ebenfalls eine Bestrahlung in einem Kernreaktor.

Als weitere Analysenmethode kann die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) in Betracht gezogen werden. Hier wird ein Gas ionisiert und die erzeugten Ionen werden auf die Probe hin beschleunigt, sodass aus dieser Sekundärionen emittiert werden. Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Isolator ist, muss die Probe mit einem leitfähigen Material wie z.B. Graphitpulver vermischt werden [41], um leitfähige Tabletten für die Analyse herzustellen. So ist die SIMS dann allerdings nicht deutlich nachweisstärker als die XRF.

Bei der optischen Emissionsspektrometrie gibt es zahlreiche Möglichkeiten zur direkten Feststoffanalyse im Falle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wie es in Übersichtsartikeln hierzu z.B. 1988 [42] und 1989 [43] beschrieben wurde. Beispielsweise konnte das keramische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit Graphit und NaCl vermischt und dieses Gemisch zwischen zwei Graphitelektroden in einem Gleichstrombogen verflüchtigt und angeregt werden [44]. Die so erreichten Nachweisgrenzen für die meisten Spurenelemente liegen im ein- bis zweistelligen  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich.

Weiter ist eine kontinuierliche Zuführung der pulverförmigen Probe in die Strahlungsquelle, zum Beispiel ein ICP, möglich. Dies kann durch Zerstäubung einer Suspension geschehen [45], wobei die Partikelgröße des Pulvers für zuverlässige Bestimmungen möglichst gering sein muss, damit eine vollständige Verdampfung und Atomisierung der Probenpartikel gewährleistet ist. Bei ausreichend feinen Partikeln konnte anstelle eines konventionellen ICPs sogar ein Niederleistungs-ICP [46] eingesetzt werden. Eine Einführung des Pulvers als trockenes Aerosol erwies sich sogar bei der Analyse mittels eines mikrowelleninduzierten Plasmas (MIP) [47] als Strahlungsquelle als möglich.

Die Zuführung der Probe zur Strahlungsquelle kann auch diskontinuierlich erfolgen. So besteht die Möglichkeit, kleine Portionen des Pulvers in Graphitbecher einzuwie-

gen, die anschließend mit einer speziellen Vorrichtung ins Plasma eingebracht werden [48]. Diese direct sample insertion devices (DSID) wurden erfolgreich für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern eingesetzt, wobei die Proben mit Graphit zu Tabletten gepresst wurden, um eine reproduzierbare Einbringung der Pulver in die Strahlungsquelle zu ermöglichen [49]. Dabei wirkte sich ein Zusatz von Polytetrafluorethylen (PTFE) positiv auf die Verflüchtigung von Spurenelementen wie z.B. Ti aus dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver aus. In einer anderen Studie wurde der Einsatz eines Gemisches aus PTFE und NaF als Zusatz beschrieben [50], wobei die Probe nicht in Form einer Tablette, sondern als Pulver eingesetzt wurde.

Die elektrothermische Verdampfung (ETV) kann ebenfalls gut zur Direktanalyse pulverförmiger Proben verwendet werden. Die Pulver können dann entweder direkt in die Verdampfungseinheit (meistens ein Graphitrohr) eingewogen oder in Form einer Suspension mit einer Pipette eingebracht werden. Die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern wurde bereits 1981 [51] erfolgreich mittels Graphitrohr-AAS durchgeführt, wobei HCl als Suspensionsmedium diente und für alle Elemente außer Blei eine Atomisierungstemperatur von 2700 °C gewählt wurde. Die so erreichten absoluten Nachweisgrenzen liegen im pg-Bereich und bezogen auf das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver im sub-µg g<sup>-1</sup>-Bereich.

Bei der Verwendung der ETV als Probenzuführungssystem für die ICP-OES kommt es weniger auf eine schnelle Atomisierung als auf eine effektive Verflüchtigung an, um die Probe mit hoher Effizienz ins Plasma zu transportieren. In Arbeiten zur Bestimmung von Spurenelementen in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels ETV-ICP-OES wurden mit dem Zusatz von festem AgCl [52, 53] oder PTFE-Suspensionen [54] gute Ergebnisse erreicht. Durch Kopplung der ETV mit ICP-MS lässt sich eine noch bessere Empfindlichkeit erzielen als bei der ETV-ICP-OES. Allerdings ist die Toleranz der ICP-MS gegenüber hohen Salzfrachten deutlich geringer, weshalb die verflüchtigte Substanzmenge nicht größer als etwa 1 mg sein darf. So werden hier die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver vorzugsweise als Suspension in die ETV-Einheit gebracht. Die Bestimmung von Spurenelementen in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelang Mierzwa und Yang [55] ohne Zugabe thermochemischer Reagenzien, wohingegen Wende und Broekaert [56] über deutlich höhere Empfindlichkeiten bei einem Zusatz von PdCl<sub>2</sub> berichteten.

---

## 1.5 Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst ein Verfahren zu Direktanalyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie entwickelt. Nach einer Optimierung der Probenvorbereitung wurden Pulver mit verschiedenen Partikelgrößen analysiert. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens wurden bestimmt, und die Richtigkeit der Analysenergebnisse wurde anhand von Proben mit bekannten Spurenelementgehalten studiert.

Die bisherigen Verfahren zur Direktanalyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mittels ICP-MS in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung (ETV) sind aufgrund der Verwendung scannender Massenspektrometer in ihrer Multielementkapazität begrenzt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die elektrothermische Verdampfung in Verbindung mit einem neuartigen ICP-MS untersucht, das mit einem Arraydetektor ausgestattet ist, wodurch eine simultane und kontinuierliche Erfassung der Signale für einige Analyten möglich ist. Die in der ETV-ICP-MS unter Verwendung des Arraydetektors erhältlichen analytischen Güteziffern wurden in der vorliegenden Arbeit bestimmt und die Apparatur zur Direktanalyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern eingesetzt. Hierbei wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver unterschiedlicher Reinheit in Form von Suspensionen analysiert.

In der ETV-ICP-MS werden oft thermochemische Reagenzien eingesetzt mit dem Ziel, eine Verbesserung der Empfindlichkeit bei Spurenelementbestimmungen zu erreichen. Die Wirksamkeit einer Auswahl solcher Reagenzien wurde im Falle der Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern in Form von Suspensionen im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Um zu ermitteln, ob die Wirkung dieser Reagenzien auf einer Steigerung der Verdampfungseffizienz der Spurenelemente oder auf einer Verbesserung der Transporteffizienzen beruht, wurden Experimente mit Radiotracern durchgeführt.

# 2

## Direktanalyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz- spektrometrie

B. U. Peschel, U. E. A. Fittschen, G. Pepponi, C. Jokubonis, C. Strel, P. Wobrauschek, G. Falkenberg, J. A. C. Broekaert, Direct analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382** (2005), 1958-1964.

---

## 2 Direktanalyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie

### 2.1 Einleitung

Für die Direktanalyse fester Proben mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) sind verschiedene Möglichkeiten der Probenvorbereitung in der Literatur beschrieben worden. So wurden unter anderem einzelne Partikel direkt auf Probenträger gelegt [57], was vor allem für qualitative und halbquantitative Analysen kleinster Probenmengen nützlich ist. Diese Methode wird daher häufig in der Forensik (siehe z.B. [58]) eingesetzt. In der Umweltanalytik wurden Luftstäube mittels eines Impaktors nach Partikelgrößen getrennt und auf Probenträgern abgeschieden (siehe z.B. [59]). Weiche Materialien können auch durch Reiben am Probenträger auf diesen aufgebracht werden [60]. Organische Gewebe können nach Gefriertrocknung in dünne Scheiben geschnitten und auf Probenträger gebracht [61] oder im Falle von Biofilmen direkt auf diesen gezüchtet werden [62].

Für pulverförmige Materialien eignet sich die Analyse durch Einsatz von Suspensionen besser für quantitative Bestimmungen als die oben genannten Methoden [63]. Hierzu wird eine Probe des Pulvers mit einem Suspensionsmedium versetzt und durch Rühren oder Ultraschallbehandlung homogenisiert, dann werden wenige µL der Suspension auf einen Probenträger pipettiert und anschließend eingetrocknet. Auf diese Weise können µg-Mengen an Pulver reproduzierbar auf Probenträger aufgebracht werden, zudem haften eingetrocknete Suspensionen besser auf Probenträgern als lose darauf gelegte Pulver. Diese Art der Probenvorbereitung wurde in der Vergangenheit bereits für die Analyse von archäologischen Keramiken [64] und SiC-Pulvern [65] eingesetzt, allerdings ist der Einfluss der Partikelgrößen auf die analytischen Güteziffern nur in der letztgenannten Studie untersucht worden. Dort wurden für maximale Partikeldurchmesser von nur 1,5 µm noch korrekte Analyseergebnisse erhalten. In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die maximal zulässige Partikelgröße bei der Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern ebenso begrenzt ist.

## 2.2 Grundlagen der TXRF

Röntgenfluoreszenzstrahlung entsteht, wenn ein Atom ein Röntgenphoton absorbiert und ein weiteres emittiert. Die Absorption eines Röntgenphotons führt zur Herauslösung eines kernnahen Elektrons, wodurch ein hochgradig angeregtes Ion entsteht. Dieses relaxiert, indem ein kernferneres Elektron die Lücke besetzt. Der Energieüberschuss kann einerseits an ein weiteres Elektron desselben Atoms abgegeben werden, das als Auger-Elektron emittiert wird. Andererseits kann sie auch in Form eines Photons abgestrahlt werden, und diese Strahlung kann als Fluoreszenzstrahlung detektiert werden. Derjenige Bruchteil der absorbierten Röntgenphotonen, der zu Fluoreszenz führt, wird als Fluoreszenzausbeute bezeichnet.

Eine Variante der Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Hier wird die anregende Röntgenstrahlung unter einem sehr flachen Winkel auf einen sehr glatten und ebenen Probenträger geleitet, sodass es zur Reflexion der Strahlung kommt. Der kritische Winkel für Totalreflexion ist abhängig vom Material des Reflektors und von der Energie der Röntgenstrahlung. Bei Verwendung von Quarz und einer Energie der Röntgenstrahlung von 17,4 keV beträgt er  $0,1^\circ$ .

Wird ein Bestrahlungswinkel unterhalb des kritischen Winkels für Totalreflexion gewählt, so dringt die Anregungsstrahlung kaum noch in das Material des Reflektors ein, und die Erzeugung von Streustrahlung wird auf ein Minimum reduziert [66]. Dadurch verringert sich die Untergrundintensität im Fluoreszenzspektrum drastisch, wie es in Abb. 1 dargestellt wird. Zur weiteren Untergrundabsenkung wird der Detektor direkt oberhalb des Reflektors, also sehr nah an der Probe, positioniert, wodurch die Streuung der Fluoreszenzstrahlung an der Luft zwischen Probe und Detektor klein gehalten wird.

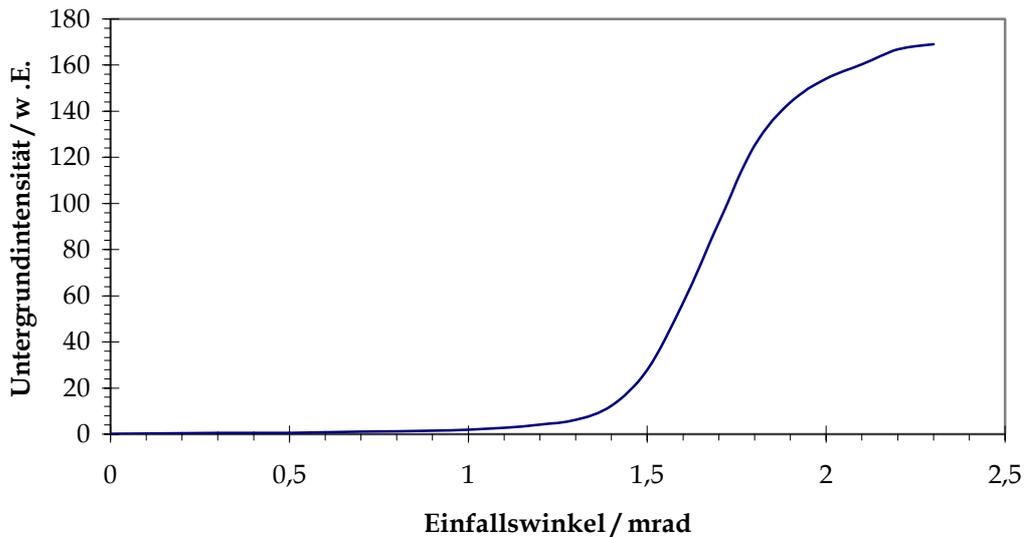


Abb. 1: Untergrundintensität im Bereich des kritischen Winkels.

Da die anregende Strahlung die dünne Probenschicht, die auf dem Reflektor angebracht ist, einmal vor und einmal nach der Reflexion durchquert, verdoppelt sich zudem die Fluoreszenzintensität. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung des Signal-Untergrund-Verhältnisses. Dadurch sind die Nachweisgrenzen der TXRF deutlich niedriger als die der konventionellen Röntgenfluoreszenzspektrometrie, wie es in Monographien beschrieben wird (siehe z.B. [60]).

### 2.3 Aufbau eines TXRF-Spektrometers

Ein TXRF-Spektrometer besteht aus einer Strahlungsquelle, der Röntgenoptik, dem totalreflektierenden Probenträger und dem Detektor. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 2 wiedergegeben.

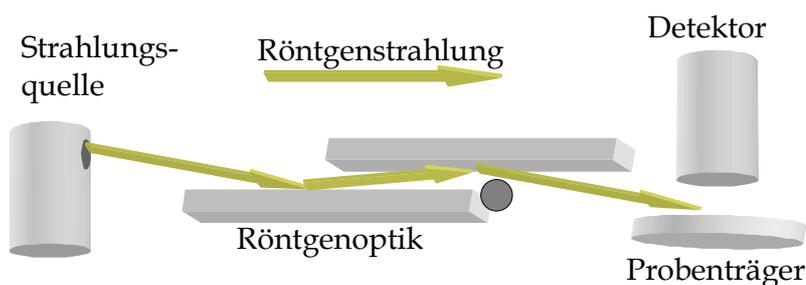


Abb. 2: Aufbau eines TXRF-Spektrometers.

### 2.3.1 Strahlungsquellen

Als Quellen für Röntgenstrahlung kommen meist Röntgenröhren zum Einsatz. Sie haben eine Wolframwendel als Glühkathode und eine massive gekühlte Anode. Durch Anlegen von Hochspannung werden die aus der Kathode freigesetzten Elektronen auf die Anode beschleunigt. Dort werden sie abgebremst und absorbiert, und die dabei emittierte Röntgenstrahlung besteht aus den für das Anodenmaterial charakteristischen Linien, die der kontinuierlichen Bremsstrahlung überlagert sind (Abb. 3). Das in dieser Arbeit eingesetzte TXRF 8030C von Atomika (heute CAMECA, Oberschleißheim) ist mit einer Röntgenröhre mit Mo/W-Mischanode ausgestattet.

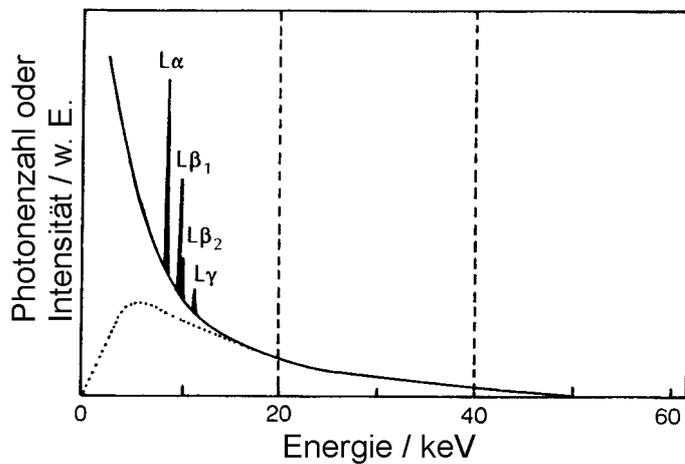


Abb. 3: Spektrum einer Röntgenröhre mit Wolframanode und 50 kV Röhrenspannung [60].

Als weitere Quelle für Röntgenstrahlung eignet sich die Synchrotronstrahlung. In einem Elektronen-Synchrotron werden Elektronen- oder Positronenpakete im Ultrahochvakuum in einen Speicherring gebracht, in dem sie auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. In Ablenkmagneten sowie in Magnetstrukturen (Wiggler, Undulatoren) des Speicherringes wird Synchrotronstrahlung erzeugt, die in einem Energiebereich von Infrarot bis zu harter Röntgenstrahlung eine sehr hohe Intensität besitzt und zudem parallel, scharf gebündelt und in der Ringebene linear polarisiert ist. Die in dieser Arbeit vorgestellten Analysen mit Synchrotronanregung wurden an Strahl L des Hamburger Synchrotron-Strahlungslabors (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Der Aufbau des dortigen TXRF-Messplatzes ist schematisch in Abb. 4 wiedergegeben.

Das HASYLAB besitzt insgesamt 43 Messplätze, von denen die meisten am Speicherring DORIS III liegen. Dieser Speicherring besitzt einen Umfang von 289 m, und in ihm werden Positronen auf eine Energie von 4,5 GeV beschleunigt. An Strahl L steht durch einen Ablenkmagneten erzeugte Synchrotronstrahlung zur Verfügung, welche in einem Energiebereich von 2 bis 80 keV für Röntgenfluoreszenzexperimente genutzt werden kann.

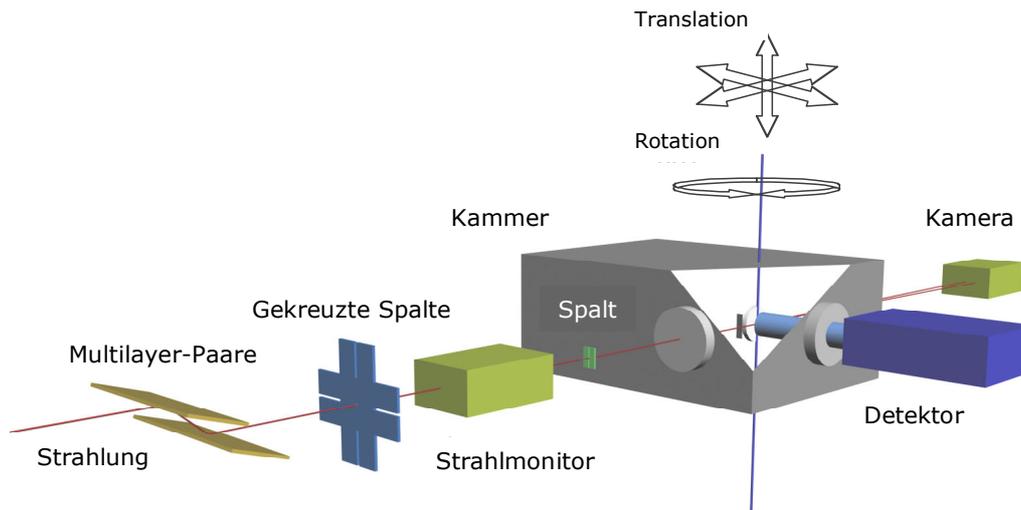


Abb. 4: Aufbau zur TXRF an Strahl L des HASYLAB.

### 2.3.2 Röntgenoptik

Als Monochromatoren werden in der Röntgenspektrometrie häufig Multilayersysteme verwendet, deren spektrale Auflösung zwar deutlich schlechter ist als die von Kristall-Monochromatoren, dafür wird aber auch eine höhere Intensität durchgelassen. Die Funktion beider Arten von Monochromatoren basiert auf der Interferenz von Röntgenstrahlen, die an verschiedenen Gitter- bzw. Schichtebenen reflektiert werden. Die Energie der Strahlung bestimmt den Winkel, unter dem Reflexion stattfindet. Beide in dieser Arbeit eingesetzten TXRF-Systeme sind zur Auswahl der Energie der anregenden Strahlung mit Doppel-Multilayer-Monochromatoren ausgestattet.

Im Falle des TXRF 8030C können drei Anregungsmodi verwendet werden: es kann die W L $\beta$ -Strahlung bei 9,67 keV, die Mo K $\alpha$ -Strahlung bei 17,44 keV und W-Brems-

strahlung mit einer Energie von 35 keV verwendet werden. In dieser Arbeit wird ausschließlich von der Anregung mit Mo K $\alpha$  Gebrauch gemacht. Da die Röntgenröhre des TXRF 8030C maximal mit einer Leistung von 2,5 kW betrieben werden kann, wird für die Anregung mit Mo K $\alpha$ -Strahlung eine Spannung von 52 kV angelegt und mit einer Stromstärke von bis zu 47 mA gearbeitet. Zur Ausblendung unerwünschter Signale aus dem Anregungsspektrum und zur Reduktion der Intensität der anregenden Strahlung im Falle zu hoher Totzeiten wurde bei der Anregung mit Mo K $\alpha$ -Strahlung ein Zr-Filter mit einer Dicke von 20  $\mu\text{m}$  bzw. 200  $\mu\text{m}$  verwendet.

Auch an Strahl L des HASYLAB wurden zur Begrenzung der Abmessungen des anregenden Strahls Blenden verwendet, und bei Bedarf können Absorber in den Strahlengang gebracht werden, um die Intensität der anregenden Strahlung zu verringern. Da die Breite des zur Anregung verwendeten Synchrotronstrahls weniger als 1 mm beträgt, müssen größere Probenflecken durch Verschieben des Probenträgers im Strahl gescannt werden, um eine vollständige Erfassung der Probe zu erreichen.

### 2.3.3 Detektoren für Röntgenstrahlung

Der am weitesten verbreitete Detektor für die energiedispersive Röntgenspektrometrie ist der Si(Li)-Detektor. Er besteht aus einem mit Li dotierten Si-Kristall, in dem mithilfe einer angelegten Hochspannung eine ladungsträgerfreie Zone erzeugt wird. In dieser Zone werden durch einfallende Röntgenstrahlung Ladungsträgerpaare erzeugt, deren Anzahl der Energie der Strahlung proportional ist und elektronisch ausgelesen wird. Da bei Si(Li)-Detektoren zugleich die Intensität und die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung gemessen wird, muss kein Monochromator verwendet werden, um die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung spektral zu zerlegen. Das TXRF 8030C ist mit einem solchen Detektor ausgestattet.

Im Gegensatz zu Si(Li)-Detektoren müssen so genannte Si-Drift-Detektoren nicht mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, sie haben eine bessere Auflösung und können bei hohen Zählraten verwendet werden [67]. In ihrem Funktionsprinzip unterscheiden sie sich jedoch nicht wesentlich von Si(Li)-Detektoren. Am Strahl L des HASYLAB wurde bei den Messungen ein Si-Drift-Detektor (Vortex<sup>®</sup>) zur Registrierung der Röntgenfluoreszenzspektren eingesetzt.

Anders als beim TXRF 8030C befinden sich der Detektor und die Probe am TXRF-Messplatz im HASYLAB in einer Vakuumkammer. So konnte einerseits der Untergrund im Spektrum herabgesetzt werden, da Streuung der Fluoreszenzstrahlung an Luft vermieden wird. Andererseits können in einer Vakuumanordnung die leichten Elemente, deren Fluoreszenzstrahlung durch Luft bereits merklich absorbiert wird, bestimmt werden.

## 2.4 Kalibrierung in der TXRF

Zur quantitativen Bestimmung der Elemente mittels TXRF wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Fluoreszenzstrahlung der Analyten in der dünnen Probenschicht auf dem Probenträger nicht signifikant absorbiert wird. Dadurch besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und den Signalen. Die Konzentration  $c_x$  des Analyten kann durch Vergleich der Nettointensität für den Analyten ( $I_x$ ) mit der für ein Referenzelement ( $I_s$ ), dessen Konzentration  $c_s$  bekannt ist, nach Gleichung 1 berechnet werden.

$$c_x = \frac{c_s S_{x/s} I_x}{I_s} \quad (1)$$

Der Faktor  $S_{x/s}$  ist die relative Empfindlichkeit für den Analyten  $x$ , bezogen auf das Referenzelement  $s$ . Die relative Empfindlichkeit ist von der Energie der Primärstrahlung, der Detektorempfindlichkeit für die jeweiligen Linien sowie von physikalischen Größen wie dem Absorptionskoeffizienten, der Fluoreszenzausbeute und der relativen Linienintensität abhängig. Diese Faktoren sind jedoch konstant bei gleich bleibender Messanordnung, sodass sich ein mit Hilfe von Multielementstandards bestimmter Satz von Empfindlichkeitsfaktoren beim Wechsel der Probe nicht ändert.

Wenn die relativen Empfindlichkeiten nicht bekannt sind, kann die Konzentration des Analyten auch nach der Fundamentalparameter-Methode ermittelt werden. Die Intensität einer Fluoreszenzlinie  $I_x$  wird durch Gleichung 2 gegeben.

$$I_x = cKg_x\omega\frac{r-1}{r}\tau(E) \quad (2)$$

Hier sind die Konzentration  $c$  des betreffenden Elementes, ein Geometriefaktor  $K$ , die relative Linienintensität  $g_x$ , die Fluoreszenzausbeute  $\omega$ , das Kantensprung-Ver-

hältnis  $(r-1)/r$  und der photoelektrische Wirkungsquerschnitt  $\tau(E)$  wichtig [60, 68]. Die relative Linienintensität  $g_x$  entspricht dem Anteil der betrachteten Linie  $x$  an der Gesamtintensität der dazugehörigen Serie, zum Beispiel dem Anteil der K-Serie, der auf  $K\alpha$  entfällt. Der photoelektrische Wirkungsquerschnitt hängt von der Anregungsenergie ab. Ist die Konzentration eines Elementes in der Probe bekannt, so kann der Geometriefaktor  $K$  durch Einsetzen aller anderen Parameter ermittelt werden. Anschließend werden der Geometriefaktor und die anderen Parameter in die nach  $c$  aufgelöste Gleichung eingesetzt, um die unbekannt Konzentrationen der übrigen Elemente zu berechnen.

## 2.5 Probenvorbereitung

Zur Herstellung von Suspensionen der  $Al_2O_3$ -Pulver wurden jeweils 10-50 mg des Pulvers in Kunststoffröhrchen eingewogen und mit 5 mL einer wässrigen Tensidlösung versetzt. Die Tensidlösung bestand aus 0,005% Triton X-100® in  $H_2O$ . Die Suspensionen wurden durch Eintauchen einer Ultraschallsonde für mindestens 20 s homogenisiert, bevor jeweils 10  $\mu L$  der Suspensionen auf silikonisierte Quarzprobenträger gegeben wurden. Nach Zugabe von 1  $\mu L$  einer Lösung von 10  $mg L^{-1}$  an Co wurden die Proben unter einer Infrarotlampe innerhalb von 10-20 min eingetrocknet. Es stellte sich heraus, dass eine Tensidlösung als Suspensionsmedium zu verwenden ist, um zu verhindern, dass sich der Tropfen beim Eintrocknen zu sehr zusammenzieht. In Abb. 5 wird dies anhand von Probenflecken für das Pulver ME/03 gezeigt, wobei in (a) eine Suspension ohne und in (b) eine Suspension mit Tensidzusatz eingesetzt wurden.

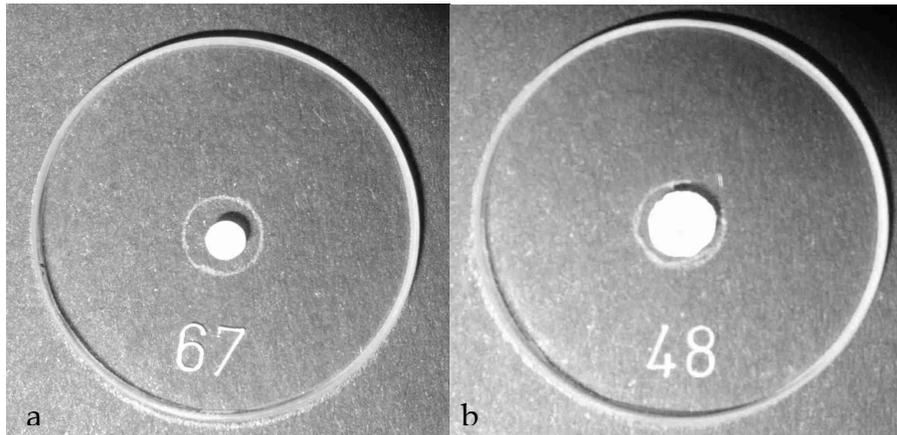


Abb. 5: Probenflecken von Suspensionen des Pulvers ME/03 ( $5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ohne Tensidzusatz (a) und mit Tensidzusatz (b). Der helle Ring um den Probenfleck markiert jeweils den Bereich des Quarzträgers, der mit der TXRF erfasst wird.

### 2.5.1 Optimierung der Probenkonzentration

Bei sämtlichen Messungen zur Optimierung der Probenvorbereitung wurden am TXRF 8030C Netto-Messzeiten von 1000 s verwendet. Die Konzentration des Pulvers in der Suspension wurde variiert mit dem Ziel, möglichst hohe Signal-Untergrund-Verhältnisse zu erhalten. Dazu wurden Suspensionen mit Feststoffkonzentrationen von 1, 2, 5 und  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  hergestellt, von denen unter Zusatz von  $10 \text{ ng Co}$  jeweils  $10 \mu\text{L}$  auf silikonisierten Quarzprobenträgern eingetrocknet und analysiert wurden.

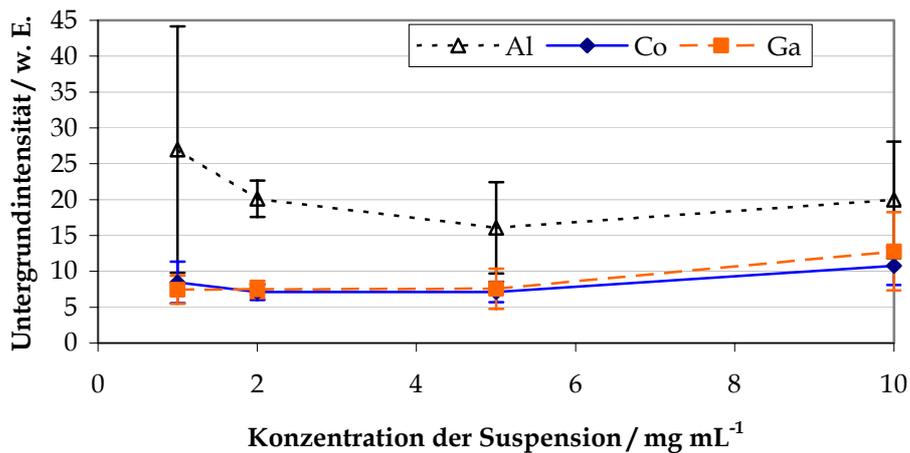


Abb. 6: Intensität des spektralen Untergrundes in der Nähe der Signale von Al, Ga und Co für verschiedene Konzentrationen der Suspensionen für das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver ME/03.

In Abb. 6 werden die erhaltenen Untergrundintensitäten in Abhängigkeit von den gewählten Suspensionskonzentrationen wiedergegeben. Der spektrale Untergrund in der Nähe der Signale für Ga und Co ist für Suspensionen mit bis zu  $5 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$  am niedrigsten, während er in der Nähe des Signals für Al unterhalb von  $5 \text{ mg mL}^{-1}$  stärker ansteigt als oberhalb. Die bei diesen Messungen erhaltenen Signal-Untergrund-Verhältnisse für Al, Ga und Co sind in Abb. 7 für die untersuchten Probenkonzentrationen in den Suspensionen aufgetragen.

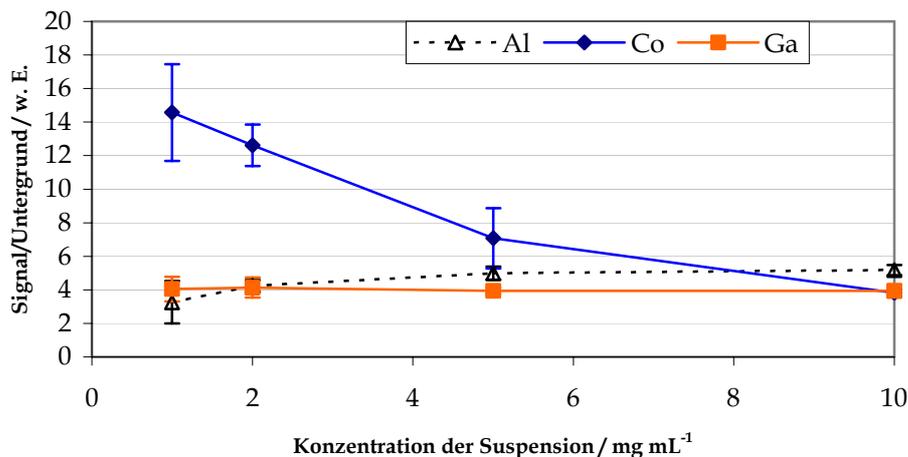


Abb. 7: Signal-Untergrund-Verhältnisse für die Signale von Al, Ga und Co bei verschiedenen Probenkonzentrationen in den Suspensionen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers ME/03.

Für die Linien von Al und Ga ist das Signal-Untergrund-Verhältnis oberhalb von  $2 \text{ mg mL}^{-1}$  relativ konstant, während es für Co mit steigender Konzentration der Suspension kontinuierlich abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die erfasste Menge an Co konstant gehalten wurde (jeweils  $10 \text{ ng}$ ), während die erfassten Mengen an Al und Ga proportional zur Suspensionskonzentration sind.

Auch die Qualität der erzeugten Probenflecken hängt von der Feststoffkonzentration in der Suspension ab. Probenflecken, die bei einer Suspension mit  $5 \text{ mg mL}^{-1}$  und bei einer mit  $2 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$  erhalten wurden, sind in Abb. 8 wiedergegeben.

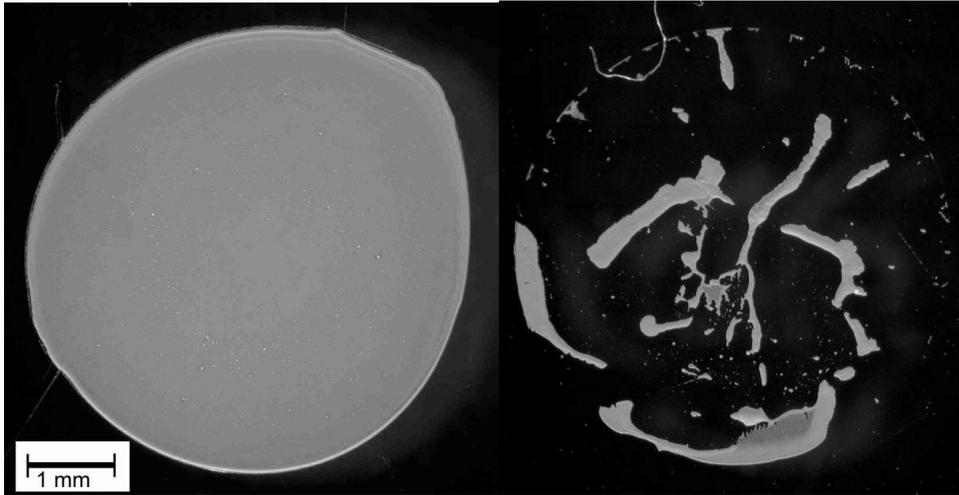


Abb. 8: Probenflecken, die mit jeweils 10  $\mu\text{L}$  einer Suspension von AKP 30 und 5  $\text{mg mL}^{-1}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (links) bzw. 2  $\text{mg mL}^{-1}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rechts) erhalten wurden.

Es stellte sich heraus, dass die Suspensionstropfen umso mehr dazu neigen, sich während des Trocknens ungleichmäßig zusammenzuziehen, je geringer die Feststoffkonzentration ist. Bei zusammengezogenen Probenflecken lässt sich die TXRF nicht erfolgreich durchführen, zumal eine ungleichmäßige, hohe Flächenbelegung auch zum Auftreten von Matrixeffekten beiträgt.

Bei Suspensionskonzentrationen von 5 bis 10  $\text{mg mL}^{-1}$  wurden praktisch konstante Signal-Untergrund-Verhältnisse für die Probenbestandteile erhalten, und da die Tendenz zur Agglomeration in diesen Fällen gering ist, können diese Suspensionskonzentrationen als optimal angesehen werden. Bei den folgenden Experimenten wurde daher, wenn nicht anders angegeben, mit Suspensionen gearbeitet, die 5  $\text{mg mL}^{-1}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielten.

## 2.6 Nachweisgrenzen

Um die Nachweisgrenzen zu bestimmen, bräuchte man eigentlich ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver, das die gleiche Korngrößenverteilung besitzt wie das zu analysierende Pulver und das die Analyten nicht enthält. Da ein solches Pulver in der Regel nicht vorhanden ist, muss die Schwankung des spektralen Untergrundes in der Nähe der Analytsignale zur Berechnung der Standardabweichungen des spektralen Untergrundes und der Nachweisgrenzen herangezogen werden. Unter der Annahme, dass die Standardabweichung des spektralen Untergrundes primär durch die Zählstatistik be-

stimmt wird, können die Nachweisgrenzen  $c_L$  anhand von Gleichung 3 berechnet werden [60].

$$c_L = 3 \frac{c_x}{I_x} s_{UG} \approx 3 \frac{c_x}{I_x} \sqrt{2I_{UG}} \quad (3)$$

Dabei stehen  $c_x$  für die Analytkonzentration,  $I_x$  für die Nettointensität der Analyselinie für den Analyten  $x$  und  $I_{UG}$  für die Intensität des spektralen Untergrundes in der Nähe des Analytsignals. Die Empfindlichkeiten ( $I_x/c_x$ ) für die verschiedenen Analyten können erhalten werden, indem die gemessene Empfindlichkeit für das Referenzelement mit den relativen Empfindlichkeiten für die jeweiligen Analyten multipliziert wird.

Die erhaltenen Nachweisgrenzen für die Direktbestimmung von Spurenelementen in  $Al_2O_3$ -Suspensionen mittels TXRF im Falle des Gerätes TXRF 8030C und einer Nettomesszeit von 1000 s sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Nachweisgrenzen (in  $\mu g g^{-1}$ ) der TXRF (8030C) für verschiedene  $Al_2O_3$ -Pulver.

Element	AKP 20	AKP 30	ME/03	SRM 699
Ca	7	5	7	10
V	3	2	3	4
Cr	2	1,7	2	3
Mn	1,8	1,3	1,7	2
Fe	1,4	1,1	1,4	2
Ni	0,6	0,6	0,6	0,9
Cu	0,5	0,5	0,5	0,8
Zn	0,5	0,4	0,5	0,95
Ga	0,4	0,3	0,4	0,8

Die ermittelten Nachweisgrenzen liegen im niedrigen  $\mu g g^{-1}$ -Bereich und sind im Falle des Pulvers SRM 699 etwas höher als bei der Analyse der anderen Pulver, was auf einen höheren spektralen Untergrund zurückzuführen ist. Die Nachweisgrenzen sind für das feinste Pulver (AKP 30) allerdings kaum niedriger als für das deutlich gröbere ME/03 (siehe Abschnitt 2.7). Da die Empfindlichkeiten zu leichteren Elementen hin abnehmen, sind die Nachweisgrenzen für Ca in allen Proben deutlich höher als die der schwereren Elemente.

## 2.7 Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern

Ein zertifiziertes Referenzmaterial (SRM 699 von NIST, USA) stand für die Untersuchungen zur Richtigkeit des entwickelten Verfahrens zur Verfügung. Außerdem waren drei weitere Proben vorhanden, die bereits mit verschiedenen anderen Verfahren analysiert worden waren. Dabei handelt es sich um das Pulver ME/03/1989-12 (im Folgenden als ME/03 bezeichnet) des Herstellers VAW (Deutschland) sowie um die Pulver AKP 20 und AKP 30 der Firma Sumitomo (Japan).

Das Referenzmaterial SRM 699 besteht laut Zertifikat zu 95% aus Partikeln < 74 µm. Die Partikelgrößenverteilungen für die Pulver AKP 20 und AKP 30 sind aus der Literatur [32] erhältlich, wo für die Pulver AKP 20 und AKP 30 jeweils ein mittlerer Durchmesser von 1,1 µm angegeben ist. Die Verteilung für das Pulver ME/03 wurde durch Pappert et al. (ThyssenKrupp Stahl AG, Duisburg) mittels Laserbeugung ermittelt [69]. Das Ergebnis der Partikelgrößenverteilungsmessungen mittels Laserbeugung wird für das Pulver ME/03 in Abb. 9 wiedergegeben.

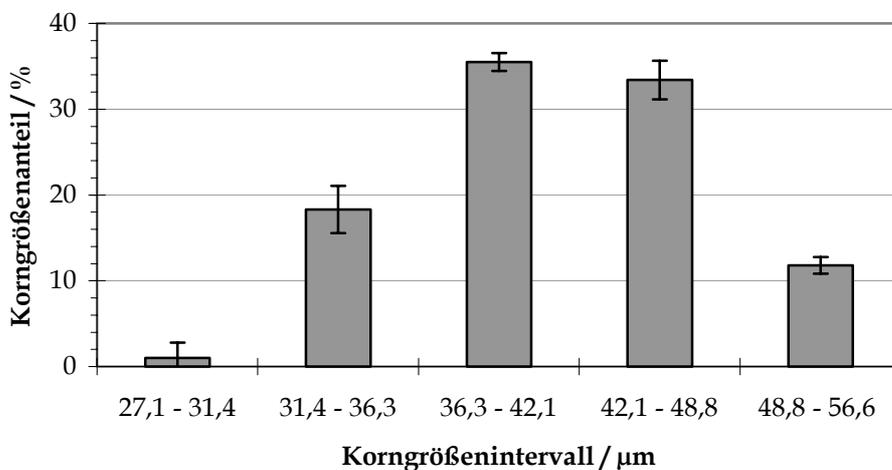


Abb. 9: Ergebnisse der Laserbeugung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung für das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver ME/03.

### 2.7.1 Anregung mit Röntgenröhre

Für die quantitative Bestimmung von Spurenelementen muss in der TXRF ein Referenzelement gewählt werden, dessen Konzentration bekannt ist. Zu diesem Zweck wurden den Suspensionstropfen auf Quarzprobenträgern vor dem Eintrocknen je-

weils 10 ng Co (1 µL einer 10 mg L<sup>-1</sup>-Lösung) zugesetzt. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, dass ein inhomogenes Eintrocknen des zugesetzten Elementes zu unzuverlässigen Ergebnissen führen kann. Daher wurde geprüft, ob auch das Matrixelement Al als Referenzelement verwendet werden kann, da dessen Konzentration in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konstant 52,92% betragen sollte. Alternativ bliebe noch die Möglichkeit, ein in der Probe enthaltenes Spurenelement als Referenz zu verwenden, wenn dessen Konzentration aus unabhängigen Bestimmungen bekannt ist. Die Ergebnisse dieser drei Bestimmungsansätze für das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SRM 699 werden in Tabelle 2 mit den Angaben des Zertifikates verglichen. Im Falle von Fe als Referenzelement wurde als Konzentration an Fe im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver die Angabe des Zertifikates eingesetzt.

