

**Polymerbasierte Materialien zur matrixangepassten
Kalibrierung bei der Massenspektrometrie mit
induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
im Department Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christoph Simons

Hamburg 2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2005 bis Oktober 2008 unter Betreuung von Prof. Dr. M. Kreyenschmidt in dessen Arbeitskreis, dem Labor für Instrumentelle Analytik der Fachhochschule Münster, in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. J. A. C. Broekaert am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert, Universität Hamburg
 2. Gutachter: Prof. Dr. Kreyenschmidt, Fachhochschule Münster
- Disputation: 3. April 2009

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbständig und nur unter Zuhilfenahme der genannten Literatur und den angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertationsschrift weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Gronau, den 06.01.2009

(Christoph Simons)

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Broekaert danke ich für die Möglichkeit als externer Doktorand bei ihm promovieren zu dürfen, sein Interesse an dieser Arbeit und für die hervorragende Betreuung während ihrer Erstellung.

Herr Prof. Kreyenschmidt danke ich für die Stellung des Themas, die Unterstützung bei der Finanzierung und Durchführung sowie für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Die Kollegen im Arbeitskreis und besonders Stephanie Hanning, Christian Mans, Anne Wegner und Bastian Daldrup haben meine Arbeit stets durch Diskussionen und ihre menschliche Zuneigung unterstützt. Dafür gilt Ihnen mein herzlicher Dank.

Herrn Prof. Lorenz und Mitarbeitern vom Labor für Kunststofftechnologie und Makromolekulare Chemie der FH Münster danke ich ganz herzlich für die Unterstützung bei den Arbeiten zur Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien. Mein besonderer Dank gilt Martin Althoff für die Unterstützung bei der Extrusion.

Den Mitarbeitern der Werkstatt möchte ich für die schnelle Umsetzung und Unterstützung beim Bau der kleinen Ablationskammer danken.

Frau Dr. Alber vom Hahn-Meitner-Institut Berlin danke ich für die Durchführung der NAA Messungen.

Herrn Dr. Martin Radtke und Herrn Dr. Uwe Reinholz danke ich herzlich für die Unterstützung bei den Sy- μ -RFA Messungen am BESSY II in Berlin.

Meine Freunde haben in der letzten Zeit häufig auf mich verzichten müssen. Danke für Eure Geduld und Freundschaft!

Während der gesamten Zeit hat meine Familie mich nach Kräften unterstützt und an mich geglaubt. Dafür und für die Unterstützung während meines Studiums bin ich Euch unendlich dankbar.

Katja, Durch Deine Liebe und nicht enden wollende moralische Unterstützung hast Du großen Anteil an dieser Arbeit und machst mich jeden Tag zum glücklichsten Menschen der Welt! Danke! Diese Arbeit ist Dir gewidmet.

Abkürzungen

a	Abschirmkonstante
A	Fläche
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
amu	Atomare Masseneinheit
A_p	Ablationsrate
c	Lichtgeschwindigkeit
e	Eulersche Zahl
E	Energie
ED	energiedispersiv
ETV	Elektrothermische Verdampfung
EW	Einwaage
F	Fraktionierungsindex
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	plancksches Wirkungsquantum;
HDPE	„High Density Polyethylene“ / Polyethylen mit hoher Dichte
HIPS	High Impact Polystyrol
HOMO	„highest occupied molecular orbital“ / höchstes besetztes Orbital eines Moleküls
I	Intensität
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
ITO	„Indium tin oxide“ / Indiumzinnoxid
k	Boltzmann-Konstante
LA	Laserablation
LCD	„liquid crystal display“ / Flüssigkristallbildschirm
LDPE	„Low Density Polyethylene“ / Polyethylen mit geringer Dichte
LED	„light emitting diode“ / Leuchtdiode
LUMO	„lowest unoccupied molecular orbital“ / niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls
m	Masse
MFC	„mass flow controller“ / Massendurchflussmesser
MS	Massenspektrometrie

N	Impulsrate
n	Neutron
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
n_i	Hauptquantenzahl
OLED	„organic light-emitting diode“ / organische Leuchtdiode
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmetacrylat
PP	Polypropylen
PPV	Poly(para-Phenylen-Vinylen)
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
R_∞	Rydbergkonstante
r_c	coulombscher Einfangradius
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R_{korr}	korrigierte Empfindlichkeit
RSD	„relative standard deviation“ / relative Standardabweichung
s	Standardabweichung
SAN	Styrol Acrylnitril Copolymer
SEM	„Scanning Electron Microscope“ / Rasterelektronenmikroskop
Sy- μ -RFA	Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung
T	Temperatur
t_A	Abklingzeit
W	Massenanteil
WD	wellenlängendispersiv
z	Ladung
Z	Kernladungszahl
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial
λ	Wellenlänge
ς	Dichte
ε	relative dielektrische Konstante
ε_0	elektrische Leitfähigkeit

γ	charakteristische Zerfallskonstante
μ_m	Massenschwächungskoeffizient
ν	Frequenz

Inhalt

1	UMFELD UND ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT	1
2	THEORETISCHER TEIL	4
2.1	ELEMENTANALYTIK ZUR PRODUKTKONTROLLE BEI POLYMEREN	4
2.2	ORGANISCHE LICHEMITTIERENDE DIODEN	5
2.2.1	Funktionsprinzip einer OLED	7
2.2.2	Vorteile von OLEDs	10
2.2.3	Alterung von OLED Materialien	11
2.3	ELEMENTANALYTIK VON POLYMEREN PROBEN	14
2.3.1	Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma	14
2.3.1.1.	Das Probeneinführungssystem	15
2.3.1.2.	Das Plasma	16
2.3.1.3.	Der Massenanalysator	17
2.3.1.4.	Detektor	18
2.3.2	Probenvorbereitung für die ICP-MS	19
2.3.2.1.	Der mikrowellenassistierte Säureaufschluss	19
2.3.3	Direkte Elementanalytik bei Feststoffen	22
2.3.3.1.	Röntgenfluoreszenzanalyse	23
	Grundlagen [92-96]	23
	Aufbau eines RFA-Spektrometers	25
	Anwendung der RFA in der Kunststoffanalytik	27
2.3.3.2.	Neutronenaktivierungsanalyse	28
2.3.3.3.	Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation	31
	Laserablation	31
	Vor- und Nachteile der LA-ICP-MS	33
	Kalibrierung in der LA-ICP-MS	34
	Laserablation bei polymeren Proben	36
3	CHARAKTERISIERUNG UNTERSCHIEDLICHER VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG POLYMERER KALIBRIERMATERIALIEN	40
3.1	HERSTELLUNG VON POLYMEREN KALIBRIERMATERIALIEN MITTELS EXTRUSION	42
3.1.1	Einfluss der Elementverbindung auf die homogene Verteilung der Elemente im Kalibriermaterial	44
3.1.1.1.	Optimierung der Geräteparameter für die Extrusion	45
3.1.1.2.	Herstellung der dotierten ABS-Proben für die Homogenitätsstudie	46
	Compoundierung	46

Formgebende Schritte	47
3.1.1.3. Studie zur Homogenität der erzeugten Probenkörper.....	48
Bestimmung der Auflösung des verwendeten LA-ICP-MS Systems in ABS-Proben in den drei Dimensionen	48
Instrumentation.....	49
Tiefenaufgelöste Probenhomogenität.....	51
Bestimmung der Homogenität von BCR-680 hinsichtlich des Elements Br	52
Verlauf des Signals für Br für Messungen bei ABS-Proben nach Dotierung mit organischen und anorganischen Br-Verbindungen	55
Verlauf des Signals für Pb im Falle von Messungen bei ABS-Proben nach Dotierung mit organischen und anorganischen Pb-Verbindungen	57
Die Wiederholbarkeit als Maß für die Homogenität von Festproben.....	59
Einfluss der Extrusion auf die Partikelgröße von anorganischen Verbindungen	64
3.1.2 Erstellung von größeren Mengen an polymeren Kandidatreferenzmaterialien	65
3.1.2.1. Hintergrund.....	66
Herstellung zertifizierter Referenzmaterialien [186].....	66
3.1.2.2. Herstellung des Kandidatreferenzmaterials	67
Anforderungen an die Kandidatreferenzmaterialien	67
Extrusion	69
Herstellung von Probenscheiben.....	70
3.1.2.3. Quantitative Analyse der Materialien	72
Analyse mit NAA (Br, Cd, Cr, Hg).....	72
Bestimmung von Pb mit ICP-MS	72
3.1.2.4. Bestimmung der Mikrohomogenitäten in den hergestellten Materialien.....	74
Charakterisierung der Mikrohomogenität mittels LA-ICP-MS	75
Bestimmung mittels Sy- μ -RFA – Bestimmung der minimal erforderlichen Probenmenge	83
3.2 OPTIMIERUNG DER LA-ICP-MS FÜR DIE ANALYSE VON POLYMEREN PROBEN	88
3.3 LASERABLATION BEI POLYMEREN PROBEN MIT VERSCHIEDENEN ABLATIONS Gasen	92
3.3.1 Kalibrierung in der LA-ICP-MS mit den hergestellten Materialien	97
3.4 HERSTELLUNG VON KLEINEN PROBENMENGEN MIT HILFE EINER KNETKAMMER	100
3.4.1 Auswahl der polymeren Matrix und der Analyten	102
3.4.2 Herstellung der Analytkonzentrate.....	104
3.4.3 Charakterisierung der Analytkonzentrate.....	106
3.4.3.1. Quantitative Analyse.....	106
3.4.3.2. Bestimmung der Homogenität der Elementverteilung in den Konzentraten.....	107
3.4.4 Herstellung der Knetkammerproben	112
3.4.5 Überprüfung der quantitativen Einarbeitung	113
3.4.6 Charakterisierung der Homogenität der Knetkammerproben	116
3.4.7 Kalibrierung mit den hergestellten Proben in der LA-ICP-MS	117
3.4.8 Schlussfolgerungen.....	118