Tabelle 2: Analysenergebnisse für das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver SRM 699 (µg g<sup>-1</sup>) unter Verwendung von Al, Fe und Co als Referenzelement. Die Zahlen in Klammern geben Standardabweichungen aus 6 Parallelbestimmungen an.

Interner Standard:	Al (Matrix)	Fe (Spurenelement)	Co (zugesetzt)	Zertifikat
Ca	525 (28)	285 (14)	231 (17)	257 ± 14
V	9 (2)	5 (1)	4 (1)	3 ± 1
Mn	6,1 (0,5)	3,3 (0,3)	2,7 (0,1)	3,9 ± 0,8
Fe	168 (4)	Referenz	75 (3)	91 ± 7
Ni	4,2 (0,9)	2,3 (0,4)	1,9 (0,1)	<sup>a</sup>
Zn	223 (11)	121 (5)	100 (4)	104 ± 16
Ga	152 (3)	82 (1)	68 (3)	74 ± 15

<sup>a</sup> keine Angaben im Zertifikat

Die Verwendung des Matrixelementes Al als Referenzelement führt offenbar zu falschen Ergebnissen, die systematisch deutlich zu hoch ausfallen. Dies ist wahrscheinlich auf eine Absorption der Fluoreszenzstrahlung dieses sehr leichten Elementes in der Probe zurückzuführen.

Dagegen wurden unter Verwendung des Spurenelementes Fe als Bezugselement für die Elemente Ca, V, Mn, Zn und Ga Ergebnisse erhalten, die gut mit den Angaben im Zertifikat übereinstimmen. Dies ist auch bei der Verwendung von zugegebenem Co als Referenz der Fall, was bestätigt, dass die quantitative Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch mittels eines aus einer Lösung zugesetzten Elementes bestens möglich ist. Es wurden

so mit den beiden letztgenannten Bestimmungsansätzen auch für Ni Resultate erhalten, die gut miteinander übereinstimmen. Die Ergebnisse von Analysen des Pulvers ME/03 mittels TXRF werden in Tabelle 3 mit Werten aus der Literatur verglichen.

Tabelle 3: Analysenergebnisse der TXRF für Verunreinigungen in ME/03 (in µg g<sup>-1</sup>). Die Zahlen in Klammern geben die aus 6 Messungen ermittelten Standardabweichungen an. Cr und Mn konnten nicht nachgewiesen werden.

	Fe (Spuren- element)	Co (zuge- setzt)	Literaturwerte	i.S.	Fe (Spuren- element)	Co (zuge- setzt)	Literatur- werte	
Ca	184 (66)	200 (41)	404 (30); 268 (38); 191 (10) 181,5 (31,5) 171 (11); 157,9 (8,3)	[34] [70] [71]	Cu	1,4 (0,6)	1,6 (0,4)	1,1 (0,1); [34] 1,3 (0,05) 1,74 [73] (0,12) 1,7 (0,1) [70] 1,3 (0,2) [71]
V	12 (5)	14 (3)	16,6; 12 (0,2)	[72]				1,5 [72]
Fe	Referenz	240 (75)	244 (8) 359 (20); 326 (8) 195 (10) 217,8 (9,6) 247 (17); 218 (18) 251 (3)	[38] [34] [73] [70] [71] [72]	Zn	5 (2)	5 (1)	3,0 (0,2) [38] 3,8 (0,5); [34] 3,0 (0,08) 3,5 (0,4) [73] 3,75 [70] (0,16) 6,3 [72]
Ni	10 (4)	12 (3)	9,9 (0,5) 10,2 (0,5); 9,7 (0,3) 13,8 (1,9) 11,9 (1,3) 11,0; 9,0 (0,2)	[38] [34] [73] [70] [72]	Ga	90 (30)	97 (27)	89 (3) [38] 87 (2,4); [34] 90 (1,3) 107,5; [72] 92 (0,8)

Die mit der TXRF erhaltenen Ergebnisse liegen für alle Elemente im Bereich der teilweise stark schwankenden Literaturwerte. Die Standardabweichungen sind aller-

dings recht hoch, was mit der relativ großen Partikelgröße dieses Pulvers zusammenhängen kann. Es werden dadurch bei jeder Analyse zu wenige Partikel analysiert, um einen repräsentativen Teil des gesamten Materials erfassen zu können.

Tabelle 4: Analysenergebnisse der TXRF für Verunreinigungen in AKP 20 (in  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Die Zahlen in Klammern geben die aus 11 Messungen erhaltenen Standardabweichungen an. V, Cr, Mn und Ga konnten nicht nachgewiesen werden, während die Ergebnisse für Ca eine sehr hohe Streuung aufweisen.

	Fe (Spurenelement)	Co (zugesetzt)	Literaturwerte	
Fe	Referenz	9 (3)	10,4 (0,2); 8,1 (0,5)	[35]
			9,4 (2,2); 11 (2)	[53]
			9,1 (0,6)	[36]
			10,9; 10,2	[34]
Ni	1,5 (0,6)	1,5 (0,7)	1,59 (0,09); 1,2 (0,16); 1,3 (0,2)	[35]
			0,43 (0,1); 0,41 (0,1)	[36]
			0,41	[34]
Cu	1,1 (0,4)	1,2 (0,7)	0,96 (0,02); 0,94 (0,03); 0,93 (0,02)	[35]
			1,4 (0,1); 1,1 (0,1)	[36]
			1,12; 1,4	[34]
Zn	1,1 (0,4)	1,1 (0,5)	0,25 (0,24); 0,24 (0,07); 0,3 (0,08)	[35]
			1,1 (0,2)	[53]
			1,2 (0,3)	[36]
			1,6	[34]

In Tabelle 4 werden die mit der TXRF erhaltenen Ergebnisse für das Pulver AKP 20 mit Werten aus der Literatur verglichen. Für Fe, Cu und Zn stimmen die mit der TXRF gefundenen Konzentrationen gut mit den meisten Literaturwerten überein, während die Ergebnisse für Ni etwas hoch ausfallen. Diese Abweichungen sind möglicherweise auf Kontaminationen zurückzuführen, die bei der Probenvorbereitung eingetragen wurden.

Die mit der TXRF erhaltenen Analysenergebnisse für das Pulver AKP 30 werden in Tabelle 5 wiedergegeben. Die meisten Ergebnisse fallen höher aus als die Literaturwerte, die jedoch auch eine relativ große Schwankungsbreite aufweisen. Die Abweichungen sind hier wahrscheinlich auch auf Kontaminationen zurückzuführen.

Tabelle 5: Analysenergebnisse der TXRF für Verunreinigungen in AKP 30 (in µg g<sup>-1</sup>). Die Zahlen in Klammern geben die aus 14 Messungen erhaltenen Standardabweichungen an. V, Cr, Mn und Ga konnten nicht nachgewiesen werden, während die Ergebnisse für Ca eine zu hohe Streuung aufweisen.

	Fe (Spuren- element)	Co (zugesetzt)	Literaturwerte	
Fe	Referenz	8 (2)	7,5 (0,4); 5,8 (0,5)	[35]
			7,9 (1,4)	[53]
			6,9 (1,1)	[56]
			8,1 (0,5)	[36]
			7,6; 7,1	[34]
Ni	1,1 (0,7)	1,3 (0,7)	1,25 (0,10); 0,45 (0,08); 0,6 (0,09)	[35]
			1,3 (0,3)	[56]
			0,70 (0,04); 1,1 (0,1); 0,3 (0,08)	[36]
			0,28; 0,25 (0,09); 0,7 (0,15)	[34]
Cu	1,0 (0,5)	1,4 (0,4)	1,02 (0,08); 1,04 (0,09); 1,01 (0,06)	[35]
			1,22 (0,2); 1,3 (0,1)	[36]
			1,62; 1,29; 0,7 (0,05); 1,1 (0,04)	[34]
Zn	1,0 (0,5)	1,3 (0,4)	0,45 (0,25); 0,41 (0,37); 0,39 (0,09)	[35]
			1,0 (0,3)	[36]

Die bei der TXRF erhaltenen Standardabweichungen für die Ergebnisse der Pulver ME/03, AKP 20 und AKP 30 sind insgesamt sehr hoch. Dabei unterscheiden sich die Standardabweichungen für unterschiedliche Suspensionen desselben Pulvers nicht signifikant von denen, die für dieselbe Suspension auf unterschiedlichen Probenträgern erhalten wurden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Ergebnisse für drei Suspensionen des Pulvers AKP 20 und für eine Messung jeder der Suspensionen. Alle Angaben sind in  $\mu\text{g g}^{-1}$  und die Zahlen in Klammern geben die erhaltenen Standardabweichungen an.

	Suspension 1 (5 Messungen)	Suspension 2 (3 Messungen)	Suspension 3 (3 Messungen)	1. Messung für jede Suspen- sion (3 Messungen)
Fe	10 (4)	9,5 (1,1)	10 (7)	8 (3)
Ni	1,9 (0,8)	1,6 (0,4)	1,1 (0,4)	1,5 (0,7)
Cu	1,2 (0,5)	1,2 (0,8)	1,2 (1,3)	1,3 (0,8)
Zn	1,2 (0,4)	0,8 (0,2)	1,2 (0,9)	0,8 (0,4)

## 2.7.2 Anregung mit Synchrotronstrahlung

Da der Anregungsstrahl des TXRF-Messplatzes an Strahl L des HASYLAB eine Breite von nur 600  $\mu\text{m}$  besaß, mussten die Probenflecken der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen für eine vollständige Erfassung gescannt werden. Das für eine 10 mg mL<sup>-1</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension aufgetragene Volumen wurde auf 5  $\mu\text{L}$  bzw. 1  $\mu\text{L}$  verringert, um die Größe der erzeugten Probenflecken möglichst gering zu halten. Scans für Suspensionen von AKP 20, AKP 30 (jeweils 5 s Messzeit pro Punkt) und SRM 699 (100 s Messzeit pro Punkt) werden in Abb. 10-12 wiedergegeben.

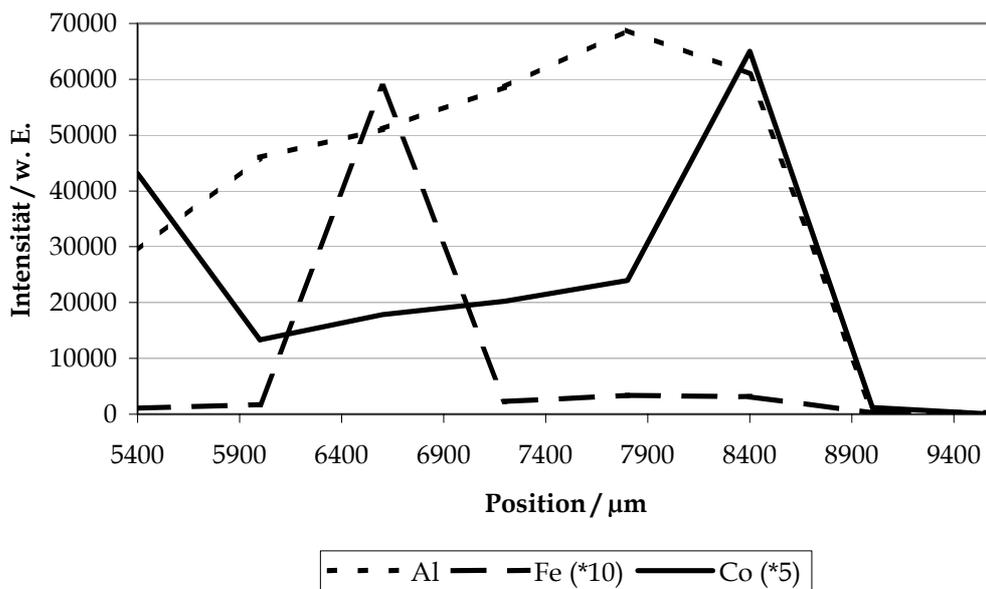


Abb. 10: Signalverlauf für Al, Fe und Co bei einem Scan über einen Probenfleck, der mit 5  $\mu\text{L}$  einer 10 mg mL<sup>-1</sup>-Suspension des Pulvers AKP 20 erzeugt wurde.

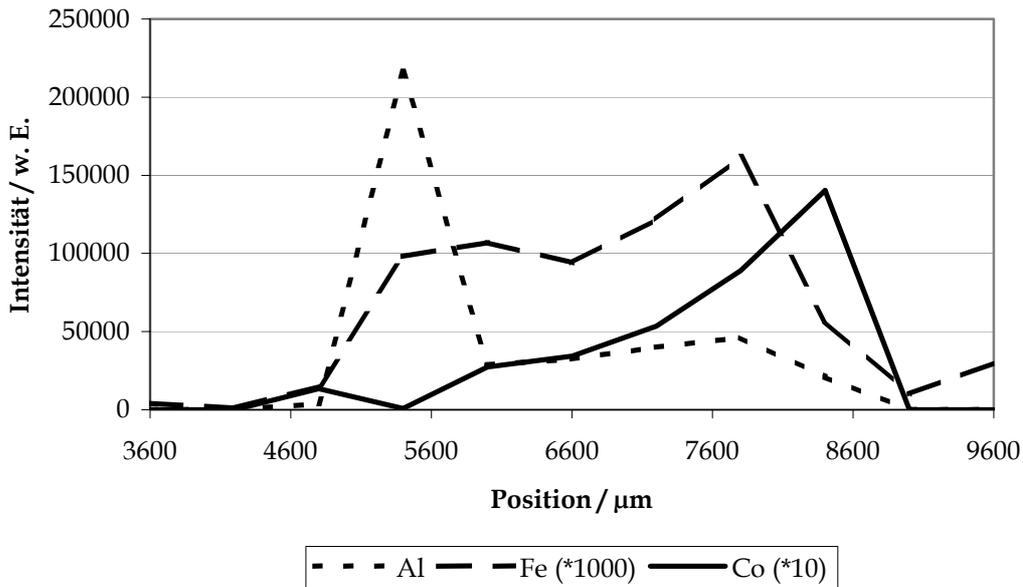


Abb. 11: Signalverlauf für Al, Fe und Co bei einem Scan über einen Probenfleck, der mit 5 μL einer 10 mg mL<sup>-1</sup>-Suspension des Pulvers AKP 30 erzeugt wurde.

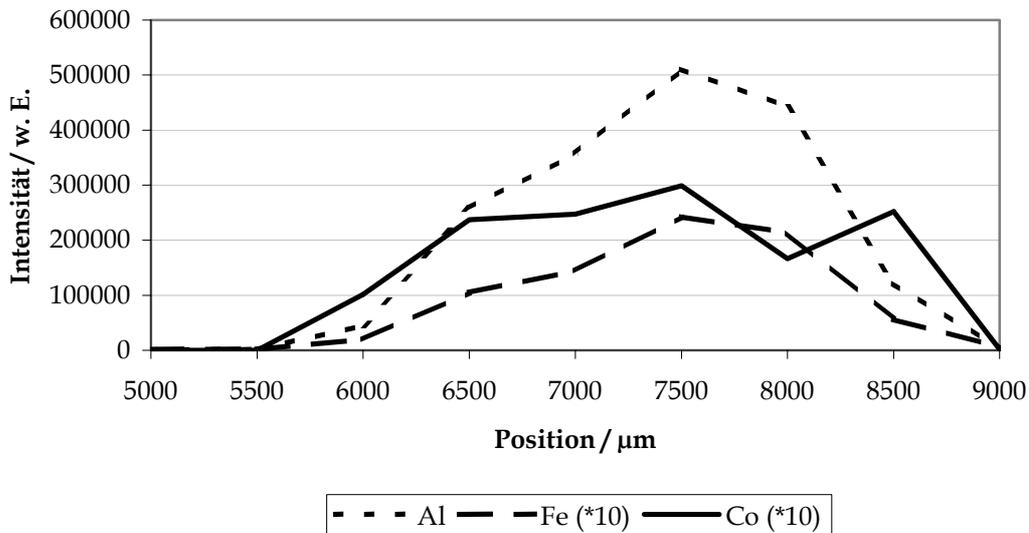


Abb. 12: Signalverlauf für Al, Fe und Co bei einem Scan über einen Probenfleck, der mit 1 μL einer 10 mg mL<sup>-1</sup>-Suspension des Pulvers SRM 699 erzeugt wurde.

Die im Falle der Proben AKP 20 und AKP 30 erhaltenen Signalverläufe für Fe und Co weichen erheblich von dem jeweiligen Signalverlauf für Al ab. Die Signale für Co sind jeweils am Rand der Probenfläche, innerhalb der ein Signal für Al erhalten wurde, höher als in ihrer Mitte, was auf eine ungleichmäßige Eintrocknung der Lösung von Co hinweist. Die starke Abweichung des Signalverlaufes für Fe von dem für Al

dagegen deutet auf eine Inhomogenität des untersuchten Materials im Mikrobereich hin. Die Verunreinigungen mit Fe scheinen somit nicht in der gesamten Suspension gleichmäßig aufzutreten, sondern sind wahrscheinlich in einigen Körnern des Pulvers angereichert.

Die Signalverläufe, die bei der Analyse des Pulvers SRM 699 mittels TXRF für Al und Fe erhalten wurden, stimmen dagegen sehr gut überein. Beim Scan ähnelt der Signalverlauf für Co stärker dem für Al als in den vorigen Fällen. Anscheinend ist diese Suspension homogener als die der Pulver AKP 20 und AKP 30, da die Probenvorbereitung bei dieser Probe besser gelungen ist.

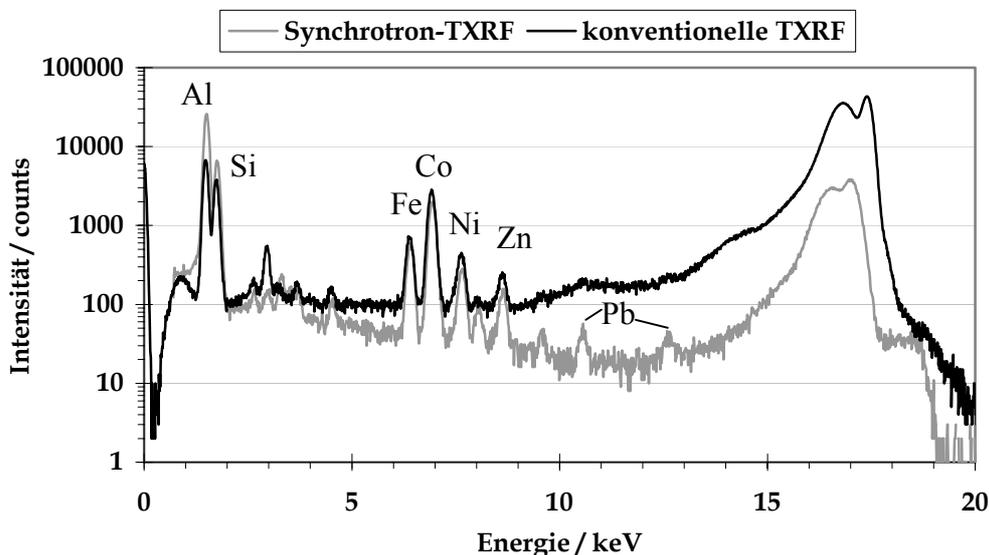


Abb. 13: TXRF-Spektren für einen Probensträger mit 5 µL einer 10 mg mL<sup>-1</sup>-Suspension von AKP 20. Summe der 8 Spektren, die innerhalb eines Scans mit je 5 s Nettomesszeit erhalten wurden (Synchrotron-TXRF, grau) und Einzelspektrum mit 1000 s Nettomesszeit (TXRF 8030C, schwarz).

In Abb. 13 werden zwei Spektren wiedergegeben, die von demselben Probensträger mit Synchrotron-TXRF bzw. mit dem TXRF 8030C aufgenommen wurden. Die höhere Empfindlichkeit bei der Synchrotron-TXRF ist an den höheren Signal-Untergrund-Verhältnissen zu erkennen. So wird z.B. auch die Bestimmung von Pb bei diesen Probensträgern möglich. Dieses stammte jedoch nicht aus der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe, da man Pb auch als Verunreinigung an solchen Stellen des Probensträgers findet, auf die keine Suspension aufgetragen wurde.

Für die quantitative Bestimmung der Spurenelemente mussten die Ergebnisse der Synchrotron-TXRF-Analysen nach der Fundamentalparameter-Methode ausgewertet werden, da kein Multielementstandard zur Bestimmung der relativen Empfindlichkeiten analysiert worden war. Die Analysenergebnisse (Anregungsenergie 17 keV) sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Zum Vergleich mit Literaturwerten und Ergebnissen der TXRF unter Anregung mit einer Röntgenröhre wird auf die Daten in den Tabellen 2-5 verwiesen.

Tabelle 7: Ergebnisse für die Analyse von Suspensionen mit 10 mg mL<sup>-1</sup> der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben AKP 20, AKP 30, ME/03 und SRM 699, alle Angaben in µg g<sup>-1</sup>.

	AKP 20 <sup>a</sup>	AKP 30 <sup>a</sup>	ME/03	SRM 699 <sup>a</sup>
Ca	b	b	180	210
V	1,1	5,5	11	6,4
Cr	1,0	2,5	1,6	0,8
Mn	0,8	2,8	2,6	3,2
Fe	14	16	260	67
Ni	b	1,6	11	b
Cu	7,8	5,7	1,1	4,5
Zn	8,9	8,0	4,1	83
Ga	9,4	7,5	110	65

<sup>a</sup> Mittelwert auf der Basis von 2 Analysen

<sup>b</sup> unzuverlässige Werte mit hohen Schwankungen

Da diese Ergebnisse jeweils auf nur einer (ME/03) oder zwei Analysen basieren, wobei sich pro Analyse nur 10-50 µg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf dem Probenträger befanden, sind sie mit großer Vorsicht zu betrachten. Eine Inhomogenität der Proben im Mikrobereich, wie sie für die Proben AKP 20 und AKP 30 anhand der Signalverläufe aufgezeigt werden konnte, führt unweigerlich zu einer nichtrepräsentativen Probenahme und somit zu unzuverlässigen Ergebnissen, wenn nicht über die Ergebnisse einer größeren Zahl von Einzelanalysen gemittelt werden kann.

Die Analysenergebnisse für die Probe AKP 30 sind durchweg höher als alle für dieses Pulver erhältlichen Literaturwerte, was wahrscheinlich auf eine Kontamination der betreffenden Probenträger vor der Analyse zurückzuführen ist. Dies könnte beim

Transport der Probenträger vom Labor zum HASYLAB geschehen sein. Bessere Ergebnisse wurden für V und Cr im Falle der Probe AKP 20 erhalten, allerdings sind auch hier die Werte für Cu, Zn und Ga offensichtlich systematisch zu hoch. Die Pulver ME/03 und SRM 699 sind aufgrund ihrer geringeren Reinheit nicht so anfällig für Kontaminationen, was sich für alle Elemente in deutlich besseren Übereinstimmungen der Analysenergebnisse mit den Werten aus der Literatur bzw. dem Zertifikat widerspiegelt.

## 2.8 Zusammenfassung

Das zur Direktanalyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern mittels TXRF entwickelte Verfahren erlaubt die Bestimmung von Spurenelementen im  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich mit minimaler Probenvorbereitung. Die Überführung des Pulvers in eine Suspension ermöglicht die reproduzierbare Dosierung von Probenmengen im  $\mu\text{g}$ -Bereich, wodurch die Bildung zu dicker Schichten auf dem Probenträger vermieden wird, was zu einer Absorption der Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung und somit zum Auftreten von Matrixeffekten führen würde. Durch die Zugabe einer Lösung als interner Standard ist es nicht erforderlich, vor der Analyse Kenntnis über die Zusammensetzung der Probe hinsichtlich eines Elementes zu haben. Eine Kenntnis der Partikelgrößenverteilung ist aber von Vorteil, da bei gröberen Pulvern die Nachweisgrenzen höher sind und oberhalb gewisser Partikelgrößen (bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa ab ca. 50  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser) das Auftreten von Matrixeffekten nicht mehr ausgeschlossen werden kann.

Die mit dem Analysenverfahren auf Basis der TXRF erhaltliche Präzision ist stark von der Homogenität der Proben im  $\mu\text{g}$ -Bereich abhängig. Bei inhomogenen Suspensionen ist die analysierte Probenmenge eventuell nicht repräsentativ für das gesamte Material, sodass richtige Ergebnisse nur durch Mittelung der Ergebnisse einer größeren Anzahl von Einzelanalysen erzielt werden können. Wegen dieser Einschränkung kann die höhere Empfindlichkeit, die bei Anregung mit Synchrotronstrahlung erreicht wird, bei der Bestimmung von Spurenelementen mit niedriger Konzentration in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der hier beschriebenen Probennahmetechnik in der TXRF kaum ausgenutzt werden.



# 3

## Einsatz der elektrothermischen Verdampfung in Verbindung mit einem ICP-MS mit Arraydetektor für die Multielementanalyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern

B. U. Peschel, F. Andrade, W. C. Wetzel, G. D. Schilling, G. M. Hieftje, J. A. C. Broekaert, R. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal, Electrothermal vaporization coupled with inductively coupled plasma array-detector mass spectrometry for the multielement analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders, *Spectrochimica Acta, Part B* **61** (2006), 42-49.

---

### **3 Einsatz der elektrothermischen Verdampfung in Verbindung mit einem ICP-MS mit Arraydetektor für die Multi-elementanalyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern**

#### **3.1 Einleitung**

Seit Einführung der elektrothermischen Verdampfung (ETV) in der Atomspektrometrie hat sie sich vom ursprünglichen Verwendungszweck der Atomisierung für die AAS zu einer leistungsfähigen Probenzuführungstechnik für die ICP-OES [74] und ICP-MS [75, 76] fortentwickelt. Die ETV hat in der Plasmaspektrometrie gegenüber anderen Probenzuführungstechniken einige Vorteile. So werden nur Probenvolumina im  $\mu\text{L}$ -Bereich verbraucht, und auch die Direktanalyse fester Proben ist möglich. Bei der Analyse von Lösungen und Suspensionen kann durch Verwendung eines geeigneten Temperaturprogrammes das Lösungsmittel entfernt werden, und sowohl in der Arbeit mit Lösungen als auch in der direkten Feststoffanalyse ist eine Abtrennung einzelner Analyten von der Matrix in einigen Fällen durchführbar [77].

Ein Nachteil der Probenzuführung durch ETV liegt allerdings in der Tatsache, dass transiente Signale erzeugt werden. Dies ist besonders problematisch in der ETV-ICP-MS mit Quadrupol- oder scannenden Sektorfeld-Massenspektrometern, da hier die zu analysierenden Isotope in der Regel nacheinander (sequenziell) erfasst werden. Bei einer typischen Signaldauer von 1-2 s kann so nur eine begrenzte Zahl von Isotopen innerhalb eines Verdampfungszyklusses bestimmt werden [78, 79]. Es wurden zwar schon einige Anstrengungen unternommen, um die Multielementkapazität zu verbessern [80-83], diese Ansätze haben bislang jedoch nicht das Problem allgemein lösen können. Weiterhin ist der Anteil der erfassten an den insgesamt gebildeten Ionen (duty cycle) umso geringer, je mehr Isotope zugleich bestimmt werden sollen. Dadurch, dass die Signale für die Isotope nacheinander erfasst werden, besteht außerdem die Gefahr, dass Signalverläufe verzerrt wiedergegeben werden (spectral skew), wenn zu wenige Messpunkte für die Erfassung des transienten Signals zur Verfügung stehen, so dass es zu einem Verlust analytisch relevanter Informationen über die Probe kommen kann.

Ein Spektrometer, mit dem die Signale aller zu analysierenden Isotope simultan erfasst werden, unterliegt diesen Beschränkungen nicht. Bei der Verwendung eines Flugzeit-Massenspektrometers (TOFMS) wird eine quasi-simultane Erfassung des gesamten Massenspektrums möglich, wodurch eine spektrale Verzerrung der Signalverläufe verhindert wird.

Bei einem Massenspektrometer, mit dem sowohl simultan als auch kontinuierlich die Signale der zu bestimmenden Analyten aufgenommen werden, kann zusätzlich der duty cycle bis auf 100% gesteigert werden, wodurch die Empfindlichkeit wesentlich verbessert werden könnte. Dies kann realisiert werden, indem ein Sektorfeld-Massenspektrometer mit einem Arraydetektor ausgestattet wird. Ein solches Gerät wurde in Zusammenarbeit der Indiana University mit der University of Arizona und dem Pacific Northwest National Laboratory entwickelt. Hierbei wird ein Sektorfeld-Massenspektrometer in Mattauch-Herzog-Anordnung verwendet und ein Arraydetektor mit 128 Faraday-Cups eingesetzt. Der Einsatz einer ETV-Einheit in Verbindung mit diesem ICP-MS wird in diesem Kapitel beschrieben.

## **3.2 Grundlagen der ETV-ICP-MS**

Im Folgenden wird auf die Grundlagen der elektrothermischen Verdampfung und der Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma eingegangen.

### **3.2.1 Elektrothermische Verdampfung**

Die elektrothermische Verdampfung (ETV) wurde in den 1970er Jahren zunächst als Atomisierungseinrichtung für die AAS eingesetzt [84, 85]. Die kommerziell erhältlichen Geräte bestanden meist aus längsbeheizten Graphitrohren, in welche die Probe durch eine Öffnung hineinpipettiert werden konnte. Die Aufheizung erfolgte dabei, indem elektrischer Strom durch das Graphitrohr geleitet wird, das sich aufgrund seines Widerstandes erhitzt. Bei der Weiterentwicklung der Graphitrohr-AAS wurde auch von mit pyrolytischem Graphit beschichteten Rohren Gebrauch gemacht, die teilweise quer beheizt werden, um eine gleichmäßigere Temperatur im Rohr zu erreichen. Durch eine Atomisierung von einer nicht direkt beheizten Plattform konnte die Kondensation der Analyten in der Gasphase verringert werden.

Im Jahr 1974 wurde erstmalig über den Einsatz der ETV als Probenzuführung für die ICP-OES berichtet [86], indem die Probe von einem Tantalfilament verflüchtigt wurde. Bei den ETV-Einheiten, die im Laufe der Zeit eingesetzt wurden, wurden jedoch hauptsächlich modifizierte Graphitrohröfen verwendet, die ursprünglich für die AAS konzipiert worden waren [87-90]. Es wurden aber auch andere Typen von Verdampfungseinheiten entwickelt, bei denen in Graphitrohre eingesetzte Graphitschiffchen [91], Graphitstäbe [92], Metallbleche [93, 94] oder Wolframwendeln [95] verwendet wurden. Seit Ende der 1980er Jahre [93] wurden ETV-Einheiten verschiedener Bauweisen auch zur Probenzuführung in der ICP-MS eingesetzt.

Anders als bei der Graphitrohr-AAS dient die ETV bei einer Kopplung mit ICP-OES oder ICP-MS nur zur Überführung des Analyten in ein transportfähiges Aerosol, wobei keine Atomisierung stattfinden muss. Daher wirken sich auch die Verwendung quer beheizter Graphitrohre und die Verdampfung von einer Plattform nicht so stark auf die Analysen aus. Pyrolytisch beschichtete Graphitrohre besitzen jedoch auch für die ETV als Probenzuführung die Vorteile, dass gelöste Analyten nicht so leicht in die Rohrwände hineindiffundieren und die Korrosion der Rohre deutlich geringer ist als bei Rohren aus unbeschichtetem Graphit.

Ein Temperaturprogramm für die elektrothermische Verdampfung besteht meistens aus einem Trocknungsschritt, in dem das Lösungsmittel verdampft wird, einem Pyrolyse- bzw. Vorbehandlungsschritt und dem Verdampfungsschritt. Der Vorbehandlungsschritt dient dazu, thermisch instabile Matrices zu zersetzen und Reaktionen der Matrix oder der Analyten mit zugesetzten Verbindungen durchzuführen. Bei dem Verdampfungsschritt werden die Analyten verflüchtigt und nachher wird die ETV-Einheit meist ausgeheizt, um eventuelle Rückstände zu entfernen. Da die optimalen Vorbehandlungs- und Verdampfungsbedingungen sich von Analyt zu Analyt unterscheiden, muss für Multielementbestimmungen in der Regel bei Kompromissbedingungen gearbeitet werden.

Beim Einsatz der elektrothermischen Verdampfung in Verbindung mit der ICP-MS ist die Trocknung der Probensubstanz vor der Einleitung ins ICP besonders vorteilhaft, da hierdurch deutlich weniger Sauerstoff und Wasserstoff ins Plasma gelangen,

wodurch Interferenzen durch Molekülonen, z. B. von  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  mit  $^{56}\text{Fe}^+$ , erheblich verringert werden können.

### 3.2.2 Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma

Der Begriff Plasma wurde 1928 von Langmuir [96] zur Beschreibung eines nach außen neutralen, ionisierten Gases eingeführt. Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) wird durch Einkopplung eines hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes in einen Gasstrom erzeugt. Der Gasstrom wird durch eine sogenannte Torch (Abb. 14) der Quelle zugeführt. Sie hat drei Kanäle, durch die unterschiedliche Gasströme geleitet werden. Der äußere Gasstrom ist mit  $12\text{-}16\text{ L min}^{-1}$  am höchsten und dient zur Aufrechterhaltung des Plasmas sowie zur Kühlung der meist aus Quarz gefertigten Rohre der Torch. Mit dem mittleren Gasstrom (Hilfsgasstrom) wird der Abstand des Plasmas zu den inneren Rohren der Torch geregelt, dieser Gasstrom beträgt zwischen  $0,5$  und  $1,5\text{ L min}^{-1}$ . Durch das innere Rohr wird mit dem Zerstäuber- oder Transportgasstrom die Probe zugeführt, dieser Gasstrom beträgt ebenfalls  $0,5\text{-}1,5\text{ L min}^{-1}$ .

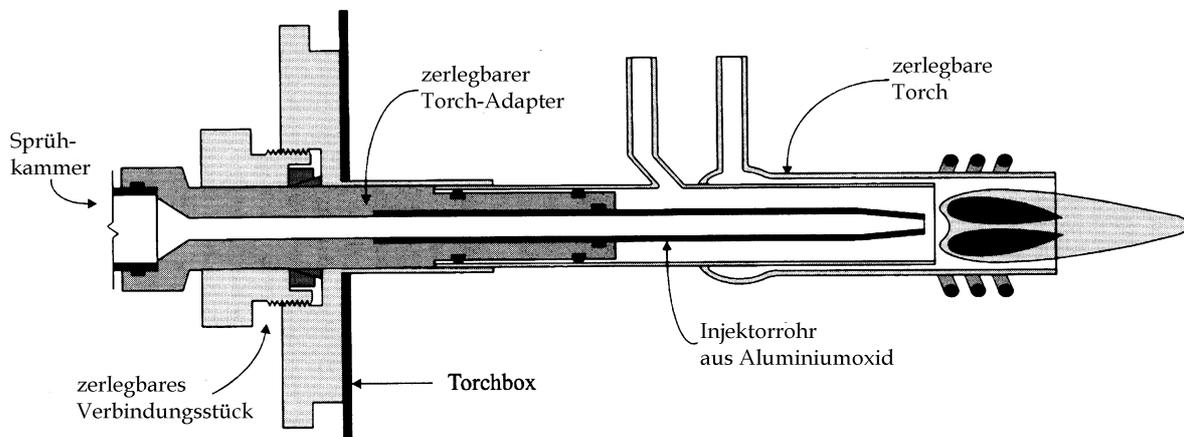


Abb. 14: ICP-Torch beim Elan 6000 (Perkin-Elmer/Sciex) [97].

Zur Einkopplung des Hochfrequenzfeldes wird eine Spule verwendet, welche die Torch umgibt und über einen Hochfrequenzgenerator mit Strom versorgt wird. Es wird in der Regel eine Leistung von  $1\text{-}2\text{ kW}$  bei einer Frequenz von  $27$  oder  $40\text{ MHz}$  eingekoppelt [97]. Zum Zünden wird meist ein Tesla-Funken verwendet, mit dem eine ausreichende Anzahl an Ladungsträgern im Plasmagas erzeugt wird, damit anschließend durch das Hochfrequenzfeld ein Plasma aufrechterhalten werden kann.

Im Jahr 1980 wurde erstmalig durch Houk et al. [98] über die Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasmas als Ionenquelle für die Massenspektrometrie berichtet. In der ICP-MS werden relativ einfache Massenspektren, sehr niedrige Nachweisgrenzen und ein großer linearer Arbeitsbereich erreicht.

Um Ionen aus dem bei Atmosphärendruck betriebenen ICP in das Hochvakuum des Massenspektrometers zu bringen, wird von einem Interface Gebrauch gemacht. Auf der dem ICP zugewandten Seite ist ein sogenannter Sampler-Konus angebracht, an dessen Spitze sich eine Öffnung von 0,8-1,1 mm Durchmesser befindet. Hinter dem Sampler sitzt ein weiterer Konus, der Skimmer, der spitzer geformt und dessen Öffnung kleiner ist (0,4-0,9 mm) als die des Samplers. Zwischen den beiden Konen erzeugt man meistens mit einer Drehschieberpumpe ein erstes Vakuum von ca. 1 mbar, während das Innere des Massenspektrometers hinter den Konen mit Hilfe von Turbomolekularpumpen auf ein Hochvakuum gebracht wird.

### 3.2.3 Massenspektrometer für die ICP-MS

#### *Quadrupolmassenspektrometer*

Das Quadrupolmassenspektrometer ist der am weitesten verbreitete Massenspektrometer-Typ. Dies verdankt es vor allem seiner kompakten Bauweise, die eine preiswerte Herstellung ermöglicht.

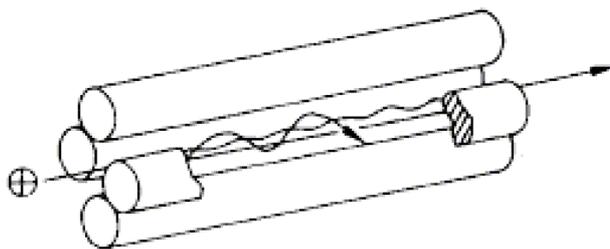


Abb. 15: Schematische Darstellung eines Quadrupols [99].

Ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) besteht aus vier parallel angeordneten Stäben (Abb. 15), an die Gleich- und Wechselspannungen so angelegt werden, dass Ladungsträger, die sich dazwischen bewegen, auf oszillierende Flugbahnen gezwungen werden. Diese Flugbahnen sind nur für einen schmalen Masse-zu-La-

dungs- ( $m/z$ -) Bereich stabil, sodass ein Quadrupol als Massenfilter wirkt. Die beste Auflösung, die mit Quadrupolmassenspektrometern erhalten werden kann, beträgt etwa 0,5 amu [97].

Im Falle eines QMS können Massenspektren durch Variation der an den Quadrupolstäben angelegten Spannungen aufgenommen werden, dabei gelangen jedoch zu jedem Zeitpunkt nur Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis zum Detektor.

Aufgrund dieser sequenziellen Arbeitsweise des QMS muss die Anzahl der zu bestimmenden Analyten begrenzt werden, wenn das zu messende Signal sich zeitlich verändert, also bei transienten Signalen. Da der Zeitbedarf pro Signalmessung und Analyt üblicherweise mindestens 10 ms beträgt und für eine korrekte Wiedergabe des Signalverlaufes mehrere Messpunkte benötigt werden, können z.B. bei Signalen mit einer Dauer von wenigen Sekunden nicht mehr als etwa 10 Analyten zuverlässig erfasst werden. Infolge der Verzerrungen des Signalverlaufes, die im Falle zu weniger Messpunkte auftreten können, nimmt die Reproduzierbarkeit der Messungen ab und es kann neben der Präzision auch die Richtigkeit der Ergebnisse beeinträchtigt werden.

#### *Flugzeitmassenspektrometer*

In einem Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS) werden die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt, sodass sie bei gleicher Ladung dieselbe kinetische Energie erhalten. Diese Ionen werden dann paketweise in eine feldfreie Flugröhre eingelassen, und während des Durchlaufs ist ihre Geschwindigkeit umgekehrt proportional zur Wurzel aus ihrer Masse, sodass leichte Ionen die Flugstrecke schneller durchqueren als schwere. Diese Art von Massenspektrometer ist in der organischen und in der biochemischen Analytik seit langem etabliert, wurde aber erst seit 1998 in kommerziellen ICP-MS-Systemen (Abb. 16) umgesetzt. Der Grund hierfür sind die extrem kurzen Flugzeiten besonders für die leichten Elementionen, für die eine sehr schnelle Signalaufnahme mit hoher Zeitauflösung erforderlich ist.

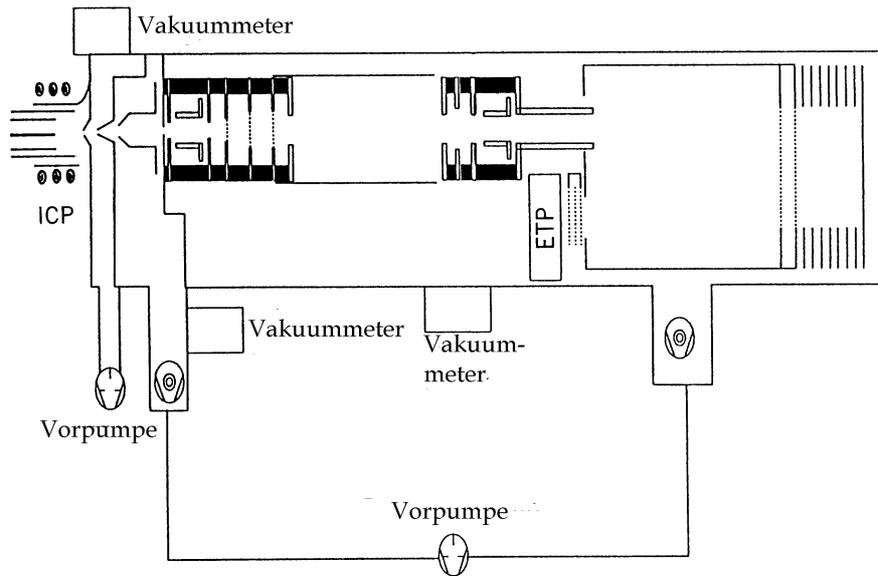


Abb. 16: Axial angeordnetes Flugzeitmassenspektrometer (LECO Renaissance) [97].

Da Ionen aller Massen als Ionenpakete zur gleichen Zeit aus dem kontinuierlichen Ionenstrom extrahiert und beschleunigt werden, wird die Zusammensetzung des Plasmas zu jedem Zeitpunkt unverändert wiedergegeben. So können Schwankungen der Probenzuführung oder des Plasmas durch Verwendung interner Standards sehr gut ausgeglichen werden, und Isotopenverhältnisse lassen sich mittels ICP-TOFMS besonders präzise bestimmen. Die Flugzeit der Elementionen liegt im  $\mu\text{s}$ -Bereich, sodass eine schnelle Signalaufnahme stattfindet und auch für sehr kurze transiente Signale eine gute Wiedergabe des Signalverlaufes für beliebig viele Ionen möglich ist. Dabei steht für jeden Zeitpunkt das gesamte Massenspektrum zur Verfügung und die zeitliche Auflösung sowie die Anzahl zu bestimmender Isotope werden nicht von den apparativen Möglichkeiten vorgegeben. Sie können gegebenenfalls reduziert werden, um im Rechner Speicherplatz zu sparen.

Der duty cycle bei Flugzeitmassenspektrometern ist dagegen prinzipiell begrenzt, da während der Flugzeit eines Ionenpaketes keine weiteren Ionen aus dem Plasma extrahiert werden. So wird bei kontinuierlicher Messung des Signals eines einzelnen Analyten in der Regel eine etwa um den Faktor 10 schlechtere Empfindlichkeit erhalten als bei der Verwendung eines Massenspektrometers mit kontinuierlicher Signalerfassung [100].

### Sektorfeldmassenspektrometer

Bei einem Sektorfeldmassenspektrometer (SFMS) wird von einem elektrostatischen Sektor und/oder einem Magnetfeldsektor Gebrauch gemacht, worin Ionen nach ihrer kinetischen Energie beziehungsweise ihrem Impuls getrennt werden. Im elektrostatischen Sektor werden Ionen mit einer bestimmten kinetischen Energie auf den Austrittsspalt fokussiert, während es für Ionen mit anderen Energien andere Brennpunkte gibt. Im Magnetfeld werden dagegen Ionen mit gleichem Impuls auf den gleichen Punkt fokussiert, sodass bei einer Kombination aus beiden Sektoren eine sehr scharfe Trennung von Ionen mit verschiedenen  $m/z$ -Verhältnissen erreicht wird.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die beiden Sektoren eines SFMS anzuordnen. Die von Mattauch und Herzog 1934 beschriebene Geometrie [101] besitzt eine gerade Fokalebene, wodurch die Verwendung von Photoplatten oder Arraydetektoren zur Aufnahme der Spektren möglich ist. Bei dieser Anordnung befindet sich der elektrostatische Sektor vor dem Magnetfeldsektor, und zusammen bilden sie eine S-Form (siehe Abb. 17), wobei der elektrostatische Sektor eine Winkelöffnung von  $31,8^\circ$  und der Magnetfeldsektor einen Winkel von  $90^\circ$  besitzt. Durch Variation des am elektrostatischen Sektor anliegenden Potentials oder Änderung der Magnetfeldstärke kommt es zu einer Verschiebung der Brennpunkte in der Fokalebene des magnetischen Sektors.

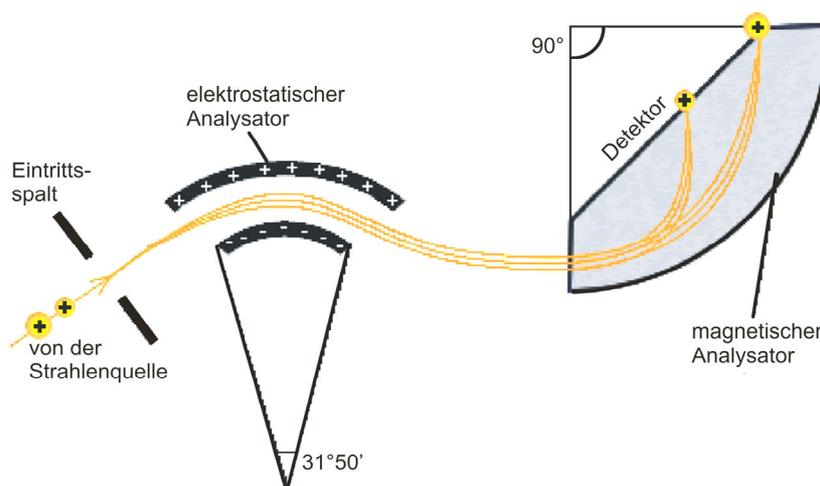


Abb. 17: Anordnung von elektrostatischem Sektor und Magnetfeldsektor in einem Mattauch-Herzog-Sektorfeldmassenspektrometer [102].

In der Regel werden SFMS als scannende Massenspektrometer betrieben, wobei Sekundärelektronenvervielfacher als Detektoren eingesetzt werden. Durch Einsatz eines Detektorarrays in der Fokalebene eines Mattauch-Herzog-Massenspektrometers wird jedoch eine simultane Erfassung der Signale verschiedener Isotope in einem Bereich des Massenspektrums möglich. Es muss eine schnelle Auslesung der auf einzelnen Pixeln gemessenen Signale stattfinden, um keine Informationen über den zeitlichen Signalverlauf zu verlieren. Da aber in diesem Falle das Scannen entfällt, ist es möglich, die Signale für verschiedene Isotope im gewählten Bereich kontinuierlich aufzunehmen, wodurch eine Steigerung des duty cycle auf bis zu 100% möglich wird.

### 3.2.4 Detektoren für die ICP-MS

Eine Reihe verschiedener Detektortypen wurde für die Massenspektrometrie entwickelt und erfolgreich eingesetzt. Besonders häufig werden Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet, aber auch Faraday-Cups werden in kommerziell erhältlichen Massenspektrometern eingesetzt.

#### *Sekundärelektronenvervielfacher*

Für Sekundärelektronenvervielfacher gibt es zwei Konstruktionsprinzipien: Es gibt einen SEV mit kontinuierlicher Dynode und einen SEV mit diskreten Dynoden. Bei beiden Typen trifft das einfallende Ion auf die Konversionsdynode, aus der es ein Elektron herausschlägt. Das Elektron wird auf die nächste Dynode beschleunigt, wo es wiederum mehrere Elektronen herausschlägt, die auf die dritte Dynode beschleunigt werden und so weiter. Auf diese Weise wird im Falle eines SEV eine etwa  $10^8$ -fache Verstärkung des Signals erreicht.

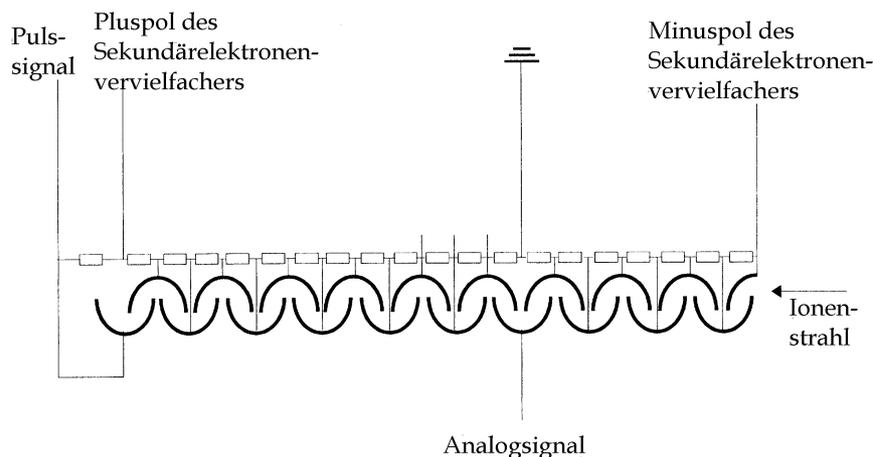


Abb. 18: Dualmodus-Sekundärelektronenvervielfacher [97].

Bei Detektoren mit diskreten Dynoden ist es auch möglich, nur einen Teil der Verstärkung auszunutzen und neben der gepulsten Signalerfassung am Ende des Detektors auch an einer weiter vorn gelegenen Dynode das analoge Signal abzugreifen. Das Prinzip eines solchen Dualmodus-SEV wird in Abb. 18 gezeigt. Durch die Nutzung zweier unterschiedlich großer Verstärkungen wird eine Erweiterung des dynamischen Bereichs erreicht.

Da schwerere Ionen mit einem größeren Impuls auf die Konversionsdynode treffen als leichtere, erzeugen sie in SEV höhere Signale und somit eine bessere Empfindlichkeit. Dieser Effekt wird als mass bias bezeichnet.

### Faraday-Cups

Faraday-Cups sind analoge Detektoren, da sie lediglich die Ladungen der einfallenden Ionen sammeln. In Abb. 19 wird das Prinzip eines solchen Detektors schematisch dargestellt.

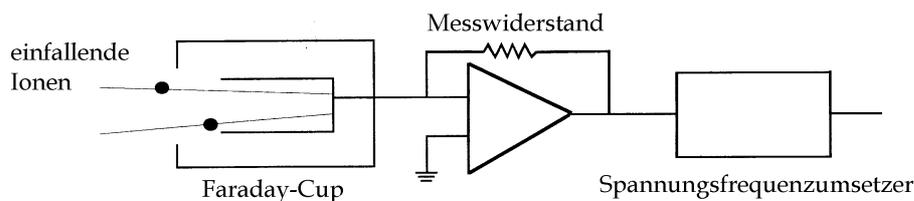


Abb. 19: Schaltkreis für einen Faraday-Cup-Detektor [97].

Die Empfindlichkeit von Faraday-Cup-Detektoren ist deutlich geringer als beim SEV, da das Signal im Detektor nicht so stark verstärkt werden kann. Auch besitzen sie ein langsames Ansprechverhalten. Andererseits sind Faraday-Cups robuster gegenüber hohen Ionenströmen, und da das Signal nur von der Menge der eingesammelten Ladungen abhängt, zeigen sie keinen sogenannten mass bias.

### 3.3 Instrumentation

In diesem Abschnitt werden die für die folgenden Experimente verwendeten Massenspektrometer und die bei den Messungen verwendete elektrothermische Verdampfungseinheit beschrieben.

#### 3.3.1 Flugzeitmassenspektrometer

In dieser Arbeit wurde von dem LECO Renaissance ICP-TOFMS Gebrauch gemacht, dessen Aufbau in Abb. 16 schematisch wiedergegeben ist. Es handelt sich hierbei um ein axiales ICP-TOFMS. Die analytischen Möglichkeiten dieses Gerätes wurden von Tian et al. [103] ausführlich beschrieben.

In der Ionenoptik dieses Massenspektrometers befinden sich mehrere aufeinander folgende Ionenlinsen. In der feldfreien Flugröhre befindet sich ein Ionenspiegel oder Reflektron. Hier wird mittels einer Potentialrampe die Flugrichtung der eintreffenden Ionen umgekehrt, wobei zugleich eine Refokussierung des Ionenstrahls stattfindet. Als Detektor wird beim LECO Renaissance ICP-TOFMS ein SEV mit diskreten Dynoden verwendet, der eine gleichzeitige Aufnahme von analogen und gepulsten Signalen erlaubt.

Um den Detektor vor zu hohen Signalen zu schützen, können Deflektionspulse verwendet werden, mit denen Ionen aus einem definierten Massenbereich so abgelenkt werden, dass sie nicht auf den Detektor treffen. In dieser Arbeit wurden solche Pulse für die Massen 40 ( $\text{Ar}^+$ ) und 56 ( $\text{ArO}^+$ ) verwendet.

#### 3.3.2 Sektorfeldmassenspektrometer mit Arraydetektor

Das in dieser Arbeit eingesetzte Mattauch-Herzog-Sektorfeldmassenspektrometer (MHMS) wurde an der Indiana University (Bloomington, Indiana, USA) für die Ele-

mentmassenspektrometrie entwickelt und gebaut [104] und in Zusammenarbeit mit dem Pacific Northwest Laboratory (Richland, Washington, USA) und der University of Arizona (Tucson, Arizona, USA) mit einem Arraydetektor ausgestattet. Der Aufbau dieses Massenspektrometers und der Schaltkreis des Detektors werden in Abb. 20 schematisch wiedergegeben.

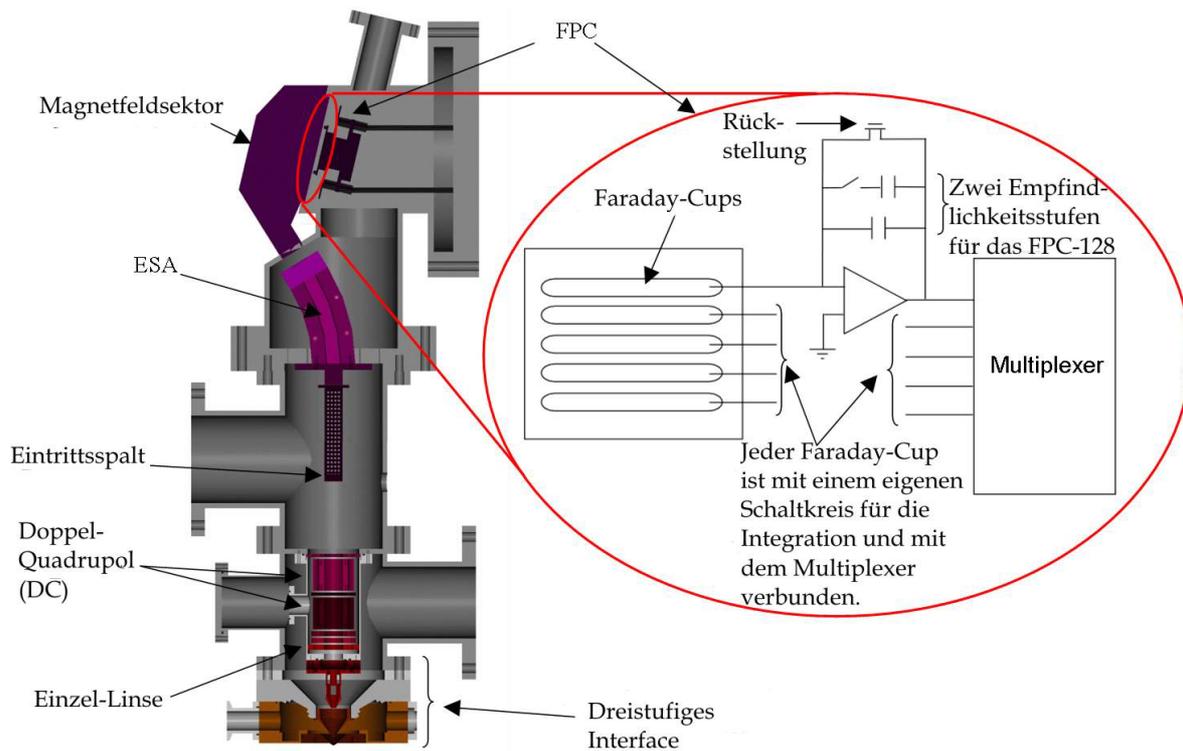


Abb. 20: Aufbau des Mattauch-Herzog-Massenspektrometers [105].

Das Mattauch-Herzog-Massenspektrometer ist mit einer Fokallänge von ca. 80 cm sehr kompakt. In der Ionenoptik befinden sich eine sogenannte Einzel-Linse, zwei Quadrupole und eine zylindrische Ionenlinse [106]. Die Einzel-Linse besteht aus drei Sätzen rechteckig angeordneter Platten, wobei an den mittleren Platten ein Potential anliegt, durch das die Ionen fokussiert werden.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Arraydetektor besteht aus 128 Faraday-Cups. Diese Faraday-Cups bestehen aus Goldstreifen mit einer Breite von  $45\ \mu\text{m}$ , und es gibt jeweils einen Abstand von  $5\ \mu\text{m}$  zwischen zwei Streifen. Jeder dieser Einzeldetektoren besitzt einen eigenen Schaltkreis zur Integration der Signale, wobei zwei parallele Kondensatoren von  $10\ \text{fF}$  und  $100\ \text{fF}$  für zwei Empfindlichkeitsstufen sor-

gen. Die Faraday-Cups können jeweils destruktiv oder nichtdestruktiv ausgelesen werden, sodass kleine Signale über längere Zeit akkumuliert werden, während hohe Signale auf anderen Pixeln häufiger gelöscht werden können [107].

Für dieses Massenspektrometer wurden außer einem ICP [108] bereits eine Glimmentladung [109] und ein Mikrowellenplasma [110] als Ionenquellen eingesetzt. Auch wurden anhand chromatographischer Trennverfahren [111, 112] die Möglichkeiten zur Erfassung transients Signale evaluiert. Es wurde aber über die elektrothermische Verdampfung als Probenzuführung für die ICP-MS im Falle des beschriebenen Mattauch-Herzog-Massenspektrometers noch nicht berichtet.

### 3.3.3 Elektrothermische Verdampfungseinheit

Als ETV-Einheit für die Messungen mit dem ICP-TOFMS und dem ICP-MHMS mit Arraydetektor wurde ein modifizierter Varian Techtron Graphitrohrföfen (ursprünglich CRA-90) verwendet, in dem ein Graphitrohr zwischen zwei Graphitstäben gehalten wird. Die Graphitteile sind in ein Quarzrohr eingesetzt, durch welches das Transportgas geleitet wird. Das Prinzip dieser ETV-Einheit wird in Abb. 21 wiedergegeben. Im Detail wurde diese ETV von Mahoney et al. [113] beschrieben.

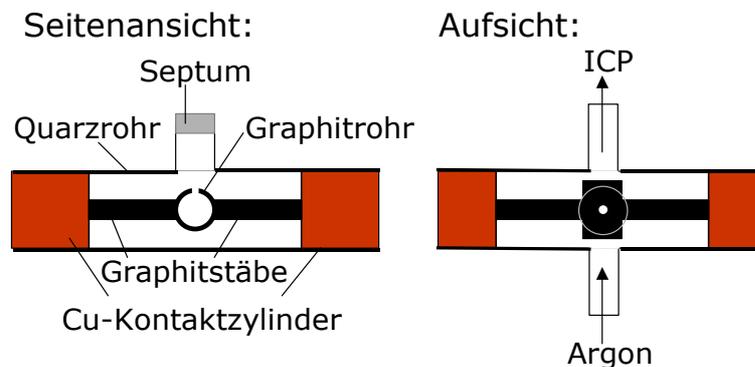


Abb. 21: Elektrothermische Verdampfungseinheit mit Graphitrohratomisator.

Nach Entfernung des Septums können flüssige Proben manuell ins Graphitrohr pipettiert werden, wobei maximal ein Volumen von 10  $\mu\text{L}$  in das Graphitrohr hineingegeben werden kann. Um eine schnelle Abkühlung der ETV-Einheit zu erreichen, wurde neben der Kühlung der Kontaktzylinder das Quarzrohr zusätzlich mit einer äußeren Luftkühlung versehen.

Die Optimierung der Plasmabedingungen und der Einstellungen des Massenspektrometers in Hinblick auf maximale Signale wurde mittels Zerstäubung wässriger Lösungen durchgeführt. Dazu wurde parallel zur ETV ein Ultraschallzerstäuber mit Aerosol-Desolvatisierung über ein direkt hinter der ICP-Torch angebrachtes T-Stück mit dem ICP verbunden.

### 3.4 ETV-ICP-TOFMS

Zunächst wurde die elektrothermische Verdampfung in Verbindung mit dem LECO Renaissance ICP-TOFMS betrieben mit dem Ziel, ein geeignetes Temperaturprogramm für die Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen zu entwickeln.

#### 3.4.1 Temperaturprogramm für die ETV

Bei einer Änderung der Verdampfungstemperatur im Bereich von 2200 °C bis 2700 °C wurden die in Abb. 22 für Mg, Mn, Fe, Ni, Ga und Pb wiedergegebenen Signalverläufe erhalten.

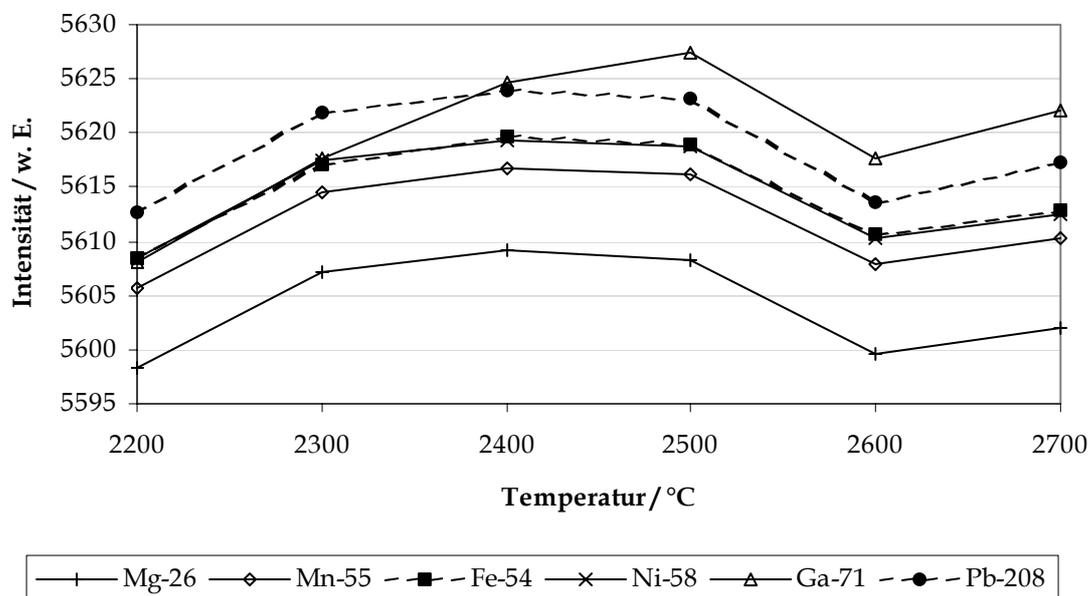


Abb. 22: Einfluss der Verdampfungstemperatur auf die Signale für Mg, Mn, Fe, Ni, Ga und Pb in der ETV-ICP-TOFMS.

Da bei einer Verdampfungstemperatur von 2500 °C für alle relevanten Elemente die höchsten Signale erhalten wurden, wurde für alle folgenden Versuche diese Tempe-

ratur als Verdampfungstemperatur ausgewählt. Bei einer Variation der Vorbehandlungstemperatur wurden für Mg, Mn, Ni und Ga die in Abb. 23 wiedergegebenen Signale erhalten.

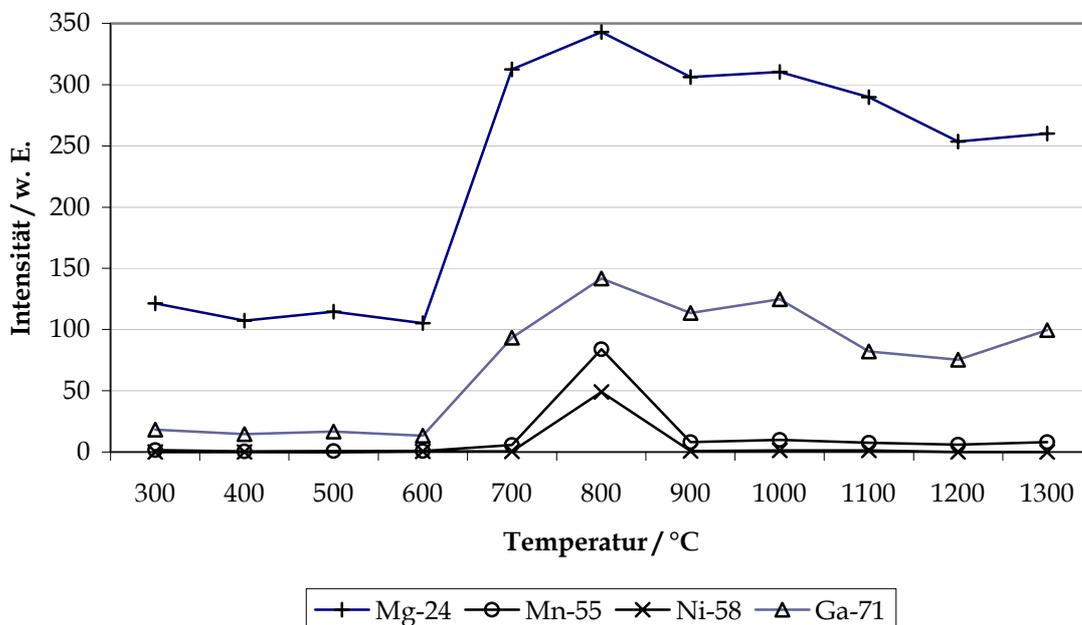


Abb. 23: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Signale für Mg, Mn, Ni und Ga in der ETV-ICP-TOFMS.

Bei einer Vorbehandlungstemperatur von 800 °C wurden für die untersuchten Elemente die höchsten Signale erhalten, weshalb diese Temperatur für alle weiteren Versuche verwendet wurde. Das gesamte optimierte Temperaturprogramm wird in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8: Temperaturprogramm für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern als Suspension mittels ETV-ICP-TOFMS.

Schritt	Zeit / s	Temperatur / °C	Gasfluss / L min <sup>-1</sup>
Trocknung	10	120	0,8
Vorbehandlung	15	800	0,8
Verdampfung	5 <sup>a</sup>	2500	0,8

<sup>a</sup> Heizrate: 600 °C s<sup>-1</sup>

### 3.4.2 Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern

Es wurden Suspensionen mit jeweils 10 mg mL<sup>-1</sup> der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver in 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> hergestellt, von denen für jeden Verdampfungszyklus jeweils 5 µL in das Graphitrohr pipettiert wurden. In Abb. 24 wird der zeitabhängige Signalverlauf für Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Ga und Pb wiedergegeben, der bei einer Verdampfung der Probe ME/03 erhalten wurde.

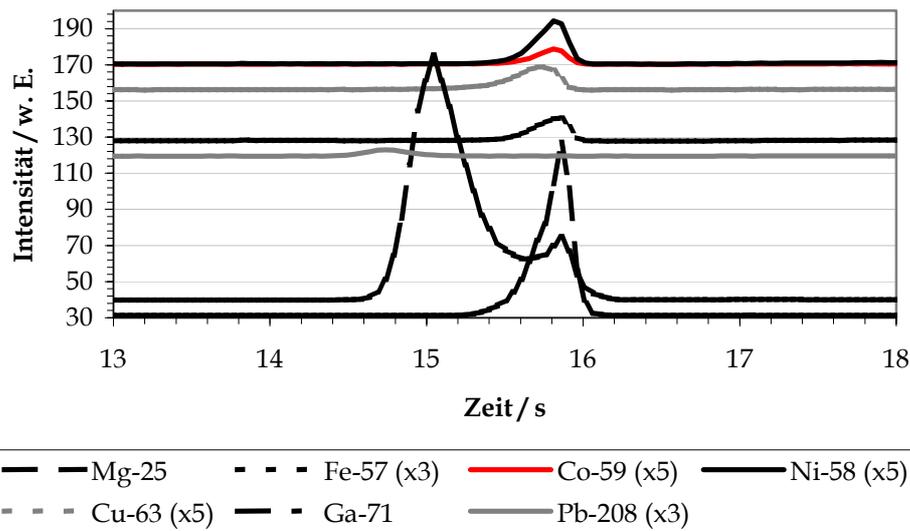


Abb. 24: Zeitabhängiger Signalverlauf in der ETV-ICP-TOFMS bei der Verdampfung von Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Ga und Pb aus dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver ME/03.

Aufgrund der mit 600 °C s<sup>-1</sup> relativ niedrigen Heizgeschwindigkeit im Verdampfungsschritt erschienen die Signale von Elementen unterschiedlicher Flüchtigkeit zeitlich voneinander getrennt. Es wurde zuerst das Signal für Pb erhalten, anschließend das Signal für Ga und zuletzt erschienen die Signale für Mg, Fe, Co, Ni und Cu zur selben Zeit. Die Signale der Elemente Ti und Ba wurden noch später beobachtet. Da sowohl für Ti als auch für Ba hohe Blindwerte beobachtet wurden, liegt die Vermutung nahe, dass diese Elemente nicht aus den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern stammten, sondern aus dem Graphitrohr bei hohen Temperaturen freigesetzt wurden.

### 3.5 ETV-ICP-MHMS

Der Transportgasstrom und die Parameter der Ionenoptik wurden täglich für den Fall der Ultraschallzerstäubung einer  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ -Multielementlösung in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  hinsichtlich der Intensität der Signale optimiert. Die optimalen Betriebsparameter für das ICP werden in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Optimierte ICP-Parameter für Analysen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Suspensionen mittels ETV-ICP-MHMS.

---

Transportgasstrom	$0,8\text{-}1,0 \text{ L min}^{-1}$ (täglich optimiert)
Hilfsgasstrom	$1,3 \text{ L min}^{-1}$
Äußerer Gasstrom	$16 \text{ L min}^{-1}$
Leistung	$1,25 \text{ kW}$
Messhöhe	$13 \text{ mm}$

---

Die Spektren, die im Massenbereich von 55-61 bzw. 63-71 amu bei der Verdampfung von  $5 \mu\text{L}$  einer  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ -Multielementlösung erhalten wurden, sind in Abb. 25 wiedergegeben. Diese Spektren wurden in zwei separaten Verdampfungszyklen erhalten, da nur ein Bereich von etwa 10 m/z-Verhältnissen unter den gegebenen Bedingungen mit dem Detektor auf einmal erfasst werden kann.

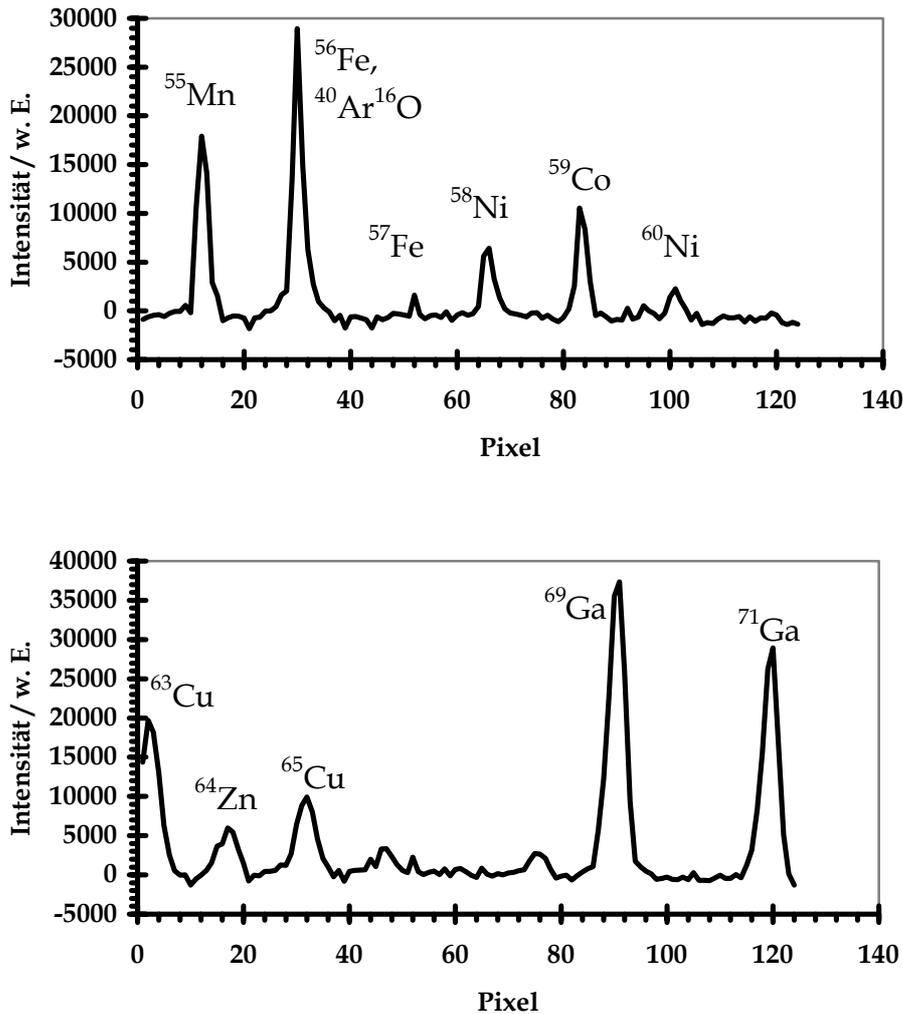


Abb. 25: Zeitintegrierte Spektren bei der Verdampfung von 5  $\mu\text{L}$  einer 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ -Lösung von Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Ga im Massenbereich von 55-61 amu (oben) und 63-71 amu (unten).

Die Signale für alle Analyten sind deutlich voneinander getrennt und haben jeweils eine Breite von 8-10 Pixeln. Die Signalverläufe, die bei der Verdampfung von 0,5 ng Mn, Co, Ni, Cu, Zn und Ga aus 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  erhalten wurden, sind in Abb. 26 wiedergegeben.

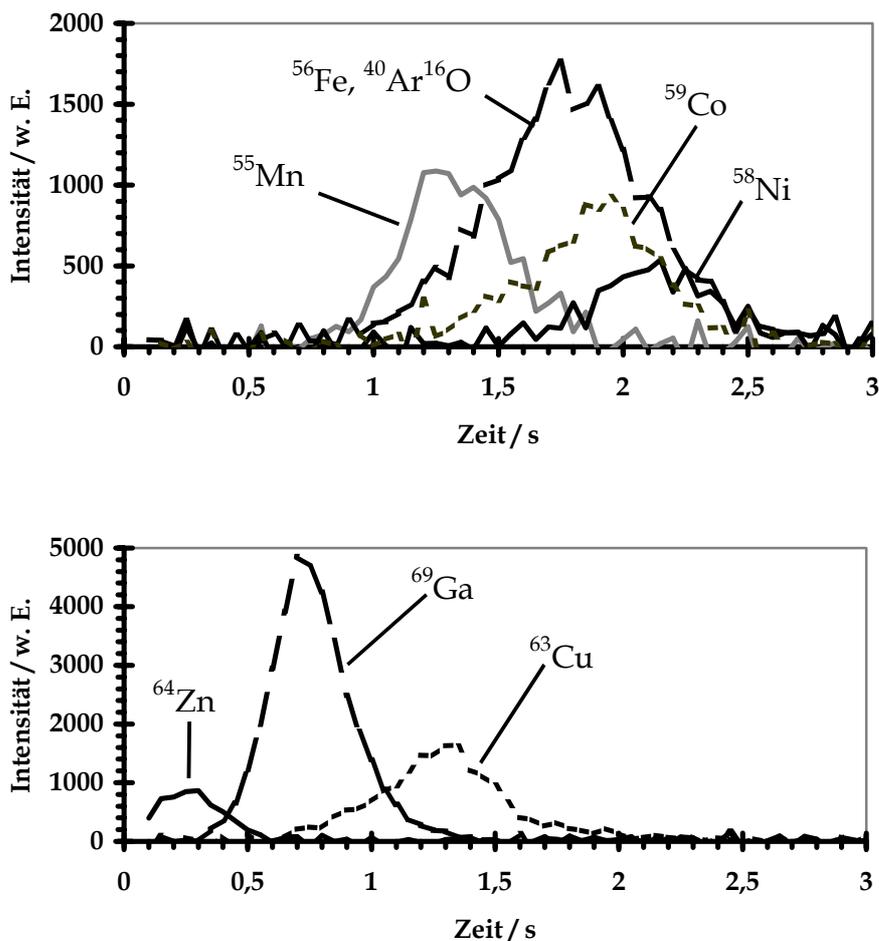


Abb. 26: Signalverläufe für 0,5 ng Mn, Fe, Co und Ni (oben) bzw. Cu, Zn und Ga (unten) aus 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> bei der ETV-ICP-MHMS.

Die Signale für Zn, Ga und Cu erschienen nacheinander, entsprechend der unterschiedlichen Flüchtigkeit dieser Elemente. Dieser Effekt war für Mn, Fe, Co und Ni schwächer ausgeprägt, aber auch bei diesen Elementen gab es Unterschiede in den Erscheinungszeiten. Das Signal bei 56 amu wird den Ionen  $^{56}\text{Fe}^+$  und  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  zugeschrieben, stammt aber wahrscheinlich hauptsächlich von  $^{56}\text{Fe}^+$ , da das Signal für  $\text{ArO}^+$  bereits während des Trocknungsschrittes sein Maximum erreicht haben sollte. Die Zeitskalen bei den beiden Kurven in Abb. 26 sind nicht deckungsgleich, da diese Daten bei zwei separaten Verdampfungszyklen erhalten wurden, wo die Signalaufnahme manuell zu Anfang des Verdampfungschrittes gestartet wurde.

Um den dynamischen Bereich bei der ETV-ICP-MS im Falle von wässrigen Lösungen zu ermitteln, wurden Multielementlösungen der Konzentrationen 0, 1, 10, 100, 1000

und  $10.000 \mu\text{g L}^{-1}$  in  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  analysiert. Von diesen Lösungen wurden jeweils  $5 \mu\text{L}$  ins Graphitrohr pipettiert. Die für Fe, Cu und Ga erhaltenen Kalibrierkurven werden in Abb. 27 wiedergegeben.

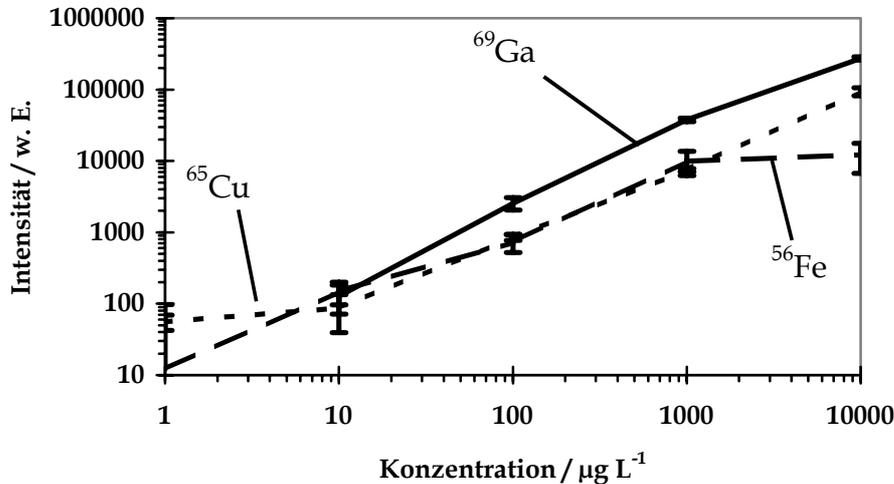


Abb. 27: Kalibrierkurven für Fe, Cu und Ga bei jeweils  $5 \mu\text{L}$  wässriger Lösungen in der ETV-ICP-MHMS.

Es stellte sich heraus, dass der lineare Bereich sich über drei bis fünf Größenordnungen der Konzentration erstreckt, wobei für Cu und Ga bei einer Konzentration von  $10 \text{ mg L}^{-1}$  anscheinend noch keine Sättigung des Detektors eingetreten ist. Diese Ergebnisse wurden mit der niedrigeren Empfindlichkeitsstufe des Detektors erhalten. Da bei Verwendung der höheren Stufe nicht nur die Signale, sondern auch das Untergrundrauschen verstärkt wurden, konnte hier keine Erweiterung des dynamischen Bereichs zu kleineren Konzentrationen hin realisiert werden. Die für Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Ga in wässrigen Lösungen erhaltenen Nachweisgrenzen werden in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Absolute Nachweisgrenzen aus wässrigen Lösungen (3 s).

Element	$c_L / \text{pg}$	Element	$c_L / \text{pg}$
$^{55}\text{Mn}$	18	$^{65}\text{Cu}$	50
$^{56}\text{Fe}$	140	$^{64}\text{Zn}$	200
$^{59}\text{Co}$	50	$^{69}\text{Ga}$	30
$^{58}\text{Ni}$	300		

Die ermittelten Nachweisgrenzen liegen bei 10 bis einigen 100 pg. Die hohen Werte für Ni und Zn sind wahrscheinlich auf die relativ geringe Häufigkeit der verwendeten Isotope zurückzuführen. Die hohe Nachweisgrenze für Fe hängt dagegen wahrscheinlich mit einem höheren Untergrund bei 56 amu zusammen, der sich aus der nicht völlig vermeidbaren Interferenz mit  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  ergibt.

### 3.5.1 Analyse von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern

Die bei der Verdampfung von 0,5 ng von verschiedenen Elementen aus einer Suspension von  $10 \text{ mg mL}^{-1}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhaltenen zeitabhängigen Signalverläufe sind in Abb. 28 wiedergegeben.

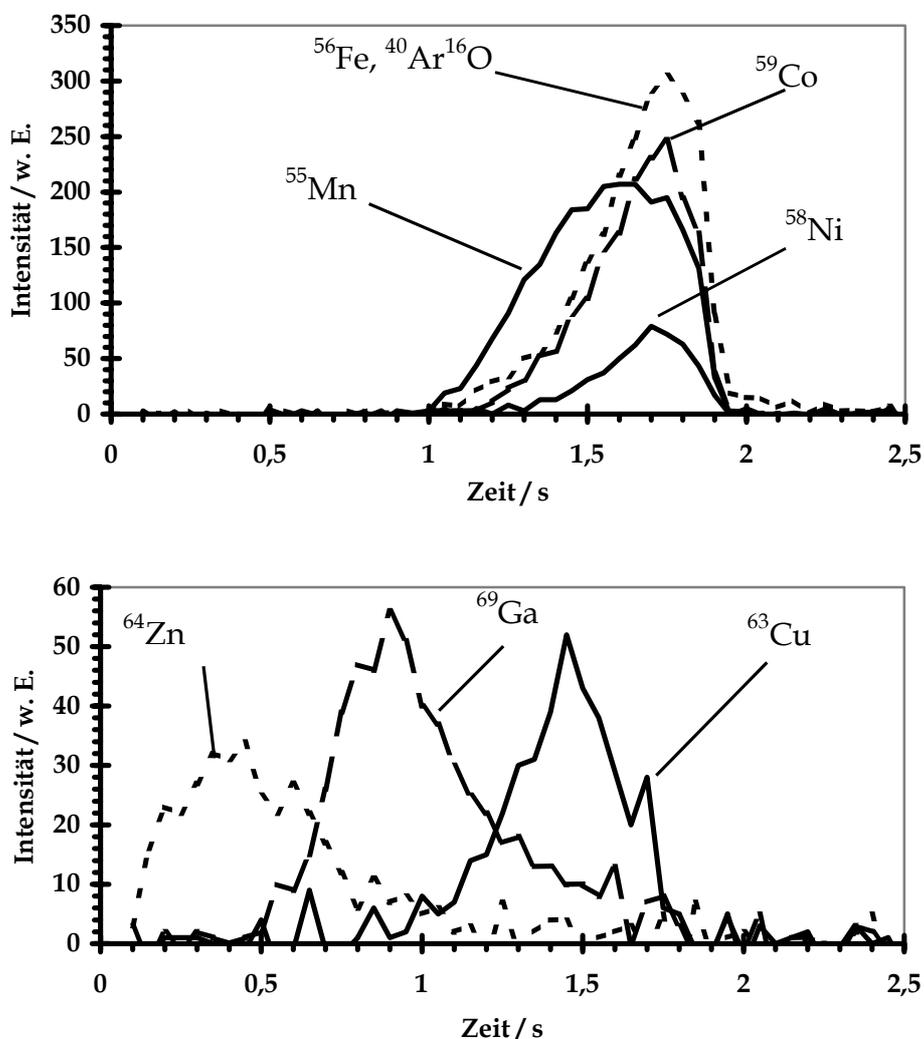


Abb. 28: Signalverläufe für 0,5 ng Mn, Fe, Co und Ni (oben) bzw. Cu, Zn und Ga (unten), die zu  $5 \mu\text{L}$  von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen zugesetzt wurden ( $\text{AKP } 30, 10 \text{ mg mL}^{-1}$ ).