3.5	HERSTELLUNG VON POLYMEREN KALIBRIERMATERIALIEN DURCH DOTIERUNG DER MONOMERE	
	WÄHREND DER POLYMERISATION	119
3.5.1	Radikalische Polymerisation [202, 203]	121
3.5.1.1.	Radikalbildung und Kettenstart	121
3.5.1.2.	Kettenwachstum	121
3.5.1.3.	Kettenabbruch	122
3.5.1.4.	Inhibierung	122
3.5.2	Wechselwirkung von Elementverbindungen und Polymerisation	122
3.5.3	Sedimentationseffekte bei der Dotierung von Styrol mit Elementverbindungen	125
4	STUDIE DER MATRIXEFFEKTE IN DER LA-ICP-MS BEI POLYMEREN PROBEN	128
4.1	ABLATIONS-RATEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN POLYMEREN	128
4.2	EINFLUSS VON VARIATIONEN IN DER POLYMER-MATRIX AUF DIE EMPFINDLICHKEIT IN DER LA-ICP-MS UND ANSÄTZE ZUR KORREKTUR DIESER MATRIXEFFEKTE	130
4.2.1	Wiederfindungsversuche an OLEDs	135
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	139
6	ANHANG	145
6.1	GERÄTE UND CHEMIKALIEN	145
6.1.1	Verwendete Geräte	145
6.1.2	Verwendete Chemikalien	147
6.2	SICHERHEIT UND ENTSORGUNG	150
6.3	LITERATUR	151
6.4	ZUSAMMENFASSUNG	165
6.5	SUMMARY	167

1 UMFELD UND ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT

Polymere und Kunststoffe sind aus der modernen Zivilisation nicht mehr wegzudenken. Im Jahr 2006 wurden weltweit ca. 245 Millionen Tonnen an Kunststoff produziert. 8% der Weltproduktion fällt in Deutschland an und in ganz Europa etwa 25%. Nach aktuellen Prognosen des Verbands der Kunststoffherzeuger (PlasticEurope) wird der Kunststoff-Verbrauch weltweit weiter steigen: Bis 2010 rechnet man mit einer Steigerung des Pro-Kopf-Verbrauchs an Polymeren um jährlich 4,5 Prozent [1]. Kein anderer Werkstoff, der in vergleichbaren Mengen zur Anwendung kommt, zeigt auch nur annähernd ähnliche Wachstumsraten.

Ein Grund für den großen Bedarf an polymeren Werkstoffen liegt in ihrer universellen Einsatzfähigkeit. Bedingt wird diese durch die vielfältigen Eigenschaften, welche bei polymeren Werkstoffen realisiert werden können. Diese Vielfalt an Eigenschaften resultiert einerseits aus den unterschiedlichen Typen von Polymeren und andererseits aus den verwendeten Zusatzstoffen. Erst durch eine optimierte Zugabe eines Additivs oder einer Additivmischung erhält ein polymerer Werkstoff (Kunststoff) die geforderten Eigenschaften wie mechanische Belastbarkeit, gehemmte Entflammbarkeit, Stabilität gegen Sonneneinstrahlung oder die optischen Eigenschaften wie Oberflächenbeschaffenheit und Farbe.

Die Liste der verwendeten Additive ist lang. Neben vielfältigen organischen Verbindungen werden auch anorganische Substanzen, wie beispielsweise Pigmente und Füllstoffe als Additive in polymeren Werkstoffen verwendet. Des Weiteren werden zahlreiche Metallverbindungen und metallorganische Verbindungen bei der großtechnischen Synthese der Polymere als Katalysator eingesetzt und liegen folglich als Spuren im Kunststoff vor. Die Anwesenheit dieser Elementspuren kann Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes haben. Auch vor dem Hintergrund des Verbraucher- und Umweltschutzes ist daher in den letzten Jahren der Einsatz einer Reihe von Additiven und Elementen in Kunststoffprodukten verboten bzw. eingeschränkt worden. Zur Überwachung dieser Maßgaben werden leistungsfähige Analyseverfahren für die Produktkontrolle benötigt. Ein aktuelles Beispiel ist die während dieser Arbeit in Kraft getretende EU-Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter Gefahrstoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS-Richtlinie) [2]. Maßnahmen zur Überwachung von Materialien im Bezug auf ihre Konformität mit rechtlichen Vorgaben werden unter dem Begriff Produktkontrolle zusammengefasst.

Ein Markt mit großem Wachstumspotential, der sich für Polymere in den nächsten Jahren eröffnen könnte, ist der Beleuchtungs- und Elektroniksektor. Maßgeschneiderte Polymere, die über elektrooptisch aktive Eigenschaften verfügen sind dabei von potentiell Interesse

für die Herstellung von organischen lichtemittierenden Dioden („organic light-emitting diode“, OLED), Feldeffekttransistoren oder Photovoltaikzellen. Die Optimierung und Weiterentwicklung dieser Polymermaterialien sind daher seit einigen Jahren ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld. Durch den Einsatz dieser Materialien in Kombination mit neuen Verarbeitungstechnologien könnten flexible Displays und Beleuchtungssegmente mit deutlich niedrigerem Energieverbrauch und neuen Designmöglichkeiten entwickelt werden. Erste OLED-Produkte sind bereits vereinzelt auf den Markt gebracht worden. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um kleine Displays. Ein großes Problem für den breiten kommerziellen Einsatz in diversen Anwendungsgebieten ist derzeit die noch unzureichende Langzeit- und Temperaturstabilität dieser OLED-Displays. Zu dieser Problematik wurden zahlreiche Studien zur Verbesserung dieser Eigenschaften durchgeführt [3]. Hierbei wurde u. a. der Einfluss von Elementverunreinigungen auf deren Alterungsverhalten diskutiert. Auch werden derzeit Studien durchgeführt, bei denen der Einfluss von Elementkontaminationen auf elektrooptisch aktive Materialien untersucht wird. Hieraus sollen Richtwerte für die Konzentration verschiedener Elemente in OLEDs abgeleitet werden, die zur analytischen Überwachung der Materialqualität bei der Produktion dieser Materialien dienen sollen. Ziel dieser Prozesskontrolle ist demnach die Überwachung von Grenzwerten zur Sicherstellung der Qualität der erzeugten Materialien.

Über die zwei genannten Beispiele zur Produkt- und Prozesskontrolle polymerer Werkstoffe hinaus, existiert eine Vielzahl an weiteren Fragestellungen für welche die Bestimmung von Elementen in polymeren Materialien wichtig ist.

Die Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist eine etablierte Methode zur nachweisstarken Bestimmung von Elementspuren in unterschiedlichsten Proben. Sie zeichnet sich durch niedrige Nachweisgrenzen, eine hohe Multielementkapazität und einen großen dynamischen Bereich aus. Die Kombination der ICP-MS mit der Laserablation (LA-ICP-MS) ist seit einigen Jahren eine viel versprechende Erweiterung dieser Analysenmethode. Hierdurch wird es möglich, bei festen Proben ohne aufwendige Probenvorbereitung direkt ein Aerosol zu erzeugen und dieses in das Plasma der ICP-MS zu transportieren. Aufgrund des kleinen Probenflecks ist die LA-ICP-MS auch für Analysen mit hoher lateraler Auflösung geeignet. Dieses kann genutzt werden, wenn räumlich aufgelöste Konzentrationsprofile für Analyte in einer Probe bestimmt werden müssen oder wenn nur kleinste Probenmengen zur Verfügung stehen.

Speziell die polymeren elektrooptisch aktiven Verbindungen sind aufgrund ihrer chemischen Stabilität für Analysen mit der ICP-MS nach einem Säureaufschluss nur schwer zugänglich. Gründe liegen in der chemischen Widerstandskraft dieser Substanzen (polykondensierte Aromaten oder poly-Phenyle) gegen den Angriff der gängigen Aufschlusssäuren. Darüber hinaus ist die verwendbare Probenmenge aufgrund der Bildung von großen Mengen an

gasförmigen Abbauprodukten limitiert [4]. Die bekannten Risiken bei Aufschlussverfahren, wie Analytverluste und Kontaminationen, sind weitere Nachteile, die mit dem chemischen Aufschluss dieser Proben einhergehen. Für die Analyse von polymeren Materialien ist die LA-ICP-MS daher eine vielversprechende Alternative zu den Analysen nach einem naßchemischen Aufschluss mit Säuren.

Wie es bei den meisten Methoden zu direkten Elementbestimmungen in Feststoffen der Fall ist, werden die Ergebnisse der LA-ICP-MS im hohen Maße von der Probenmatrix beeinflusst. Für quantitative Analysen ist daher die Bereitstellung von Kalibriermaterialien mit einer der Probe vergleichbaren Matrix zwingend erforderlich.

Für die Produkt- und Prozesskontrolle von Polymeren mittels LA-ICP-MS müssen daher Kalibriermaterialien mit unterschiedlichen polymeren Matrices mit bekannten Konzentrationen an Elementverunreinigungen zur Verfügung stehen. Diese Kalibriermaterialien müssen in Bezug auf die Analyten ausreichend quantitativ charakterisiert werden. Vor dem Hintergrund der hohen lateralen Auflösung der LA-ICP-MS, ist darüber hinaus ein besonderes Augenmerk auf die homogene Verteilung der Analyten in den Proben zu legen.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, Verfahren für die quantitative Analyse von polymeren Kalibriermaterialien anzupassen, weiterzuentwickeln und die Materialien zu charakterisieren, so dass diese für die Kalibrierung der LA-ICP-MS bei der Produkt- und Prozesskontrolle eingesetzt werden können. Die neuen Kalibrierproben sollten hierbei besonders hohen Anforderungen an die homogene Verteilung der Analyten erfüllen. Entsprechende Methoden zur Charakterisierung der Homogenität im μm -Maßstab sollten zur Überprüfung angewendet werden.

Analyte waren die Elemente Br, Cr, Hg und Pb. Diese Elemente wurden gewählt, weil sie in der oben erwähnten RoHS-Direktive reglementiert sind und daher auch anwendungstechnisch in der Produktkontrolle von großer Bedeutung sind.

Mit den hergestellten und charakterisierten Proben sollte die LA-ICP-MS für die Analyse von polymeren Proben optimiert und somit als Methode für diese aktuelle Aufgabenstellung der Produktkontrolle zugänglich gemacht werden.

Zur Prozesskontrolle von elektrooptisch aktiven Materialien sollten Verfahren zur Herstellung von Kalibrierreihen auf Basis verschiedener Polymere für die Elemente B, Br, Cu, In, Ni, Pd und Sn entwickelt werden. Diese Elemente werden als Kontaminationen in OLED-Materialien erwartet, da Sie bei der Herstellung und Aufarbeitung dieser Substanzen auftreten.

Aufgrund der hohen Kosten von OLED-Materialien war es weiterhin Ziel dieser Arbeit, Kalibrierungen in polymeren Matrices mit Proben ähnlicher (aber eben nicht gleicher) Matrix zu erstellen. In diesem Zusammenhang galt es zu klären, inwieweit es möglich ist, die Kalibrierung mit einfach zugänglichen Polymeren durchzuführen und diese auf andere

Matrices zu übertragen. Folglich sollte in dieser Arbeit geklärt werden, ob und wie groß der Matrixeinfluss unterschiedlicher Polymere auf die Kalibrierung bei der LA-ICP-MS im Falle von polymeren Materialien ist.

Weiterhin sollten Verfahren entwickelt und auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht werden, mit denen für Matrixeinflüsse bei der Analyse von polymeren Proben mittels LA-ICP-MS korrigiert werden kann.

Abschließend sollten die hergestellten Kalibriermaterialien und Korrekturverfahren bei der Analyse von realen elektrooptisch aktiven Substanzen mit bekanntem Elementgehalt verwendet werden. Besonders relevant war hierbei die Bestimmung von Br, da dieses Element aufgrund von Minderbefunden bei den gängigen Aufschlussmethoden in OLED-Materialien bis jetzt nur schwer bestimmt werden konnte.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Elementanalytik zur Produktkontrolle bei Polymeren

Kunststoffe werden für eine Vielzahl von Aufgaben eingesetzt. Aufgrund der großen Menge an Kunststoffen, die heute verwendet werden, bilden sie einen erheblichen Anteil des entstehenden Zivilisationsabfalls. In 2005 repräsentierten sie mit rund 2,4 Mio. Tonnen 15% des innerhalb Deutschlands angefallenen Abfalls. Dieses bedeutet gegenüber 1996 einen Anstieg um 30% [5].

Über die Abfallproblematik hinaus ist ein weiterer Aspekt bei der Verwendung von Kunststoffen sehr kritisch zu beleuchten. In vielen Anwendungen kommt es zu einem direkten Kontakt mit für den Menschen sensiblen Bereichen. Beispiele hierfür sind die Verwendung von Kunststoffen als Verpackungsmaterial für Lebensmittel, in Kinderspielzeug, Kosmetik oder Kleidung. Der Gesetzgeber hat daher eine Vielzahl von Richtlinien und Gesetzen erlassen, die die Anwendung und Zusammensetzung von Kunststoffen in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen reglementieren. Beispiele hierfür sind die Richtlinie für Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen [6], sowie die Spielzeug-, Abfall- oder Verpackungsverordnung [7, 8].

Ein aktuelles Beispiel, das in unmittelbarem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit steht, war die Etablierung und Durchsetzung der Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter toxischer Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS), welche von der Europäischen Union im Januar 2003 erlassen wurde [2]. Diese wurde im §5 des ElektroG 2005 in die deutsche Rechtsprechung übernommen [9]. In Elektro- und Elektronikgeräten, die neu auf den europäischen Markt gebracht werden, sind demnach seit dem 1. Juni 2006 die Konzentrationen für polybromierte Biphenyle bzw. polybromierte Diphenylether (ausgenommen Decabromdiphenylether), Pb, Cr(VI), Hg (Grenzwert jeweils 1000 mg/kg) und Cd (Grenzwert 100 mg/kg) reguliert worden. Darüber hinaus müssen alte Elektro- und Elektronikgeräte vom Hersteller zurückgenommen und entsorgt werden.

Neben den technischen Problemen zur Umsetzung, müssen praxistaugliche analytische Verfahren entwickelt werden, die eine Überwachung der Richtlinien zuverlässig und schnell ermöglichen, um somit eine entsprechende Produktkontrolle zu garantieren. Abschließend werden zertifizierte Referenzmaterialien benötigt, die eine abgesicherte Überwachung der Grenzwerte durch staatliche Stellen und industrielle Prüflabore gewährleisten.

Erst durch eine Bereitstellung von schnellen, präzisen und richtigen Analysenverfahren, kann die Überwachung und damit Durchsetzung von gesetzlichen Grenzwerten sichergestellt werden. Für die Bestimmung der relevanten Elemente in Kunststoffmaterialien sind daher optimierte Analysenverfahren erforderlich. An die entsprechenden Verfahren werden hohe Ansprüche bzgl. ihrer Routinetauglichkeit, Präzision und Richtigkeit gestellt. Da aufgrund des großen Marktes eine große Zahl von Proben erwartet wurde, müssen diese Verfahren einen hohen Probendurchsatz gestatten. Ihre Richtigkeit ist durch die Kalibrierung mit angepassten Kalibrierproben sicher zu stellen und durch den Einsatz von entsprechenden Referenzmaterialien bei der Validierung zu überprüfen. Entsprechende Materialien waren daher zu beschaffen, zu charakterisieren und die Analytgehalte zum Zwecke einer rechtlichen Verbindlichkeit abschließend zu zertifizieren.

2.2 Organische lichtemittierende Dioden

Neben der Überwachung von gesetzlichen Maßgaben in der Produktkontrolle ist die Elementanalytik sehr wichtig für die Prozesskontrolle bei der Herstellung von polymeren Werkstoffen. Die Konzentration von Elementen im Spurenbereich können die Eigenschaften von Werkstoffen sehr stark beeinflussen. Dies kommt besonders im Bereich der Hochleistungspolymere zum Tragen. Ein Beispiel hierfür ist der Einfluss von Elementverbindungen auf die Alterung von organischen lichtemittierenden Dioden (OLED).

Bei organischen lichtemittierenden Dioden wandeln organische Verbindungen durch die Elektrolumineszenz elektrischen Strom in elektromagnetische Strahlung um [10]. Die elektrooptisch aktiven Substanzen werden hierzu als dünne Schichten in dazu geeigneten Systemen eingebaut.

Die Elektrolumineszenz von organischen Verbindungen ist seit den 60er Jahren bekannt. Hierauf aufbauend wurde im Lauf der letzten Jahrzehnte die OLED-Technologie entwickelt. Pope et al. [11, 12] hatten aufbauend auf ihren Arbeiten zur Einführung von Ladung in organische Kristalle 1962 zum ersten Mal von der Elektrolumineszenz eines organischen Moleküls berichtet. Sie hatten an Anthracen-Kristallen mit Dicken von 10 - 5000 μm Spannungen von mehreren hundert Volt angelegt und beobachteten eine blaue Lumineszenzerscheinung. Diese Entdeckung fand aber in der Fachwelt vorerst keine große Resonanz. Dennoch wurden seitens der Industrie bereits in den nächsten Jahren die Grundlagen der heutigen OLED-Technologie entwickelt und patentiert [10, 13]. In 1982 realisierten Vincent et al. [14] die Elektrolumineszenz von Anthracen bei deutlich kleineren Spannungen, indem sie dünne Schichten von 0,6 μm Stärke mittels Vakuumverdampfen herstellten.

Der Durchbruch bei der Herstellung von lichtemittierenden organischen Bauteilen gelang aber erst 1987 Tang und Van Slyke [15]. Sie erstellten eine Zweischichtstruktur, indem sie N,N-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD) und Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminium (Alq3) thermisch verdampften und somit eine totale Schichtdicke von ca. 100 nm erzielten. Die resultierenden OLEDs wiesen bei einer angelegten Spannung von lediglich 10 V eine helle Elektrolumineszenz von 1000 cd/m^2 im grünen Bereich auf. Die relativ große Leuchtkraft bei kleinen Betriebsspannungen machten OLEDs zu einer technologisch interessanten und viel versprechenden Entwicklung.

In 1990 berichteten Friend et al. [16, 17] über die Herstellung der ersten polymeren LED (PLED). Hierzu brachten sie Poly(para-Phenylene-Vinylene) (PPV) auf einen mit Indiumzinnoxid beschichteten Glasträger auf. Sie meldeten diese Herstellungsmethode als Patent an [16]. Vorarbeiten zum Einsatz von Polymeren als elektrisch leitende Funktionsmaterialien hatten Sirakawa et al. [18] in 1977 veröffentlicht. Im Vorfeld haben auch Weiss et al. [19-21] über die hohe Leitfähigkeit von ioddotiertem Polypyrrol berichtet.

Für ihre Arbeiten zu elektrisch leitfähigen Polymeren (insbesondere des mit Iod dotierten Polyacetylen) erhielten Sirakawa, MacDiarmid und Heeger im Jahr 2000 den Nobelpreis für Chemie [22].

2.2.1 Funktionsprinzip einer OLED

Der prinzipielle Aufbau einer einfachen OLED ist in Abbildung 1 wiedergegeben [10, 15-17, 23-25]. In diesem Beispiel ist der einfachste Fall einer Sandwichstruktur aus einer einzelnen organischen Halbleiterschicht und zwei Kontaktelektroden dargestellt. Als Anode werden transparente Materialien mit einer hohen Austrittsarbeit verwendet. Hierzu wird in den meisten Fällen Indiumzinnoxid (ITO) verwendet, welches aus Gründen der Stabilität auf einem Glassubstrat aufgedampft wird. Diese Art von Anode ist transparent und gewährleistet somit den Austritt des erzeugten Lichtes aus dem Bauteil. Als Kathode finden Metalle mit niedriger Austrittsarbeit wie Ca Verwendung. Diese werden im Hochvakuum auf die organische Halbleiterschicht aufgedampft.

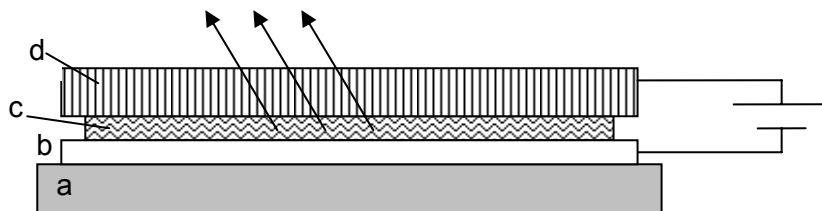


Abbildung 1 Aufbau einer einfachen OLED mit Substrat (a), Kathode (b), elektrooptisch aktivem Material (c), transparenter Anode (d)

Das elektrooptisch aktive Material selbst wird je nach verwendeter Substanz durch „spincoating“ oder Sputtern auf die ITO-Elektrode aufgebracht.

Im Gegensatz zu anorganischen LEDs wird in organischen elektrooptisch aktiven Materialien die Elektrolumineszenz durch Elektron-Loch Rekombinationen erzeugt [25]. Ein freies Paar aus einem Elektron und einem Loch rekombiniert, wenn sein Abstand kleiner als der coulombsche Einfangradius r_c ist [26]. Dieser ist wie folgt definiert:

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (1)$$

ϵ_0 ist die dielektrische Leitfähigkeit und ϵ die relative dielektrische Konstante.

Bei der Rekombination von einem Elektron und einem Loch kommt es zur Aussendung von elektromagnetischer Strahlung. Um elektrooptisch aktive Verbindungen zur Emission von Strahlung anregen zu können, müssen diese folglich in der Lage sein, Ladungsträger transportieren zu können.