Hierbei wurde eine Suspension mit dem reinsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (AKP 30) verwendet, und eine Multielementlösung wurde in der Konzentration von  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  zugesetzt. Wie bei der Verdampfung der Elemente aus wässriger Lösung (Abb. 26) erschienen die Signale für Zn, Ga und Cu auch bei den Suspensionen nacheinander. Dagegen rückten die Erscheinungszeiten von Fe, Co und Ni zusammen, was auf einen stabilisierenden Effekt der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix für diese Elemente hindeutet.

Um den dynamischen Bereich für die Analyse von Pulvern als Suspensionen mittels ETV-ICP-MHMS zu untersuchen, wurden Suspensionen des reinsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers (AKP 30) Multielementlösungen der Konzentrationen 0, 1, 10, 100, 1000 und  $10.000 \mu\text{g L}^{-1}$  in  $\text{HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) zugegeben und diese analysiert. Die Kalibrierkurven für Fe, Cu und Ga werden in Abb. 29 wiedergegeben.

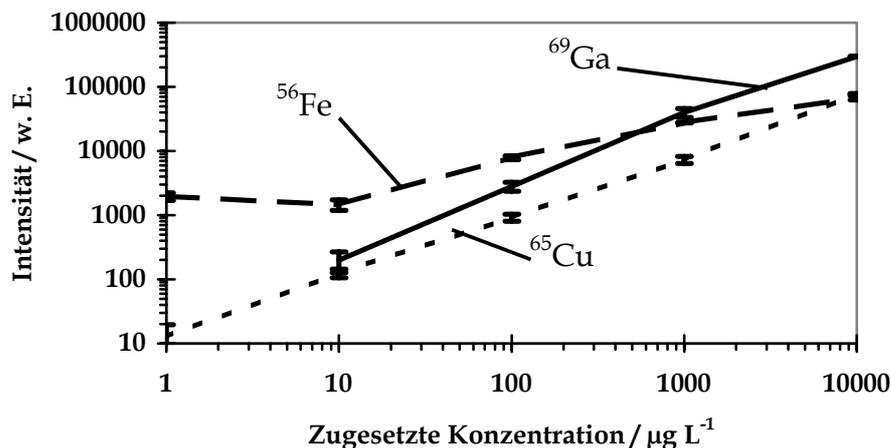


Abb. 29: Kalibrierkurven für Fe, Cu und Ga, die als Lösungen zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen zugesetzt wurden (AKP 30,  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ).

Der lineare Bereich erstreckt sich auch im Falle von Suspensionen über drei bis fünf Größenordnungen, wobei die Steigung für Fe bei Suspensionen deutlich geringer ist als im Falle wässriger Lösungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver AKP 30 eine Fe-Konzentration von ca.  $7 \mu\text{g g}^{-1}$  aufweist, was im Vergleich zu wässrigen Lösungen zu einem hohen Blindwert für Fe im Falle der Suspensionen führt. Die Konzentrationen für Cu und Ga in diesem Pulver sind deutlich niedriger als für Fe, weshalb Blindwerte bei diesen Elementen nicht beobachtet wurden. Die Kalibrierkurven für Cu und Ga bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen sind denen bei wässrigen Lö-

sungen sehr ähnlich, was darauf hindeutet, dass sich bei dotierten Suspensionen auftretende Matrixeffekte kaum auf die Signale für diese Elemente auswirken.

In Abb. 30 sind Intensitäts-Zeit-Verläufe für die Signale von Fe, Cu, Zn und Ga im Falle von Suspensionen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers ME/03 dargestellt.

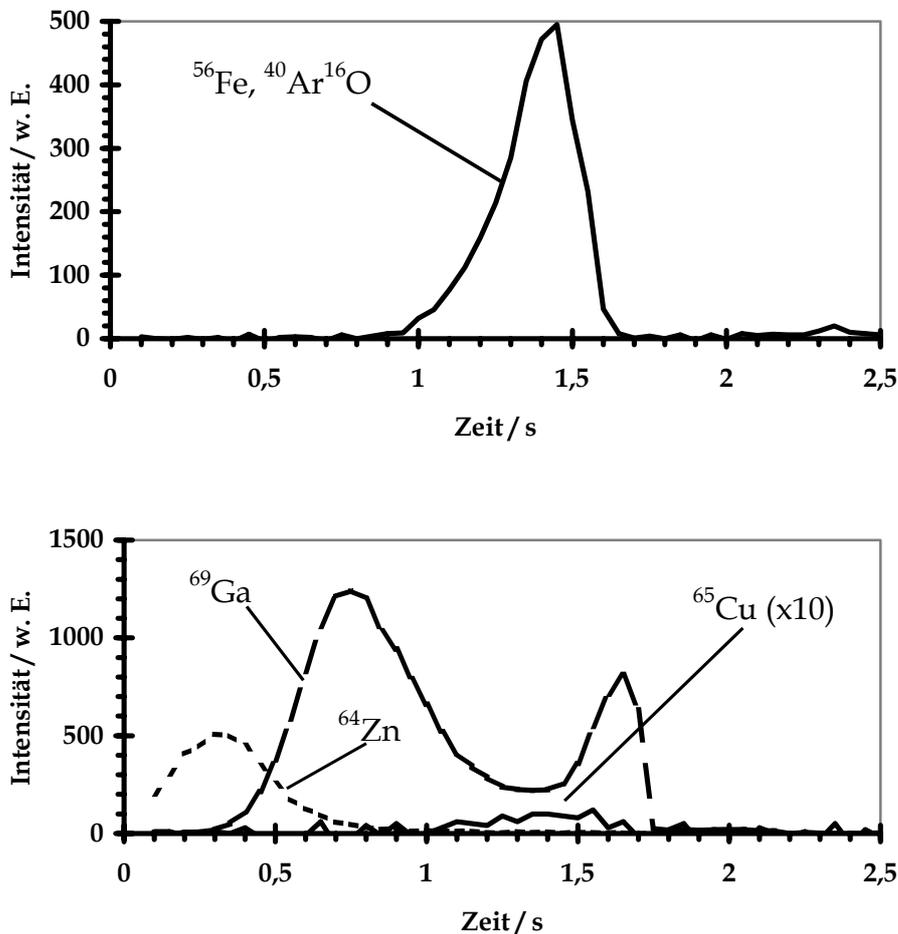


Abb. 30: Signalverläufe bei der Verdampfung von Fe (oben), Cu, Ga und Zn (unten) aus dem Rückstand von  $5\ \mu\text{L}$  einer  $10\ \text{mg mL}^{-1}$ -Suspension des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers ME/03.

Die Erscheinungszeiten für Fe und Cu ähneln denen, die bei Suspensionen nach Zugabe von Lösungen erhalten wurden. Für Ga wurde dagegen ein zeitlich viel längeres Signal beobachtet, das als Doppelpeak erscheint. Dies könnte darauf hinweisen, dass Ga in zwei unterschiedlichen Formen in der Probe vorhanden ist. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch die Verflüchtigung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix ein Teil des Signals für Ga unterdrückt wird, was zu dieser Signalform führt.

Für die Ermittlung der Nachweisgrenzen und die Bestimmung der Spurenelemente in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern wurde nach dem Standardadditionsverfahren mit drei Aufstockungen kalibriert. Die Nachweisgrenzen für Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Ga sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11: Nachweisgrenzen für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver (3 s).

Element	c <sub>L</sub> / µg g <sup>-1</sup>	Element	c <sub>L</sub> / µg g <sup>-1</sup>
<sup>55</sup> Mn	0,2	<sup>65</sup> Cu	0,2
<sup>56</sup> Fe	0,9	<sup>64</sup> Zn	7
<sup>59</sup> Co	2	<sup>69</sup> Ga	8
<sup>58</sup> Ni	10		

Für Fe und Ni wurden Suspensionen des Pulvers AKP 30 für die Bestimmung der Nachweisgrenzen verwendet, für die übrigen Elemente Suspensionen des Pulvers ME/03. Es wurden Nachweisgrenzen im unteren µg g<sup>-1</sup>-Bereich erhalten. Die Nachweisgrenzen für Fe und Ga sind etwas höher, als es für hochreines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Fall wäre, da diese Elemente bereits in den Pulvern vorhanden waren, die zur Präparation der Suspensionen verwendet wurden.

Die Ergebnisse von quantitativen Analysen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben AKP 30, AKP 20 und ME/03 sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die für Fe in AKP 20 und ME/03 sowie für Cu erhaltenen Konzentrationen stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Dagegen ist für Fe in AKP 30 ein leichter und für Ga in ME/03 ein starker Minderbefund zu verzeichnen. Letzterer liegt wahrscheinlich an geringen Unterschieden in der Flüchtigkeit zwischen dem zugesetzten Ga und dem Ga aus der Probe. Wenn das zugesetzte Ga z.B. kurz vor der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix verdampft wird und das Ga aus der Probe zur selben Zeit wie die Matrix, werden Signalunterdrückungen (siehe auch Abb. 30) das letztere Ga stärker beeinflussen. Dass dieses Problem nur bei Ga aufgetreten ist, kann an der chemischen Ähnlichkeit zwischen Ga und dem leichteren Homologen Al liegen.

Tabelle 12: Spurenelementgehalte in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern, Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Probe	Element	Konzentration / $\mu\text{g g}^{-1}$	Literaturwerte / $\mu\text{g g}^{-1}$
AKP 30	Fe	5,1 (0,3)	7,9 (1,4) [53]
			7,5 (0,4); 5,8 (0,5) [35]
			6,9 (1,1) [56]
			8,1 (0,5) [36]
			7,6; 7,1 [34]
AKP 20	Fe	10 (4)	9,4 (2,2); 11 (2) [53]
			10,4 (0,2); 8,1 (0,5) [35]
			9,1 (0,6) [36]
			10,9; 10,2 [34]
ME/03	Fe	270 (50)	359 (20); 326 (8) [34]
			217,8 (9,6) [70]
			247 (17); 218 (18) [71]
			251 (3) [72]
			244 (8) [38]
	Cu	1,5 (0,3)	195 (10) [73]
			1,1 (0,1); 1,3 (0,05) [34]
			1,7 (0,1) [70]
			1,3 (0,2) [71]
			1,5 [72]
			1,74 (0,12) [73]
Ga	48 (3)	87 (2,4); 90 (1,3) [34]	
		107,5; 92 (0,8) [72]	
		89 (3) [38]	

Die Präzision der Analysenergebnisse ist insgesamt eher niedrig, was sicher mit der manuellen Dosierung der Proben zusammenhängt. Durch eine bessere Homogenisierung der Suspensionen, zum Beispiel mit einer Ultraschallsonde, sowie durch automatisierte Dosierung ließe sich die Präzision wahrscheinlich erheblich verbessern.

### 3.6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die elektrothermische Verdampfung erstmals in Verbindung mit einem ICP-MS mit Arraydetektor betrieben. Im Falle des verwendeten Temperaturprogrammes wurden Elemente unterschiedlicher Flüchtigkeit nacheinander verdampft. Die Unterschiede in den Erscheinungszeiten von Mn, Fe, Co und Ni fielen bei Suspensionen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jedoch geringer aus als bei der Analyse wässriger Lösungen.

Bei der Analyse von wässrigen Lösungen und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen betrug der lineardynamische Bereich jeweils 3-5 Größenordnungen für den Fall des niedrigen Empfindlichkeitsmodus des Detektors. Die erreichten Nachweisgrenzen liegen im pg-Bereich bei der Analyse von wässrigen Lösungen und im niedrigen  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich bei der Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen. Dabei erhöhen die in den zur Herstellung von Blindproben verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern enthaltenen Verunreinigungen die Nachweisgrenzen für Fe und Ga bei den Suspensionen. Die Nachweisgrenzen für die anderen Elemente dürften niedriger werden, sobald der höhere Empfindlichkeitsmodus des Detektors praktisch nutzbar sein wird.

Für Fe und Cu konnten bei einer Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren richtige Analyseergebnisse erhalten werden, während für Ga deutliche Minderbefunde auftraten. Letzteres ist wahrscheinlich auf Signalunterdrückungen zurückzuführen, die bei der Verflüchtigung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix für das Ga aus der Probe auftreten und sich in den Intensitäts-Zeit-Verläufen durch einen Doppelpeak bemerkbar machen.



# 4

## Untersuchung der Wirkung thermochemischer Reagenzien in der Analyse von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mittels ETV-ICP-MS von Suspensionen mit Hilfe von Radiotracern

B. U. Peschel, J. A. C. Broekaert, A radiotracer study on the volatilization and transport effects of thermochemical reagents used in the analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders by slurry ETV-ICP-MS, in Vorbereitung.

---

## 4 Untersuchung der Wirkung thermochemischer Reagenzien in der Analyse von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mittels ETV-ICP-MS von Suspensionen mit Hilfe von Radiotracern

### 4.1 Einleitung

Der Einsatz thermochemischer Reagenzien ist in der Graphitrohr-AAS [114] weit verbreitet. Auch bei der Verwendung der elektrothermischen Verdampfung als Probenzuführungstechnik für die ICP-OES [87, 115] und ICP-MS [116, 117] werden häufig thermochemische Reagenzien verwendet. Studien zur Wirkung der thermochemischen Reagenzien sind für Anwendungen in der AAS in großer Zahl durchgeführt worden [118-122], und für einzelne Reaktionen mit Analyten [123-125] oder mit dem Material der Verdampfungseinheit [126-129] konnten die Mechanismen bereits aufgeklärt werden.

In der ETV-ICP-OES und -MS haben thermochemische Reagenzien jedoch nicht nur im Graphitrohr, sondern auch auf den Transport der Analyten von der ETV zum ICP oft einen erheblichen Einfluss. In der Vergangenheit wurden für die Bestimmung von Transporteffizienzen eine Reihe von Verfahren entwickelt. Aus den erhaltenen Signalen wurden durch viele Autoren Rückschlüsse zu Transportverlusten gezogen, wobei u.a. durch Kántor [130] die theoretischen Grundlagen erarbeitet wurden. Oft wird die Krümmung der Kalibrierkurven zur Konzentrationsachse als Maß für Transportverluste gewählt, wobei jedoch eine Quantifizierung der Transportverluste auf diesem Wege nicht möglich ist. Die Vielfalt der Arbeiten, bei denen nach diesem Verfahren vorgegangen wurde [131-134], hängt sicher auch mit dem vergleichsweise geringen erforderlichen experimentellen Aufwand zusammen.

In mehreren Arbeiten [92, 135, 136] wurden für die Bestimmung von Transporteffizienzen indirekt die Rückstände der Analyten bestimmt, die nach wiederholten Verdampfungszyklen im Transportweg verbleiben. Dazu wurden sie in Säure aufgelöst und die Lösungen analysiert. Schmertmann et al. [137] schieden das Aerosol aus der ETV dagegen am Ende des Transportweges auf Watte ab, von der es anschließend mit Säure ausgewaschen wurde. Da beim Auflösen stets eine erhebliche Verdünnung auftritt, müssen in solchen Studien Analytmengen im  $\mu\text{g}$ -Bereich verdampft werden, während bei der ETV-ICP-OES und der ETV-ICP-MS die typischen Analytmengen

im ng- bis pg-Bereich liegen. Durch Schäffer und Krivan [138] wurden die Aerosole auf Filtern abgeschieden mit anschließendem Aufschluss. Durch den Einsatz von Radiotracern konnten die benötigten Analytmengen bis in den ng-Bereich reduziert werden.

Um auch feinste Partikel und Gase verlässlich auffangen zu können, wurde von einigen Autoren [139, 140] der Gasstrom aus der ETV in Waschflaschen geleitet, die mit verdünnter Säure gefüllt waren. Ein ähnliches Verfahren wurde durch Kántor und Güçer [136] eingesetzt, wobei anstelle der Waschflaschen von übersättigtem Wasserdampf Gebrauch gemacht wurde. Auch bei diesen Verfahren kann eine Verdünnung jedoch nicht vermieden werden.

Ertas und Holcombe [141] beschrieben eine Abscheidung des Aerosols aus der ETV, indem es elektrostatisch auf Pt-Folien aufgefangen wurde, von denen die Analyten anschließend wieder gelöst wurden. Bei diesen Experimenten konnten ng-Analytmengen verwendet werden, da das Lösungsvolumen sehr klein war und das Aerosol innerhalb von 30 Verdampfungszyklen akkumuliert wurde.

Von all diesen Verfahren erscheint die Verwendung von Radiotracern, die am Ende des Transportweges auf Filtern abgeschieden werden, als am wenigsten fehleranfällig, da keine Blindwerte, etwa aus Aufschlussreagenzien, die Ergebnisse verfälschen können. Zudem steht mit der  $\gamma$ -Spektrometrie eine unabhängige Analysenmethode für die Bestimmung der abgeschiedenen Analytmengen zur Verfügung, so dass Missdeutungen aufgrund von Matrixeffekten weitgehend verhindert werden können. Infolge der hohen Empfindlichkeit der  $\gamma$ -Spektrometrie können zudem die verdampften und aufgefangenen Analytmengen auf Größenordnungen reduziert werden, wie sie bei der ETV-ICP-OES oder -MS gebräuchlich sind. Beim Arbeiten mit Radiotracern kann nicht nur die Transporteffizienz, sondern zugleich auch die Verdampfungseffizienz problemlos bestimmt werden, da die im Graphitrohr verbleibenden Radionuklide ohne Lösungsschritte zuverlässig detektiert werden können.

Bei den oben erwähnten Studien beschäftigte man sich ausschließlich mit der Verdampfung der Analyten aus wässrigen Lösungen, sodass die dann eingesetzten thermochemischen Reagenzien die einzige Matrix darstellten. Es gibt aber weit weniger Untersuchungen zur Verdampfung von Analyten in Gegenwart einer Matrix. Fonseca und Miller-Ihli [142] führten eine Studie durch, bei der Einflüsse von Pd-Zusätzen

und Veraschung mit O<sub>2</sub> auf die Signale und die Linearität der Kalibrierkurven für V, Mn, Ni, Cu und Pb im Falle von Bestimmungen in organischen Matrices untersucht wurden. Ziel dieser Untersuchung war es, die Transporteigenschaften der Probenbestandteile an die bei rein wässrigen Lösungen anzugleichen, wozu sich eine Entfernung der Matrix durch Pyrolyse unter Sauerstoffzufuhr als besonders nützlich erwies. Bei gleichzeitigem Zusatz von Pd konnten die Signale gesteigert werden, was auf eine Verbesserung der Transporteffizienzen zurückzuführen ist [143].

Anders als bei organischer Materie lassen sich die meisten anorganischen Matrices nicht bei moderaten Temperaturen zersetzen, weshalb eine Entfernung der Matrix in diesen Fällen nicht ohne Analytverluste möglich ist. Eine Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren wird so bei der Analyse refraktärer Materialien wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> meist unumgänglich. Dass auch in diesen Fällen thermochemische Reagenzien hilfreich sein können, um die Empfindlichkeit zu verbessern, wurde in verschiedenen Arbeiten zur Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54, 56], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [144] und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [145] bereits aufgezeigt. Ob thermochemische Reagenzien in Anwesenheit einer refraktären Matrix primär die Verdampfungseffizienz oder eher die Transporteffizienz beeinflussen, konnte jedoch meistens nicht geklärt werden. Ebenso wäre es denkbar, dass die als thermochemische Reagenzien häufig verwendeten Halogenide kaum einen Einfluss auf die Verdampfung und den Transport der Analyten aus refraktären Materialien haben und statt dessen die Plasmabedingungen positiv beeinflussen [146].

Um die Fragen zu klären, inwiefern mit Hilfe von thermochemischen Reagenzien die quantitative Verdampfung von Spurenelementen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefördert werden kann und welchen Einfluss sie auf den Transport der Spurenelemente vom Graphitrohr zum ICP ausüben, wurden im Rahmen dieser Arbeit Radiotracer verwendet. So konnte für eine Auswahl verschiedener Reagenzien zunächst ihre Eignung für Analysen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern mittels ETV-ICP-MS geprüft werden. Unter Einsatz derselben Reagenzien wurden anschließend Verdampfungs- und Transporteffizienzen in der ETV bestimmt, wobei die durch Neutronenbestrahlung erzeugten radioaktiven Isotope der in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern anwesenden Spurenelemente bestimmt wurden.

## 4.2 Thermochemische Reagenzien für die elektrothermische Verdampfung

In der Graphitrohr-AAS werden thermochemische Reagenzien meistens mit dem Ziel eingesetzt, einen Verlust flüchtiger Analyten während des Pyrolyseschrittes zu verhindern. Palladium- und Magnesiumnitrat erwiesen sich für diese Zwecke als sehr gut geeignet [84, 114]. Weniger häufig wird eine Erhöhung der Flüchtigkeit angestrebt. In diesen Fällen ist es in der Regel zweckmäßiger, die Matrix bei niedrigeren Temperaturen zu entfernen, wie es zum Beispiel bei NaCl in Meerwasser-Proben durch eine Reaktion mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  möglich ist [147]. Da die zugegebene Menge an Reagenz üblicherweise erheblich größer ist als die des zu bestimmenden Analyten und sie in der Größenordnung der Matrixmenge liegt, werden die thermochemischen Reagenzien in der Graphitrohr-AAS auch als Matrix-Modifizier bezeichnet.

Beim Einsatz der elektrothermischen Verdampfung als Probenzuführungstechnik für die ICP-MS oder -OES werden thermochemische Reagenzien auch mit dem Ziel eingesetzt, die Verflüchtigungs- und Transporteffizienzen der Analyten zu verbessern. Sowohl anorganische als auch organische Verbindungen wurden bereits erfolgreich eingesetzt. Dies ist der Fall für  $\text{CoF}_2$  und  $\text{BaO}$  bei der Analyse von SiC [148, 149],  $\text{KSCN}$  bei der Bestimmung von  $^{135}\text{Cs}$  und  $^{137}\text{Cs}$  neben Ba [150],  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei der Analyse von Graphit und SiC [151], Pd bei der Analyse von Polyethylen [152] sowie Polyole bei der Bestimmung von B, As, Se, Sb, Cr und Mo in Wasserproben [153].

### 4.2.1 Thermochemische Reagenzien für die Direktanalyse von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Bei der Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Hilfe der OES mit dem Gleichstrombogen erreichten Schrön et al. [44] eine Verbesserung der Nachweisgrenzen für Mn, Fe, Co, Ni und Cu durch den Zusatz von NaCl. Dies wurde auf eine selektive Halogenierung dieser Elemente zurückgeführt, wie sie sich auch für die ETV-ICP-MS ausnutzen ließe.

Bei der Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern mittels ETV-ICP-OES wurden in der Vergangenheit bereits AgCl [53], PTFE-Pulver [54] und  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  [154] erfolgreich als thermochemische Reagenzien eingesetzt. In anderen Studien wurden durch Zusatz von  $\text{BaCl}_2$ , AgCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Signalverstärkungen erreicht [52, 155]. Auch wurde der Einsatz von  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  in der ETV-ICP-MS getestet [56], wobei festgestellt

wurde, dass der Zusatz beider Halogenide zu besseren Ergebnissen führte als der Zusatz von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ .

### 4.3 Radiotracer

Der Einsatz von Radiotracern zur Studie von Analytflüssen macht Gebrauch von der Tatsache, dass sich radioaktive Isotope eines Elementes chemisch genauso verhalten wie seine stabilen Isotope. Dies setzt allerdings voraus, dass die Radioisotope und die stabilen Isotope in derselben chemischen Form in der Probe vorliegen. Unter diesen Bedingungen können die verschiedensten Prozesse mit Radiotracern untersucht und optimiert werden, wie zum Beispiel Trennverfahren, chemische Reaktionen oder Diffusionsprozesse [156].

Die als Radiotracer verwendeten Isotope sind meist  $\beta^-$ - oder  $\gamma$ -Strahler.  $\beta^-$ -Strahlung entsteht beim Zerfall eines Neutrons zu einem Proton und einem Elektron ( $\beta^-$ ) oder durch Zerfall eines Protons zu einem Neutron und einem Positron ( $\beta^+$ ), wobei jeweils ein Teil der freigesetzten Energie an ein Neutrino oder Antineutrino abgegeben wird. Daher hat die  $\beta^-$ -Strahlung eine kontinuierliche Energieverteilung. Anstelle des  $\beta^+$ -Zerfalls findet bei einigen Nukliden Elektroneneinfang ( $\epsilon$ ) statt. Dabei wird ein kernnahes Elektron vom Kern aufgenommen, wodurch ein Proton in ein Neutron umgewandelt und ein Neutrino ausgesandt wird. Die Detektion eines solchen Zerfalls ist nur anhand der charakteristischen Strahlung möglich, die bei der Auffüllung der Elektronenlücke durch äußere Elektronen ausgesandt wird.

$\gamma$ -Strahlung entsteht durch den Übergang eines Atomkerns von einem angeregten Zustand in einen niederenergetischen Zustand. Da hierbei nur ein Photon emittiert wird, besteht  $\gamma$ -Strahlung aus Photonen mit genau definierter Energie. Bei den meisten radioaktiven Zerfällen wird auch  $\gamma$ -Strahlung emittiert.

#### 4.3.1 Neutronenaktivierung

Um zu gewährleisten, dass die als Radiotracer verwendeten Isotope sich in derselben chemischen Form befinden wie die in der untersuchten Probe vorhandenen stabilen Isotope der jeweiligen Elemente, kann man für die Produktion der Radiotracer sehr gut von der Neutronenaktivierung Gebrauch machen. Bei der Neutronenaktivierung

wird die zu aktivierende Probe einem starken Neutronenfluss bekannter Intensität ausgesetzt, wodurch die bestrahlten Atomkerne A mit den Neutronen n wechselwirken:



Die Produkte hiervon sind meist  $\beta$ -Strahler, in vielen Fällen aber auch stabile Isotope. Die Bildungsrate der Radioisotope [157] hängt von dem Einfangsquerschnitt  $\sigma$  des Ausgangsnuklids, dem Neutronenfluss  $\phi$  und der Anzahl der bestrahlten Nuklide N ab:

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma\phi N \quad (4)$$

Die Zerfallsrate der gebildeten Radionuklide  $N^*$  wird durch die Zerfallskonstante  $\lambda$  bestimmt und Aktivität genannt:

$$-\frac{dN^*}{dt} = \lambda N^* \quad (5)$$

Somit ergibt sich am Ende der Bestrahlungszeit  $t_b$  eine Anzahl an Radionukliden von

$$N_0^* = \frac{\sigma\phi N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_b}) \quad (6)$$

In der Zeit t zwischen der Bestrahlung der Probe und der Messung der Aktivität verringert sich die Anzahl an Radionukliden aufgrund des radioaktiven Zerfalls:

$$N^*(t) = N_0^* e^{-\lambda t} = \frac{\sigma\phi N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_b}) e^{-\lambda t} \quad (7)$$

In Tabellenwerken wird anstelle der Zerfallskonstante  $\lambda$  meistens die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  aufgeführt. Sie gibt die Zeit an, innerhalb derer sich die Aktivität eines Radionuklids um die Hälfte verringert, und hängt mit der Zerfallskonstante zusammen:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (8)$$

### 4.3.2 Gammaspektrometrie

Zur Strahlungsdetektion werden in der  $\gamma$ -Spektrometrie meist Halbleiterdetektoren eingesetzt, die heutzutage in der Regel aus hochreinem Germanium (HPGe) bestehen. Die Funktionsweise der Ge-Detektoren basiert auf denselben Prinzipien wie die

der Si(Li)-Detektoren (Abschnitt 2.3.3). Dabei besitzen aber HPGe-Detektoren eine höhere Empfindlichkeit für Strahlung im hohen keV-Bereich als Si(Li)-Detektoren.

$\gamma$ -Spektren weisen häufig neben den als Photopeaks bezeichneten  $\gamma$ -Linien der Radionuklide weitere Signale auf [158]. Der auf kosmische Strahlung zurückzuführende Untergrund im  $\gamma$ -Spektrum lässt sich durch Bleiabschirmung deutlich verringern, während der durch inelastische Streuung der Photonen erzeugte Compton-Untergrund nicht abgeschirmt werden kann. Er fängt bei einer Energie von null an und reicht bis 150-300 keV unterhalb des Photopeaks. Bei sehr harter  $\gamma$ -Strahlung können durch die Bildung von Elektron-Positron-Paaren auch Escape-Peaks entstehen. Da jedes dieser Teilchen eine Energie von 511 keV besitzt, treten zusätzliche Signale bei einer um 511 keV und 1022 keV gegenüber dem Photopeak verringerten Energie auf, wenn  $\gamma$ -Strahlung mit Energien größer als 1600 keV von der Probe emittiert wird.

Bei einem HPGe-Detektor benötigt man zur Effizienzkalibrierung Strahler definierter Aktivität, die  $\gamma$ -Linien bei verschiedenen Energien besitzen, da die Zähleffizienz von der Energie der Strahlung abhängt. Um eine längere Nutzung dieser Kalibrierproben zu ermöglichen, bestehen sie meistens aus Nukliden mit relativ langer Halbwertszeit. Für Analysen, bei denen nur Aktivitätsverhältnisse bestimmt werden sollen und keine absoluten Aktivitäten, ist dagegen nur eine Energiekalibrierung des Detektors erforderlich, wozu lediglich Strahler mit bekannten  $\gamma$ -Linien benötigt werden.

### **4.3.3 Einsatz von Radiotracern zur Untersuchung der Wirkung thermochemischer Reagenzien**

Radiotracer sind bereits mehrfach für die Untersuchung des Verdampfungsverhaltens verschiedener Elemente in der Graphitrohr-AAS eingesetzt worden. So haben Krivan et al. mit Hilfe von Radiotracern Verluste von Pb [159] und Se [160] während des Vorbehandlungsschrittes im Temperaturprogramm unter verschiedenen Bedingungen bestimmt und das Verhalten von Cr im Graphitrohr studiert [161]. Auch wurden die Abscheidungseffizienzen für Hydride von As und Se [162] sowie für Ni(CO)<sub>4</sub> [163] im Graphitrohr von Dočekal et al. mit Hilfe von Radiotracern ermittelt. Weiter wurde die Möglichkeit einer Spuren-Matrix-Trennung für die Bestimmung einer Reihe von Metallen in Mo-Pulver von Dočekal et al. [164] untersucht, und mit Hilfe von Radiotracern wurde ein dazu geeignetes Temperaturprogramm erarbeitet.

Reisch [50] setzte zur Bestimmung der Verdampfungseffizienz für Fe in der ETV-ICP-OES  $^{59}\text{Fe}$  als Radiotracer ein. Dazu wurde ein keramisches Pulver ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) als Matrix verwendet, und es stellte sich heraus, dass nur unter Einsatz von  $\text{AgCl}$  oder  $\text{BaCl}_2$  eine quantitative Verflüchtigung von Fe erreicht werden kann. Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{PTFE} + \text{NaF}$  konnte die Verdampfungseffizienz zwar ebenfalls gesteigert werden, aber nicht auf 100%. Leider ist aus der entsprechenden Veröffentlichung nicht ersichtlich, ob das  $^{59}\text{Fe}$  durch Neutronenaktivierung der Probe erzeugt oder als Lösung hinzugegeben wurde. Als Verdampfungseinheit wurde ein Graphitbecher verwendet, und die verflüchtigten Analyten wurden durch eine enge Kapillare ins ICP geleitet. Der Einfluss der Zusätze auf die Transporteffizienz für Fe wurde in dieser Studie jedoch nicht untersucht, sondern nur ihr Einfluss auf die Verdampfung von Fe und Cd.

#### 4.3.4 Einsatz von Radiotracern zur Bestimmung von Transporteffizienzen

Für die Bestimmung der Transporteffizienzen beim Einsatz der elektrothermischen Verdampfung als Probenzuführungstechnik wurden in der Vergangenheit außer den erwähnten Arbeiten nur wenige Untersuchungen mit Radiotracern durchgeführt. Zur Geräteoptimierung wurden im Fall von wässrigen Lösungen von Schäffer [165] Radioisotope eingesetzt, wobei für verschiedene Analyten die Transporteffizienz durch Verbesserung der Geometrie des Transportweges erhöht werden konnte. In einer Studie von Barth et al. [166] wurde das Verhalten von Radioisotopen, die durch Neutronenaktivierung von Verunreinigungen in SiC erzeugt wurden, mit dem von Isotopen verglichen, die aus wässrigen Lösungen zugesetzt wurden. Da eine gute Übereinstimmung gefunden wurde, konnten mit Hilfe der Letzteren die Transportverluste bei der Analyse von SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiO}_2$  bestimmt werden. In dieser Studie wurde die Probe von einer Wolframwendel verflüchtigt, und es konnte ohne Zusatz thermochemischer Reagenzien eine quantitative Verdampfung der meisten Analyten erreicht werden. Es wurde jedoch nicht untersucht, ob durch die Zugabe thermochemischer Reagenzien die Transporteffizienz verbessert werden konnte.

## 4.4 Instrumentation

In den folgenden Experimenten mit der ETV-ICP-MS wurde mit der HGA-600MS von PerkinElmer als kommerzieller ETV-Einheit gearbeitet. Diese wurde in Verbindung mit dem Elan 6000 ICP-MS von PerkinElmer/Sciex betrieben. Die Experimente mit Radiotracern wurden dagegen mit einer selbstgebaute ETV-Einheit durchgeführt.

### 4.4.1 HGA-600MS

Diese ETV-Einheit ist eine Weiterentwicklung einer von PerkinElmer erhältlichen Atomisierungseinheit für die Graphitrohr-AAS [90]. Zur Verdampfung wird ein längsbeheiztes Graphitrohr verwendet, das über Graphitzylinder elektrisch kontaktiert wird. Das Prinzip der HGA-600MS ist in Abb. 31 dargestellt.

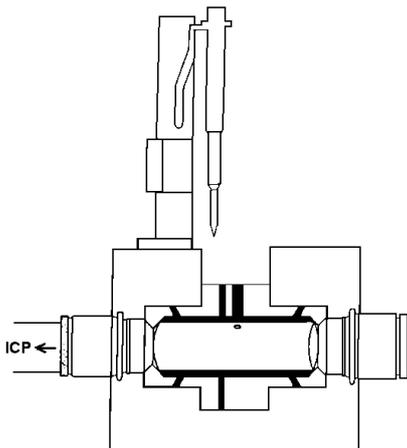


Abb. 31: Aufbau der HGA-600MS (PerkinElmer).

Während der Trocknungs- und Vorbehandlungsschritte wird intern ein Argonstrom durch beide Enden ins Graphitrohr geleitet, welcher durch die Dosieröffnung austritt. Darüber hinaus wird während dieses Schrittes der Trägergasstrom am Graphitrohr vorbei ins ICP geleitet. Beim Verdampfungsschritt wird die Dosieröffnung des Graphitrohres mittels einer Graphitspitze verschlossen, und der Trägergasstrom wird an einem Ende in das Graphitrohr geleitet, so dass die verflüchtigte Probe durch das andere Ende in den Transportschlauch und weiter ins Plasma gebracht wird. Die HGA-600MS wird über dieselbe Software wie das ICP-MS gesteuert, so-

dass eine Synchronisation des Anfangs des Verdampfungsschrittes mit der Messung gewährleistet werden kann.

Für die Dosierung von Flüssigkeiten wird ein Autosampler (AS-60) in Verbindung mit der ETV verwendet, mit dem Probenvolumina zwischen 1  $\mu\text{L}$  und 99  $\mu\text{L}$  ins Graphitrohr pipettiert werden können. Zur Homogenisierung von Suspensionen vor der Dosierung ins Graphitrohr ist die HGA-600MS mit einer Ultraschallsonde ausgestattet. Diese taucht in das Autosampler-Gefäß ein, und für eine Dauer von 5-120 s wird eine wählbare Ultraschallleistung ausgesendet.

#### 4.4.2 Elan 6000

Der Transportschlauch der HGA-600MS wird über einen Adapter direkt mit der Torch des ICP-MS verbunden. Die wesentlichen Spezifikationen des Elan 6000 sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Geräteparameter des Elan 6000 von PerkinElmer/Sciex.

Plasma-Torch	Quarz, Injektorrohr aus Korund
Gasströme	Äußerer Gasstrom: 15 L min <sup>-1</sup> Mittlerer Gasstrom: 0,8 L min <sup>-1</sup> Transportgasstrom: variabel zwischen 0,01 und 1,50 L min <sup>-1</sup>
Konen	Sampler: Nickel, Öffnung 1,1 mm Skimmer: Nickel, Öffnung 0,9 mm
Ionenoptik	Eine Zylinder-Linse
Massenfilter	Quadrupol
Detektor	SEV mit diskreten Dynoden
Detektionsmodus	Dual-Modus (parallele Analogauslesung und Pulszählung)

Die Einstellungen der Torchposition (x/y), der Parameter der Ionenlinse und des Transportgasstromes wurden für den Fall der pneumatischen Zerstäubung einer 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  Rh-Lösung regelmäßig optimiert. Bei Bedarf wurden die Massenkalisierung, die Auflösung und die Detektorspannungen für Puls- und Analogmodus zwischen den Messreihen nachgeregelt.

#### 4.4.3 ETV-Einheit für Radiotracer-Experimente

Um die HGA-600MS nicht irreversibel mit radioaktiven Isotopen zu kontaminieren, wurde für die Experimente mit Radiotracern eigens eine ETV-Einheit angefertigt. Diese wird schematisch in Abb. 32 wiedergegeben.

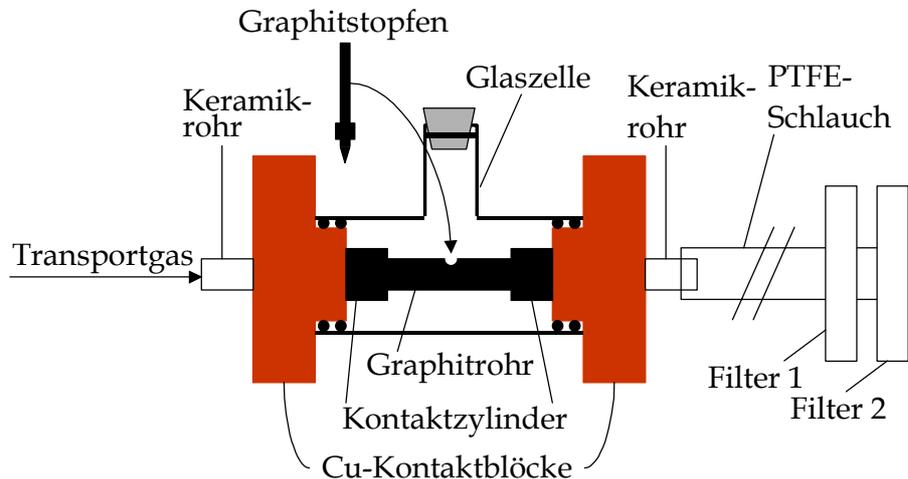


Abb. 32: Experimenteller Aufbau für die Experimente mit Radiotracern.

Das Innere der Glaszelle wird mit einem Argonstrom gespült, ein zweiter Argonstrom (Transportgas) wird durch das Graphitrohr und den Transportschlauch zu zwei hintereinander angebrachten Filtern geleitet. Zur elektrischen Beheizung werden zwei wassergekühlte Kupferblöcke verwendet. In diesen sind die Kontaktzylinder aus Graphit befestigt, die das Graphitrohr halten. Das Graphitrohr wird nach dem Eindosieren der Probe mit einem Graphitstopfen und die Glaszelle mit einem Stopfen aus Speckstein verschlossen. Der Stopfen aus Speckstein wird genau wie die Kontaktblöcke aus Cu mit O-Ringen gegen die Glaszelle abgedichtet. Um die Kunststoffschläuche für den Ein- und Auslass des Transportgases mit den Kontaktblöcken zu verbinden, werden in diese Keramikröhrchen geschoben, die mit PTFE-Band gegen die Blöcke aus Cu abgedichtet sind. Sämtliche Graphitteile sowie der Transportschlauch sind baugleich mit jenen, die in der HGA-600MS eingesetzt werden.

## 4.5 Optimierung der Messbedingungen der ETV-ICP-MS

Entsprechend den Empfehlungen des Geräteherstellers wurden zur Optimierung der Detektoreinstellungen, der Linsenspannung und der Position der Torch regelmäßig Messungen bei pneumatischer Zerstäubung von wässrigen Lösungen vorgenommen. Der Trägergasstrom wurde auch speziell für die elektrothermische Verdampfung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen optimiert, wobei die in Abb. 33 wiedergegebenen Abhängigkeiten für die einzelnen Isotope erhalten wurden.

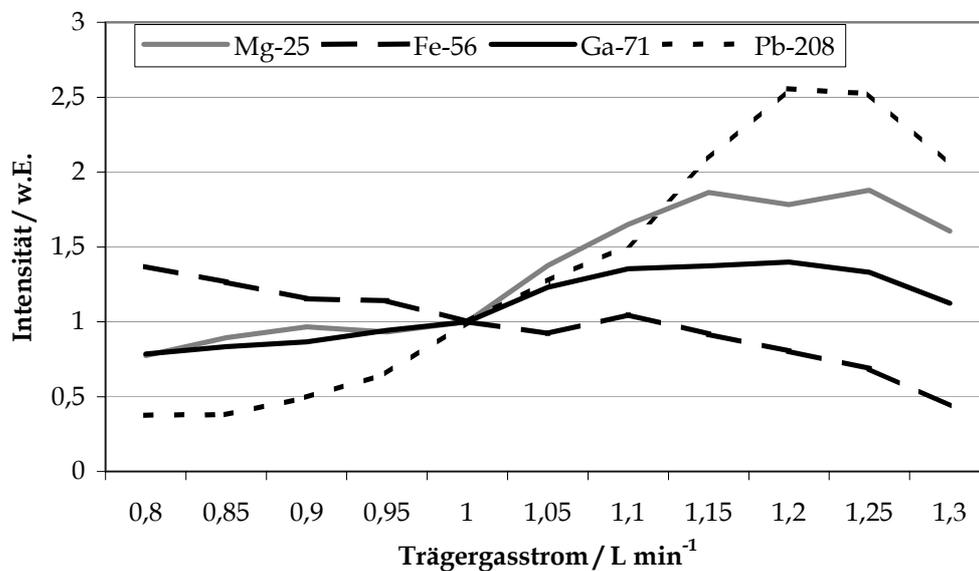


Abb. 33: Einfluss des Trägergasstromes auf die Signale für Mg, Fe, Ga und Pb bei der elektrothermischen Verdampfung in Verbindung mit der ICP-MS.