Der Transport von elektrischen Ladungsträgern kann in sogenannten konjugierten Polymeren über das delokalisierte π -Elektronensystem erfolgen. Daher wird diese Klasse von Polymeren bevorzugt als elektrooptisch aktive Materialien verwendet.

In Abbildung 2 sind einige häufig in OLEDs verwendete konjugierte Polymere aufgeführt:

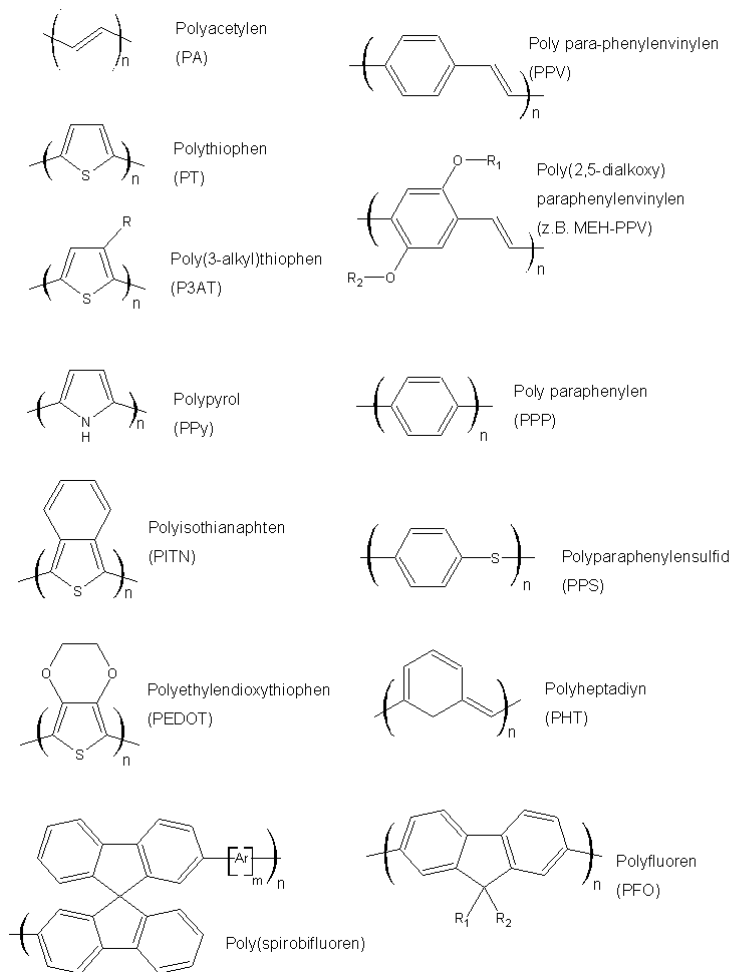


Abbildung 2 Häufig in OLEDs verwendete konjugierte Polymere [25, 27]

Die derzeit akzeptierte Theorie für den Ladungstransport zwischen zwei Molekülen in organischen ungeordneten Systemen wie Polymeren ist der „hopping“-Prozess [23]. Hierunter wird ein sequenzieller Redox-Prozess zwischen zwei Molekülen verstanden (Abbildung 3):

- Elektronen werden von einem Anion-Radikal in das „lowest unoccupied molecular orbital“ (LUMO) eines neutralen Moleküls übertragen.
- Elektronen werden aus dem „highest occupied molecular orbital“ (HOMO) eines neutralen Moleküls auf ein Kation-Radikal übertragen, was zu einem Transport von positiver Ladung (Löcher) führt.

Wird an die Elektroden einer solchen OLED eine ausreichend hohe elektrische Spannung angelegt, so werden Löcher aus der Anode in das „highest occupied molecular orbital“ (HOMO) und Elektronen aus der Kathode in das „lowest unoccupied molecular orbital“

(LUMO) der Polymerschicht injiziert. Innerhalb des jeweiligen Moleküls werden die Ladungen dann über die konjugierten π -Elektronen weiter transportiert.

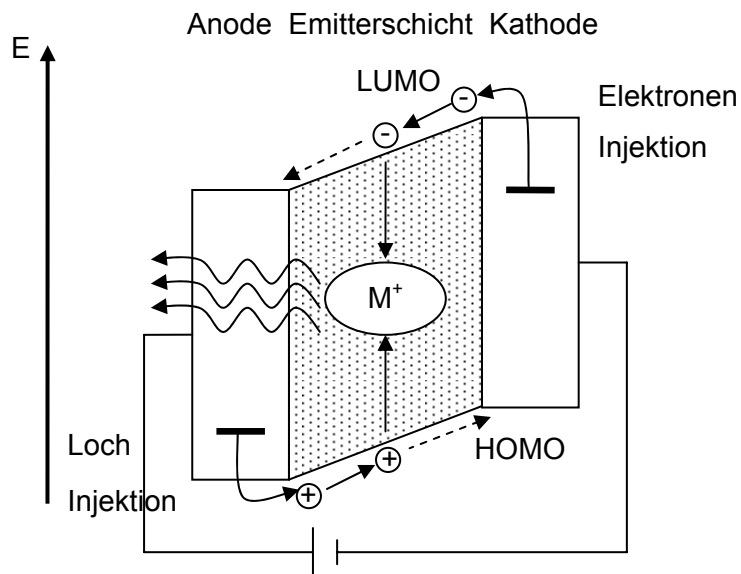


Abbildung 3: Ladungstransport in einer OLED [23, 28]

Unterschreitet hierbei der Abstand zweier gegensätzlicher Ladungsträger den coulombschen Einfangradius, so kommt es zur Rekombination des Elektronen-Lochpaares und die beteiligten Moleküle werden in einen angeregten Zustand überführt. Bei einer Relaxation können diese Moleküle dann elektromagnetische Strahlung aussenden und die Wellenlänge der emittierten Strahlung wird hierbei durch die π - π Bandlücke des emittierenden Moleküls bestimmt (siehe Gleichung 2) [29].

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{HOMO/LUMO}} \quad (2)$$

Folglich sind organische Verbindungen in Abhängigkeit ihrer chemischen Struktur und damit der Bandlücke zur Aussendung von elektromagnetischer Strahlung mit unterschiedlicher Wellenlänge fähig. Durch die Variation von Seitenketten des PPV beispielsweise können dann Materialien mit Elektrolumineszenzen über einen weiten Wellenlängenbereich im sichtbaren Spektrum erhalten werden [16, 24, 30-32].

Ein Maß für die Effizienz der Ausstrahlung von elektromagnetischer Strahlung bei einem OLED-Bauteil ist seine Quanteneffizienz η_{int} [3].

$$\eta_{\text{int}} = \gamma r_{\text{st}} q \quad (3)$$

γ beschreibt das Verhältnis der Besetzungsschichten der angeregten Zustände in der OLED aufgrund von Rekombination zur Anzahl der injizierten Ladungsträger (Stromfluss) in die OLED. Der Term $r_{st}q$ beschreibt die Anzahl und die Effizienz bei den strahlenden Relaxationsübergängen.

Die Relaxation von angeregten Zuständen kann sowohl unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung als auch strahlungslos erfolgen. Lumineszenz ist theoretisch nur bei Übergängen aus Singulettzuständen möglich, da die Emission aus Triplettzuständen quantenmechanisch nicht erlaubt ist (Hundsche Regel). Im Falle der elektrischen Anregung eines Terms ist jedoch ein Triplettzustand dreimal wahrscheinlicher als ein Singulettzustand. Die Verteilung der Besetzung von Triplett und Singulett ergibt sich aus der Multiplizitätsregel. Dadurch ist die Ausbeute für Singulett (Fluoreszenz) Zustände quantenmechanisch auf 25% begrenzt. Das bedeutet, dass 75% der injizierten Ladungen ungenutzt bleiben [33].

Um eine gute Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz zu erhalten, ist es notwendig, ausreichende Mengen Ladungsträger aus den Elektroden in das elektrooptisch aktive Material zu injizieren.

2.2.2 Vorteile von OLEDs

Derzeit werden die meisten der lichtemittierenden Materialien auf Basis von herkömmlichen anorganischen LEDs hergestellt, und sie werden in zahlreichen kommerziellen Anwendungen eingesetzt. Wenn große Leuchtkraft erforderlich ist, weisen diese Materialien allerdings Schwächen auf. Des Weiteren sind die verwendeten anorganischen Halbleiter nur begrenzt mechanisch flexibel. Sie können daher nicht zur Herstellung von flexiblen Displays oder Leuchtflächen verwendet werden.

Solche Applikationslücken können mit organischen LED-Materialien (OLED) geschlossen werden: OLED-Materialien können in dünnen Filmen auf große Oberflächen aufgebracht und somit als Flächenstrahler eingesetzt werden [22]. Hierbei kann mit niedrigen Betriebsspannungen bereits mit hoher Effizienz Elektrolumineszenz erzeugt werden [30, 34]. Da OLEDs farbiges Licht erzeugen, benötigen sie keine Hintergrundbeleuchtung. Dies macht sie im Vergleich zu den derzeit verwendeten LCD Systemen sparsamer, da diese eine Hintergrundbeleuchtung und damit auch mehr Energie benötigen.

OLEDs können einfach durch aufputtern des elektrooptisch aktiven Materials auf den Träger hergestellt werden. Des Weiteren ist die Realisierung komplexerer Formen leicht

möglich, indem das Material aus einem Lösungsmittel durch Ink-Druckverfahren auf das Substrat aufgebracht wird [25].

Im Gegensatz zu herkömmlichen anorganischen LEDs liefern die OLED-Materialien dünne flexible Folien, welche verformt werden können. Aufgebracht auf flexible Elektroden (beispielsweise auf Basis von Polyesterterephthalat) sind damit verformbare Displays machbar, was dieser Technologie neue Einsatzmöglichkeiten z. B. im Bereich der Unterhaltungselektronik oder der Beleuchtungsindustrie erschließt [35].

Bedingt durch die gute Löslichkeit von elektrooptisch aktiven Materialien in organischen Lösungsmitteln lassen sich diese Verbindungen nicht nur wie bis jetzt üblich durch Sputtern, sondern auch durch Drucken als dünne Filme aufbringen [36, 37]. Aufgrund der einfachen Herstellung der Displays sind diese Bauteile meistens deutlich kostengünstiger als die gängigen anorganischen LEDs. Bedingt durch die bisher sehr kleine Stückzahl und einige technologische Schwierigkeiten konnte dieser Vorteil für die OLEDs bisher noch nicht voll zum Tragen kommen.

2.2.3 Alterung von OLED Materialien

Entscheidend für die Einsetzbarkeit von organischen Leuchtdioden in Displays und Beleuchtungsflächen ist eine ausreichende Lebensdauer der Bauteile. Unter dieser Lebensdauer versteht man die Zeit, nach der die ursprüngliche Helligkeit der OLED-Materialien um 50% abgenommen hat.

Bei Vergleich sind jeweils die Lebenszeiten von etablierten Technologien maßgeblich. Diese liegen mit 100.000 h für normale Kathodenstrahlröhren (entspricht bei kontinuierlichem Betrieb 12 Jahren) und den meisten Display-Anwendungen mit 50.000 h Laufzeit deutlich höher als die derzeit bei OLEDs erreichten Laufzeiten [27]. Für grüne und rote OLEDs liegen die Lebenszeiten heute aber bereits über 30.000 h [38]. Ein Problem stellen speziell blaue OLEDs dar. Diese erreichen im Regelfall nicht ansatzweise die Anforderungen an die Lebenszeiten. Die Unterschiede in der Alterung sind für den Bau und die kommerzielle Nutzung von Displays von entscheidender Bedeutung.

Daher sind bisher lediglich einfache Anwendungen mit kleinen Leuchtflächen und kurzer Anwendungszeit (Rasierapparat, Telefon) oder einfache einfarbige Displays am Markt erhältlich. Hochwertige langlebige Anwendungen wie beispielsweise Laptops, Fernseher, Lichtquellen etc. können bisher noch nicht marktfähig realisiert werden. Die Lebenszeit der elektrooptisch aktiven Materialien ist einer der wichtigsten Faktoren für den Einsatz der OLED-Technologie in kommerziellen Produkten [39].

Eine Hypothese besagt, dass die Alterung von Emittermaterialien durch Kontaminationen aus ihrer Synthese hervorgerufen werden könnte [40]. Daher wurde in verschiedenen Arbeiten untersucht, inwiefern organische Verunreinigungen im Bauteil für die Alterung der elektrooptisch aktiven Materialien verantwortlich sind [41, 42]. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Betriebstemperatur untersucht und man fand, dass bei höheren Temperaturen die OLEDs deutlich schneller altern [39].

Die beobachteten Alterungen von OLED-Devices im Betrieb beruhen im Wesentlichen auf drei Phänomenen [43]:

i) „Dark Spot Degradation“

Bei der Dark Spot Degradation treten beim Betrieb schwarze Bereiche im Bauteil auf, die sich ausbreiten. Diese werden durch Fehlstellen an der Grenzschicht zwischen Elektroden und dem OLED-Material verursacht.

ii) „Catastrophic device failures“

Dieser Alterungseffekt äußert sich durch eine plötzliche vollständige oder teilweise Abnahme der Elektrolumineszenz des OLEDs. Hierfür sind in der Regel Kurzschlüsse verantwortlich. Diese Fehler können daher durch eine sorgfältige Aufreinigung der eingesetzten Materialien und eine kontrollierte Produktion vermieden werden. Eine weitere Ursache kann in der Überschreitung der Temperatur, bei der das polymere Material noch in der Glasphase ist, liegen. Hierbei kommt es zu morphologischen Veränderungen im elektrooptisch aktiven Material (z. B. Kristallisation) und damit zum teilweisen Verlust der elektrischen Eigenschaften.

iii) „Intrinsic Degradation“

Ein problematischer Alterungsprozess führt zu einem stetigen Anstieg der erforderlichen Betriebsspannung bei konstantem Stromfluss. Es sind Zunahmen der Spannung von bis zu 70% über eine Betriebszeit von 5000 h beschrieben [44]. Diese Messwerte sind Anzeichen für eine Abnahme der Ladungsträgermobilität im elektrooptisch aktiven Material. Es wird angenommen, dass dies durch irreversiblen chemischen Abbau der Verbindungen hervorgerufen wird [3]. Die Charakterisierung dieser Abbauprodukte ist aufgrund der sehr kleinen Mengen an Material, welches in OLEDs verbaut wird und der, damit einhergehenden, geringen Probenmenge sehr schwierig. Erste Arbeiten zur Charakterisierung der Abbauprodukte und der damit verbundenen Mechanismen der Alterung konnten jüngst mittels HPLC durchgeführt werden [45].

Die Ursachen und Mechanismen der „intrinsic degradation“ sind vielfältig und teilweise ungeklärt. Untersuchungen haben gezeigt, dass u. a. der Abbau der Emitterschicht durch Photooxidation in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff sich negativ auf die Lebensdauer der Bauteils auswirkt [46-48]. Dies kann auch ein Auslöser für „Dark Spot Degradation“ sein. In einer Reihe von Arbeiten wurde versucht, die Stabilität der elektrooptisch aktiven

Materialien durch Modifikation sowohl des Bauteilaufbaus als auch der chemischen Struktur der Materialien selbst zu verbessern [16, 24, 49-53]. Dadurch konnte u. a. die „Dark Spot Degradation“ zu einem großen Teil behoben werden [43].

Über den Einfluss von Elementverunreinigungen auf die Alterung von organischen elektrooptisch aktiven Materialien sind bisher nur wenige Arbeiten durchgeführt worden. Generell beziehen sich die Studien hier auf Kontaminationen, die aus dem Elektrodenmaterial in das elektrooptisch aktive Material diffundieren. In 1996 berichteten Schlatmann et al. [40] über die Migration von In aus der ITO Elektrode in die Emitterschicht einer OLED. Sie hatten durch Linien im Elektrolumineszenzspektrum eines Bauteils hohe In- und Al-Konzentrationen (bis zu 0,1%) in dem elektrooptisch aktiven Material identifiziert und ihre Ergebnisse durch Photoelektronen-Röntgenspektroskopie bestätigen können. Sie konnten so zeigen, dass das Aufdampfen von In auf das elektrooptisch aktive Material zu einer signifikanten Diffusion des Metalls in die Emitterschicht führt. Andere Arbeiten bestätigten dieses Ergebnis [26, 54]. Sauer et al. [55] zeigte darüber hinaus, dass die Diffusion von In nicht nur während der Herstellung stattfindet sondern darüber hinaus auch während des Bauteilbetriebs stattfinden kann.

Der Einfluss von Kontaminationen mit In auf die Alterung von Bauteilen ist noch nicht untersucht worden. Des Weiteren sind Untersuchungen bezüglich weiterer Elemente (beispielsweise aus dem Herstellungsprozess) in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben.

Seitens der industriellen Forschung wird der Einfluss von Elementverunreinigungen in OLEDs seit einigen Jahren untersucht. Die Ergebnisse sind teilweise als Patente offengelegt. So beschrieb 2001 eine japanische Gruppe den Einfluss von Elementen der ersten oder zweiten Hauptgruppe (besonders Na und K) als Ursache für einen hohen Stromfluss durch das Bauteil, der nicht zur Rekombinationen führt und daher nicht zur Elektrolumineszenz des Bauteils beiträgt [56]. Der Stromfluss führt nun zu einer höheren Wärmeentwicklung im Bauteil und damit zu einer beschleunigten Alterung. Es wurde daher vorgeschlagen, Bauteile zu verwenden, deren Konzentration an anorganischen Elementverunreinigungen unterhalb 0,1 bzw. 0,01 $\mu\text{g/g}$ liegt. Bei Einhaltung dieser Werte beträgt die Volumenleitfähigkeit der Bauteile 10^{11} bis $10^{12} \Omega \text{ cm}$. Dieser Wert wurde auch als analytisches Kriterium zur Kontrolle der Konzentrationsangaben verwendet. Da die Leitfähigkeit allerdings sowohl von der Ionenkonzentration als auch von der mittleren Ionenmobilität in einer Probe abhängt, sind die mit dieser Methode ermittelten Werte nur beschränkt aussagekräftig. Es kann auf diesem Wege nur eine unsichere Aussage über die Massenanteile gemacht werden.

Yamazaki et al. [56] machen in der Patentschrift auch Angaben zur Aufreinigung von elektrooptisch aktiven Materialien: Die Aufreinigung könnte durch verschiedene Methoden

wie Sublimation, Chromatographie oder im Falle von ionischen Verunreinigungen durch Elektrodialyse realisiert werden.

Eine Reihe weiterer Patente beschreibt mögliche Aufreinigungsverfahren von OLED-Materialien [57-59]. Hierbei finden verschiedene Methoden wie z. B. die Komplexierung oder die Extraktion mit überkritischen Lösungsmitteln Verwendung.

Bereits 2000 meldete die Fa. Idemitsu Kosan OLED-Bauteile zum Patent an, in denen die organischen Komponenten weniger als 500 µg/g an Verunreinigungen und insbesondere halogenhaltigen Verunreinigungen betragen [60].

Durch die Fa. Merck wurden hierauf aufbauend in 2006 elektrooptisch aktive Materialien vorgestellt, deren Elementreinheit besonders in Bezug auf die Halogene deutlich höheren Ansprüchen genügen [61]. So gibt die Patentschrift für diese Elemente einen Massenanteil von kleiner 20 µg/g auf. Hierbei wurden besonders elektrooptisch aktive Materialien beschrieben, die durch Synthesen hergestellt werden, welche den Einsatz reaktiver Br, I oder Cl-Spezies erfordern. Ein Beispiel hierfür ist die Kopplung nach Suzuki [62].

Weitere in diesem Patent beschriebene Elementverunreinigungen sind S, P, Si, B, Sn und Zn. Die Quellen dieser Elementverunreinigungen sind u. a. bei der Synthese verwendete Reagenzien und Katalysatoren (B, Sn, Zn und P). S kann bei verschiedenen Aufreinigungsschritten in das Produkt eingetragen werden, so zum Beispiel als Thiocarbamat, das als Extraktionsmittel für verschiedene Metalle verwendet wird. Verbindungen des Si (in der Regel Silikate) können über die Reaktionsgefäße eingeschleppt werden. Die Aufreinigung der elektrooptisch aktiven Materialien in Bezug auf die Halogene unter Verwendung von verschiedenen Metallverbindungen (oftmals Hydride) wurde ebenfalls beschrieben. Hierbei wurden Verbindungen der Metalle Cr, Ni, Mn, Ti, Pd und In genannt. In diesem Patent werden neben den Anforderungen an die OLED-Materialien und deren möglichen Aufreinigungsverfahren auch Methoden beschrieben, mit denen die Elemente in den Materialien bestimmt werden können. Zur Bestimmung der Elementverunreinigungen wurde die LA-ICP-MS als Methode erwähnt [61].

2.3 Elementanalytik von polymeren Proben

2.3.1 Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma

Die Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist eine vielfach eingesetzte Methode in der Elementanalytik.