Für die Elemente Mg, Ga und Pb erwies sich ein Trägergasstrom von etwa  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  als optimal, während das Signal für Fe mit steigendem Gasstrom kontinuierlich sinkt. Der Einfluss des Trägergasstromes auf die Signale ist bei der Probenzuführung über ETV deutlich geringer als bei der pneumatischen Zerstäubung (Abb. 34), sodass durch eine Änderung des Gasstroms höchstens ein Verlust von ca. 50% der maximalen Intensität auftreten kann (Pb und Mg). In den folgenden Experimenten wurde stets mit einem Trägergasstrom von  $1 \text{ L min}^{-1}$  gearbeitet.

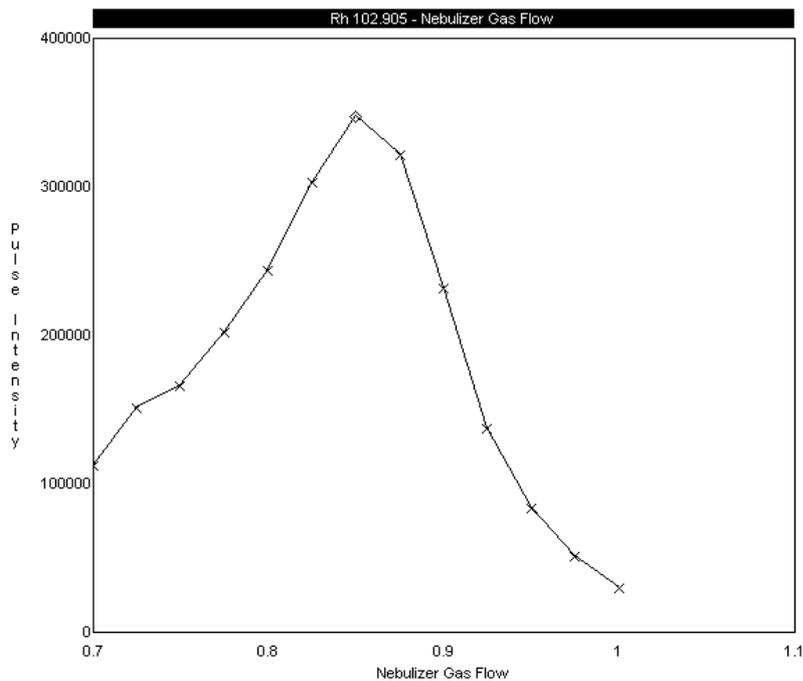


Abb. 34: Einfluss des Trägergasstromes auf die Signale für Rh bei der ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung.

### 4.5.1 Ultraschallsonde

Um die besten Einstellungen für die Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen mittels ETV-ICP-MS zu ermitteln, wurde die Leistung der Ultraschall-Homogenisierung sowie deren Dauer variiert. Es stellte sich heraus, dass die Signale für Mg, Fe, Ga und Pb kontinuierlich mit steigender Ultraschalleistung zunehmen. Bei zu hoher Leistung fing die Probe jedoch an zu verspritzen. Um dies zu verhindern, wurde für alle weiteren Experimente bei einer Leistung von 7,5 W (30% der Maximalleistung) gearbeitet. Die höchsten Intensitäten wurden bei einer sehr kurzen Homogenisierungszeit erhalten. Für die Erzeugung einer homogenen Suspension stellte sich jedoch nach visueller Beurteilung heraus, dass die Dauer der Homogenisierung mindestens 20 s betragen soll.

### 4.5.2 Temperaturprogramm

Als erster Schritt bei der Entwicklung eines geeigneten Temperaturprogrammes für die Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde die optimale Temperatur des Verdampfungsschrittes ermittelt (Abb. 35).

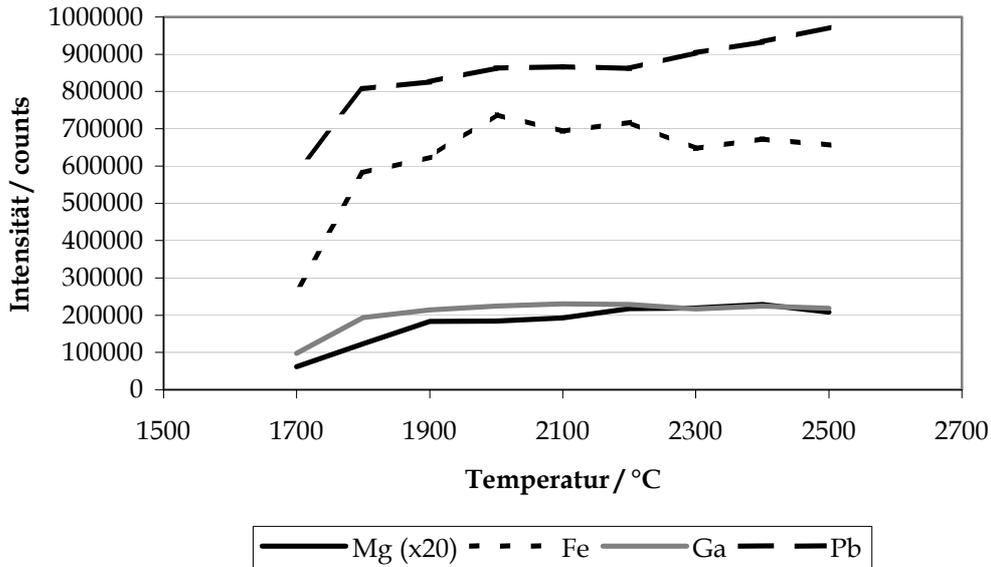


Abb. 35: Verdampfungskurven für Mg, Fe, Ga und Pb aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der ETV-ICP-MS.

Es stellte sich heraus, dass bei Verdampfungstemperaturen oberhalb von etwa 2000 °C gleichmäßig hohe Signale für alle untersuchten Elemente erhalten werden. Um die Verdampfungseffizienz möglichst hoch zu halten, wurde bei den folgenden Arbeiten stets mit einer Verdampfungstemperatur von 2300 °C gearbeitet.

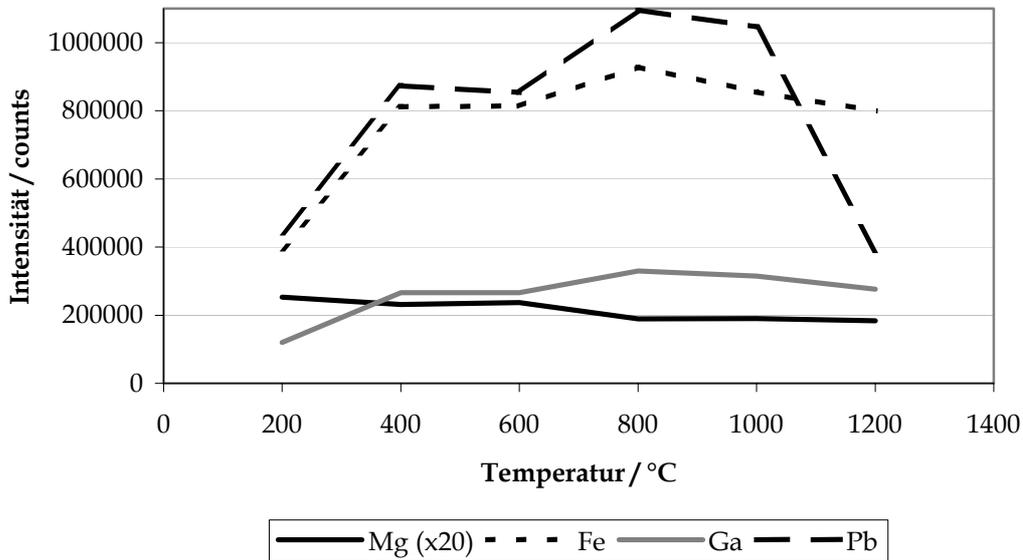


Abb. 36: Vorbehandlungskurven für Mg, Fe, Ga und Pb in der Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels ETV-ICP-MS.

Analog zur optimalen Verdampfungstemperatur wurde auch die optimale Vorbehandlungstemperatur ermittelt. Es ergaben sich die in Abb. 36 gezeigten Signalver-

läufe. Hierbei zeigte es sich, dass Vorbehandlungstemperatur kaum einen Einfluss auf die Signale für Mg hat, dagegen traten bei Temperaturen von mehr als 1000 °C für Pb Verluste auf, auch wurden bei 200 °C deutlich niedrigere Signale für Fe, Ga und Pb erhalten als bei höheren Vorbehandlungstemperaturen. Die höchsten Signale wurden mit einer Vorbehandlungstemperatur von 800 °C erhalten, was jedoch bei der Verwendung thermochemischer Reagenzien als Vorbehandlungstemperatur zu hoch sein könnte. Um vorzeitige Materialverluste auszuschließen, wurde im Folgenden mit Vorbehandlungstemperaturen von 400 – 600 °C gearbeitet. Das gesamte als optimal ermittelte Temperaturprogramm wird in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14: Temperaturprogramm für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern mittels ETV-ICP-MS.

Schritt	Temperatur / °C	Rampenzeit / s	Haltezeit / s	Gasstrom / L min <sup>-1</sup>	Richtung
Trocknung	100	20	15	0,3	Abzug
Vorbehandlung	400 <sup>a</sup>	5	30	0,3	Abzug
Verdampfung	2200	0	6	1	ICP
Ausheizen	2500	1	5	1,3	ICP
Abkühlung	20	5	30	1,3	ICP

<sup>a</sup> 600 °C bei Zusatz von PdCl<sub>2</sub>, IrCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> und C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Na

Stets wurde 2 s vor dem Beginn des Verdampfungsschrittes die Dosieröffnung des Graphitrohres verschlossen, und die Messung der transienten Signale wurde 0,5 s nach Anfang des Verdampfungsschrittes gestartet, um den von <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup> herrührenden Untergrundbeitrag zum Signal für <sup>56</sup>Fe möglichst gering zu halten.

#### 4.6 Thermochemische Reagenzien für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern mittels ETV-ICP-MS

Als nächster Schritt wurde eine Reihe von thermochemischen Reagenzien auf ihre Eignung für die Bestimmung von Spurenelementen in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern mittels ETV-ICP-MS untersucht. Die Gründe für die Auswahl der einzelnen Reagenzien werden in den folgenden Unterabschnitten zusammen mit den jeweiligen Ergebnissen be-

sprochen. Zum Einsatz kamen Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, IrCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, AgCl, C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Na, NaCl, NaF, NH<sub>4</sub>Cl und NH<sub>4</sub>F. Sofern nicht anders angegeben, wurden für die Analyten <sup>25</sup>Mg, <sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe, <sup>63</sup>Cu, <sup>71</sup>Ga und <sup>208</sup>Pb die Signale aufgenommen. Diese Analyten wurden ausgewählt, da für sie bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern messbare Signale erhalten wurden. Fe hat als Spurenelement einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aufgrund der möglichen <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>-Interferenz wurde neben dem Hauptisotop <sup>56</sup>Fe auch das Isotop <sup>57</sup>Fe erfasst. Ga ist aufgrund der Vergesellschaftung mit Al in den meisten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern in relativ hohen Konzentrationen enthalten, und es kommt nur selten als Verunreinigung in den zugesetzten Substanzen vor. Anstelle des häufigsten Isotops <sup>69</sup>Ga wurde das Isotop <sup>71</sup>Ga für die Analysen verwendet, da hier keine Interferenz mit <sup>138</sup>Ba<sup>2+</sup> auftritt. Ebenso wurde für Mg vom selteneren Isotop <sup>25</sup>Mg Gebrauch gemacht mit dem Ziel, eine Interferenz mit <sup>12</sup>C<sub>2</sub><sup>+</sup> auszuschließen, wie sie bei <sup>24</sup>Mg besteht. Als Analyt mit hoher Flüchtigkeit wurde Pb ausgewählt.

In den folgenden Experimenten wurden für jeden Verdampfungszyklus 10 µL einer Suspension mit 10 mg mL<sup>-1</sup> an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver A16 (Alcoa, USA) in H<sub>2</sub>O ins Graphitrohr gegeben. Das Volumen und die Konzentration der Lösungen der hinzugegebenen Reagenzien wurden variiert, und das Temperaturprogramm wurde nach der Dosierung von Suspension und Reagenz in den Graphitofen mit dem Trocknungsschritt gestartet.

#### 4.6.1 Nitrate

##### *Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

In der Graphitrohr-AAS ist der Einsatz von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sehr weit verbreitet. Man zielt dabei allerdings vorwiegend auf eine Stabilisierung flüchtiger Analyten während des Pyrolyse- bzw. Vorbehandlungsschrittes. Um zu untersuchen, ob durch Zugabe von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei der Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern auch die Empfindlichkeiten für die oben genannten Analyten in der ETV-ICP-MS verbessert werden können, wurden Experimente mit 10, 20, 50, 100, 200, 500 und 1000 ng Pd durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden anstelle der Signale von <sup>25</sup>Mg diese von <sup>24</sup>Mg gemessen, und <sup>57</sup>Fe wurde nicht erfasst. Die Ergebnisse sind in Abb. 37 wiedergegeben.

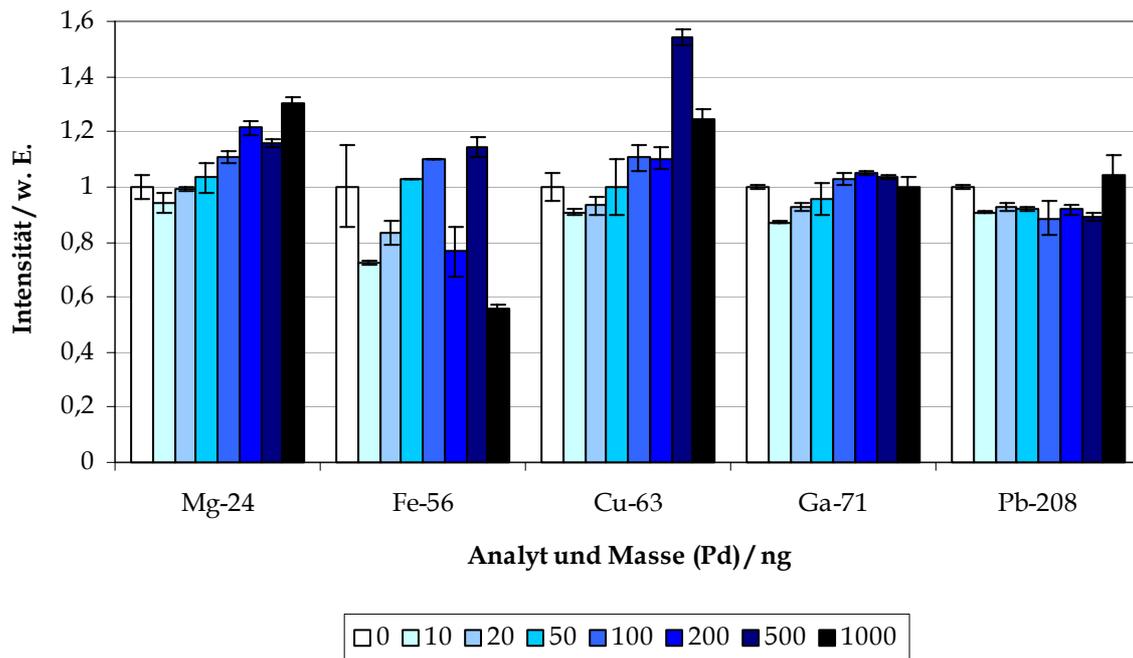
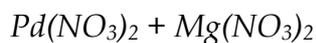


Abb. 37: Einfluss der Zugabe von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Signale für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb. Die Fehlerbalken stellen aus zwei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

Für Mg und Cu wurde eine Erhöhung der Signale festgestellt, die mit der zugegebenen Menge an Pd stieg. Für die anderen Elemente wurde dagegen keine signifikante Steigerung der Signale erhalten. Für Fe waren bei einem Zusatz von 50, 100 und 500 ng Pd zwar leichte Zunahmen der Signale zu beobachten, diese lagen jedoch im Bereich der Schwankungen der Signale, die ohne Zusatz von Pd erhalten wurden. Die Blindwerte der zugegebenen Pd-Salze waren in allen Fällen deutlich niedriger als die beobachteten Steigerungen der Signale.



In der Graphitrohr-AAS wird eine Kombination zweier Modifier häufig genutzt, um optimale Pyrolyse- und Atomisierungsbedingungen zu erreichen. Oft findet eine Mischung von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Verwendung, wobei je nach Aufgabe verschiedene Mischungsverhältnisse zum Einsatz kommen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob durch Zugabe von einem 1:1-Gemisch (m/m) die Empfindlichkeit für <sup>56</sup>Fe, <sup>63</sup>Cu, <sup>71</sup>Ga und <sup>208</sup>Pb in der ETV-ICP-MS beeinflusst wird. Hier-

zu wurden jeweils 10, 20, 50, 100, 250, 500, 750 und 1000 ng von Mg und Pd im Graphitrohr zugesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Abb. 38 wiedergegeben.

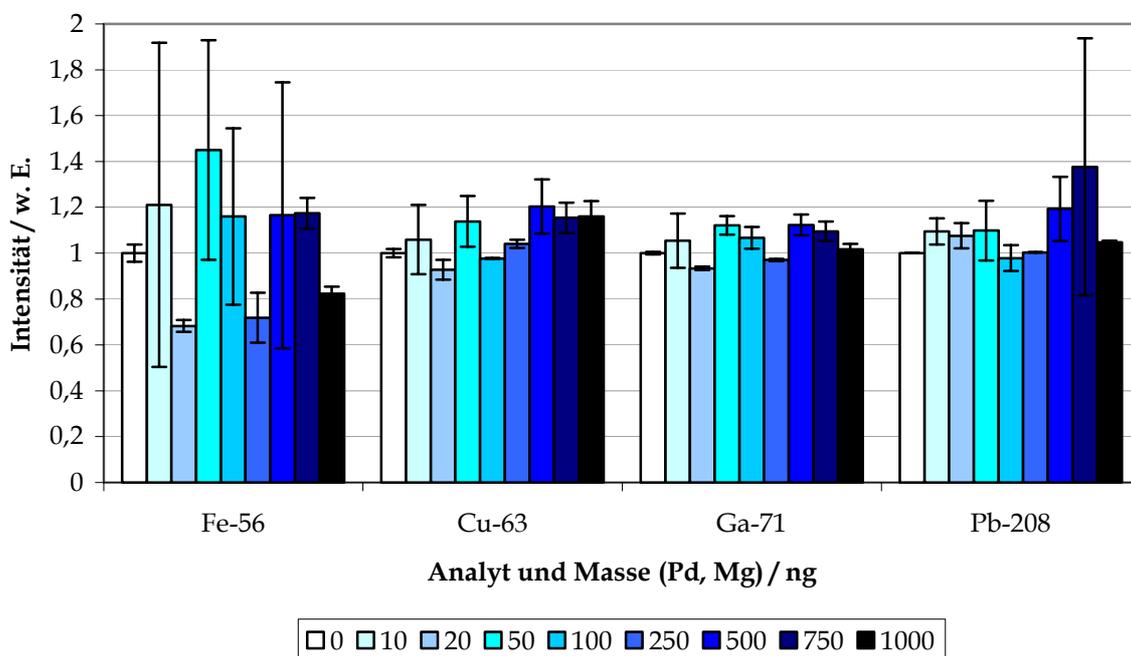


Abb. 38: Einfluss der Zugabe von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  auf die Signale für Fe, Cu, Ga und Pb. Die Fehlerbalken stellen aus zwei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

Für keines der untersuchten Elemente konnte eine signifikante Steigerung der Signale erreicht werden. Die Schwankungen bei den zwar höheren Signalen für Fe waren so groß, dass hier kein klarer Trend zu erkennen ist. Bei einer Zugabe von 500 ng Pd und Mg wurden Signalsteigerungen von ca. 20% für Cu erhalten.

#### 4.6.2 Halogenide

Da die Halogenide vieler Elemente deutlich niedrigere Schmelz- und Siedepunkte besitzen als ihre Oxide (Tabelle 15), müsste durch Halogenierung der Spurenelemente beziehungsweise der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix eine effektivere Verdampfung der Analyten erreicht werden können.

Tabelle 15: Schmelz- und Siedepunkte der Oxide und Halogenide für die Elemente Al, Mg, Fe, Cu, Ga und Pb [8].

Oxid	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C	Halogenid	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2054	ca. 3000	AlCl <sub>3</sub>	192,6	180 <sup>a</sup>
			AlF <sub>3</sub>	ca. 2250	1276 <sup>a</sup>
MgO	2826	3600	MgCl <sub>2</sub>	714	1412
			MgF <sub>3</sub>	1263	2227
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565		FeCl <sub>3</sub>	304	ca. 316
			FeF <sub>3</sub>	> 1000	
CuO	1446		CuCl <sub>2</sub>	630 <sup>b</sup>	
			CuF <sub>2</sub>	836	1676
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1807		GaCl <sub>3</sub>	77,9	201
			GaF <sub>3</sub>	> 1000	
PbO	888	1474	PbCl <sub>2</sub>	501	951
			PbF <sub>2</sub>	830	1293

<sup>a</sup> Sublimation  
<sup>b</sup> Zersetzung

### *PdCl<sub>2</sub>*

Durch Zusatz von PdCl<sub>2</sub> müsste es möglich sein, die für flüchtige Analyte stabilisierende Wirkung des Pd mit einer Halogenierung zu verbinden, was eine Verbesserung der Verdampfbarkeit der als Oxide gebundenen Analyte zur Folge haben sollte. Die Zugabe von PdCl<sub>2</sub> wurde bereits von Wende und Broekaert [56] für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getestet, wobei unter Zusatz von 50-250 ng PdCl<sub>2</sub> Verbesserungen von 20-50% in der Empfindlichkeit für Na, Mg, Fe und Ga erreicht werden konnten. Um diese Ergebnisse nachzuvollziehen, wurden die Signale für <sup>24</sup>Mg, <sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe, <sup>69</sup>Ga und <sup>208</sup>Pb unter Zusatz von 11,7 – 2920 ng Pd als PdCl<sub>2</sub> (gelöst in HCl, 3,5%) gemessen. Die Ergebnisse werden in Abb. 39 wiedergegeben.

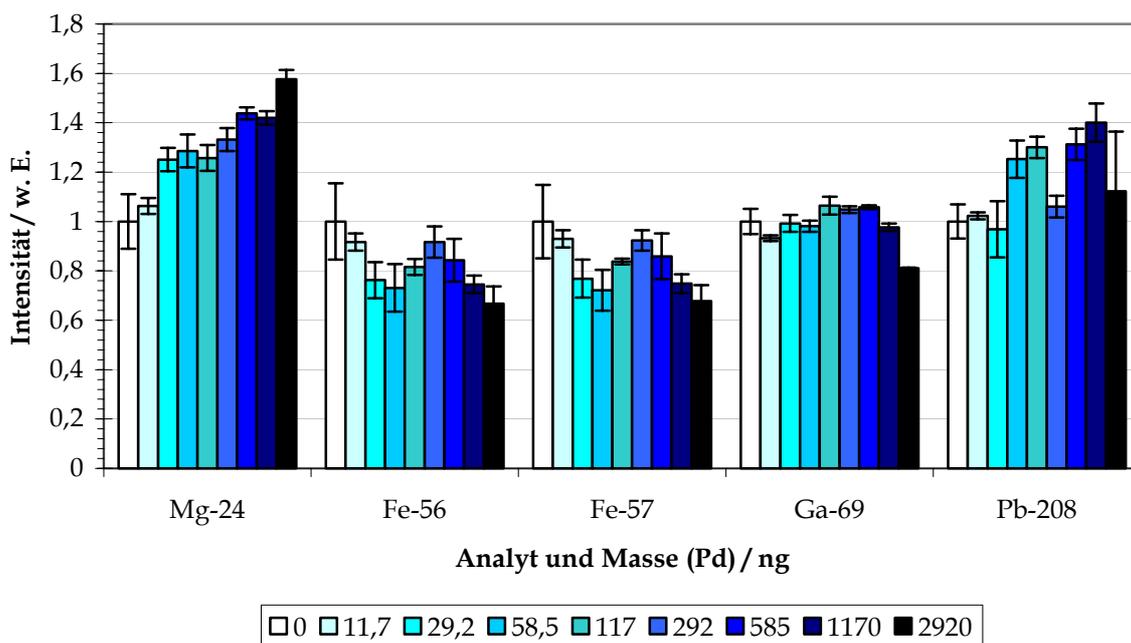


Abb. 39: Einfluss der Zugabe von PdCl<sub>2</sub> auf die Signalintensitäten für Mg, Fe, Ga und Pb. Die Fehlerbalken geben aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen an.

Es konnten nur für Mg und Pb Signalsteigerungen erhalten werden, die umso größer ausfielen, je mehr PdCl<sub>2</sub> zugesetzt wurde. Für Ga lagen die bei Zusatz von 117-600 ng Pd beobachteten leichten Signalsteigerungen dagegen innerhalb der Schwankungen der Signale, die ohne Zusatz von Pd erhalten wurden. Für Fe wurden Signalverluste beobachtet, die oberhalb von 300 ng Pd mit steigender Zusatzmenge zunahmen.

Die Halogenierung konnte also unter den in der vorliegenden Arbeit als optimal ermittelten Arbeitsbedingungen nicht für eine Verbesserung der Empfindlichkeit für Fe und Ga genutzt werden, wohl aber für Mg. Pb wurde anscheinend durch den Zusatz von Pd zu einem günstigeren Zeitpunkt verdampft, was sich positiv auf die Signale auswirkte.

### *IrCl<sub>3</sub>*

Auch die Zugabe von IrCl<sub>3</sub> bei der Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels ETV-ICP-MS wurde bereits von Wende und Broekaert [56] untersucht. In deren Studie konnte bei dieser Substanz für V, Fe und Ga eine beträchtliche Steigerung der Signale festgestellt wer-

den. Unter Zusatz von 100 ng betrug diese 50-100%. Um zu prüfen, ob diese Wirkungen bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bedingungen ebenfalls erhalten werden können, wurden 5, 10, 25, 50, 100, 500 und 1000 ng Ir als Chlorid zu der Suspension von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ins Graphitrohr zugegeben und die Signale für die oben angegebenen Analyten zuzüglich  $^{60}\text{Ni}$  gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Abb. 40 wiedergegeben.

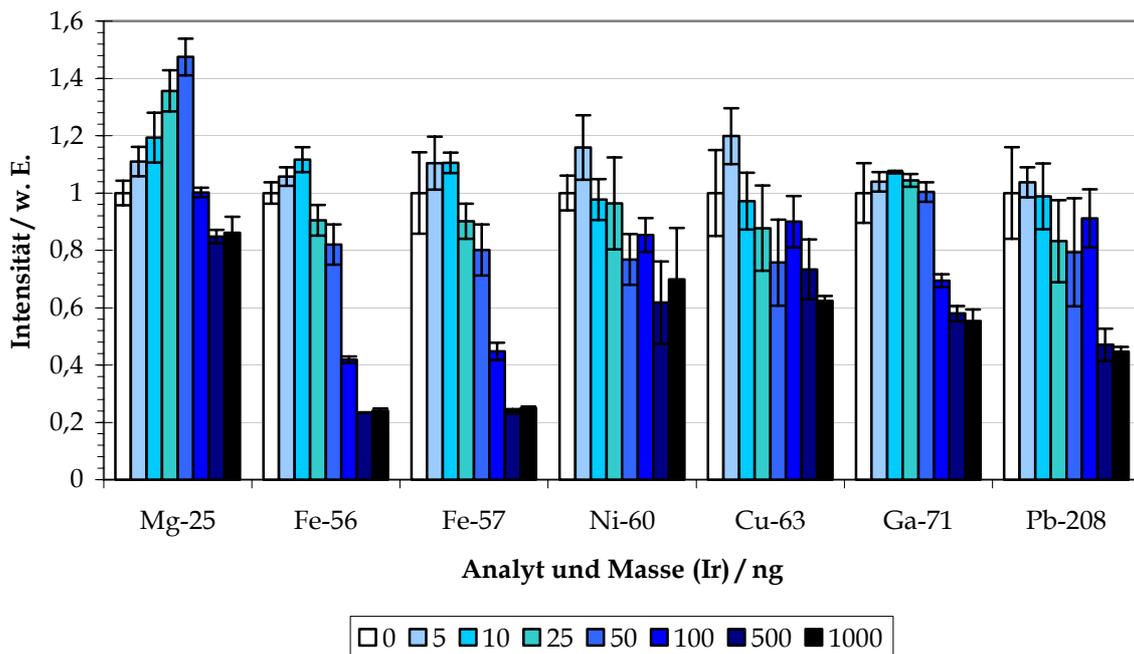


Abb. 40: Einfluss der Zugabe von  $\text{IrCl}_3$  auf die Signalintensitäten für Mg, Fe, Ni, Cu, Ga und Pb. Die Fehlerbalken stellen aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

Für Fe, Ni und Cu konnten bei Zusatz von 5 ng Ir leichte Signalzunahmen beobachtet werden. Sie liegen jedoch fast innerhalb der Schwankungen der Signale, die ohne Zusatz von Ir erhalten wurden. Für Mg wurden dagegen Verbesserungen von über 40% beim Zusatz von 50 ng an Ir erhalten. Für alle anderen Analyten sanken die Signale deutlich, wenn 100 ng Ir oder mehr zugesetzt wurden.

Die Halogenierung konnte anscheinend wieder nur für Mg zur Verbesserung der Empfindlichkeit genutzt werden, während der wie bei Pd auch von der Zugabe von Ir erwartete positive Effekt für Pb nicht auftrat. Die Signalverluste bei hohen Zugaben von Ir könnten von Raumladungseffekten im Massenspektrometer herrühren, welche den Massentransport für leichtere Ionen zurückdrängen. Dagegen spricht

allerdings, dass die Verluste für Mg weniger drastisch ausfallen als es für die schwereren Elemente der Fall ist. Hierbei ist es aber auch möglich, dass sich positive Effekte, die bei geringeren Zusatzmengen erkennbar sind, mit negativen Wirkungen überlagern, so dass insgesamt eine Milderung der negativen Effekte auftritt.

### $\text{SnCl}_2$

Bei den Reagenzien  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{IrCl}_3$  kommt es während des Vorbehandlungsschrittes des Temperaturprogrammes durch Graphit wahrscheinlich zu einer Reduktion zum Metall. Dahingegen ist  $\text{Sn}^{2+}$  selbst ein Reduktionsmittel. Falls mit  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{IrCl}_3$  eine Halogenierung der Analyten realisiert werden kann, müssten diese sich mit  $\text{SnCl}_2$  gleichzeitig halogenieren und reduzieren lassen, sodass etwa aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  statt  $\text{FeCl}_3$   $\text{FeCl}_2$  entstehen könnte. Dies besitzt einen Schmelzpunkt von  $677\text{ }^\circ\text{C}$  und einen Siedepunkt von  $1023\text{ }^\circ\text{C}$  und liegt damit, was seine Flüchtigkeit angeht, zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeCl}_3$ . Falls die Bildung von  $\text{FeCl}_3$  während des Vorbehandlungsschrittes zu Verlusten von Fe führt, könnte eine Reduktion zu  $\text{FeCl}_2$  somit hilfreich sein, um diese zu verhindern. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden jeweils 5, 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 und 1000 ng  $\text{SnCl}_2$  (gelöst in HCl, 3,5%) zur Probe ins Graphitrohr zugegeben.

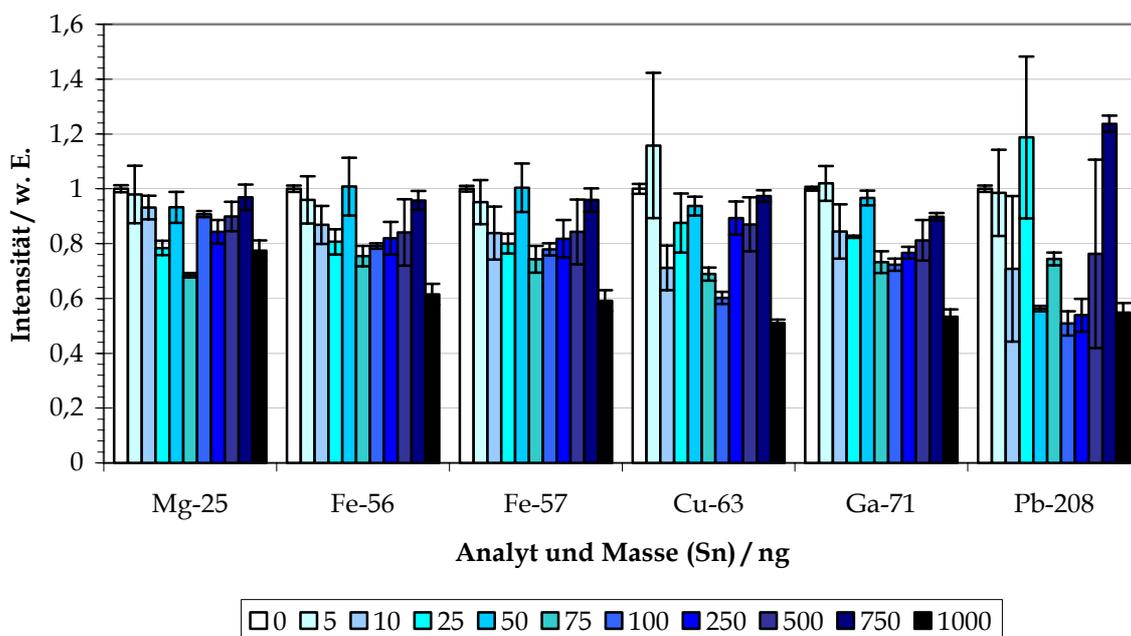


Abb. 41: Einfluss der Zugabe von  $\text{SnCl}_2$  auf die Empfindlichkeit für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb. Die Fehlerbalken geben aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen an.

Die Ergebnisse, die bei der Zugabe von SnCl<sub>2</sub> erhalten wurden, sind in Abb. 41 wiedergegeben. Für keinen der untersuchten Analyten konnte durch Zugabe von SnCl<sub>2</sub> eine Verbesserung der Empfindlichkeit festgestellt werden. Es konnten dabei auch keine eindeutigen Tendenzen festgestellt werden, da der Einfluss von SnCl<sub>2</sub> auf die Signale für Cu und Pb eine starke Zufallskomponente zu beinhalten scheint, während für Mg, Fe und Ga eher Signalverluste beobachtet wurden. So scheint SnCl<sub>2</sub> sich eher nicht als thermochemisches Reagenz für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern zu eignen.

### AgCl

Bislang ist die Zugabe von AgCl als thermochemisches Reagenz nur für die Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels ETV-ICP-OES untersucht worden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass es sich nicht in Wasser lösen oder zu stabilen Suspensionen verarbeiten lässt, so dass der Einsatz bisher nur für Systeme der ETV erwogen wurde, bei denen sich gut eine Direkteinwaage fester Proben realisieren lässt. Die Löslichkeit von AgCl in NH<sub>3</sub> ist jedoch ausreichend, um durch Zugabe eines µL-Volumens an Lösung AgCl-Mengen im ng-Bereich den Proben zuzugeben.

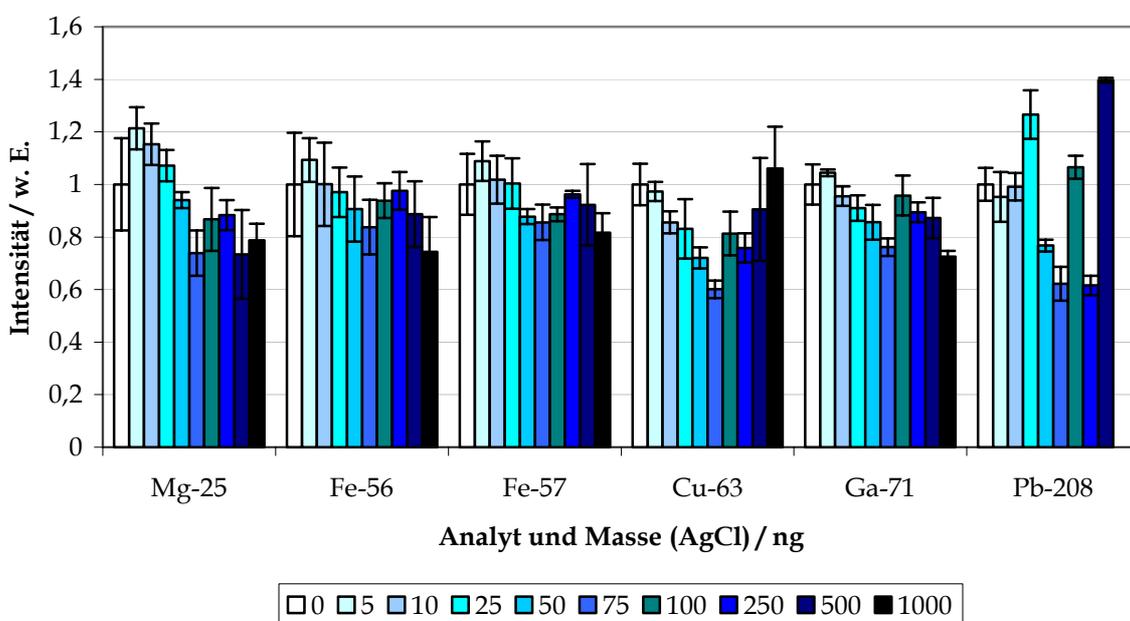


Abb. 42: Einfluss der Zugabe von AgCl (in NH<sub>3</sub>) auf die Signalintensitäten für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb. Fehlerbalken geben aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen an.

Die hier untersuchten Mengen an zugegebenem AgCl betragen 5, 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500 und 1000 ng (gelöst in konzentrierter NH<sub>3</sub>-Lösung), und die dabei erhaltenen Ergebnisse werden in Abb. 42 wiedergegeben. Für Mg und Fe konnten leichte Signalsteigerungen erhalten werden, wenn 5 ng AgCl zugesetzt wurden. Für höhere Zusatzmengen nahmen die Signale wieder unter die Höhe ab, die man ohne Zusatz erhielt. Für Cu wurde anstelle eines Maximums ein Minimum für das Signal bei einer Zugabe von 75 ng AgCl festgestellt. Der Einfluss der Zugabe von AgCl auf die Signale für Pb scheint ebenfalls zufälligen Schwankungen zu unterliegen.

#### *C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Na*

Aufgrund der für Suspensionen von PTFE von Peng et al. [54, 115] berichteten guten Ergebnisse sollte auch der Einsatz einer organischen Fluorverbindung als thermochemisches Reagenz bei der Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels ETV-ICP-MS untersucht werden. Da zur Herstellung einer Suspension PTFE nicht als ausreichend feines Pulver erhältlich war, wurde das wasserlösliche Natriumperfluoroktanoat verwendet. Hiervon wurden 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000, 2500 und 5000 ng der Suspension von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Graphitrohr zugegeben. Die erhaltenen Signaländerungen für die oben erwähnten Analyten werden in Abb. 43 wiedergegeben.

Nur für Pb führte die Zugabe von C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Na zu einem positiven Effekt, der nur bei der niedrigsten zugegebenen Menge an Reagenz auftrat, und auch hier wurde eine hohe Standardabweichung festgestellt. Das hohe Signal, das bei einer Zugabe von 2500 ng erhalten wurde, muss angesichts des für die anderen Mengen erhaltenen Trends wohl als Ausreißer betrachtet werden. Für alle anderen Elemente wurden umso höhere Signalverluste erhalten, je mehr Reagenz zugesetzt wurde, wobei die für 2500 ng Zusatz gemessenen Signale eher nach unten aus der allgemeinen Tendenz herausfallen. Falls eine Fluorierung der Analyten stattgefunden hat, hat sie anscheinend eher zu Analytverlusten beim Vorbehandlungsschritt als zu einer besseren Verflüchtigung beim Verdampfungsschritt geführt.

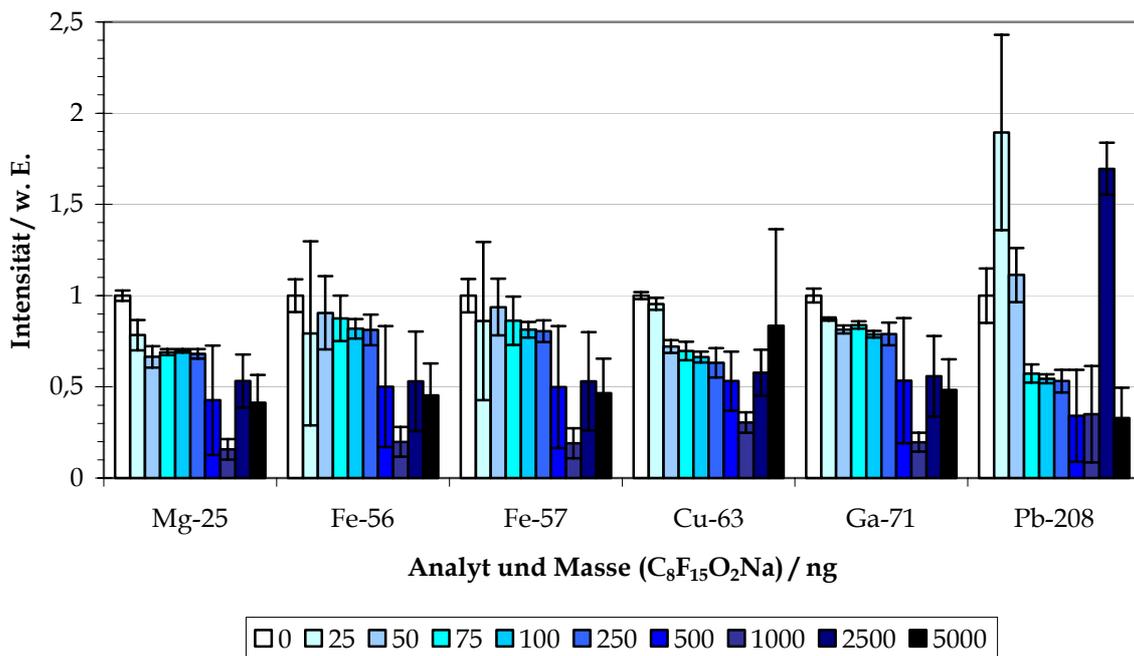


Abb. 43: Einfluss der Zugabe von  $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2\text{Na}$  auf die Signalintensitäten für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb. Die Fehlerbalken stellen aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

#### *NaCl, $\text{NH}_4\text{Cl}$ , NaF und $\text{NH}_4\text{F}$*

Sowohl der Einsatz von  $\text{NaCl}$  als auch von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde von Reisch [50] bereits im Hinblick auf eine Wirkung als thermochemische Reagenzien im Falle der Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht. Da die Fluoride der hier betrachteten Analyten Schmelz- und Siedepunkte (siehe Tabelle 15) zwischen denen der jeweiligen Chloride und Oxide besitzen, liegt es nahe, neben dem Kation auch das Anion zu variieren. Die Ammoniumsalze unterscheiden sich von den Natriumsalzen durch ihre geringere thermische Beständigkeit. Die Ammoniumverbindungen zersetzen sich nämlich bei niedrigen Temperaturen bereits zu gasförmigem  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{HF}$ . Um zu untersuchen, ob mit diesen Salzen eine Halogenierung auch der Matrix möglich ist, wurden die zugesetzten Mengen an  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaF}$  und  $\text{NH}_4\text{F}$  jeweils bis in den  $\mu\text{g}$ -Bereich hinein variiert.