Sie zeichnet sich durch ein hohes Nachweisvermögen, einen großen dynamischen Messbereich und Multielementfähigkeit aus.

Bei dieser Methode werden die Analyte (Elemente) in einem Argonplasma ionisiert. Die Analytionen werden anschließend durch ein Interface in ein Hochvakuum überführt, dort fokussiert und mit Hilfe eines Massenanalysators nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) getrennt. Das m/z ist für ein Isotop spezifisch. Durch Variation der Analysatorparameter kann über einen breiten m/z Bereich gescannt werden; somit können verschiedene Isotope und Elemente nebeneinander detektiert werden. Ionen, die den Analysator passieren, treffen auf den Detektor. Hier wird in Abhängigkeit der Anzahl der auftreffenden Ionen (diese sind proportional zur Analytkonzentration in der Probe) ein elektrisches Signal erzeugt, welches zur Quantifizierung der Analyten herangezogen wird. In Abbildung 4 ist der Aufbau einer ICP-MS Apparatur schematisch wiedergegeben.

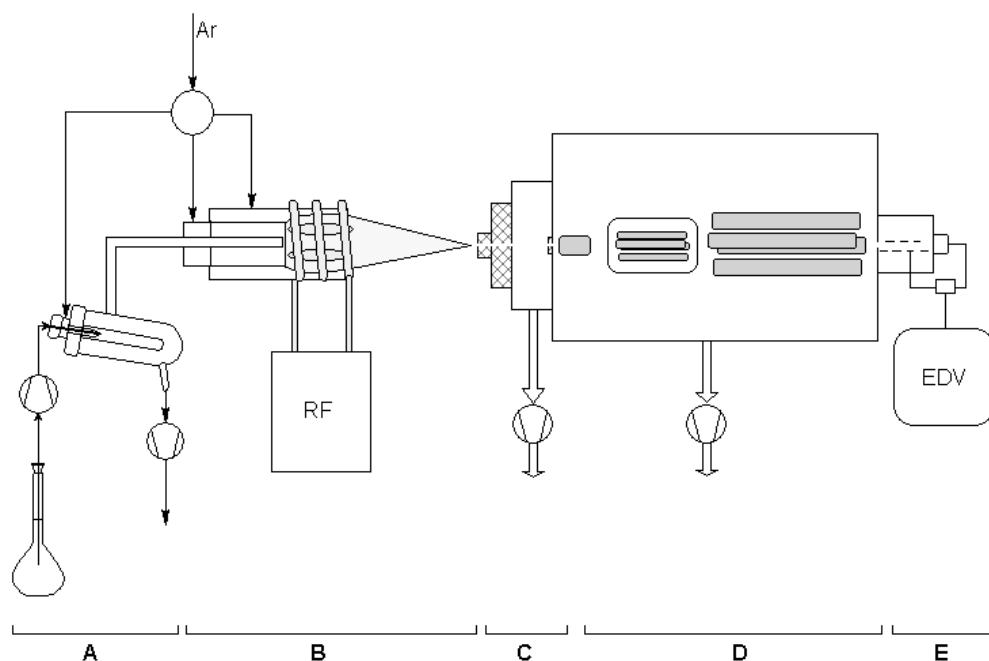


Abbildung 4 Aufbau einer ICP-MS Apparatur bestehend aus Probeneinführung (A), Plasma (B), Interface (C), Massenanalysator (D) und Detektor (E)

2.3.1.1 Das Probeneinführungssystem

Die Aufgabe des Probeneinführungssystems ist es, aus der Probe ein Aerosol zu erzeugen, das in das Plasma eingebracht werden kann, ohne dieses allzu sehr zu beeinträchtigen. Um einen reproduzierbaren Eintrag der Analyten in das Plasma zu gewährleisten, muss die Tröpfchengröße des Aerosols in einem engen Bereich liegen.

Flüssige Proben werden in das Plasma eingebracht, indem aus ihnen mit einem Zerstäuber ein Aerosol erzeugt wird und größere Tropfen in Zerstäuberkammern abgetrennt werden. Dabei wird in der Regel der Effekt ausgenutzt, dass große Tröpfchen aufgrund ihrer höheren Trägheit eine Umlenkung des Gasstroms langsamer nachvollziehen und somit an der

Wandung der Sprühkammer (siehe z. B. die Kammer nach Scott in Abbildung 5) durch Aufprall abgeschieden werden. Ähnlich erfolgt die Abtrennung von zu großen Tropfen in Zyklonsprühkammern. Hier wird das Aerosol im Argonstrom auf stetig engere Kreisbahnen gezwungen. Zu große Tröpfchen werden aufgrund der wirkenden Zentrifugalkräfte aus der Kreisbahn getragen und an der Wandung der Sprühkammer abgeschieden.

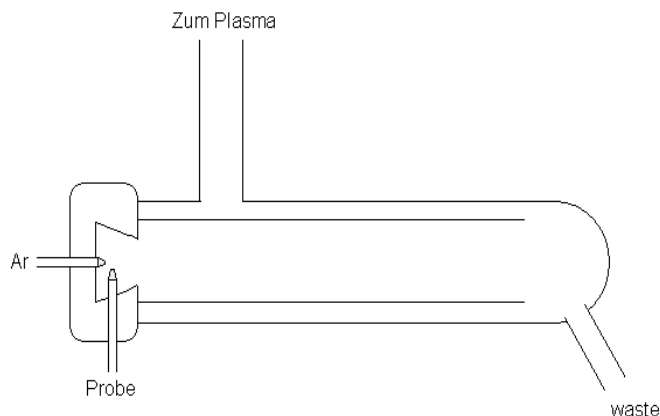


Abbildung 5 Aufbau einer Zerstäubereinheit mit einem Crossflow-Zerstäuber und einer Kammer nach Scott

Da durch Versprühen flüssiger Proben einfach und reproduzierbar ein feines Aerosol erzeugt werden kann, wird die ICP-MS vorwiegend zur Analyse flüssiger Proben verwendet.

Feste Proben wie z. B. Polymere sind hierzu zunächst durch eine entsprechende Probenvorbereitung in Lösungen zu überführen.

2.3.1.2 Das Plasma

Unter einem Plasma wird nach Langmuir ein nach außen hin neutrales ionisiertes Gas verstanden [63]. Beim ICP hat sich Argon als Arbeitsgas durchgesetzt. Mit Hilfe eines Zündfunken werden Argonatome ionisiert. Die gebildeten positiven Argonionen und Elektronen werden in einem elektrischen Wechselfeld beschleunigt. Durch den Zusammenprall mit neutralen Argonatomen werden diese ebenfalls ionisiert. Die bei der Rekombination der Ionen und Elektronen zu neutralen Argonatomen sowie die bei der Wechselwirkung zwischen beschleunigten Ionen und ungeladenen Spezies freigesetzte Energie wird als Wärme frei und erhitzt das Plasma auf bis zu 10.000 K (s.

Abbildung 6). Diese Energie wird zur Ionisation und Anregung der Analyten verwendet.

Beim ICP wird das Plasma mittels eines elektrischen Wechselfeldes in einer Plasmafackel über eine Induktionsspule erzeugt. Die Plasmafackel besteht aus mehreren konzentrisch

angeordneten Quarzrohren. Um diese herum ist eine Metallspule angebracht, womit die mit einem leistungsstarken RF-Generator erzeugte hochfrequente Wechselspannung auf das Plasma übertragen wird. Auf diese Weise können elektrische Felder mit einer Leistung von bis zu 1600 Watt induziert werden.

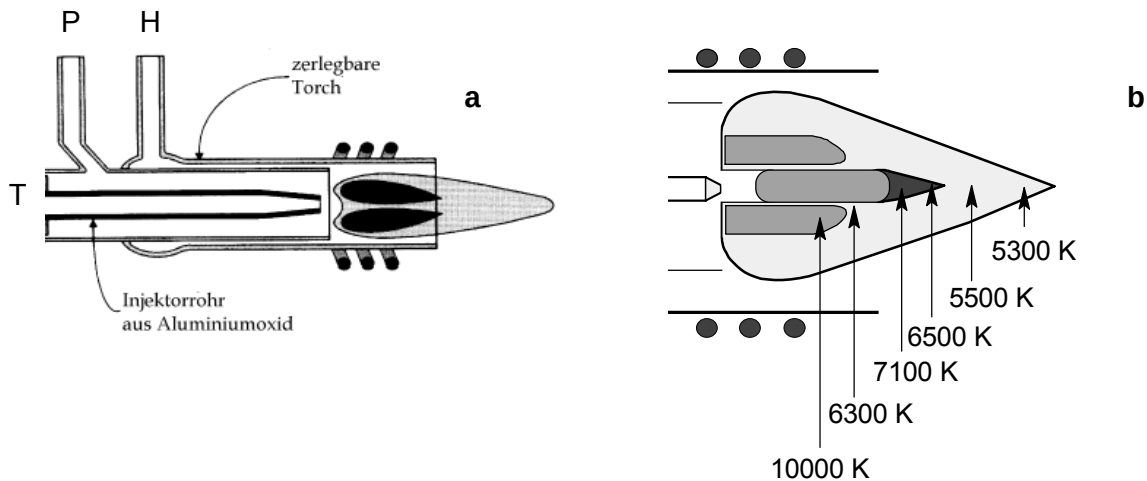


Abbildung 6 Aufbau einer Plasmafackel mit den drei Gasströmen (a) Äußeres Gas (P) Hilfsgas (H) und Trärgas (T) (ELAN, Perkin Elmer /Sciex) Temperaturzonen im Plasma (b) [64]

Die Gase werden mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten durch die drei Quarzrohren geleitet. Der äußere Gasstrom beträgt typischerweise 15 L/min und wird zwischen dem äußeren und dem mittleren Rohr geleitet, wobei das Gas tangential fließt, um eine möglichst effiziente Kühlung der Rohre sicherzustellen. Die Probe wird durch die Zerstäubereinheit mit einem Trägergasstrom durch das innere Rohr in das Plasma geleitet. Für den Trägergasstrom werden in der Regel Volumenströme zwischen 0,3 bis 1 L/min verwendet. Die Geschwindigkeit, mit der die Probe in das Plasma eingetragen wird, bestimmt im hohen Maße die Verweilzeit der Probe im Plasma. Je höher die Verweilzeit, desto mehr Energie kann vom Plasma auf die Probensubstanzen übertragen werden.

2.3.1.3 Der Massenanalysator

Ein in der Praxis weit verbreiteter Analysator für die ICP-MS ist der Quadrupol-Massenfilter. Seine Vorteile liegen in der einfachen und robusten Bauweise und den niedrigen Kosten für die Herstellung. Nachteilig ist die im Vergleich zu anderen Massenspektrometertypen geringe Auflösung von 0,5 amu [65].

Ein Quadrupolmassenspektrometer besteht aus vier parallel angeordneten Stäben mit idealerweise hyperbolischer Form. Gegenüberliegende Stäbe sind leitend verbunden. An die

Stäbe werden Gleich- und Wechselfeldspannungsfelder derart angelegt, dass Ladungsträger, die sich dazwischen bewegen, auf oszillierende Flugbahnen gezwungen werden. In Abhängigkeit der Verhältnisse aus Gleich- und Wechselfeldspannungen ergeben sich nur für Ionen mit einem sehr engen Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) stabile Flugbahnen. Diese Stabilitätsregionen des Quadrupols werden durch die Mathieu-Gleichungen beschrieben [65]. Ionen mit abweichenden m/z beschreiben instabile Trajektorien, kollidieren mit den Quadrupolstäben, verlieren hierbei ihre Ladung und werden somit nicht weiter zum Detektor transportiert. Durch Anpassung der Gleich- zu Wechselstromverhältnisse können so Ionen in einem engen Bereich des Masse-zu-Ladungsverhältnis von den anderen Ionen isoliert und so selektiv zum Detektor transportiert werden.

2.3.1.4 Detektor

Ein entscheidender Vorteil der ICP-MS ist das hohe Nachweisvermögen in Verbindung mit einem sehr großen dynamischen Bereich. Diese Eigenschaft wird unter anderem durch den Einsatz des diskreten Dynodendetektors („dual mode detector“) gewährleistet, der bei hohen Zählraten analog ausgelesen werden kann.

Ionen aus dem Analysator werden auf die Oberfläche einer negativ geladenen Dynode beschleunigt. Beim Auftreffen der Ionen werden Elektronen freigesetzt. Diese Elektronen werden dann in einem elektrischen Feld beschleunigt. Durch die Beschleunigung nehmen die Elektronen hierbei Energie auf und setzen so beim Auftreffen auf weitere Dynoden weitere Elektronen frei, so dass es zu einer Vervielfachung und Verstärkung kommt.

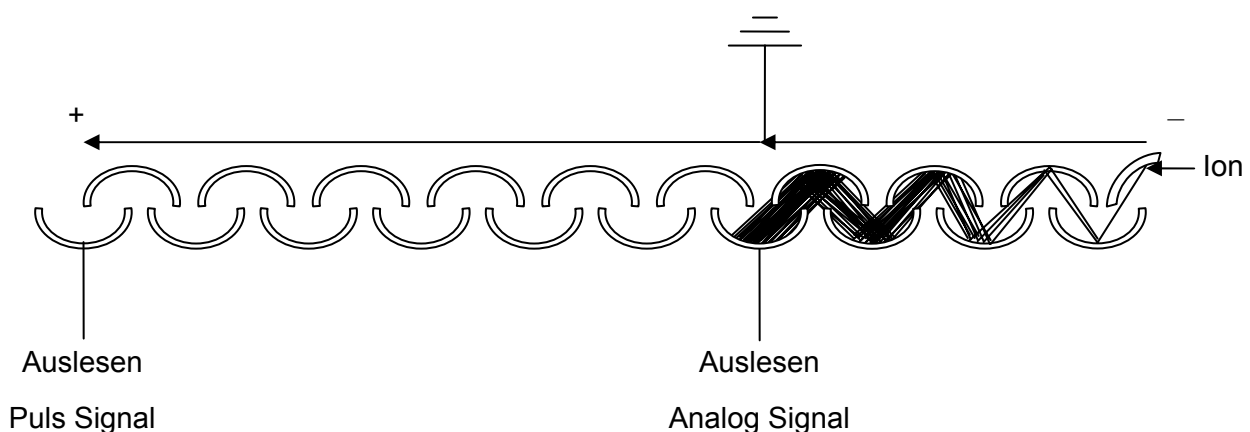


Abbildung 7 Aufbau eines „dual mode“ Detektors. Auslesen als analoges Signal

Somit wird ausgehend von einem auftreffenden Ion eine Kaskade von typischerweise 10^8 Elektronen erzeugt, die beim Auftreffen auf die letzte Elektrode als Strompuls detektiert

werden kann. Bei hohen Analytkonzentrationen in der Probe erreicht eine große Zahl von Ionen den Detektor. Die vielen resultierenden Stromimpulse können nicht mehr getrennt detektiert werden, wenn der Zeitraum zwischen den Pulsen die Totzeit des Detektors unterschreitet. Der Detektor kann dann umgeschaltet und die Stromstärke der Strompulse an einer Elektrode ausgelesen werden (Abbildung 7). Im „dual detektor“ Modus prüft das System bei der Messung jedes Signals, ob die Pulsrate des Detektors aufgrund der Anzahl eintreffender Ionen einen Schwellenwert überschreitet. Ist dies der Fall, so wird automatisch im analogen Modus detektiert [65]. Durch entsprechende Kalibrier Routinen („dual detector calibration“) können beide Detektormodi derart abgestimmt werden, dass mit beiden Modi im Bereich des Schwellenwertes gleiche Zählraten für ein Signal erhalten werden. Durch die Bestimmung von kleinen Konzentrationen im Puls-Modus und hohen Konzentrationen im Analog-Modus kann mittels des dualen Detektors ein Messbereich von 8 - 10 Größenordnungen abgedeckt werden.

2.3.2 Probenvorbereitung für die ICP-MS

Für Analysen mittels ICP-MS ist es bei festen Proben in der Regel zunächst erforderlich, die Proben quantitativ in eine geeignete Probenlösung zu überführen. Die hierzu verwendeten Verfahren werden unter dem Begriff Aufschluss zusammengefasst [66-69].

Eine weitere Aufgabe des Aufschlusses ist es, die Probenmatrix soweit zu zersetzen, dass sie die spätere Analyse nicht stört. Bei organischen Stoffen wird hierbei eine möglichst vollständige Mineralisierung (Überführung zu Wasser und CO₂) der Matrix angestrebt. Ein zu hoher Anteil an organischer Fracht führt u. a. aufgrund von Zersetzungsreaktionen in der Fackel zu einer Destabilisierung und damit zum Erlöschen des Plasmas [70].

2.3.2.1 Der mikrowellenassistierte Säureaufschluss

Eine Vielzahl von Aufschlussmethoden ist bekannt und im Labor etabliert [67-69, 71]. Zur Zerstörung der Matrix und der Überführung der Analyten in lösliche Verbindungen sind, neben Schmelzaufschlüssen und Veraschungsprozessen, Säureaufschlüsse die häufigst verwendeten Verfahren der Probenvorbereitung. Hier wird eine bekannte Probenmenge in Säuren oder Säuremischungen erhitzt. Nach Abschluss des Aufschlusses sind die Analyte in der Säure gelöst und die Aufschlusslösungen können nach entsprechender Verdünnung

dem ICP zugeführt werden. Der klassische Aufschluss erfolgt hierbei oft in offenen Reaktionsgefäßen, die mittels Widerstandsheizung konvektiv beheizt werden.

Der mikrowellenassistierte Aufschluss wurde für die Probenvorbereitung in der instrumentellen Analytik erstmals von Abu-Samra et al. [72, 73] in 1975 beschrieben.

Diese Methode wurde als wirkungsvolles und schnelles Werkzeug für die Mineralisierung von biologischen Proben zur Vorbereitung für die Elementanalytik vorgestellt. Die Aufschlüsse wurden zunächst bei Normaldruck durchgeführt. Anfang der 80er Jahre wurde dann das Konzept des Hochdruckaufschlusses im Mikrowellenfeld etabliert [67]. Die Entwicklung von mikrowellentransparenten, druckbeständigen und säureresistenten PTFE-Gefäßen verhalf der Methode zum endgültigen Durchbruch.

Beim geschlossenen mikrowellenassitierten Aufschluss (30 - 80 bar) erhöht sich durch den höheren Druck der Siedepunkt der Aufschlussreagenzien entsprechend. Diese können somit bei deutlich höheren Temperaturen als im Falle offener Aufschlüsse verwendet werden. Durch den einhergehenden Anstieg der Oxidationskraft einer Reihe von Reagenzien (beispielsweise Salpetersäure) können somit auch chemisch stabilere Materialien oxidiert und folglich mineralisiert werden [67, 74].

Das für die Aufschlusschülser verwendete PTFE ist nur begrenzt temperaturstabil. Daher können mikrowellenunterstützte Aufschlüsse nur bis zu bestimmten Temperaturen über einen kurzen Zeitraum durchgeführt werden. Bei dauerhafter Belastung sollte eine Temperatur von 260°C nicht überschritten werden. Die Formstabilität des Materials geht bereits bei 55°C verloren [75]. Oberhalb dieser Temperatur wird die Stabilität der Aufschlussgefäße durch den Einsatz geeigneter Keramikmüntel sichergestellt. Bei den heute verwendeten Aufschlussystemen ist die Maximaltemperatur für die Aufschlüsse auf 250°C beschränkt. Spezielle formstabilisierende Halterungen ermöglichen bei gleichzeitiger äußerer Kühlung des Aufschlussgefäßes maximale Aufschluss Temperaturen von 300°C. In Abbildung 8 ist der Aufbau eines Druckaufschlussgefäßes für Mikrowellenbeheizung dargestellt. Ein Druckmantel und eine Verschlussmanschette halten die Aufschlusschülse mit einem Deckel verschlossen und sichern gleichzeitig die Formstabilität des Aufschlussgefäßes. Mittels eines Keramikrohrs mit eingesetzter Temperaturmesssonde ist eine kontaktfreie Bestimmung der aktuellen Aufschluss Temperatur möglich.

Aufgrund ihres großen Probendurchsatzes ist der mikrowellenassistierte Säureaufschluss heute die bevorzugte Methode für die Probenvorbereitung bei Elementbestimmungen im Spuren- und Ultraspurenbereich. In der Literatur wird sie als die Methode der Wahl für Proben unterschiedlicher Herkunft beschrieben. Dazu gehören Wasserproben, Bodenproben, mineralogische Proben, biologische Proben, industrielle Proben wie Metalle

und Legierungen sowie Umweltproben. Über entsprechende Anwendungen wird in einer Reihe von Übersichtsartikeln berichtet [67, 69, 76-79].