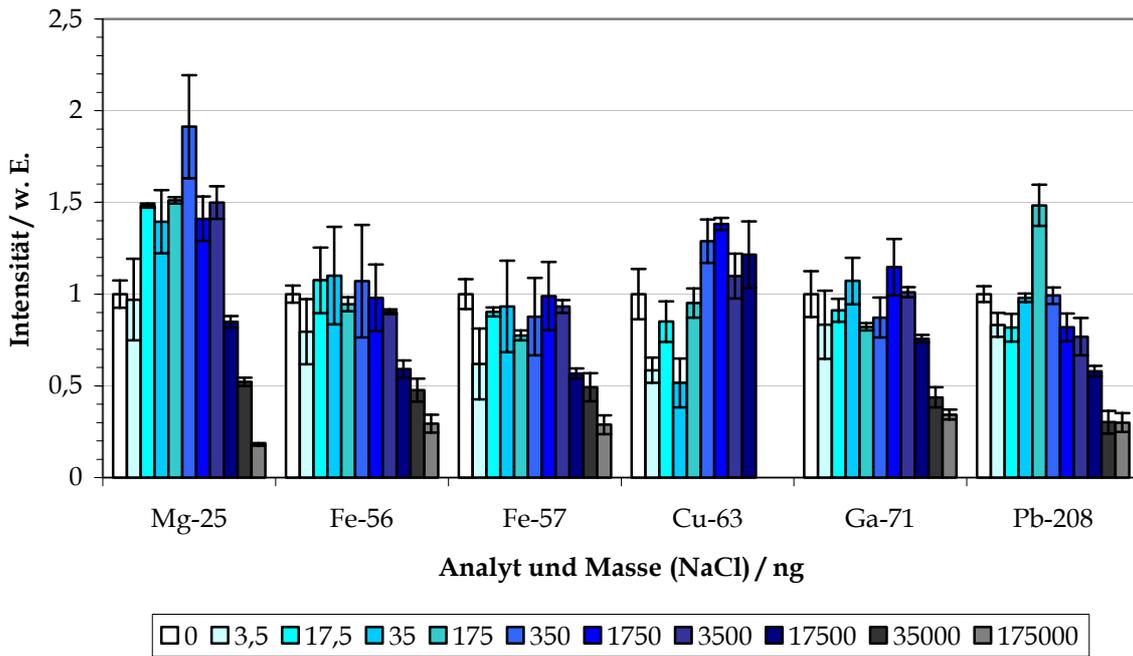


Abb. 44: Einfluss der Zugabe von NaCl auf die Signalintensitäten für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb. Fehlerbalken stellen aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

Von NaCl wurden ins Graphitrohr 3,5 ng bis 175 µg zur Suspension gegeben, die Ergebnisse dieser Experimente werden in Abb. 44 wiedergegeben. Für Mg wurde bei einer Zugabe von 350 ng NaCl eine Signalsteigerung von 90% erreicht, während die optimale Zusatzmenge für Pb bei 175 ng lag (50% Steigerung). Für Fe und Ga wurden dagegen keine signifikanten Signalsteigerungen erhalten, und bei Cu war keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Auffällig traten bei NaCl-Zusätzen im µg-Bereich bei allen Analyten außer Cu Signalverluste auf. Hier muss entweder die Transporteffizienz abgenommen haben, oder der hohe Eintrag von Na ins ICP-MS hat die Ionisierungseffizienz für die übrigen Elemente herabgesetzt. Dass dieser Effekt für Cu nicht beobachtet wurde, könnte am hohen Blindwert des NaCl für Cu liegen, weshalb die Ergebnisse für hohe Zusatzmengen bei Cu in Abb. 44 weggelassen wurden.

Um den Einfluss von NH<sub>4</sub>Cl zu untersuchen, wurden 10, 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 ng sowie 100 und 250 µg an NH<sub>4</sub>Cl als Lösung der Suspension von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Graphitrohr zugegeben. Die dabei erhaltenen Signaländerungen werden in Abb. 45 wiedergegeben.

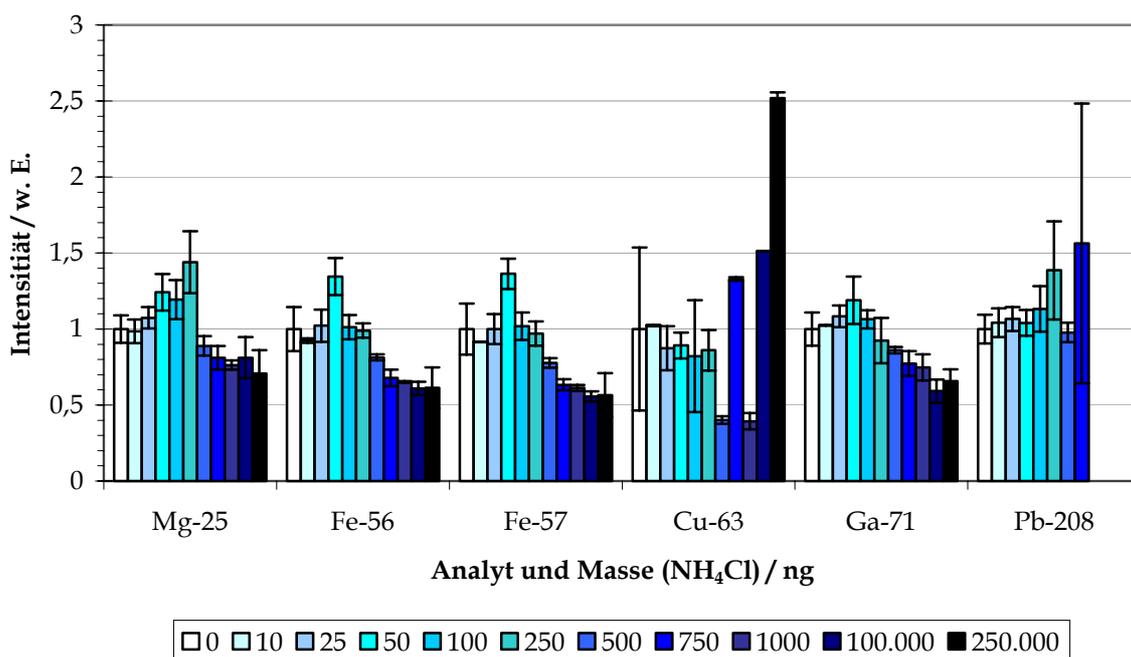


Abb. 45: Einfluss der Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf die Signalintensitäten für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb. Fehlerbalken stellen aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

Signalzunahmen von knapp 50% wurden für Fe bei 50 ng an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und für Mg bei 250 ng an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten. Für Cu war wieder kein klarer Trend zu beobachten, während für Ga bei 50 ng an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  leichte Signalgewinne erhalten wurden. Für Pb konnte bei steigenden Zusatzmengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine leichte Tendenz zu höheren Signalen festgestellt werden, der jedoch mit hohen Unsicherheiten behaftet ist. Aufgrund von Blindwertbeiträgen sind die mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusätzen im  $\mu\text{g}$ -Bereich erhaltenen Ergebnisse für Pb nicht in Abb. 45 wiedergegeben. Die bei hohen zugegebenen Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhaltenen Signalverluste für Mg, Fe und Ga könnten an einer Abnahme der Transporteffizienz liegen oder an ungünstigen Veränderungen der Ionisierungsbedingungen im ICP infolge einer Zunahme des Gaseintrages.

Die zugegebenen Mengen von NaF wurden zwischen 2,5 ng und 25  $\mu\text{g}$  variiert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb werden in Abb. 46 wiedergegeben.

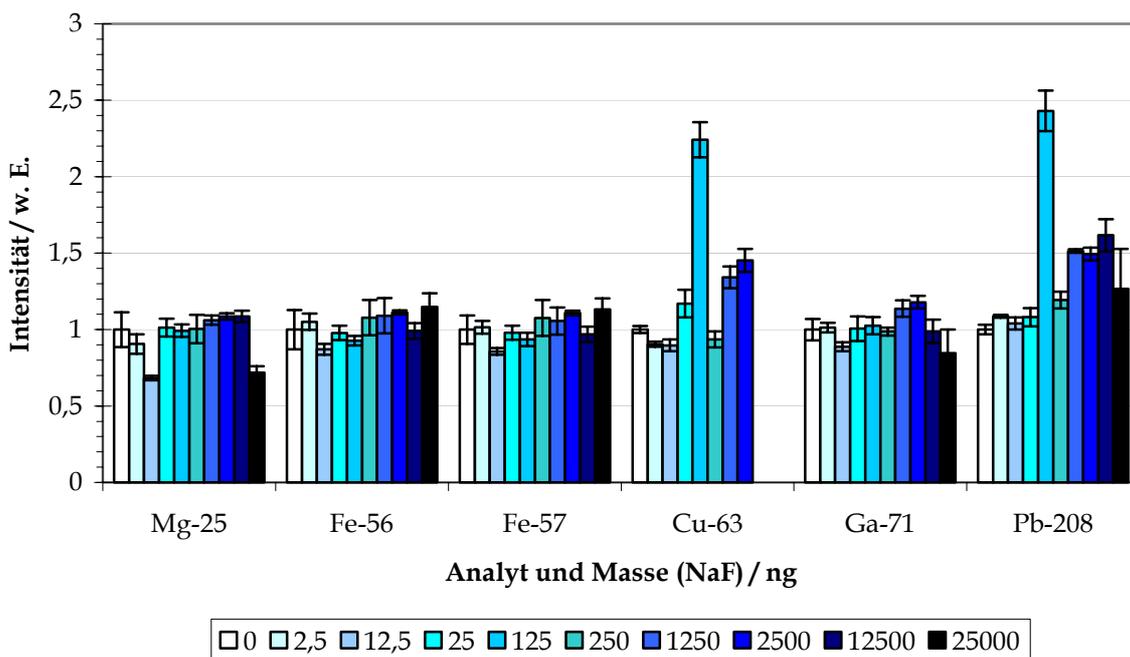


Abb. 46: Einfluss der Zugabe von NaF auf die Signalintensitäten für Mg, Cu, Ga und Pb. Fehlerbalken stellen aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

Für Mg, Fe und Ga wurden bei einer Zugabe von 2500 ng an NaF leichte Signalsteigerungen erhalten, und für Cu und Pb waren diese stärker ausgeprägt. Die hohen Signale, die für Cu und Pb bei einer Zugabe von 125 ng an NaF erhalten wurden, fallen aus dem für die anderen Zusatzmengen erhaltenen Trend heraus und scheinen eher zufällig entstanden zu sein. Bei hohen Zusätzen an NaF trat aber keine Signalunterdrückung, wie sie bei NaCl beobachtet wurde, auf. Da die ins ICP eingetragene Na-Menge ähnlich der bei NaCl war, spricht dies gegen die Hypothese, dass infolge des Eintrags von Na die Ionisierungseffizienzen sich ändern. So ist es wahrscheinlicher, dass bei hohen Zugaben an NaCl die Transporteffizienzen abgenommen haben könnten, was bei der Zugabe von NaF nicht so stark der Fall gewesen sein sollte.

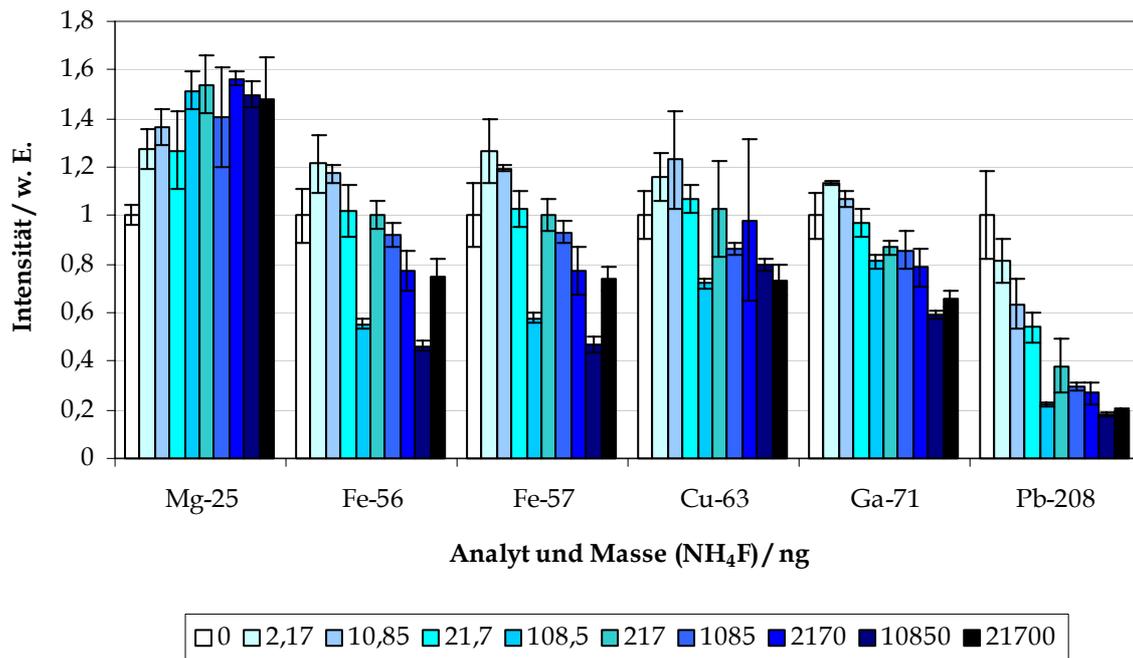


Abb. 47: Einfluss der Zugabe von  $\text{NH}_4\text{F}$  auf die Signalintensitäten für Mg, Fe, Cu, Ga und Pb. Fehlerbalken stellen für aus drei Wiederholmessungen erhaltene Standardabweichungen dar.

Die für Zusätze von  $\text{NH}_4\text{F}$  im Bereich von 2 ng bis 22  $\mu\text{g}$  erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 47 dargestellt. Für Mg wurden bei Zusatz von 100 ng bis 2  $\mu\text{g}$   $\text{NH}_4\text{F}$  Signalsteigerungen von bis zu 56% erhalten. Die höchsten Signale für Fe, Cu und Ga wurden dagegen bei Zugaben an  $\text{NH}_4\text{F}$  zwischen 2 und 11 ng beobachtet, und die erhaltenen Steigerungen lagen im Bereich zwischen 10 und 30%. Die bei einer Zugabe von 110 ng an  $\text{NH}_4\text{F}$  erhaltenen sehr niedrigen Signale für Fe und Cu fallen aus dem Trend der anderen Messungen heraus und sind wahrscheinlich zufälligen Einflüssen zuzuschreiben. Für Pb wurden ausschließlich Signalverluste erhalten, die umso höher ausfielen, je mehr  $\text{NH}_4\text{F}$  zugesetzt wurde. Bei Zusatzmengen über 10  $\mu\text{g}$  an  $\text{NH}_4\text{F}$  wurden ähnlich wie beim Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  für alle Analyten Signalverluste beobachtet, die wahrscheinlich auf die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte bei der Aufheizung der Ammoniumsalze zurückzuführen sind.

In den oben beschriebenen Experimenten bewirkten die thermochemischen Reagenzien  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{F}$  Signalsteigerungen für verschiedene Elemente in der Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels ETV-ICP-MS. Um zu ermitteln, ob diese Verbesserungen auf eine Erhöhung der Verdampfungseffizienz oder der Transporteffi-

zienz für Spurenelemente zurückzuführen sind, wurden Experimente mit Radiotracern durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

#### 4.7 Experimente mit Radiotracern

Um bei der Neutronenaktivierung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern das Risiko hoher Aktivitäten von unerwarteten Nukliden zu minimieren, wurde das uns verfügbare zertifizierte Referenzmaterial SRM 699 von NIST (USA) für die Experimente mit Radiotracern verwendet. Die Zusammensetzung dieses Pulvers ist in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 16: Zertifizierte Konzentrationen für die Verunreinigungen in SRM 699.

Zertifiziert	Massenanteil in %	Nicht zertifiziert	Massenanteil in %
CaO	0,036 ± 0,002	BeO	0,0008
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002 ± 0,001	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,001
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe gesamt)	0,013 ± 0,001	ZrO <sub>2</sub>	0,0002
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010 ± 0,002	CuO	0,0005
Li <sub>2</sub> O	0,002 ± 0,001	K <sub>2</sub> O	0,005
MgO	0,0006 ± 0,0002	TiO <sub>2</sub>	0,001
MnO	0,0005 ± 0,0001		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0002 ± 0,0001		
SiO <sub>2</sub>	0,0120 ± 0,0008		
Na <sub>2</sub> O	0,59 ± 0,01		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0005 ± 0,0002		
ZnO	0,013 ± 0,002		

Bei einer Bestrahlung im Kernreaktor, die im Reaktor FRG 1 des GKSS (Geesthacht) durchgeführt wurde, finden durch die Einwirkung der sogenannten thermischen Neutronen vor allem (n,γ)-Reaktionen statt. Die bei einer 14-tägigen Bestrahlung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers SRM 699 mit einem thermischen Neutronenfluss von 3,6·10<sup>13</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> zu erwartenden Radionuklide werden mit ihren Bildungsquerschnitten σ(n,γ) und Halbwertszeiten t<sub>1/2</sub> in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Radionuklide, die in Folge von (n,γ)-Reaktionen beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver SRM 699 erwartet werden.

Nuklid	$\sigma(n,\gamma)$ / barn <sup>a</sup> [8]	$t_{1/2}$ [8]	Zerfallsart	Nuklid	$\sigma(n,\gamma)$ / barn <sup>a</sup> [8]	$t_{1/2}$ [8]	Zerfallsart
<sup>8</sup> Li	45·10 <sup>-3</sup>	0,84 s	β <sup>-</sup> , kein γ	<sup>52</sup> V	4,9	3,76 min	β <sup>-</sup>
<sup>10</sup> Be	8,8·10 <sup>-3</sup>	1,52·10 <sup>6</sup> a	β <sup>-</sup> , kein γ	<sup>51</sup> Cr	15	27,7 d	ε
<sup>12</sup> B	5·10 <sup>-3</sup>	0,0202 s	β <sup>-</sup>	<sup>55</sup> Cr	0,36	3,497 min	β <sup>-</sup>
<sup>19</sup> O	0,16·10 <sup>-3</sup>	26,9 s	β <sup>-</sup>	<sup>56</sup> Mn	13,3	2,579 d	β <sup>-</sup>
<sup>24</sup> Na	0,53	14,96 h	β <sup>-</sup>	<sup>55</sup> Fe	2,7	8,51 min	ε, kein γ
<sup>27</sup> Mg	38·10 <sup>-3</sup>	9,45 min	β <sup>-</sup>	<sup>59</sup> Fe	1,3	44,51 d	β <sup>-</sup>
<sup>28</sup> Al	0,23	2,25 min	β <sup>-</sup>	<sup>64</sup> Cu	4,5	12,701 h	β <sup>-</sup>
<sup>31</sup> Si	0,107	2,62 h	β <sup>-</sup>	<sup>66</sup> Cu	2,17	5,09 min	β <sup>-</sup>
<sup>32</sup> P	0,17	14,28 d	β <sup>-</sup> , kein γ	<sup>65</sup> Zn	0,74	243,8 d	β <sup>-</sup>
<sup>40</sup> K	2,1	1,26·10 <sup>9</sup> a	β <sup>-</sup>	<sup>69</sup> Zn	0,872	56 min	β <sup>-</sup>
<sup>42</sup> K	1,46	12,36 h	β <sup>-</sup>	<sup>71</sup> Zn	91,1	2,4 min	β <sup>-</sup>
<sup>41</sup> Ca	0,41	102·10 <sup>3</sup> a	ε, kein γ	<sup>70</sup> Ga	1,68	21,1 min	ε
<sup>45</sup> Ca	0,8	162,7 d	β <sup>-</sup>	<sup>72</sup> Ga	4,7	14,1 h	β <sup>-</sup>
<sup>47</sup> Ca	0,7	4,536 d	β <sup>-</sup>	<sup>93</sup> Zr	0,2	1,5·10 <sup>6</sup> a	β <sup>-</sup>
<sup>49</sup> Ca	1,1	8,72 min	β <sup>-</sup>	<sup>95</sup> Zr	49·10 <sup>-3</sup>	64,02 d	β <sup>-</sup>
<sup>51</sup> Ti	0,179	5,76 min	β <sup>-</sup>	<sup>97</sup> Zr	20·10 <sup>-3</sup>	16,8 h	β <sup>-</sup>

<sup>a</sup> 1 barn = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>

Die aus der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix gebildeten Radionuklide <sup>19</sup>O und <sup>28</sup>Al haben sehr kurze Halbwertszeiten, sodass ihre Aktivität schnell abklingt. Dies ist sehr günstig, wenn Untersuchungen bezüglich der Spurenelemente durchgeführt werden sollen. Aufgrund der hohen Konzentration an <sup>23</sup>Na in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe und des relativ großen Wirkungsquerschnittes von <sup>23</sup>Na für (n,γ)-Reaktionen mit thermischen Neutronen ist nach der Aktivierung zunächst eine sehr hohe Aktivität von <sup>24</sup>Na zu erwarten. So sollten kurz nach dem Ende der Bestrahlung die γ-Linien von <sup>24</sup>Na bei 1368,5 und 2753,9 keV im γ-Spektrum der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe dominieren und zu einem hohen Compton-Untergrund sowie Escape- und Paarbildungssignalen führen. Da nicht das Verhalten von Na, sondern das von Fe aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Rahmen dieser Arbeit studiert wer-

den sollte, wurde mit den Messungen abgewartet, bis die Aktivität von  $^{24}\text{Na}$  weitgehend abgeklungen ist. Dazu wurde eine Abklingzeit von 14 Tagen gewählt. Die nach einer Abklingzeit von 14 Tagen für eine Probe von 1 g SRM 699 zu erwartenden Aktivitäten der dann noch verbliebenen Radionuklide werden mit den  $\gamma$ -Linien der Nuklide und deren relativen Intensitäten in Tabelle 18 aufgelistet. Dabei werden Radionuklide mit Aktivitäten unterhalb von 1 Bq nicht aufgeführt. Die angegebenen relativen Intensitäten wurden aus dem Zerfallsschema des jeweiligen Radionuklids entnommen und geben die Anzahl der  $\gamma$ -Photonen, die pro Zerfallsereignis emittiert werden, mit ihrer Energie an.

Tabelle 18: Radionuklide, Aktivitäten und  $\gamma$ -Linien, die bei einer Bestrahlungsdauer von 14 Tagen mit thermischen Neutronen ( $3,6 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) im Reaktor FRG 1 des GKSS, Geesthacht nach einer Abklingzeit von 14 Tagen aus 1 g SRM 699 zu erwarten sind.

Nuklid	Aktivität / Bq	$\gamma$ -Linien / keV (relative Intensität in %) [167]
$^{24}\text{Na}$	394	1368,5 (100), 2753,9 (99,9), 3867,3 (0,052)
$^{32}\text{P}$	$27,07 \cdot 10^3$	keine
$^{41}\text{Ca}$	14,25	keine
$^{45}\text{Ca}$	$139 \cdot 10^3$	12,4 (0,001)
$^{47}\text{Ca}$	427	489,2 (0,003), 530,4 (0,1), 767 (0,19), 807,9 (6,89), 1297,1 (74,9)
$^{47}\text{Sc}^{\text{a}}$	$1041 \cdot 10^3$	159,4 (68,0)
$^{51}\text{Cr}$	$84,0 \cdot 10^3$	320,1 (9,83)
$^{55}\text{Fe}$	$44,7 \cdot 10^3$	keine
$^{59}\text{Fe}$	$21,3 \cdot 10^3$	142,5 (1,03), 192,2 (3,11), 334,8 (0,26), 1099,3 (56,5), 1291,6 (43,2)
$^{65}\text{Zn}$	$476 \cdot 10^3$	344,9 (0,003), 770,6 (0,003), 1115,5 (50,7)
$^{72}\text{Ga}$	2910	336,6 (0,11), 600,9 (5,54), 630 (24,8), 834 (95,6), 894,2 (9,88), 1050,7 (6,91), 1596,7 (4,24), 1861,1 (5,25), 2201,7 (25,9), 2491,0 (7,68), 2507,8 (12,8)
$^{95}\text{Zr}$	346,5	16,6 (36), 18,6 (0,66), 235,7 (0,24), 724,2 (43,7), 756,7 (55,4)
$^{95}\text{Nb}^{\text{b}}$	128,7	204,1 (0,015), 561,9 (0,015), 765,8 (99,9)

<sup>a</sup> durch  $\beta$ -Zerfall aus  $^{47}\text{Ca}$  gebildet

<sup>b</sup> durch  $\beta$ -Zerfall aus  $^{95}\text{Zr}$  gebildet

Anhand der natürlichen Radioaktivität von  $^{40}\text{K}$  in einer KCl-Probe wurde ermittelt, dass die Empfindlichkeit der vorhandenen  $\gamma$ -Spektrometer bei einer Netto-Messzeit von 20 h ausreichend hoch sein sollte, um 1% der erwarteten Aktivität von  $^{59}\text{Fe}$  in 1 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  noch detektieren zu können.

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver SRM 699 von NIST wurde während 14 Tagen an Position E6 im Forschungsreaktor FRG 1 des GKSS in Geesthacht in einer Quarzampulle mit Neutronen bestrahlt. Der thermische Neutronenfluss beträgt an dieser Position  $3,6 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , der epithermische Anteil liegt bei 2,19% und der Anteil schneller Neutronen bei 2,5%. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe wurde nach einer Abklingzeit von 14 Tagen zugestellt. Nach Erhalt wurde sie vollständig in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit 150 mL Wasser versetzt, um aus den 1,5 g an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Suspension der Konzentration von  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  herzustellen. Diese Suspension wurde mittels eines Magnetrührers homogenisiert.

### 4.7.1 Vorbereitende Experimente

Die für die Experimente mit Radiotracern eigens hergestellte ETV-Einheit wurde bereits in Abschnitt 4.4.3 beschrieben. Um sicherzustellen, dass keine gasförmigen Verbindungen von Radionukliden oder sehr feine Aerosole unkontrolliert in den Abzug entweichen, wurde hinter den Filtern eine leere und eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche eingesetzt, worin eventuelle gasförmige Verbindungen oder Aerosole absorbiert werden sollten. Der Gasstrom, der das Graphitrohr von außen umströmte, wurde durch dieselben Waschflaschen geleitet.

Zur Bereitstellung des zur Aufheizung des Graphitrohres benötigten Stromes wurde eine HGA-72 Stromversorgungseinheit (PerkinElmer, Überlingen) verwendet. Mittels eines optischen Pyrometers wurde sichergestellt, dass die eingestellten Temperaturen auch erreicht wurden. Das bei den Experimenten mit Radiotracern verwendete Temperaturprogramm ist in Tabelle 19 angegeben. Es wurde ein Transportgasstrom von  $1 \text{ L min}^{-1}$  über ein Rotameter zugeführt, das zuvor mit Argon kalibriert wurde.

Tabelle 19: Temperaturprogramm bei den Experimenten mit Radiotracern.

Schritt	Temperatur / °C	Zeit / s
Trocknung	96	10
Vorbehandlung	600	15
Verdampfung	2200	5
Abkühlung	20	180

Sparks et al. [168] konnten mittels eines Partikelzählers feststellen, dass in einer ETV-Einheit beim Aufheizen stets eine Vielzahl von Partikeln freigesetzt wird, sowohl wenn eine Probe ins Graphitrohr gebracht wurde als auch ohne Probe. Für den größten Teil dieser Partikel liegt der Durchmesser unterhalb von  $0,2 \mu\text{m}$ . Über noch feinere Partikel berichteten Langer und Holcombe [169], wenn sie  $\text{AgNO}_3$  in den Graphitofen brachten und die aus der ETV emittierten Partikel thermophoretisch auf Gittern für die Transmissionselektronenmikroskopie abschieden. Bei dieser Studie erwiesen sich die Partikel als sphärisch und ihre Größe lag größtenteils unterhalb von  $100 \text{ nm}$ . Ob dermaßen feine Partikel noch quantitativ auf den Cellulosenitratfiltern mit Porengrößen von  $0,45 \mu\text{m}$  abgeschieden werden können, musste vor Beginn der Experimente mit Radiotracern geklärt werden. Dazu wurde ein inaktives  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver im Graphitrohr verdampft. Dabei wurden 10 Verdampfungsvorgänge mit je  $10 \mu\text{L}$  einer  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ -Suspension durchgeführt. Ein Cellulosenitratfilter wurde als Filter 1 und ein Polycarbonatfilter mit einer Porengröße von  $0,05 \mu\text{m}$  als Filter 2 am Ende des Transportschlauches eingesetzt. Nach der Verdampfung aller Proben wurden die Filter mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, und Aufnahmen von den Filtern werden in Abb. 48 wiedergegeben.

Auf dem Cellulosenitratfilter (Filter 1) wurde ein dichtes Netzwerk aus agglomerierten feinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln gefunden, während auf dem Polycarbonatfilter (Filter 2) praktisch keine Partikel gefunden werden konnten. Es war unklar, um welches Material es sich bei den kleinen runden Strukturen auf dem Polycarbonatfilter handelt. Selbst wenn es sich dabei um  $\text{Al}_2\text{O}_3$  handeln sollte, ist deren Menge jedoch so gering, dass von einer nahezu quantitativen Abscheidung der Aerosole aus der ETV auf dem Cellulosenitratfilter ausgegangen werden kann. Bei den Experimenten mit Radiotra-

cern wurden daher Cellulosenitratfilter der Porengröße  $0,45\ \mu\text{m}$  sowohl als Filter 1 wie auch als Filter 2 (Aufbau siehe Abb. 32) verwendet.

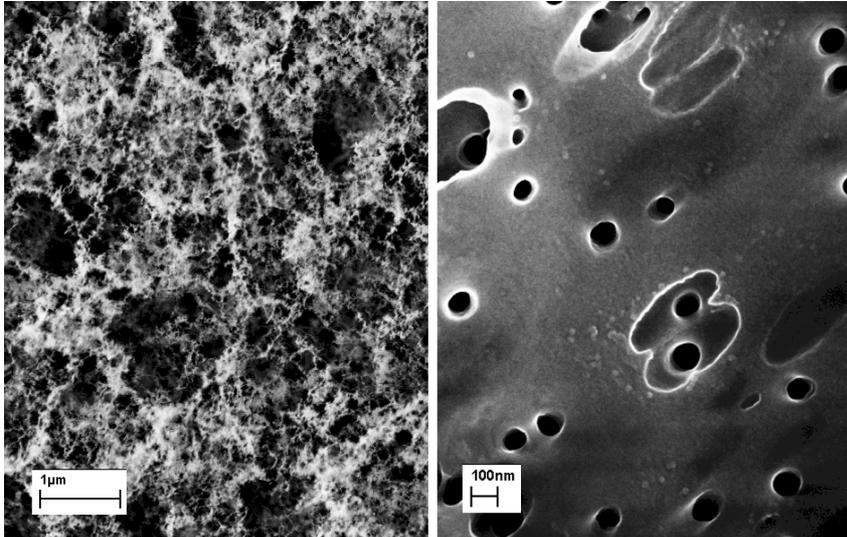


Abb. 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des vorderen (links, Cellulosenitrat) und hinteren (rechts, Polycarbonat) Filters nach den Experimenten mit der ETV für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben.

Um eine möglichst große Menge der Radiotracer bei jedem Experiment einsetzen zu können, wurde mittels ETV-ICP-MS geprüft, ob es bei der Dosierung verschiedener Volumina einer Suspension mit  $10\ \text{mg mL}^{-1}$  einen linearen Zusammenhang zwischen der verdampften  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Menge und den Analytsignalen gibt. Es stellte sich heraus, dass dies für Volumina bis  $25\ \mu\text{L}$  der Fall ist, sodass bei allen Experimenten mit Radiotracern eine fünffache Wiederholung der Verdampfung mit jeweils  $20\ \mu\text{L}$  an Suspension vorgenommen wurde.

Bei der  $\gamma$ -Spektrometrie hat die Geometrie der Messanordnung einen großen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Messungen, und eine Einhaltung der Geometrie ist Voraussetzung für die Gewinnung zuverlässiger Ergebnisse. Um Referenzproben herzustellen, welche die in den folgenden Experimenten jeweils verdampften Mengen an Radiotracern enthalten und dieselbe Geometrie wie die zu analysierenden Proben aufweisen, wurden auf einen Cellulosenitratfilter und in ein Graphitrohr jeweils fünfmal  $20\ \mu\text{L}$  der Suspension pipettiert. Anhand dieser Proben konnten Wiederfindungsraten ermittelt werden, indem die für die Filter gemessenen Intensitäten der  $\gamma$ -Linien zu den zerfallskorrigierten Intensitäten für den wie oben beschrieben herge-

stellten Referenzfilter ins Verhältnis gesetzt wurden. Ebenso konnten Verdampfungseffizienzen bestimmt werden, durch Vergleich der Intensitäten für Radionuklide, die als Rückstand im Rohr verblieben, mit den zerfallskorrigierten Intensitäten für das Referenzrohr.

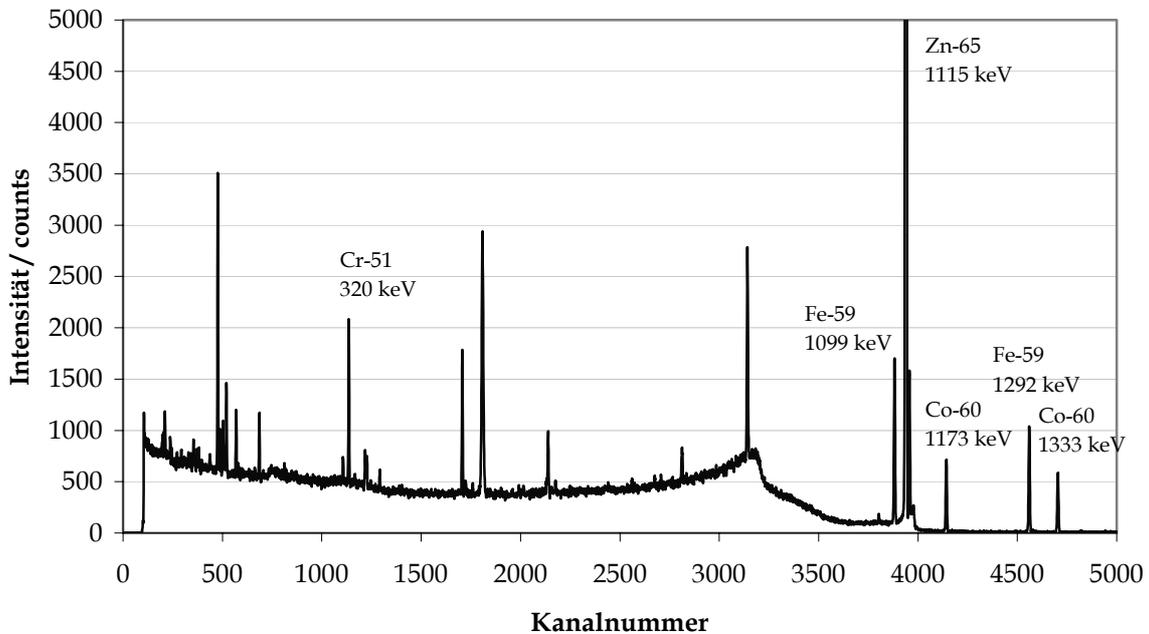


Abb. 49:  $\gamma$ -Spektrum für ein Referenzfilter mit 100  $\mu\text{L}$  einer Suspension von 10  $\text{mg mL}^{-1}$  an aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (Nettomesszeit 20 Stunden). Die Höhe des für  $^{65}\text{Zn}$  erhaltenen Signals beträgt 32.000 counts.

In Abb. 49 wird das  $\gamma$ -Spektrum dargestellt, das 17 Tage nach dem Ende der Bestrahlung für das Referenzfilter bei einer Messzeit von 20 Stunden erhalten wurde. Im Spektrum konnten nicht alle Linien zweifelsfrei Nukliden zugeordnet werden. Neben den erwarteten Signalen von  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  und  $^{65}\text{Zn}$  konnte auch  $^{60}\text{Co}$  nachgewiesen werden. Dieses Radioisotop ist anscheinend aus Spurenverunreinigungen von  $^{59}\text{Co}$  im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver entstanden. Dass keine Gehalte für Co im Zertifikat erwähnt wurden, hängt sicher mit dem hohen Nachweisvermögen der Neutronenaktivierung für Co zusammen. Die im Zertifikat angegebenen Werte wurden mit anderen Analysemethoden erhalten, die für die Bestimmung solch niedriger Konzentrationen an Co nicht empfindlich genug sind. Der Bildungsquerschnitt, die Halbwertszeit und die  $\gamma$ -Linien von  $^{60}\text{Co}$  sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Bildungsquerschnitt, Halbwertszeit und  $\gamma$ -Linien für  $^{60}\text{Co}$ .

$\sigma(n,\gamma)$ / barn <sup>a</sup> [8]	$t_{1/2}$ [8]	$\gamma$ -Linien / keV (% relative Intensität) [167]
2,0	5,27 a	346,9 (0,0076)
		1173,2 (99,9)
		1332,5 (100)

<sup>a</sup> 1 barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>

#### 4.7.2 Einfluss thermochemischer Reagenzien auf die Verdampfung von Spurenelementen

Für alle im Abschnitt 4.6 erwähnten thermochemischen Reagenzien wurde der Einfluss auf die Verdampfungseffizienz für die Spurenelemente Cr, Fe, Co und Zn aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern untersucht. Dazu wurden jeweils zwei verschiedene Mengen der Reagenzien den Proben zugegeben: einerseits diejenige Menge, mit der in den ETV-ICP-MS-Experimenten die höchste Empfindlichkeit für Fe erhalten wurde und andererseits die Menge, bei der genug Halogenid für eine quantitative Halogenierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{AlF}_3$  zugegeben wird. Von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  wurde als zweite Menge eine Zugabe von jeweils 10  $\mu\text{L}$  der unverdünnten Standardlösungen ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) zu 20  $\mu\text{L}$  der Suspensionen mit  $10 \text{ mg mL}^{-1}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Um die Ergebnisse der Experimente mit Radiotraceren besser mit denen der ETV-ICP-MS vergleichen zu können, wurde für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine Reihe von verschiedenen Mengen den Suspensionen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Graphitrohr zugegeben. Die einzelnen Mengen betragen 50, 100, 200, 500 und 1000 ng sowie 690  $\mu\text{g}$  an  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Nach der Wiederholung von fünf Verdampfungszyklen mit 20  $\mu\text{L}$  an Suspensionen mit  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , denen die genannten Mengen der Reagenzien zugegeben wurden, wurden jeweils das Graphitrohr und die beiden Filter mittels  $\gamma$ -Spektrometrie analysiert. Die für die Graphitrohre gemessenen Signale für die entsprechenden  $\gamma$ -Peaks werden in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Restaktivitäten für Radioisotope im Graphitrohr, in % der Aktivität vor der Verdampfung. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen für die Peakflächenbestimmungen an.

	<sup>51</sup> Cr	<sup>59</sup> Fe <sup>b</sup>	<sup>60</sup> Co <sup>b</sup>	<sup>65</sup> Zn
kein Zusatz	1,6 (0,7)	0,7 (0,2)	0,5 (0,2)	0,165 (0,008)
217 ng Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- a	- a	- a	- a
217 µg Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,8 (0,4)	3,8 (0,2)	4,4 (0,4)	0,067 (0,006)
217 ng Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 610 ng Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,8 (0,4)	0,2 (0,1)	0,5 (0,3)	0,028 (0,004)
217 µg Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 610 µg Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,0 (0,3)	5,2 (0,3)	5,2 (0,4)	0,154 (0,008)
280 ng PdCl <sub>2</sub>	0,4 (0,4)	1,0 (0,2)	2,7 (0,3)	0,023 (0,004)
1140 µg PdCl <sub>2</sub>	3,5 (0,7)	4,8 (0,3)	4,9 (0,4)	0,142 (0,008)
30 ng IrCl <sub>3</sub>	- a	- a	- a	- a
800 µg IrCl <sub>3</sub>	16,1 (0,9)	6,8 (0,4)	4,6 (0,5)	0,61 (0,02)
82 µg SnCl <sub>2</sub>	- a	- a	0,2 (0,2)	- a
1165 µg SnCl <sub>2</sub>	- a	0,75 (0,19)	- a	- a
200 µg AgCl in NH <sub>3</sub>	2,6 (0,7)	0,5 (0,2)	1,6 (0,3)	0,029 (0,004)
1677 µg AgCl in NH <sub>3</sub>	10,8 (0,9)	1,2 (0,2)	0,9 (0,3)	0,110 (0,007)
100 ng C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Na	0,3 (0,3)	- a	- a	0,027 (0,004)
390 µg C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Na	- a	- a	- a	0,014 (0,003)
70 ng NaCl	- a	- a	- a	0,066 (0,005)
720 µg NaCl	0,9 (0,5)	- a	- a	0,031 (0,004)
50 ng NH <sub>4</sub> Cl	4 (1)	1,4 (0,3)	2,0 (0,4)	0,031 (0,005)
100 ng NH <sub>4</sub> Cl	3,1 (0,9)	0,3 (0,2)	0,7 (0,2)	0,022 (0,005)
200 ng NH <sub>4</sub> Cl	2,4 (0,9)	- a	0,3 (0,2)	0,036 (0,005)
500 ng NH <sub>4</sub> Cl	2,5 (0,9)	1,1 (0,3)	0,7 (0,2)	0,040 (0,005)
1000 ng NH <sub>4</sub> Cl	0,9 (0,8)	0,9 (0,3)	1,3 (0,3)	0,048 (0,005)
690 µg NH <sub>4</sub> Cl	2,2 (0,5)	- a	- a	- a
50 ng NaF	1,7 (0,6)	0,8 (0,2)	0,3 (0,2)	0,120 (0,007)
500 µg NaF	1,2 (0,6)	- a	0,5 (0,3)	0,037 (0,005)
50 ng NH <sub>4</sub> F	6,9 (0,8)	0,8 (0,2)	1,0 (0,3)	0,033 (0,005)
500 µg NH <sub>4</sub> F	2,9 (0,4)	0,6 (0,2)	0,8 (0,3)	0,063 (0,005)

<sup>a</sup>nicht nachweisbar

<sup>b</sup>Mittelwerte der Signale für die  $\gamma$ -Linien bei 1099 und 1292 keV (<sup>59</sup>Fe) bzw. 1173 und 1333 keV (<sup>60</sup>Co)

Es konnte festgestellt werden, dass für alle Radionuklide bereits ohne Zusatz thermochemischer Reagenzien eine nahezu quantitative Verflüchtigung erreicht wurde. Die Verdampfungseffizienz kann dementsprechend durch eine Zugabe von thermochemischen Reagenzien nicht mehr gesteigert werden. Die hohen Standardabweichungen, die insbesondere bei  $^{51}\text{Cr}$  erhalten wurden, hängen mit dem erhöhten Untergrund im  $\gamma$ -Spektrum bei 320 keV sowie mit der relativ geringen Aktivität dieses Radiotracers zusammen. Da die Halbwertszeit von  $^{51}\text{Cr}$  nur 27,7 d beträgt, nahm die Aktivität von  $^{51}\text{Cr}$  im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver während der Versuchsreihe nämlich bereits merklich ab.

Bei der Zugabe von  $\mu\text{g}$ -Mengen an  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  mit oder ohne  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  wurde eine leichte Verringerung der Verdampfungseffizienz für Cr, Fe und Co festgestellt. Dieser Effekt trat noch stärker auf bei  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_3$  und  $\text{AgCl}$  und ist wahrscheinlich auf eine Kondensation der verdampften Substanzen am kühleren Ende des Graphitrohres zurückzuführen, wie es auch schon von Schäffer und Krivan [138] für den Fall der Verflüchtigung von Cr, Fe und Co aus wässrigen Lösungen berichtet wurde.

Beim Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{F}$  in  $\text{ng}$ -Mengen konnte eine leichte Verringerung der Verdampfungseffizienz für Cr beobachtet werden. Dieser Effekt tritt in geringem Maße auch bei Co auf. Eine mögliche Erklärung könnte in der Tatsache liegen, dass die eingebrachte Halogenidmenge in diesen Fällen nicht ausreichte, um diese Spurenelemente zu halogenieren. Dies erklärt aber noch nicht, warum die Verdampfungseffizienz geringer ist als bei dem Verzicht auf Zusätze. Möglicherweise erfolgte die Zersetzung der Ammoniumsalze zu einem ungünstigen Zeitpunkt, sodass wegen einer zeitweiligen Druckerhöhung die Verflüchtigung der Spurenelemente und Radiotracer gestört wurde.

Die praktisch quantitative Verdampfung der Radiotracer aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei unseren Arbeiten scheint im Widerspruch zu den von Reisch et al. [50, 155] erhaltenen Ergebnissen zu stehen, wo auch bei einer Verdampfungstemperatur von 2700 °C ohne Chloridzusatz nur weniger als 50% des eingebrachten  $^{59}\text{Fe}$  verflüchtigt werden konnte. Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf die Form der Verdampfungseinheiten und die Messbedingungen zurückzuführen. Während das in dieser Arbeit verwendete Graphitrohr direkt vom Trägergas durchströmt wurde, setzten Reisch et al. [50, 155] Graphittiegel ein, die zur Vermeidung von Verlusten an Analyten bei der Gas-

einleitung mit Kollodium verschlossen wurden. Beim Aufheizen dieser Tiegel konnte dann mit dem Trägergas nur Material abtransportiert werden, das sich schon im Gasraum im oberen Bereich des Tiegels befindet. Auch könnte dann in Folge der Bildung von Strömungswirbeln verdampftes Material leichter wieder abgelagert werden. Die Unterschiede zwischen den untersuchten Matrices ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dürften für die Verdampfungseffizienz weniger relevant sein, da die Temperaturbeständigkeit von reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  höher ist als die von Gemischen. Auch könnte die Beschichtung der in dieser Arbeit eingesetzten Graphitrohre mit pyrolytischem Graphit eine Rolle gespielt haben, da von Reisch et al. [50, 155] möglicherweise unbeschichtete Graphittiegel verwendet wurden. Bei unbeschichtetem Graphit dringen nämlich die gelösten Substanzen deutlich leichter in das Wandmaterial ein als bei beschichteten Rohren, sodass die als Lösung hinzugegebenen Radiotracer dann schwerer verdampft werden können. Da in den genannten Arbeiten von Reisch et al. [50, 155] keine Information über die Herkunft der Radionuklide gegeben wurde und auch nicht erwähnt wird, ob beschichtete oder unbeschichtete Tiegel genutzt wurden, müssen dies jedoch Vermutungen bleiben.

#### **4.7.3 Einfluss thermochemischer Reagenzien auf den Transport von Spurenelementen**

Um die Transporteffizienzen für die einzelnen Spurenelemente zu ermitteln, wurden die Wiederfindungsraten für die Radiotracer auf beiden Filtern am Ende des Transportschlauches bestimmt. Die Ergebnisse aller Experimente sind in Tabelle 22 aufgelistet.

In der Tabelle werden jeweils die Summen der aus den Aktivitäten für die beiden Filter errechneten Wiederfindungsraten angegeben. Für die hinteren Filter wurden in fast allen Fällen Aktivitäten gemessen, die weniger als 1% der für die Experimente verwendeten Ausgangsaktivitäten der Radiotracer betragen. So konnte rückgeschlossen werden, dass die Abscheidung der transportierten Aerosole auf dem vorderen Cellulosenitratfilter quantitativ war.

Tabelle 22: Wiederfindungsraten für die Radioisotope auf Filtern, in % der Aktivitäten der in die Graphitrohre eingebrachten Mengen. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen für die Peakflächenbestimmungen an.

	$^{51}\text{Cr}$	$^{59}\text{Fe}^a$	$^{60}\text{Co}^a$	$^{65}\text{Zn}$
kein Zusatz	13 (2)	11,3 (0,7)	10,1 (0,6)	7,00 (0,06)
217 ng $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	33 (1)	28,9 (0,8)	24,0 (0,8)	15,1 (0,1)
217 $\mu\text{g}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	31 (2)	17,2 (0,7)	18,9 (0,7)	14,3 (0,1)
217 ng $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 610 ng $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	17,0 (0,7)	21,6 (0,6)	23,3 (0,8)	16,8 (0,1)
217 $\mu\text{g}$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ + 610 $\mu\text{g}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	28 (1)	37,7 (0,8)	33 (1)	22,3 (0,1)
280 ng $\text{PdCl}_2$	9 (1)	7,7 (0,5)	7,7 (0,5)	7,09 (0,05)
1140 $\mu\text{g}$ $\text{PdCl}_2$	20 (2)	20 (0,7)	19 (0,8)	17,2 (0,1)
30 ng $\text{IrCl}_3$	27 (2)	17,6 (0,7)	16,5 (0,8)	10,4 (0,1)
800 $\mu\text{g}$ $\text{IrCl}_3$	14 (1)	11,0 (0,6)	11,7 (0,7)	8,24 (0,07)
82 $\mu\text{g}$ $\text{SnCl}_2$	22 (1)	22,2 (0,7)	20,4 (0,8)	12,9 (0,1)
1165 $\mu\text{g}$ $\text{SnCl}_2$	13 (1)	18,2 (0,6)	15,5 (0,7)	13,4 (0,1)
200 $\mu\text{g}$ $\text{AgCl}$ in $\text{NH}_3$	27 (2)	24,4 (0,8)	23,7 (0,9)	22,2 (0,1)
1677 $\mu\text{g}$ $\text{AgCl}$ in $\text{NH}_3$	4 (1)	8,3 (0,5)	9,4 (0,6)	10,7 (0,1)
100 ng $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2\text{Na}$	7,1 (0,5)	5,0 (0,3)	4,8 (0,5)	2,32 (0,03)
390 $\mu\text{g}$ $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2\text{Na}$	7,2 (0,5)	3,3 (0,3)	3,5 (0,4)	2,03 (0,03)
70 ng $\text{NaCl}$	6,2 (0,8)	6,1 (0,4)	6,4 (0,5)	5,09 (0,05)
720 $\mu\text{g}$ $\text{NaCl}$	2,9 (0,7)	2,9 (0,3)	2,9 (0,5)	1,75 (0,03)
50 ng $\text{NH}_4\text{Cl}$	47 (3)	26,4 (0,9)	26,9 (0,9)	21,0 (0,1)
100 ng $\text{NH}_4\text{Cl}$	69 (3)	23,4 (0,9)	20,1 (0,8)	16,0 (0,1)
200 ng $\text{NH}_4\text{Cl}$	32 (2)	24,6 (0,9)	21,6 (0,8)	16,5 (0,1)
500 ng $\text{NH}_4\text{Cl}$	21 (2)	13,6 (0,8)	13,5 (0,7)	12,5 (0,1)
1000 ng $\text{NH}_4\text{Cl}$	10 (2)	7,5 (0,6)	7,1 (0,6)	17,4 (0,1)
690 $\mu\text{g}$ $\text{NH}_4\text{Cl}$	6,9 (0,8)	5,8 (0,4)	5,2 (0,5)	5,32 (0,05)
50 ng $\text{NaF}$	30 (1)	27,2 (0,8)	21,7 (0,8)	14,2 (0,1)
500 $\mu\text{g}$ $\text{NaF}$	31 (1)	27,6 (0,8)	21,8 (0,8)	14,3 (0,1)
50 ng $\text{NH}_4\text{F}$	28 (1)	17,7 (0,7)	15,9 (0,7)	12,6 (0,1)
500 $\mu\text{g}$ $\text{NH}_4\text{F}$	18 (2)	18,3 (0,7)	16,7 (0,7)	12,1 (0,1)

<sup>a</sup>Mittelwert der Signale für die  $\gamma$ -Linien bei 1099 und 1292 keV ( $^{59}\text{Fe}$ ) bzw. 1173 und 1333 keV ( $^{60}\text{Co}$ )

Durch die Zugabe von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  konnte für alle Radiotracer die Transporteffizienz erheblich gesteigert werden, wobei mit ng-Mengen für Fe und Co bessere Ergebnisse

als mit  $\mu\text{g}$ -Mengen an Reagenz erhalten werden konnten. Die Wirkung von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  basiert möglicherweise auf der Ausbildung feiner Aerosolpartikel, die sich auch durch eine etwas höhere Wiederfindungsrate für die Radiotracer auf dem hinteren Filter bemerkbar machten. Anders als bei den übrigen Experimenten wurden mit  $\text{ng}$ -Mengen an  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  zwischen 0,88% ( $^{65}\text{Zn}$ ) und 2,5% ( $^{60}\text{Co}$ ) der Radiotracer auf dem zweiten Filter gefunden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch die Zugabe von  $\text{ng}$ - statt  $\mu\text{g}$ -Mengen an  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  die Partikelgröße der aus der ETV abgeführten Aerosole verringert und dadurch die Transporteffizienz erhöht wird. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden Verdampfungsexperimente mit inaktivem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver durchgeführt, wobei 217  $\text{ng}$   $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , 217  $\mu\text{g}$   $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  sowie kein  $\text{Pd}$  zugegeben wurde. Dabei wurde als vorderer Filter ein Polycarbonatfilter mit einer Porengröße von 0,1  $\mu\text{m}$  eingesetzt, und dieser wurde anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 50).

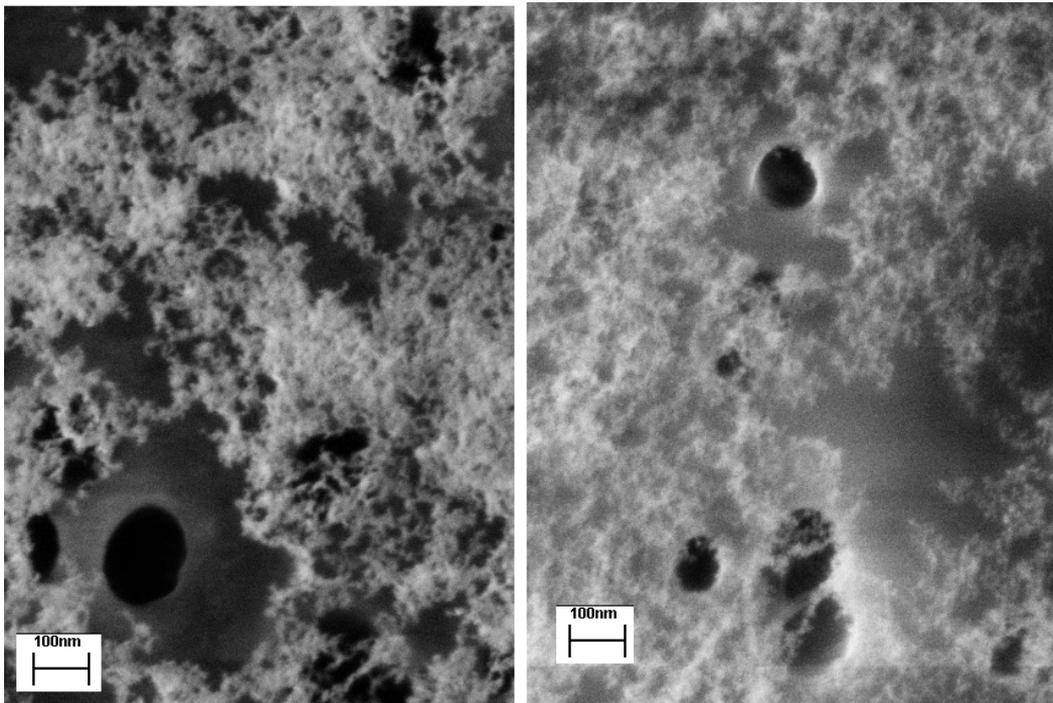


Abb. 50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen für auf Filtern gesammelte Aerosole, die bei der ETV ohne Zusätze (links) und unter Zusatz von 217  $\text{ng}$   $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (rechts) zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten wurden.

In beiden Fällen konnte festgestellt werden, dass die abgeschiedenen Aerosole aus netzwerkförmigen Agglomeraten sehr feiner Partikel bestehen, wobei die Partikel,

die unter Zugabe von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  abgelagert wurden, noch etwas feiner zu sein scheinen. Diese Agglomerate müssen sich schon während des Transportes gebildet haben, da sie sonst durch die relativ großen Poren des Filters hätten hindurchgelangen müssen. Durch eine Analyse der von der Probe zurückgestreuten Elektronen konnte zwischen Materialien unterschiedlicher Dichte unterschieden werden. So wurde ein Filter untersucht, auf dem Aerosole abgeschieden wurden, die unter Zusatz von  $217 \mu\text{g}$   $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  erhalten wurden (Abb. 51). Dabei stellte sich heraus, dass in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Agglomeraten das Pd in Form feiner, voneinander getrennter sphärischer Partikel sowie teilweise in Form separater, größerer Partikel vorliegt.

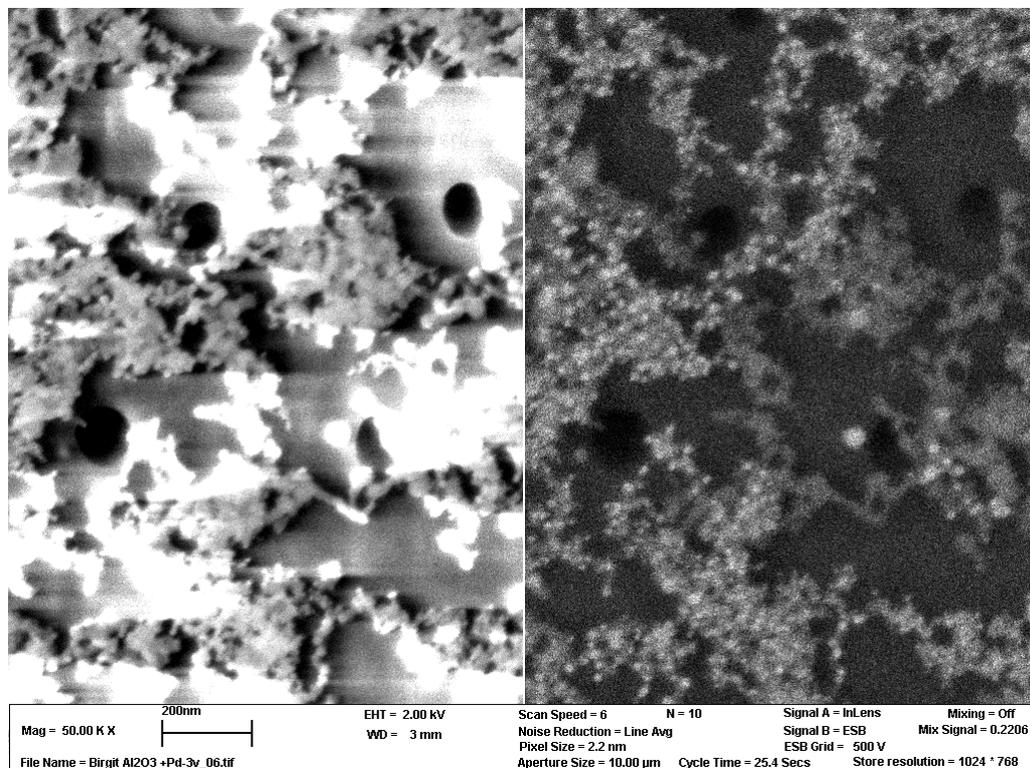


Abb. 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen für auf einem Filter gesammelte Aerosole, die bei der ETV unter Zusatz von  $217 \mu\text{g}$   $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten wurden: Höhenkontrast (links) und Dichtekontrast (rechts).

Es stellte sich weiterhin heraus, dass trotz einer Verringerung der Verdampfungseffizienz beim Zusatz von  $\mu\text{g}$ -Mengen an  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  und an  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  eine deutliche Zunahme der Wiederfindungsrate auf den Filtern stattfindet. Dies kann nur durch eine erhebliche Steigerung der Transporteffizienz erklärt werden. Anscheinend bilden die zugegebenen thermochemischen Reagenzien Kondensations-

keime für die verflüchtigten Radiotracer, so dass ein Aerosol erzeugt wird, das bessere Transporteigenschaften aufweist als das Aerosol, das nur aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet wird. Das relativ flüchtige Zn profitiert wahrscheinlich dann sehr stark von den zugegebenen Reagenzien, wenn es zusammen mit Pd und Mg verflüchtigt wird. Ohne Zugabe von thermochemischen Reagenzien erfolgt die Verflüchtigung von Zn möglicherweise schon kurz vor der Verdampfung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix, wenn für die Bildung eines transportfähigen Aerosols noch zu wenig Substanz in der Gasphase vorhanden ist.

Durch die Zugabe von Mengen an  $\text{PdCl}_2$  im ng-Bereich konnte die Transporteffizienz nicht erhöht werden, während mit  $\mu\text{g}$ -Mengen trotz Verringerung der Verdampfungseffizienz höhere Wiederfindungsraten auf den Filtern gefunden wurden. Im Falle von  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{AgCl}$  konnte mit niedrigeren Zusatzmengen im Vergleich zu Experimenten ohne Zusatz eine Verdoppelung der Transporteffizienzen erreicht werden. Mit den Elementen Ir, Sn und Ag konnte dabei offensichtlich ein transportfähigeres Aerosol erzeugt werden als ohne Zugabe von thermochemischen Reagenzien zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei einer Erhöhung der Zusatzmenge geht ein Teil dieses Aerosols aber schon im Graphitrohr und wahrscheinlich auch am Beginn des Transportschlauches verloren, sodass letztlich ähnliche Transporteffizienzen erhalten werden wie ohne Zusätze (Ir und Sn) oder sogar niedrigere (Ag).

Es wurde festgestellt, dass bei einer Zugabe von Natriumperfluoroktanoat die Transporteffizienz für Cr und Zn unabhängig von der eingesetzten Menge auf die Hälfte bis auf ein Drittel der ohne Zusätze erreichten Werte abnimmt. Für Fe und Co nimmt dieser Effekt mit der Zusatzmenge zu. Man könnte dies mit der Annahme erklären, dass die vollständig aus dem Graphitrohr entfernten Radiotracer anscheinend zu einem großen Teil auf dem Transportweg abgelagert wurden. Der gleiche Schluss muss für NaCl gezogen werden, da bei diesem thermochemischen Reagenz ebenfalls schlechtere Transporteffizienzen erreicht werden und dies bei allen Radiotracern umso stärker, je mehr NaCl verwendet wird. Dagegen konnte durch Zugabe von NaF die Transporteffizienz für alle Radiotracer auf etwa das Doppelte gesteigert werden und dies unabhängig von der verwendeten Menge. ng-Mengen an  $\text{NH}_4\text{F}$  zeigten sich für  $^{51}\text{Cr}$  noch wirkungsvoller als  $\mu\text{g}$ -Mengen. Für die anderen Radiotracer wurde

eine etwas geringere Verbesserung der Transporteffizienz erreicht, als sie durch Zugabe von NaF bewirkt wird.

Um die Ergebnisse für die Transporteffizienzen bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  besser mit den Ergebnissen der ETV-ICP-MS-Messungen vergleichen zu können, wurden verschiedene Mengen dieser Substanz der radioaktiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension zugegeben und Verdampfungsexperimente durchgeführt. Für alle Radiotracer wurden bei Zusatzmengen im Bereich von 50-100 ng maximale Transporteffizienzen erreicht. Da bei den Experimenten mit Radiotracern doppelt soviel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in jedem Verdampfungsexperiment eingesetzt wurde, entsprechen diese Mengen den Zugaben von 25-50 ng  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in den ETV-ICP-MS-Experimenten. In Abb. 52 werden die Änderungen der Transporteffizienzen für  $^{59}\text{Fe}$  direkt mit den Änderungen der Signale für  $^{56}\text{Fe}$  und  $^{57}\text{Fe}$  verglichen.

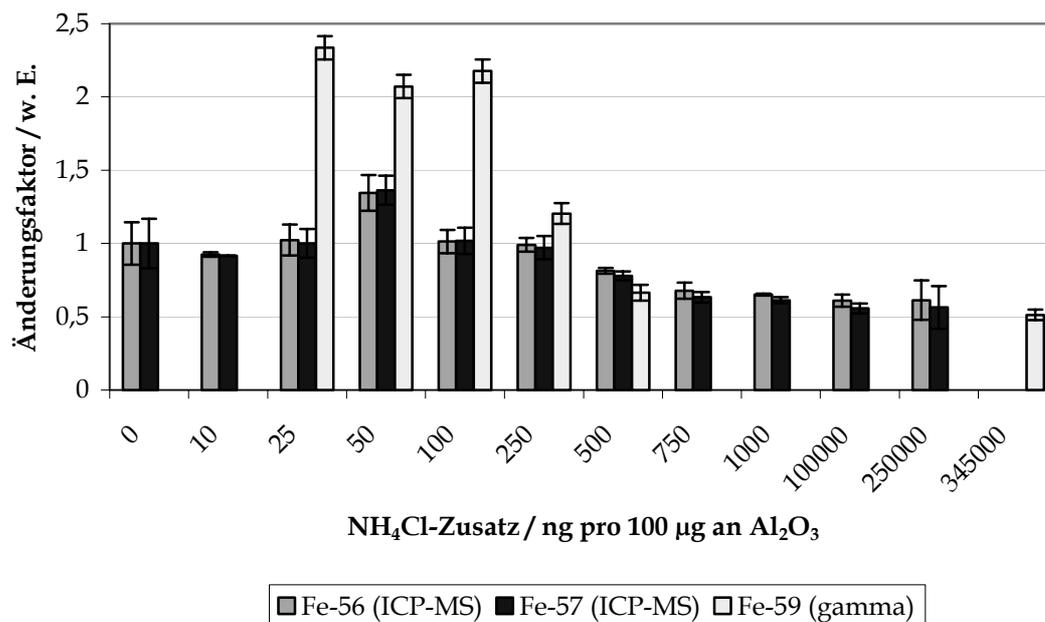


Abb. 52: Vergleich der Wirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf die in der ETV-ICP-MS erhaltenen Signale und auf die Transporteffizienz für Fe.

Bei beiden Versuchsreihen konnte derselbe Trend festgestellt werden. Die Wirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheint bei etwa 50 ng pro 100 µg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  am größten zu sein. Diese Übereinstimmung legt den Schluss nahe, dass die Empfindlichkeitssteigerungen, die bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der ETV-ICP-MS erhalten wurden, primär auf Verbesserungen des Transports der Probe von der ETV ins Plasma zurückzuführen sind. Damit sollte

aber eine zusätzliche positive Wirkung des Eintrags von Wasserstoff ins ICP, wodurch nach Venable und Holcombe [170] die Plasmatemperatur zunimmt, nicht ausgeschlossen werden.

Zwischen den für Transporteffizienzen erreichten Ergebnissen und denen der ETV-ICP-MS konnte bei der Zugabe von NaF, AgCl, SnCl<sub>2</sub>, IrCl<sub>3</sub> und Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit oder ohne Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> weniger Übereinstimmung festgestellt werden. Durch Zugabe dieser Reagenzien konnten zwar die Transporteffizienzen der Radiotracer, aber nicht die Signale in der ETV-ICP-MS gesteigert werden. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich auf eine Überlagerung mit ungünstigen Effekten zurückzuführen, die diese Substanzen im ICP-MS hervorrufen. So ist es gut möglich, dass durch die Einführung von leicht ionisierbarem Na im ICP eine Verringerung der Ionisierungseffizienz für die anderen Elemente verursacht wird. Durch die Zugabe der Elemente Ag, Sn, Ir und Pd könnte dagegen im Massenspektrometer eine Defokussierung des Ionenstrahls durch Raumladungseffekte hervorgerufen werden. Auch könnte die Zugabe der entsprechenden Halogenide zu einer teilweisen Verflüchtigung der Spurenelemente im Vorbehandlungsschritt geführt haben. Da eine Öffnung des Graphitrohres vor dem Verdampfungsschritt, wie sie in der ETV-ICP-MS üblich ist, bei den Experimenten mit Radiotracern aus Sicherheitsgründen nicht vorgenommen werden konnte, könnten auch im Vorbehandlungsschritt verflüchtigte Elemente zu den Filtern transportiert worden sein. Dies ist ein Nachteil des Einsatzes von Radiotracern, der den Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der ETV-ICP-MS schwierig macht.

#### 4.8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von thermochemischen Reagenzien auf ihre Wirksamkeit bei der Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels ETV-ICP-MS untersucht. Dabei konnten durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl signifikante Empfindlichkeitsgewinne für Fe erreicht werden, während für andere Elemente (Mg, Cu, Ga und Pb) auch durch Zugabe von IrCl<sub>3</sub>, AgCl, NaCl und NH<sub>4</sub>F einige Verbesserungen der Signale erreicht werden konnten.

Für den Fall eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers, das radioaktive Isotope einiger Spurenelemente (Cr, Fe, Co und Zn) enthält, konnte eine nahezu quantitative Verflüchtigung dieser

Elemente bei jedem Verdampfungsexperiment nachgewiesen werden, sowohl mit als auch ohne Zusatz thermochemischer Reagenzien. Daraus kann zwar nicht geschlossen werden, dass keine Halogenierung der Probe oder der Spurenelemente stattgefunden hat, sie muss jedoch offenbar nicht herangezogen werden, um eine vollständige Verdampfung der genannten Analyten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern zu erreichen.

Auch wurde der Einfluss der thermochemischen Reagenzien auf den Transport der Spurenelemente unter Einsatz von Radiotracern untersucht. Durch Zugabe einiger der untersuchten Substanzen konnte die Transporteffizienz erhöht werden. Dies war sogar der Fall bei thermochemischen Reagenzien, die bei den ETV-ICP-MS-Experimenten kaum Einfluss auf die Empfindlichkeit hatten. So konnte durch Zugabe von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaF}$  für alle untersuchten Spurenelemente nahezu eine Verdoppelung der Transporteffizienz realisiert werden. Da der Zusatz von verschiedenen Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sich auf die Signale der ETV-ICP-MS für Mg, Fe und Ga ähnlich auswirkt wie auf die Transporteffizienz für Cr, Fe, Co und Zn, ist davon auszugehen, dass ein wesentlicher Teil der Wirkung dieses thermochemischen Reagenzes auf einer Verbesserung des Transportes beruht. Auch Wirkungen der anderen untersuchten thermochemischen Reagenzien, wie sie in früheren Studien festgestellt wurden, sind wahrscheinlich auf eine Verbesserung der Transporteffizienz zurückzuführen. Teilweise kann diese jedoch von Einflüssen auf die Bedingungen im Plasma und im Massenspektrometer überlagert werden.

# 5

## Zusammenfassung und Ausblick

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz von verschiedenen Methoden zur Direktanalyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern im Detail untersucht. Die direkte Feststoffanalyse hat gegenüber der Analyse nach Aufschluss als Vorteile eine einfachere Probenvorbereitung und somit auch kürzere Analysenzeiten. In der vorliegenden Arbeit wurden die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) sowie die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und elektrothermischer Verdampfung (ETV-ICP-MS) für die Direktbestimmung einer Reihe von Spurenelementen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  optimiert und eingesetzt.

Für die Analyse mittels TXRF wurde eine Optimierung der Probenvorbereitung vorgenommen. Es stellte sich heraus, dass die Konzentration der zu analysierenden Suspension einen erheblichen Einfluss auf die Signal-Untergrund-Verhältnisse in den Fluoreszenzspektren und somit auf die erreichbaren Nachweisgrenzen hat. Für Suspensionen mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration von  $5 \text{ mg mL}^{-1}$  wurden für V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn und Ga Nachweisgrenzen im unteren  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich erhalten.

Die Analyse von Pulvern mit unterschiedlichen Partikelgrößen im ein- bis zweistelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich lieferte richtige Ergebnisse, wenn entweder ein im Pulver vorhandenes Spurenelement oder ein als Lösung zugesetztes Element als Referenzelement verwendet wurde. Das Matrixelement Al eignet sich dagegen nicht als Referenzelement, da offensichtlich dessen Fluoreszenzstrahlung bereits in der Probenschicht absorbiert wird.

Die Präzision der Multielementbestimmungen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern ist stark von deren Homogenität im Mikrobereich abhängig, da nur sehr geringe Mengen der Proben für jede einzelne Analyse verwendet werden. Dies wurde besonders deutlich bei der Anregung mit Synchrotronstrahlung in Totalreflexion, bei der Scans über die Probenflecken den Mangel an Mikrohomogenität aufdeckten. Die Notwendigkeit eines hohen Maßes an Homogenität der zu analysierenden Pulver ist ein Nachteil des entwickelten Verfahrens. Ist diese Homogenität jedoch gewährleistet, so ist eine sehr schnelle Bestimmung der wichtigsten Spurenelemente in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern durch den Einsatz der TXRF möglich.

Für die Direktanalyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern besitzt die ICP-MS, die bei Verwendung der elektrothermischen Verdampfung als Probenzuführungstechnik auch eine Direktanalyse fester Proben erlaubt, ein besseres Nachweisvermögen als die TXRF. Anders als bei Quadrupol-Massenspektrometern, wo die Signale der Analyten sequenziell erfasst werden, können beim Einsatz eines Sektorfeld-Massenspektrometers mit Arraydetektor die Signale verschiedener Analyten simultan und zugleich kontinuierlich aufgenommen werden. Zu diesem Zweck konnte während eines vom Deutschen Akademischen Austauschdienst geförderten zweimonatigen Forschungsaufenthaltes an der Indiana University (Bloomington, USA) eine ETV-Einheit erstmalig in Verbindung mit einem solchen Spektrometer eingesetzt werden.

Durch eine vergleichsweise langsame Aufheizung der ETV während des Verdampfungsschrittes konnte eine sequenzielle Verdampfung der Elemente Zn, Ga und Cu sowohl aus wässrigen Lösungen als auch aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern erreicht werden. Der lineare Bereich erstreckt sich in beiden Fällen über 3-5 Größenordnungen, und die Nachweisgrenzen liegen in Abwesenheit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix im zwei- bis dreistelligen pg-Bereich. Dabei wurde ausschließlich im niedrigen Empfindlichkeitsmodus des Detektors gearbeitet, da die Nutzung der höheren Empfindlichkeit im anderen Modus wegen eines starken Anstiegs des Untergrundrauschens nicht möglich war. Wenn die Ursachen für dieses Rauschen gefunden und behoben sind, werden hier eine Erweiterung des linearen Bereiches und deutlich niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden können. Auch soll mit den künftigen Generationen des Arraydetektors ein deutlich weiterer Massenbereich erfasst werden können. Dadurch wird es möglich sein, mehr relevante Analyten simultan zu bestimmen, sodass die Sektorfeldmassenspektrometrie mit Arraydetektor eine Alternative zur Flugzeitmassenspektrometrie werden kann.

In  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern liegen die Nachweisgrenzen im niedrigen  $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich. Da für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver keine Blindproben erhältlich waren, die frei von allen Analyten sind, sind diese Nachweisgrenzen teilweise höher als sie theoretisch sein könnten. Bei einer Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren wurden für Fe und Cu richtige Analysenergebnisse erhalten. Die Minderbefunde, die für Ga erhalten wurden, sind wahrscheinlich nicht auf eine unvollständige Verdampfung zurückzuführen, da im nächsten Abschnitt der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, dass in der

ETV-ICP-MS eine nahezu quantitative Verdampfung der untersuchten Spurenelemente unter den gewählten Bedingungen erreicht wird. Eher könnten die Abweichungen mit der Tatsache zusammenhängen, dass das Ga aus der zugesetzten Lösung zu einem etwas früheren Zeitpunkt verflüchtigt wird als das Ga aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver. Wenn dadurch das Ga aus der Probe stärkeren Matrixeffekten unterliegt als das aus der Lösung, würde dies zu falschen Analysenergebnissen führen. Der für Ga beobachtete Doppelpeak könnte ein Hinweis auf eine Signalunterdrückung sein, die durch die Einbringung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ins ICP-MS ausgelöst wird. Diese Unterschiede des Verhaltens von Analyten aus einer Probe und aus einer zudosierten Lösung lassen sich in der ETV durch die Wahl geeigneter thermochemischer Reagenzien möglicherweise verringern, so dass die Richtigkeit der Analysenergebnisse verbessert werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von thermochemischen Reagenzien auf ihren Nutzen für die Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern getestet. Das Ziel dieser Untersuchung war es, durch eine Verbesserung der Verdampfungs- und Transporteigenschaften die Empfindlichkeit für Fe und andere Spurenelemente zu erhöhen. Es wurden in dieser Hinsicht als thermochemische Reagenzien  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2\text{Na}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaF}$  und  $\text{NH}_4\text{F}$  untersucht. Sie wurden jeweils in unterschiedlichen Mengen den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in das Graphitrohr zugegeben, und ihr Einfluss auf die Signale für die Analyten Mg, Fe, Cu, Ga und Pb wurde untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass durch die Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  für Mg, Fe und Ga die Empfindlichkeit gesteigert werden konnte. Bei Zugabe von 50-100 ng erhöhten sich die Signale jeweils um 20-40%. Mit weiteren Substanzen konnten zwar teilweise größere Steigerungen erreicht werden, jedoch erstreckte sich die positive Wirkung jeweils nur auf einzelne Elemente.

Durch den Einsatz von Radiotracern wurde untersucht, inwiefern die beobachteten Signalsteigerungen auf eine Verbesserung der Verdampfungs- oder der Transporteigenschaften zurückzuführen sind. Dazu wurde ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver durch Neutronenbestrahlung aktiviert. Die erzeugten Radionuklide von Cr, Fe, Co und Zn verhalten sich im Graphitrohr genauso wie die in inaktiven Proben vorhandenen Spurenelemente. Es konnte festgestellt werden, dass sowohl mit als auch ohne thermochemi-

sche Reagenzien über 98% der eingebrachten Radiotracer aus dem Graphitrohr entfernt werden konnten, so dass bei den untersuchten Reagenzien die Signalsteigerungen nicht auf eine signifikante Verbesserung der Verdampfungseffizienz zurückgeführt werden können.

Bei den Experimenten mit Radiotracern wurde durch Abscheidung der Aerosole aus der ETV auf Filtern am Ende des Transportschlauches auch die Transporteffizienz bestimmt. Die auf diesen Filtern bestimmten Wiederfindungsraten betragen zwischen 7% und 13% bei einer Verdampfung der Analyten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ohne Zusatz thermochemischer Reagenzien. Durch Zusatz von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NaF}$  konnten die Transporteffizienzen mindestens verdoppelt werden. Da sowohl im Fall von Nitraten als auch von Chloriden und Fluoriden die Transporteffizienz gesteigert werden konnte, muss man annehmen, dass eine Halogenierung der Spurenelemente oder der Matrix keine wesentliche Rolle spielt. Vielmehr deuten die im Falle von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  auf dem zweiten Filter gefundenen Radionuklide auf eine Abnahme der Partikelgrößen der transportierten Aerosole hin.

Durch Zugaben von größeren Mengen an Pd-Salzen wurden zugleich die im Graphitrohr verbleibenden Rückstände und die Wiederfindungsrate auf Filtern gesteigert. In diesen Fällen scheinen sich bei den Partikeln aus der ETV zwei Fraktionen zu bilden: Ein Teil ist so grob, dass er kaum oder gar nicht transportiert werden kann, während der größere Teil so fein ist, dass er kaum abgelagert wird. Dass diese Transportverbesserungen nicht zu deutlichen Signalerhöhungen in der ETV-ICP-MS führten, liegt wahrscheinlich an Matrixeffekten, die durch Pd und andere schwere Elemente ausgelöst werden. Durch den Eintrag größerer Substanzmengen ins ICP-MS könnten nämlich im Massenspektrometer Raumladungseffekte auftreten, in deren Folge der Ionenstrahl defokussiert wird. Dabei werden leichtere Ionen stärker abgelenkt als schwere, sodass vor allem bei den leichten Analyten Signalunterdrückungen entstehen.

Bei der Zugabe verschiedener Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde bei der Wiederfindungsrate für  $^{59}\text{Fe}$  der gleiche Trend beobachtet wie für die Signale für  $^{56}\text{Fe}$  und  $^{57}\text{Fe}$  in der ETV-ICP-MS. Dies bestätigt die Vermutung, dass der positive Einfluss von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als thermochemisches Reagenz vor allem auf der Verbesserung der Transporteffizienz beruht.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können auch für Analysen anderer Materialien nützlich sein. So werden für die Analyse von SiC häufig Fluoride als thermochemische Reagenzien eingesetzt, wobei davon ausgegangen wird, dass durch diese eine vollständige Verdampfung des Probenmaterials erst möglich wird. Da diese Annahme sich bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter den in der vorliegenden Arbeit gewählten Bedingungen als falsch herausgestellt hat, sollte sie bei SiC und anderen Matrices ebenfalls überprüft werden. Da durch eine Zugabe einiger Reagenzien die Signale in der ETV-ICP-MS nicht signifikant verbessert werden können, wohl aber die Transporteffizienz, erscheint eine nähere Untersuchung der im ICP durch thermochemische Reagenzien ausgelösten Veränderungen sinnvoll. Nur so wird geklärt werden können, ob hier negative Einflüsse der Reagenzien auf die Ionisierung der Analyten für die beobachteten Signalunterdrückungen verantwortlich sind oder ob diese erst im Massenspektrometer entstehen.

# 6

Anhang

---

## 6 Anhang

### 6.1 Geräte und Chemikalien

#### 6.1.1 Eingesetzte Geräte

##### *TXRF*

TXRF 8030C (Atomika Instruments GmbH, jetzt CAMECA, Oberschleißheim)  
mit Philips Feinfokus-Röntgenröhre mit Mo/W-Mischanode (Maximalleistung 3 kW)

Si(Li)-Detektor:

Fläche: 80 mm<sup>2</sup>

Be-Fenster: 12 µm dick

Auflösung: FWHM 148 eV bei MnK $\alpha$  (5,895 keV)

TXRF 8030C-Software (Oxford Instruments GmbH, Wiesbaden)

Si-Driftdetektor (Ketek GmbH, München):

Fläche: 5 mm<sup>2</sup>

Be-Fenster: 7 µm dick

Auflösung: 180 eV bei MnK $\alpha$  (5,895 keV)

##### *ICP-TOFMS*

Renaissance<sup>®</sup> (LECO, St. Joseph, Michigan, USA)

##### *ICP-MHMS*

Eigenbau der Indiana University in Bloomington (Indiana, USA) in Zusammenarbeit mit der University of Arizona in Tucson (Arizona, USA) und dem Pacific Northwest Laboratory in Richland (Washington, USA)

##### *ICP-QMS*

Elan 6000 (PerkinElmer/Sciex, Ontario, Kanada)

*ETV zur Kopplung an ICP-MHMS und ICP-TOFMS*

Modifizierter CRA-90 Graphitofen (Varian, Palo Alto, Kalifornien, USA)

*ETV zur Kopplung an ICP-QMS*

HGA-600MS (PerkinElmer GmbH, Überlingen) mit AS-60 Probenwechsler und Ultraschallsonde USS-100

*Kernreaktor zur Neutronenaktivierung*

FRG 1 des GKSS, Geesthacht

Typ: Leichtwasser-Schwimmbadreaktor

Brennstoff: 12 MTR-Brennstäbe mit 20%iger  $^{235}\text{U}$ -Anreicherung

Leistung: 5 MW

*ETV für Radiotracer-Experimente*

Eigenbau der Universität Hamburg, Beschreibung in Abschnitt 4.4.3

Stromversorgung: HGA-72 (PerkinElmer GmbH, Überlingen)

*$\gamma$ -Spektrometer*

HPGe-Detektor (Canberra Semiconductor NV, Olen, Belgien)

Genie 2000-Software (Canberra Eurisys Benelux NV/SA, Zellik, Belgien)

*Pipetten*

Vollpipette 50 mL

Eppendorf Reference 0,5-10  $\mu\text{L}$  vario, 10-100  $\mu\text{L}$  vario, 100  $\mu\text{L}$  fest, 200-1000  $\mu\text{L}$  vario,  
100-1000  $\mu\text{L}$  vario

Eppendorf Research pro 5-100  $\mu\text{L}$ , 50-1000  $\mu\text{L}$

Eppendorf Research 0,5-10  $\mu\text{L}$  vario, 100-1000  $\mu\text{L}$  vario

Gilson Pipetman P20, P200

*Reinigungsapparaturen*

Subboiling-Apparaturen für HCl und HNO<sub>3</sub> aus Quarz

Bidestillationsanlage für Wasser aus Quarz

*Ultraschallsonde*

Sonopuls HD70 mit Kegelspitze KE76 mit 6 mm Durchmesser (Bandelin, Berlin)

*Membranfilter*

Polycarbonatfilter: VMTP 02500 mit 0,05  $\mu\text{m}$  Porengröße, 25 mm Durchmesser (Millipore, Schwalbach)

Cellulosenitratfilter: BA 85/21 mit 0,45  $\mu\text{m}$  Porengröße, 25 mm Durchmesser (Schleicher & Schüll, Dassel)

## 6.1.2 Eingesetzte Chemikalien

### *Gase*

Argon 4.6 (Westfalen AG, Münster)

### *Lösungsmittel*

NH<sub>3</sub> 25% (suprapur, Merck KGaA, Darmstadt)

C (ätzend), N (umweltgefährdend)

R-Sätze: R 34-50

S-Sätze: S 26-36/37/39-45-61

HCl 37% (p.A., Merck KGaA, Darmstadt) – wurde vor Gebrauch destilliert (subboiling)

C (ätzend)

R-Sätze: R 34-37

S-Sätze: S 26-36/37/39-45-61

HNO<sub>3</sub> 65% (p.A., Merck KGaA, Darmstadt) – wurde vor Gebrauch destilliert (subboiling)

C (ätzend)

R-Sätze: R 35

S-Sätze: S 26-36/37/39-45-61

### *Feste und flüssige Chemikalien*

SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (p.A., Merck KGaA, Darmstadt)

Xn (gesundheitsschädlich)

R-Sätze: R 22-36/37/38-43

S-Sätze: S 24-26-37

PdCl<sub>2</sub> (purum, Fluka, Seelze)

Xi (reizend)

R-Sätze: R 36/38

S-Sätze: S 26-28

AgCl (99+, Merck KGaA, Darmstadt)

R-Sätze: keine

S-Sätze: keine

KCl (p.A., Merck KGaA, Darmstadt)

R-Sätze: keine

S-Sätze: keine

NaCl (suprapur, Merck KGaA, Darmstadt)

R-Sätze: keine

S-Sätze: keine

NaF (suprapur, Merck KGaA, Darmstadt)

T (giftig)

R-Sätze: R 25-32-36/38

S-Sätze: S 22-36-45

NH<sub>4</sub>Cl (suprapur, Merck KGaA, Darmstadt)

Xn (gesundheitsschädlich)

R-Sätze: R 22-36

S-Sätze: S 22

NH<sub>4</sub>F (p.A., Merck KGaA, Darmstadt)

T (giftig)

R-Sätze: R 23/24/25

S-Sätze: S 26-45

Natriumperfluoroktanoat (97%, Lancaster/ Alfa Aesar, Karlsruhe)

Xi (reizend)

R-Sätze: R 36/37/38

S-Sätze: S 26-36

Triton X-100 für die Gaschromatographie (Merck KGaA, Darmstadt)

Xn (gesundheitsschädlich)

R-Sätze: R 22-41

S-Sätze: S 23/24/25

Silikonlösung in Isopropanol (Serva, Heidelberg)

F (leichtentzündlich)

R-Sätze: R 11-36-67

S-Sätze: S 7/9-16-24/25-26-60

Glasreiniger: RBS 50-Konzentrat (Fluka, Seelze)

C (ätzend)

R-Sätze: R 34

S-Sätze: S 26-36/37/39-45

Pd-Modifizier: 10 g L<sup>-1</sup> Pd in HNO<sub>3</sub> (Merck KGaA, Darmstadt)

C (ätzend)

R-Sätze: R 34

S-Sätze: S 23/24/25

Ir-Lösung: 1000 µg mL<sup>-1</sup> in 20% HCl (ICP-Standard, Alfa Aesar, Karlsruhe)

C (ätzend)

R-Sätze: R 34

S-Sätze: S 23-26-36/37/39-45

Co-Lösung: 1000 mg L<sup>-1</sup> in HNO<sub>3</sub> (ICP-Standard, Merck KGaA, Darmstadt)

Xi (reizend)

R-Sätze: R 36/38

S-Sätze: S 26

Rh-Lösung: 1000 mg L<sup>-1</sup> in HNO<sub>3</sub> (ICP-Standard, Merck KGaA, Darmstadt)

Xi (reizend)

R-Sätze: R 36/38

S-Sätze: S 26

Mg-Lösung: 10000 mg L<sup>-1</sup> in HNO<sub>3</sub> (ICP-Standard, Merck KGaA, Darmstadt)

Xi (reizend)

R-Sätze: R 36/38

S-Sätze: S 26

*Multielementlösungen:*

Instrument Calibration Standard 2 (Spex Certi Prep, Inc, Metuchen, New Jersey, USA) – enthält in 5% HNO<sub>3</sub> jeweils 100 mg L<sup>-1</sup> von Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V und Zn

T (giftig)

R-Sätze: R 49-E20-34

S-Sätze: S 53-26-36/37/39-45

## 6.2 Sicherheit und Entsorgung

Bei Arbeiten mit Gefahrstoffen wurden die aus den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern ersichtlichen Sicherheitsratschläge berücksichtigt. Die Entsorgung erfolgte fachgerecht entsprechend der Einstufung der jeweiligen Chemikalien und Gemische.

Bei der Arbeit mit radioaktiven Isotopen wurde die Strahlenschutzverordnung beachtet. Besondere Vorkehrungen wurden getroffen, um eine Verteilung von Radioisotopen außerhalb der verwendeten Apparatur zu verhindern. Zur Vermeidung von Kontaminationen an schwer zugänglichen Stellen wurden außerdem Magnetrüher und Kupferkabel mit Folie umhüllt. Radioaktive Abfälle wurden getrennt gesammelt und fachgerecht entsorgt.

### 6.3 Literatur

- 1 <http://www.world-aluminium.org/iai/stats> am 22.04.2006 (Webseite des International Aluminium Institute).
- 2 L.K. Hudson, C. Misra, A.J. Perrotta, K. Wefers, F.S. Williams, *Aluminum Oxide* in: M. Bohnet and F. Ullmann (Editors), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2003, 339-378.
- 3 A. F. Arnold, N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin 1995.
- 4 N. Bahlawane, T. Watanabe, New sol-gel route for the preparation of pure  $\alpha$ -alumina at 950 °C, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 2324-2326.
- 5 G.W. Phelps, J.B. Wachtman Jr., *Ceramics, General Survey* in: M. Bohnet and F. Ullmann (Editors), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2003, 1-42.
- 6 F. Aldinger, H.J. Kalz, Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken, *Angew. Chem.* **99** (1989) 381-391.
- 7 W.R. Cannon, *Ceramics, Advanced Structural Products* in: M. Bohnet and F. Ullmann (Editors), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2003, 43-53.
- 8 D.R. Lide (Editor), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80. Auflage, CRC Press LLC, Boca Raton 1999.
- 9 P. Hing, Vacuum sintering of aluminium oxide to translucency, *Brit. Ceram. Proc.* **53** (1994) 145-168.
- 10 P. Mikkola, P. Ylhä, E. Levänen, J.B. Rosenholm, Effect of impurities on dispersion properties of alpha-alumina powder, *Ceram. Int.* **30** (2004) 291-299.
- 11 J. Kiennemann, C. Pagnoux, T. Chartier, J.F. Baumard, Influence of impurities on dispersion properties of bayer alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 2175-2182.
- 12 X. Li, L. Wang, M. Iwasa, M. Hayakawa, Effect of powder characteristics on centrifugal slip casting of alumina powders, *J. Ceram. Soc. Jap.* **111** (2003) 594-599.
- 13 I.J. Bae, S. Baik, Abnormal grain growth of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 1149-1156.

- 
- 14 J. Jung, S. Baik, Abnormal grain growth of alumina: CaO effect, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 644-649.
- 15 Kyocera corporation, Produktinformationen über *Mechanical & Industrial Ceramics*, Kyoto 2003.
- 16 S.R. Das, B.P. Gosh, S.K. Guha, Effect of environmental impurities on the microstructure and sinterability of alumina ceramics, *Trans. Ind. Ceram. Soc.* **45** (1986) 152-155.
- 17 K. Terao, Effects of impurities on dielectric properties and plasma resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics for application of microwave window, *Key Eng. Mater.* **161-163** (1999) 513-516.
- 18 A.P. Goswami, S. Roy, G.C. Das, Effect of powder, chemistry and morphology on the dielectric properties of liquid-phase-sintered alumina, *Ceram. Int.*, **28** (2002) 439-445.
- 19 R.C. Piller, K.P. Balkwill, A. Briggs, R.W. Davidge, Mechanical properties of alumina ceramics prepared from high purity powders, *Brit. Ceram. Proc.* **37** (1986) 191-204.
- 20 D.A. Rani, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Yamauchi, Effect of rare-earth dopants on mechanical properties of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 289-292.
- 21 G.C. Wei, A. Hecker, D.A. Goodman, Translucent polycrystalline alumina with improved resistance to sodium attack, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2853-2862.
- 22 E. Gaudry, A. Kiratisin, P. Saintavit, C. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, J. Goulon, X-ray natural linear dichroism (XNLD) applied to the determination of relaxations around transition metal impurities in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Physica Scripta* **T115** (2005) 1041-1043.
- 23 T. Sato, S. Sato, A. Okuwaki, Corrosion behavior of alumina ceramics in caustic alkaline solutions at high temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 3081-3084.
- 24 P. Pokorny, A. Ibarra, Impurity effects on the thermoluminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1088-1092.
- 25 R. Bock, *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

- 26 F.W. Vahldiek, C.T. Lynch, L.B. Robinson, Determination of impurities in aluminium oxide whiskers, *Anal. Chem.* **34** (1962) 1667-1668.
- 27 T. Ishizuka, Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Kamiyanagi, Determination of trace impurities in high-purity aluminum oxide by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **161** (1984) 285-291.
- 28 K. Nakane, Y. Uwamino, H. Morikawa, A. Tsuge, T. Ishizuka, Determination of trace impurities in high-purity aluminium oxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **369** (1998) 79-85.
- 29 H.A. Foner, High-pressure acid dissolution of refractory alumina for trace element determination, *Anal. Chem.* **56** (1984) 856-859.
- 30 T. Graule, A. von Bohlen, J.A.C. Broekaert, E. Grallath, R. Klockenkämper, P. Tschöpel, G. Tölg, Atomic emission and atomic absorption spectrometric analysis of high-purity powders for the production of ceramics, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335** (1989) 637-642.
- 31 G. Molnár, J. Borossay, Z.B. Varga, M. Ballók, A. Bartha, Microwave digestion of thermoluminescent aluminium-oxide powders and determination of trace impurities by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, *Mikrochim. Acta* **134** (2000) 193-197.
- 32 M.C. Wende, *Entwicklung atomspektrometrischer Verfahren mit mikrowellenassistiertem Druckaufschluß und direkte Probenzuführung mittels ETV für die ICP-OES und ICP-MS zur Analyse von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern*, Dissertation, Leipzig (2002).
- 33 P.N.W. Young, Atomic-absorption determination of some common trace elements in aluminium oxide and other aluminium compounds using a co-precipitation separation technique, *Analyst* **99** (1974) 588-594.
- 34 J.A.C. Broekaert, R. Brandt, F. Leis, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tschöpel, G. Tölg, Analysis of aluminium oxide and silicon carbide ceramic materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1063-1070.

- 35 N. Jakubowski, W. Tittes, D. Pollmann, D. Stuewer, J.A.C. Broekaert, Comparative analysis of aluminium oxide powders by inductively coupled plasma mass spectrometry with low and high mass resolution, *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 797-803.
- 36 D. Pollmann, F. Leis, G. Tölg, P. Tschöpel, J.A.C. Broekaert, Multielement trace determinations in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders by inductively coupled plasma mass spectrometry with special reference to on-line trace preconcentration, *Spectrochim. Acta, Part B* **49** (1994) 1251-1258.
- 37 J.A.C. Broekaert, R.P.H. Garten, *Analytik von Hochleistungskeramik* in: H. Günzler, A.M. Bahadir, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, I. Lüderwald, G. Schwedt, G. Tölg, H. Wisser (Editors), *Analytiker-Taschenbuch, Band 14*, Springer-Verlag, Berlin 1996, 219-255.
- 38 M. Franek, V. Krivan, Multi-element analysis of aluminium-based ceramic powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* **282** (1993) 199-207.
- 39 Z. Kasztovszky, Z. Révay, T. Belgya, J. Östör, G.L. Molnár, J. Borossay, Investigation of impurities in thermoluminescent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials by prompt-gamma activation analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 593-596.
- 40 Y.H. Chung, H.J. Kim, C. Ro, Y.S. Ahn, K. Sueki, H. Nakahara, C. Yonezawa, Assay of a ceramic sample by neutron activation and proton-induced x-ray emission, *Bull. Korean Chem. Soc.* **20** (1999) 1529-130.
- 41 H. Morikawa, Y. Uwamino, T. Ishizuka, Secondary ion mass spectrometric determination of impurities in aluminium oxide, *Analyst* **114** (1989) 679-682.
- 42 J.A.C. Broekaert, F. Leis, B. Raeymaekers, G. Zaray, A study of some techniques for direct solids sampling in plasma spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **43** (1988) 339-353.
- 43 J.A.C. Broekaert, T. Graule, H. Jenett, G. Tölg, P. Tschöpel, Analysis of advanced ceramics and their basic products, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **332** (1989) 825-838.

- 44 W. Schrön, M. Krieg, D. Wienke, M. Wagner, K. Danzer, Improvement of the detection limits in pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder by thermochemical reactions in a d.c. arc plasma and non-linear blank correction, *Spectrochim. Acta, Part B* **47** (1992) 189-198.
- 45 H. Nickel, J.A.C. Broekaert, Some topical applications of plasma atomic spectrochemical methods for the analysis of ceramic powders, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363** (1999) 145-155.
- 46 J.H. Hyun, H.B. Lim, C.H. Lim, Application of slurry sample introduction to a low-power inductively coupled plasma atomic emission spectrometer incorporating a mini-torch, *Anal. Chim. Acta* **342** (1997) 83-89.
- 47 K. Jankowski, A. Jackowska, P. Lukasiak, M. Mrugalska, A. Trzaskowska, Direct atomic spectrometric analysis of aluminium oxide by continuous powder introduction into microwave induced plasma, *J. Anal. At. Spectrom.* **20** (2005) 981-986.
- 48 E.D. Salin, G. Horlick, Direct sample insertion device for inductively coupled plasma emission spectrometry, *Anal. Chem.* **51** (1979) 2284-2286.
- 49 G. Zaray, J.A.C. Broekaert, F. Leis, The use of direct sample insertion into a nitrogen-argon inductively coupled plasma for emission spectrometry -1. Technique optimization and application to the analysis of aluminium oxide, *Spectrochim. Acta, Part B* **43** (1988) 241-253.
- 50 M.U. Reisch, *Spektralanalytische Untersuchungen keramischer Proben im induktiv gekoppelten Plasma unter Anwendung moderner Verdampfungssysteme*, Dissertation, Jülich (1990).
- 51 Z. Slovák, B. Dočekal, Determination of trace metals in aluminium oxide by electrothermal atomic absorption spectrometry with direct injection of aqueous suspensions, *Anal. Chim. Acta* **129** (1981) 263-267.
- 52 H. Nickel, M. Reisch, M. Mazurkiewicz, Investigation of alumina-based ceramic materials using ICP-OES with external electrothermal vaporization, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335** (1989) 631-636.

- 
- 53 M.C. Wende, J.A.C. Broekaert, Direct solid sampling electrothermal vaporization of alumina for analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **57** (2002) 1897-1904.
- 54 T. Peng, G. Chang, L. Wang, Z. Jiang, B. Hu, Slurry sampling fluorination assisted electrothermal vaporization - inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry for the direct determination of metal impurities in aluminium oxide ceramic powders, *Fresenius J. Anal. Chem.* **369** (2001) 461-465.
- 55 J. Mierzwa, M.H. Yang, Electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of metal impurities in slurries of aluminium oxide, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 667-671.
- 56 M.C. Wende, J.A.C. Broekaert, Investigations on the use of chemical modifiers for the direct determination of trace impurities in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders by slurry electrothermal evaporation coupled with inductively-coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 513-520.
- 57 H. Aiginger, C. Strelt, Total reflection x-ray fluorescence spectrometry (TXRF) for trace element analysis, *Spectroscopy Europe* **9** (1997) 16-22.
- 58 A. Prange, U. Reus, H. Böddeker, R. Fischer, F.P. Adolf, Microanalysis in forensic science: Characterization of single textile fibers by total reflection x-ray fluorescence, *Anal. Sci.* **11** (1995) 483-487.
- 59 A. Salvá, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, D. Klockow, Multielement analysis of airborne particulate matter by total reflection X-ray fluorescence, *Quim. Anal.* **2** (1993) 57-62.
- 60 R. Klockenkämper, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1997.
- 61 R. Klockenkämper, A. von Bohlen, B. Wiecken, Quantification in total reflection x-ray fluorescence analysis of microtome sections, *Spectrochim. Acta, Part B* **44** (1989) 511-517.
- 62 B. Runge, *Direktbestimmung von Schwermetallen in Biofilmen und Entwicklung von Bezugsgrößen mit Hilfe der TRFA*, Dissertation, Hamburg (2004).

- 63 R. Klockenkämper, A. von Bohlen, Survey of sampling techniques for solids suitable for microanalysis by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 571-576.
- 64 F. Cariati, P. Fermo, S. Gilardoni, A. Galli, M. Milazzo, A new approach for archaeological ceramics analysis using total reflection x-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **58** (2003) 177-184.
- 65 I. Csató, Gy. Zárny, K. Gál-Solymos, J. Hassler, Direct analysis of silicon carbide powder by total reflection x-ray fluorescence spectrometry, *Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 1067-1072.
- 66 P. Kregsamer, Fundamentals of total reflection x-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta, Part B* **46** (1991) 111-127.
- 67 S. Barkan, J.S. Iwanczyk, B.E. Patt, L. Feng, C.R. Tull, Vortex - a new high performance silicon drift detector for XRD and XRF applications, *Adv. X-Ray Anal.* **46** (2003) 332-337.
- 68 D.K.G. De Boer, Fundamental parameters for X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta, Part B* **44** (1989) 1171-1190.
- 69 E. Pappert, persönliche Mitteilung.
- 70 M. Lucic, V. Krivan, Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of aluminum-based ceramic powders, *Appl. Spectrosc.* **52** (1998) 663-672.
- 71 M. Lucic, V. Krivan, Analysis of aluminium-based ceramic powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a tungsten coil and slurry sampling, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363** (1999) 64-72.
- 72 J.A.C. Broekaert, C. Lathen, R. Brandt, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tschöpel, G. Tölg, The use of plasma atomic spectrometric methods for the analysis of ceramic powders, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349** (1994) 20-25.
- 73 M. Lucic, V. Krivan, Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of aluminium oxide powders, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1133-1139.

- 
- 74 P. Verrept, R. Dams, U. Kurfürst, Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of solid samples: contribution to instrumentation and methodology, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** (1993) 1035-1041.
- 75 S. Beres, R. Thomas, E. Denoyer, P. Brückner, The benefits of electrothermal vaporization for minimizing interferences in ICP-MS, *Spectroscopy* **9** (1994) 20-26.
- 76 A. Martín-Esteban, B. Slowikowski, Electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS): a valuable tool for direct multielement determination in solid samples, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **355** (2003) 43-55.
- 77 D.C. Grégoire, M. de Lourdes Ballinas, Direct determination of arsenic in fresh and saline waters by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **52** (1997) 75-82.
- 78 N.G. Berryman, T.U. Probst, Parameter optimization of electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for oligoelement determination in standard reference materials, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355** (1996) 783-788.
- 79 E. Björn, D.C. Baxter, W. Frech, Calibration errors due to variations in peak characteristics in the measurement of transient signals by inductively coupled plasma - scanning mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 1582-1588.
- 80 M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens, Evaluation of the multi-element capabilities of electrothermal vaporization quadrupole-based ICP mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 1018-1027.
- 81 J.D. Venable, D. Langer, J.A. Holcombe, Optimizing the multielement analysis capabilities of an ICP quadrupole mass spectrometer using electrothermal vaporization sample introduction, *Anal. Chem.* **74** (2002) 3744-3753.
- 82 W.J. Balsanek, J.D. Venable, J.A. Holcombe, Generation of a square wave inductively coupled plasma scanning mass spectrometry signal using electrothermal vaporization sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 59-64.

- 83 G. Ertas, J.A. Holcombe, Use of a simple transient extension chamber with ETV-ICP-MS: quantitative analysis and matrix effects, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 878-883.
- 84 B. Welz, M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- 85 H.M. Donega, T.E. Burgess, Atomic absorption analysis by flameless atomization in a controlled atmosphere, *Anal. Chem.* **42** (1970) 1521-1524.
- 86 D.E. Nixon, V.A. Fassel, R.N. Kniseley, Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectroscopy. Tantalum filament vaporization of microliter samples, *Anal. Chem.* **46** (1974) 210-213.
- 87 J.M. Ren, E.D. Salin, Direct solid sample analysis using furnace vaporization with Freon modification and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - 1. Vaporization of oxides and carbides, *Spectrochim. Acta, Part B* **49** (1994) 555-566.
- 88 M.M. Lamoureux, D.C. Grégoire, C.L. Chakrabarti, D.M. Goltz, Modification of a commercial vaporizer for sample introduction into an inductively coupled plasma mass spectrometer. 1. Characterization, *Anal. Chem.* **66** (1994) 3208-3216.
- 89 M.M. Lamoureux, D.C. Grégoire, C.L. Chakrabarti, D.M. Goltz, Modification of a commercial electrothermal vaporizer for sample introduction into an inductively coupled plasma mass spectrometer. 2. Performance evaluation, *Anal. Chem.* **66** (1994) 3217-3222.
- 90 A. Ulrich, *Elektrothermische Verflüchtigungseinheit zur Analyse flüssiger und fester Stoffe mit der ICP-MS*, Dissertation, Hamburg (1994).
- 91 J. Wang, J.M. Carey, J.A. Caruso, Direct analysis of solid samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **49** (1994) 193-203.
- 92 D.L. Millard, H.C. Shan, G.F. Kirkbright, Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporization device. Part 2. Matrix, inter-element and sample transport effects, *Analyst* **105** (1980) 502-508.

- 
- 93 C.J. Park, J.C. van Loon, P. Arrowsmith, J.B. French, Sample analysis using plasma source mass spectrometry with electrothermal sample introduction, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2191-2196.
- 94 R. Tsukahara, M. Kubota, Some characteristics of inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by tungsten furnace electrothermal vaporization, *Spectrochim. Acta, Part B* **45** (1990) 779-787.
- 95 P. Barth, V. Krivan, Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometric technique using a tungsten coil furnace and slurry sampling, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 773-777.
- 96 I. Langmuir, Oscillations in ionized gases, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **14** (1928) 627-637.
- 97 A. Montaser (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York 1998.
- 98 R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, A.L. Gray, C.E. Taylor, Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, *Anal. Chem.* **52** (1980) 2283-2289.
- 99 J.A.C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- 100 S.J. Ray, G.M. Hieftje, Mass analyzers for inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 1206-1216.
- 101 J. Mattauich, R. Herzog, Über einen neuen Massenspektrographen, *Z. Phys.* **89** (1934) 786-95.
- 102 R. Salzer, S. Thiele (Editors), Studienmaterial „Vernetztes Studium Chemie“, Fachinformationszentrum Chemie Berlin, [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/masse/ms\\_massenanalysator\\_doppelfok.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/masse/2\\_massenspektrometer/2\\_4\\_massenanalysator/2\\_4\\_2\\_doppelfokus/2\\_4\\_2\\_2\\_geometrie/geometrien\\_m30ht1102.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/masse/ms_massenanalysator_doppelfok.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/masse/2_massenspektrometer/2_4_massenanalysator/2_4_2_doppelfokus/2_4_2_2_geometrie/geometrien_m30ht1102.vscml.html) am 22.04.2006.

- 103 X. Tian, H. Emteborg, F.C. Adams, Analytical performance of axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (ICP-TOFMS), *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1807-1814.
- 104 T.W. Burgoyne, G.M. Hieftje, R.A. Hites, Design and performance of a plasma-source mass spectrograph, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8** (1997) 307-318.
- 105 G.D. Schilling, persönliche Mitteilung.
- 106 J.H. Barnes IV, G.D. Schilling, M.B. Denton, D.W. Koppenaal, G.M. Hieftje, Development and characterization of an electrostatic quadrupole extraction lens for mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **18** (2003) 1015-1018.
- 107 D.W. Koppenaal, M.B. Denton, G.M. Hieftje, J.H. Barnes IV, MS Detectors, *Anal. Chem.* **77** (2005) 419A-427A.
- 108 J.H. Barnes IV, G.D. Schilling, R. Sperline, M.B. Denton, E.T. Young, C.J. Barinaga, D.W. Koppenaal, G.M. Hieftje, Characterization of a focal plane camera fitted to a Mattauch-Herzog geometry mass spectrograph. 2. Use with an inductively coupled plasma, *Anal. Chem.* **76** (2004) 2531-2536.
- 109 J.H. Barnes IV, R. Sperline, M.B. Denton, C.J. Barinaga, D. Koppenaal, E.T. Young, G.M. Hieftje, Characterization of a focal plane camera fitted to a Mattauch-Herzog geometry mass spectrograph. 1. Use with a glow-discharge source, *Anal. Chem.* **74** (2002) 5327-5332.
- 110 J.H. Barnes IV, O.A. Grøn, G.M. Hieftje, Characterization of an argon microwave plasma torch coupled to a Mattauch-Herzog geometry mass spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 1132-1136.
- 111 J.H. Barnes IV, G.D. Schilling, S.F. Stone, R.P. Sperline, M.B. Denton, E.T. Young, C.J. Barinaga, D.W. Koppenaal, G.M. Hieftje, Simultaneous multichannel mass-specific detection for high-performance liquid chromatography using an array detector sector-field mass spectrometer, *Anal. Bioanal. Chem.* **380** (2004) 227-234.

- 
- 112 J.H. Barnes IV, G.D. Schilling, R.P. Sperline, M.B. Denton, E.T. Young, C.J. Barinaga, D.W. Koppenaal, G.M. Hieftje, Coupling of a gas chromatograph to a simultaneous-detection inductively coupled plasma mass spectrograph for speciation of organohalide and organometallic compounds, *J. Anal. At. Spectrom.* **19** (2004) 751-756.
- 113 P.P. Mahoney, S.J. Ray, G.Li, G.M. Hieftje, Preliminary investigation of electrothermal vaporization sample introduction for inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chem.* **71** (1999) 1378-1383.
- 114 D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, P.B. Mandjukov, Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Rev.* **13** (1990) 225-274.
- 115 F. Wang, Z. Jiang, B. Hu, T. Peng, Comparative studies on chemical modification of polytetrafluoroethylene slurry in ETV-ICP-AES and ETAAS, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1619-1624.
- 116 R.E. Sturgeon, J.W. Lam, The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 785-791.
- 117 B. Wanner, P. Richner, B. Magyar, The role of modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination of B, La and U, *Spectrochim. Acta, Part B* **51** (1996) 817-827.
- 118 D.A. Bass, J.A. Holcombe, Mass spectral investigation of mechanisms of lead vaporization from a graphite surface used in electrothermal atomizers, *Anal. Chem.* **59** (1987) 974-980.
- 119 A.B. Volynsky, Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **55** (2000) 103-150.
- 120 H. Quiao, K.W. Jackson, Modification by palladium in the analysis of slurries by graphite furnace atomic absorption spectrometry: a physical mechanism, *Spectrochim. Acta, Part B* **47** (1992) 1267-1276.
- 121 B.V. L'vov, Interpretation of atomization mechanisms in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of the absolute rates of the processes, *Spectrochim. Acta, Part B* **52** (1997) 1-23.

- 122 M.Y. Shiue, J. Mierzwa, M.H. Yang, Mechanism of the action of palladium and palladium-magnesium nitrate modifiers used in the determination of tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 1172-1179.
- 123 D.L. Styris, D.A. Redfield, Mechanisms of graphite furnace atomization of aluminum by molecular beam sampling mass spectrometry, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2891-2897.
- 124 D.L. Styris, L.J. Prell, D.A. Redfield, J.A. Holcombe, D.A. Bass, V. Majidi, Mechanisms of selenium vaporization with palladium modifiers using electrothermal atomization and mass spectrometric detection, *Anal. Chem.* **63** (1991) 508-517.
- 125 A.B. Volynsky, M.T.C. de Loos-Vollebregt, Vaporization of Pb, As and Ga alone and in the presence of Pd modifier studied by electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **60** (2005) 1432-1441.
- 126 A.B. Volynsky, Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **51** (1996) 1573-1589.
- 127 B.V. L'vov, A.A. Vasilevich, A.O. Dyakov, J.W.H. Lam, R.E. Strugeon, Reduction of metal oxides by carbon in graphite furnaces. Part 1. Temporal oscillations of atomic absorption in the process of slow evaporation of Al, Bi, Cr, In, Mg, Mn, Pb, Sb, Sn and Te oxides, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1019-1024.
- 128 E. Bulska, H.M. Ortner, Intercalation compounds of graphite in atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta, Part B* **55** (2000) 491-499.
- 129 V. Majidi, J.A. Holcombe, K.G. Vandervoort, D.J. Butcher, J.D. Robertson, Electrothermal vaporization and characterization of the graphite surface at elevated temperatures, *Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 408A-423A.
- 130 T. Kántor, Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **43** (1988) 1299-1320.

- 
- 131 D.C. Grégoire, S. Al-Maawali, C.L. Chakrabarti, Use of Mg/Pd chemical modifiers for the determination of volatile elements by electrothermal vaporization ICP-MS: effect on mass transport efficiency, *Spectrochim. Acta, Part B* **47** (1992) 1123-1132.
- 132 R.D. Ediger, S.A. Beres, The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **47** (1992) 907-922.
- 133 T. Kántor, S. Maestre, M.T.C. de Loos-Vollebregt, Studies on transport phenomena in electrothermal vaporization sample introduction applied to inductively coupled plasma for optical emission and mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **60** (2005) 1323-1333.
- 134 T. Kántor, M.T.C. de Loos-Vollebregt, Linearization of calibration curves by aerosol carrier effect of CCl<sub>4</sub> vapor in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **60** (2005) 333-343.
- 135 C.M. Sparks, J.A. Holcombe, T.L. Pinkston, Sample retention in the transport tubing between an electrothermal vaporizer and an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Appl. Spectrosc.* **50** (1996) 86-90.
- 136 T. Kántor, S. Güçer, Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization, *Spectrochim. Acta, Part B* **54** (1999) 763-772.
- 137 S.M. Schmertmann, S.E. Long, R.F. Browner, Sample introduction studies with a graphite rod electrothermal vaporiser for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **2** (1987) 687-693.
- 138 U. Schäffer, V. Krivan, A graphite furnace electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **70** (1998) 482-490.
- 139 D.C. Grégoire, R.E. Sturgeon, Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **54** (1999) 773-786.

- 140 M.E. Rybak, E.D. Salin, Closed-system trapping method for the direct determination of transport efficiency in electrothermal vaporization sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 883-887.
- 141 G. Ertas, J.A. Holcombe, Determination of absolute transport efficiencies of Be, Cd, In, Pb and Bi for electrothermal vaporization sample introduction into an inductively coupled plasma using an in-line electrostatic precipitator, *Spectrochim. Acta, Part B* **58** (2003) 1597-1612.
- 142 R.W. Fonseca, N.J. Miller-Ihli, Analyte transport studies of aqueous solutions and slurry samples using electrothermal vaporization ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* **49** (1995) 1403-1410.
- 143 R.W. Fonseca, N.J. Miller-Ihli, C. Sparks, J.A. Holcombe, B. Shaver, Effect of oxygen ashing on analyte transport efficiency using ETV-ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 1800-1806.
- 144 T. Peng, Z. Jiang, B. Hu, Z. Liao, Direct determination of trace copper and chromium in silicon nitride by fluorinating electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with the slurry sampling technique, *Fresenius J. Anal. Chem.* **364** (1999) 551-555.
- 145 B. Cai, B. Hu, Z. Jiang, Direct determination of trace rare earth elements in high purity  $Y_2O_3$  using fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sampling, *Fresenius J. Anal. Chem.* **367** (2000) 259-263.
- 146 N. Nonose, N. Matsuda, N. Fudagawa, M. Kubota, Signal enhancement effect of halogen matrix in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **51** (1996) 1551-1565.
- 147 L. Yan-zhong, L. Mei, R. Zhu, Determination of selenium in seawater by Zeeman GFAAS using nickel plus  $NH_4NO_3$  modifier, *Fresenius J. Anal. Chem.* **357** (1997) 112-116.
- 148 H. Nickel, Z. Zadgorska, G. Wolff, Optimization of electrothermal vaporization of impurity elements in ceramic powders using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B* **48** (1993) 25-38.

- 
- 149 H. Nickel, Z. Zadgorska, A new electrothermal vaporization device for direct sampling of ceramic powders for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **50** (1995) 527-535.
- 150 M. Song, T.U. Probst, N.G. Berryman, Rapid and sensitive determination of radiocesium (Cs-135, Cs-137) in the presence of excess barium by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) with potassium thiocyanate as modifier, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 744-751.
- 151 U. Schäffer, V. Krivan, Multielement analysis of graphite and silicon carbide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using solid sampling and electrothermal vaporization, *Anal. Chem.* **71** (1999) 849-854.
- 152 F. Vanhaecke, M. Resano, M. Verstraete, L. Moens, R. Dams, Multielement analysis of polyethylene using solid sampling electrothermal vaporization ICP mass spectrometry, *Anal. Chem.* **72** (2000) 4310-4316.
- 153 W.C. Wei, P.H. Chi, M.H. Yang, Study on the effect of polyhydroxy compounds on the sensitivity enhancement of elements in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 1466-1473.
- 154 J. Hamier, E.D. Salin, Digestion efficiency study of an intraplasmic reactor for in-situ, halogen assisted direct solid sample digestion by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B* **53** (1998) 621-632.
- 155 M. Reisch, H. Nickel, M. Mazurkiewicz, Volatilization studies for Fe and Cd in their direct determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using direct sample insertion or external electrothermal evaporation of powders, *Spectrochim. Acta, Part B* **44** (1989) 307-315.
- 156 H.A. Das, *Radiotracer Methods* in: R.A. Meyers (Editor), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 2000, 12797-12809.
- 157 Z.B. Alfassi, *Instrumental Neutron Activation Analysis* in: R.A. Meyers (Editor), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 2000, 12497-12526.

- 158 H.I.K. Toivonen, M.T. Nikkinen,  *$\gamma$ -Spectrometry, High-resolution, for Radionuclide Determination* in: R.A. Meyers (Editor), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 2000, 12904-12946.
- 159 W. Schmid, V. Krivan, Radiotracer study of the preatomization behavior of lead in the graphite furnace, *Anal. Chem.* **57** (1985) 30-34.
- 160 A.B. Volynsky, V. Krivan, S.V. Tikhomirov, A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace, *Spectrochim. Acta, Part B* **51** (1996) 1253-1261.
- 161 S. Arpadjan, V. Krivan, Behaviour of chromium in the graphite furnace during the performance of the flameless absorption spectrometry, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **329** (1988) 745-749.
- 162 B. Dočekal, P. Marek, Investigation of *in situ* trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomiser, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 831-837.
- 163 B. Dočekal, P. Marek, M. Vobecky, Radiotracer investigation of nickel tetracarbonyl generation and *in situ* nickel deposition within a graphite cup, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 131-135.
- 164 B. Dočekal, V. Krivan, M. Franek, Separation of analyte and matrix for the direct analysis of high-purity molybdenum-based materials by electrothermal atomic spectrometry methods - I. Radiotracer investigation of thermal extraction of impurities in a graphite cup, *Spectrochim. Acta, Part B* **49** (1994) 577-582.
- 165 U. Schäffer, *Entwicklung und Anwendung von direkten spektrometrischen Methoden zur Analyse von High-Tech-Materialien auf Kohlenstoffbasis*, Dissertation, Ulm (1998).
- 166 P. Barth, S. Hauptkorn, V. Krivan, Improved slurry sampling electrothermal vaporization system using a tungsten coil for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 1351-1358.
- 167 S. Mark, Z.B. Alfassi, *Instrumental Neutron Activation Analysis: Gamma Lines Table* in: R.A. Meyers (Editor), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 2000, 12526-12642.

- 
- 168 C.M. Sparks, J. Holcombe, T.L. Pinkston, Particle size distribution of sample transported from an electrothermal vaporizer to an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Spectrochim. Acta, Part B* **48** (1993) 1607-1615.
- 169 D. Langer, J.A. Holcombe, Thermophoretic collection and analysis of submicrometer Ag particles emitted from a graphite tube-type electrothermal vaporizer, *Anal. Chem.* **71** (1999) 582-588.
- 170 J.D. Venable, J.A. Holcombe, Signal enhancements produced from externally generated 'carrier' particles in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **55** (2000) 753-766.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz verschiedener Methoden zur Direktanalyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern untersucht, da die direkte Feststoffanalyse gegenüber der Analyse nach Aufschluss als Vorteile eine einfachere Probenvorbereitung, kürzere Analysenzeiten und weniger Kontaminationsrisiken hat. In der vorliegenden Arbeit wurden die TXRF sowie die ETV-ICP-MS für die Direktbestimmung einer Reihe von Spurenelementen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  optimiert und eingesetzt.

Im Falle der TXRF wurde besonders die Probenvorbereitung optimiert. Anschließend wurden für V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn und Ga Nachweisgrenzen im niedrigen  $\mu\text{g}/\text{g}$ -Bereich erhalten.

Es stellte sich heraus, dass bei der Analyse von Pulvern mit unterschiedlichen Partikelgrößen im ein- bis zweistelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich richtige Ergebnisse erhalten werden, wenn entweder ein im Pulver vorhandenes Spurenelement oder ein als Lösung zugesetztes Element als Referenzelement verwendet wird. Das Matrixelement Al hingegen eignet sich nicht als Referenzelement.

Für die Direktanalyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern liefert die ICP-MS unter Verwendung der elektrothermischen Verdampfung als Probenzuführungstechnik im Bezug auf die festen Proben ein besseres Nachweisvermögen als die TXRF. Beim Einsatz eines Sektorfeld-Massenspektrometers mit Arraydetektor können die Signale verschiedener Analyten simultan und zugleich kontinuierlich aufgenommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine ETV-Einheit in Verbindung mit einem solchen Spektrometer erstmalig eingesetzt.

Es konnte gezeigt werden, dass für die Elemente Zn, Ga und Cu sowohl aus wässrigen Lösungen als auch aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern eine sequenzielle Verdampfung stattfindet. Der lineare Bereich erstreckt sich in beiden Fällen über 3-5 Größenordnungen. Die Nachweisgrenzen liegen in Abwesenheit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix im  $\text{pg}$ -Bereich und für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver im niedrigen  $\mu\text{g}/\text{g}$ -Bereich. Bei einer Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren wurden für Fe und Cu richtige Analysenergebnisse erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin eine Reihe von thermochemischen Reagenzien auf ihren Nutzen für die Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern untersucht. Es wurden Zusätze  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2\text{Na}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaF}$  und  $\text{NH}_4\text{F}$  hinsichtlich ihres Einflusses auf die Empfindlichkeit in der ETV-ICP-MS hin getestet. Dabei stellte sich heraus, dass durch die Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  die Empfindlichkeit für Mg, Fe und Ga in besonderem Maße gesteigert werden konnte.

Durch den Einsatz von Radiotracer konnte untersucht werden, inwiefern für einzelne Elemente beobachtete Signalsteigerungen auf eine Verbesserung der Verdampfungs- oder der Transporteigenschaften zurückzuführen sind. Es wurde festgestellt, dass sowohl mit als auch ohne thermochemische Reagenzien über 98% der Analyten aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver im Graphitrohr entfernt werden konnten.

Durch Abscheidung der aus der ETV abtransportierten Aerosole auf Filtern am Ende des Transportschlauches wurden Transporteffizienzen untersucht. Bei einer Verdampfung der Analyten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ohne Zusatz von thermochemischen Reagenzien

betragen die Wiederfindungsraten auf diesen Filtern zwischen 7% und 13%. Durch Zusatz von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NaF}$  konnten die Transporteffizienzen mindestens verdoppelt werden. Dabei deutete die Tatsache, dass bei Zugabe von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  auf dem hinteren der zwei Filter Radionuklide gefunden werden, auf eine Abnahme der Partikelgrößen der transportierten Aerosole hin. Bei der Zugabe verschiedener Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  konnte für die Wiederfindungsraten für  $^{59}\text{Fe}$  der gleiche Trend wie für die Signale für  $^{56}\text{Fe}$  und  $^{57}\text{Fe}$  in der ETV-ICP-MS gefunden werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass der positive Einfluss von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als thermochemisches Reagenz vor allem auf einer Verbesserung der Transporteffizienz beruht.

## Summary

Within the frame of this dissertation, different methods for the direct analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders have been studied, as the direct analysis has several advantages compared to the analysis after dissolution, such as a simpler sample preparation, shorter analysis times and less risks for contamination. In the work presented both TXRF and ETV-ICP-MS have been optimized and applied for the direct determination of trace elements in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder samples.

For the analysis of the powdered samples by TXRF slurries were prepared and dispensed on sample carriers made of quartz. After an optimization of the sample preparation, the detection limits for V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Ga were in the low  $\mu\text{g/g}$  range.

Accurate results could be obtained in the analysis of powders with particle sizes ranging from 1 to some 10  $\mu\text{m}$ , when either a trace element contained in the powder or an element added in a solution was used as a reference. The matrix element Al was found to be not suitable for being used as a reference.

It was found that ICP-MS using electrothermal vaporization provides better detection limits than TXRF for the direct analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders. Through the use of a sector field mass spectrometer with an array detector the signals for several analytes can be recorded both simultaneously and continuously. In the present study, an ETV unit was used for the first time as sample introduction device in the case of a such type of spectrometer.

It could be found that the elements Zn, Ga and Cu were vaporized sequentially both from aqueous solutions and from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders. The linear range was up to 3-5 orders of magnitude in both cases. The detection limits without the matrix are in the pg range, whereas in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders detection limits in the  $\mu\text{g/g}$  range were obtained. By a calibration using standard addition accurate results for the determination of Fe and Cu could be obtained.

As a further topic of research the use of various thermochemical reagents was investigated with respect to their influence on the sensitivity in the analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders by ETV-ICP-MS. The influence of additions of  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2\text{Na}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaF}$  and  $\text{NH}_4\text{F}$  was studied. It was found that especially additions of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  increased the sensitivity in the case of Mg, Fe and Ga.

Experiments with radiotracers were performed so as to investigate to what extent observed signal improvements were due to increases in vaporization or in transport efficiencies. It was found that both with and without the addition of thermochemical reagents more than 98% of the analytes could be removed from the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples in the graphite furnace.

Transport efficiencies were determined by depositing the aerosols transported away from the ETV on filters placed at the end of the transport tube. It was found that without the use of thermochemical reagents the recovery rates on the filters were between 7% and 13%. When adding  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NaF}$  to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the transport efficiency was found to increase by more

than 100%. The fact that in the case of  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  additions, radiotracers were found on the second of the two filters suggests that a decrease of the particle size of the transported aerosols might have occurred.

It further could be found that an addition of varying amounts of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  influenced the recovery of  $^{59}\text{Fe}$  on the filters similarly as the signals for  $^{56}\text{Fe}$  and  $^{57}\text{Fe}$  in ETV-ICP-MS. This indicates that the positive effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  on the signals in ETV-ICP-MS might be due to an improvement of the transport efficiency for the analytes.