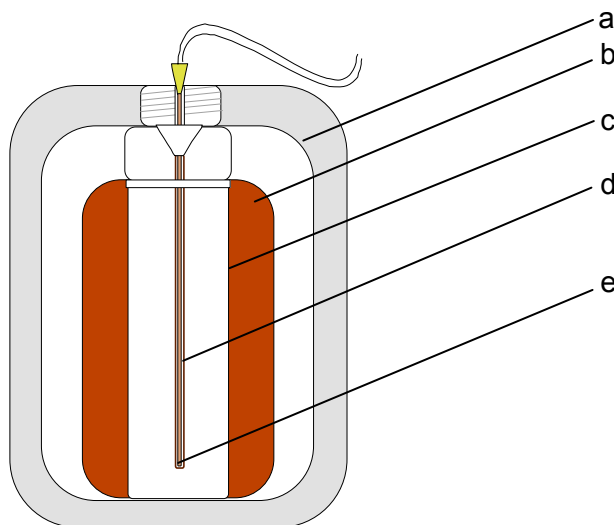


Abbildung 8 Aufschlussgefäß für die Verwendung im Mikrowellenfeld mit Verschlussmanschette (a), Druckmantel (b), PTFE-Aufschlusshülse mit Deckel (c), Keramikrohr (d) und PT100 Temperaturfühler (e)

Auch für polymere Proben ist der mikrowellenassistierte Säureaufschluss als Probenvorbereitungsmethode bereits eingesetzt worden [80-84].

Polymere Proben stellen aber beim mikrowellenassitierten Säureaufschluss eine besondere Herausforderung dar. Im Vergleich zu anderen organischen Matrices sind diese Proben nur sehr schwer aufschließbar. Bei der Mineralisierung der Matrix entstehen im hohen Maße Kohlendioxid, Wasser und nitrose Dämpfe, was in den geschlossenen Aufschlussbehältern zu einem rapiden Druckanstieg und letztendlich zur Zerstörung der Aufschlussbehälter führen kann. Daher können bei polymeren Proben häufig nur geringe Einwaagen von 50 bis 100 mg verwendet werden, was die erreichbaren Nachweisgrenzen bei der Analyse deutlich verschlechtert [85].

Ein weiterer kritischer Aspekt bei Aufschlussverfahren ist die Vollständigkeit der Mineralisierung der Probenmatrix. Dies wird im Falle von polymeren Proben oftmals nicht erreicht. So wird beschrieben, dass oft 20 - 30% der organischen Matrix der Proben nicht mineralisiert wird und in gelöster Form im Aufschlussreagenz verbleiben kann. Diese gelösten Bestandteile können dann bei den anschließenden Messungen entsprechende Interferenzen verursachen [83, 86].

Der Aufschluss von konjugierten und aromatischen Systemen ist hierbei besonders schwierig. Es sind Versuche zum Aufschluss mit kleinen aromatischen Systemen (Nikotinsäure) beschrieben worden. Diese zeigten, dass die Oxidation solcher Verbindungen hoher Temperaturen bedarf [86]. Erst bei Aufschlusstemperaturen $>250^{\circ}\text{C}$ wurden 60% des

eingesetzten Materials in CO₂ umgesetzt. Bei 220°C wurden lediglich 15% mineralisiert. Der Aufschluss von elektrooptisch aktiven Verbindungen ist bisher in der Literatur explizit nicht beschrieben worden. Lediglich wurden Studien bei hiermit vergleichbaren Proben wie polymerbasierten Photowiderständen beschrieben [82].

Ein genereller Nachteil von Aufschlüssen liegt in dem hohen Zeitaufwand und in der Gefahr von Kontaminationen bzw. Elementverlusten. Da gerade bei organischen Proben aufgrund der sich bildenden Drücke nur kleine Probeneinwaagen möglich sind, werden die Aufschlussreagenzien im Vergleich zur Probenmenge im großen Überschuss eingesetzt [85]. Daher werden an die Reinheit der Säuren hohe Ansprüche gestellt. Besonders hochsiedende Säuren wie Schwefelsäure lassen sich aber nur schwer aufreinigen und bergen somit stets die Gefahr von Elementkontaminationen. Des Weiteren können während der Handhabung der Proben Elemente eingeschleppt werden. Dies gilt insbesondere für ubiquitäre Elemente wie Fe, Na und Zn.

2.3.3 Direkte Elementanalytik bei Feststoffen

Die oben beschriebenen Nachteile der nasschemischen Probenvorbereitung für die ICP-MS führen dazu, dass Methoden, die auf diese aufwändigen und fehleranfälligen Arbeitsgänge verzichten können, Gegenstand der analytischen Forschung werden und Anwendung finden. Eine direkte Analyse von Feststoffen unter Verwendung der ICP-MS ist nur bei der Verwendung von entsprechenden Probeneinführungssystemen möglich.

Ein Beispiel hierfür ist die Aufgabe von Probensuspensionen (sog. „Slurry“ Technik) [87-89]. Hierbei werden stabile Suspensionen von pulverförmigen Proben zerstäubt und die Partikel in das Plasma überführt und dort verdampft bzw. pyrolysiert.

Eine weitere Möglichkeit zur direkten Analyse fester Proben ist die Kopplung mit der elektrothermischen Verdampfung (ETV). Hierbei wird die Probe bei der ETV zunächst pyrolysiert und hierbei in einen Dampf bzw. in ein Aerosol überführt, welches dann in das Plasma geleitet wird [87, 90-92]. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass durch Verwendung eines angepassten Temperaturprogramms eine Abtrennung störender Matrixbestandteile vom Analyten oftmals möglich ist. Die Nachteile dieser Methode liegen u. a. in den teilweise komplexen Zersetzungsreaktionen der Proben sowie im zum Teil unvollständigen Transport der Analyten von der elektrothermischen Verdampfungseinheit in das Plasma. Ein weiterer Nachteil der Probenzuführung durch ETV liegt in der Tatsache, dass transiente Signale erzeugt werden. Folglich können innerhalb eines Verdampfungszyklus nur wenige Elemente bestimmt werden.

Eine aktuelle und zurzeit intensiv erforschte Methode zur direkten Analyse von festen Proben mittels ICP-MS ist die Laserablation.

Durch den Einsatz der oben erwähnten Probeneinführungssysteme, kann das ICP für die direkte Analyse von festen Proben verwendet werden. Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer etablierter Methoden zur direkten Analyse von Feststoffen. In dieser Arbeit wurden ergänzende Messungen mit verschiedenen Methoden der Röntgenfluoreszenz (RFA) und der Neutronenaktivierung (NAA) durchgeführt. Die besonderen Charakteristika dieser Methoden, wie die sehr gute Präzision der RFA und die weitgehende Matrixunabhängigkeit der NAA, wurden zur Charakterisierung der Kalibriermaterialien und ihrer Herstellungsverfahren in dieser Arbeit verwendet.

2.3.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Grundlagen [93-97]

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine spektrometrische Methode, die zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen in festen, flüssigen und gasförmigen Proben geeignet ist.

Trifft Röntgenstrahlung (0,01 - 10 nm) auf Materie, wird ein Teil der Strahlung absorbiert und die in der Probe enthaltenen Atome emittieren elektromagnetische Fluoreszenzstrahlung im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlen. Es können verschiedene Arten der Wechselwirkung beobachtet werden. Diese sind u. a. die kohärente Streuung, die inkohärente Streuung und der photoelektrische Effekt. Bei Auftreffen eines Röntgenphotons auf ein Atom wird ein Elektron aus der inneren Schale als sog. Photoelektron entfernt und es entsteht eine Spezies im angeregten Zustand. Dieser relaxiert, indem ein Elektron aus einer Schale mit geringerer Bindungsenergie auf die unterbesetzte innere Schale zurückfällt. Bei diesem Übergang wird Röntgenstrahlung emittiert, wenn die Änderung der Quantenzahlen j und l die folgenden Bedingungen erfüllt:

$$\begin{cases} -1 \leq \Delta j \leq 1 \\ \Delta l = \pm 1; \pm 2 \end{cases} \quad (4)$$

Die Energie des emittierten Photons $E_{\text{Photon,em}}$ ergibt sich aus der Energiedifferenz der am Übergang beteiligten Energieniveaus:

$$E_{\text{Photon,em}} = E_{\text{init}} - E_{\text{final}} \quad (5)$$

Hierbei entsteht ein Photon mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (6)$$

Diese ist für jedes Element spezifisch. Die Wellenlängen der Linien im Spektrum sind nach dem Moseleyschen Gesetz von der Ordnungszahl des angeregten Atoms abhängig:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} (Z - a)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7)$$

R_{∞} ist die Rydbergkonstante, Z die Kernladungszahl, a die Abschirmkonstante sowie n_i die Hauptquantenzahlen der am relaxierenden Übergang beteiligten Elektronen. Basierend auf diesen physikalischen Zusammenhängen ist mit der RFA eine qualitative Bestimmung mehrerer Analyte nebeneinander möglich.

Bei konstanter Photoneinstrahlung ist die Anzahl der Fluoreszenzphotonen proportional zur Konzentration des Analyten in der Probe. Diese physikalischen Zusammenhänge werden in der Röntgenfluoreszenzanalyse zur selektiven, quantitativen Bestimmung der Elemente genutzt.

Wechselwirkungen zwischen der Probenmatrix und Röntgenstrahlung stören jedoch die praktische Anwendung der RFA. Es wird zwischen Störungen durch Schwächung der anregenden Röntgenstrahlung und Schwächung der Fluoreszenzstrahlung unterschieden.

Die Probenmatrix schwächt in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung die sie durchdringende Röntgenstrahlung. Es gilt

$$N = N_0 e^{-\mu_m m} \quad (8)$$

N_0 ist die Impulsrate der einfallenden Strahlung und N die Impulsrate der Strahlung nach Durchquerung der Probenmasse m . Die Größe μ_m wird als Massenschwächungskoeffizient bezeichnet und er ist von der Zusammensetzung der Probenmatrix sowie von der Energie

der auftreffenden Röntgenstrahlung abhängig. Die Massenschwächung wirkt sich sowohl auf die zur Anregung verwendeten Röntgenstrahlung als auch auf die Fluoreszenzstrahlung aus. Da μ_m von der Probenmatrix bestimmt wird, ist die RFA eine im hohen Maße matrixabhängige Analysenmethode. Für ihre praktische Anwendung bedeutet dies, dass idealerweise mit Materialien zu kalibrieren ist, deren Massenschwächungskoeffizienten möglichst ähnlich mit denen der Proben sind. In der Anwendung werden daher Kalibriermaterialien mit einer möglichst vergleichbaren Zusammensetzung zu den Analysenproben verwendet.

Aufbau eines RFA-Spektrometers

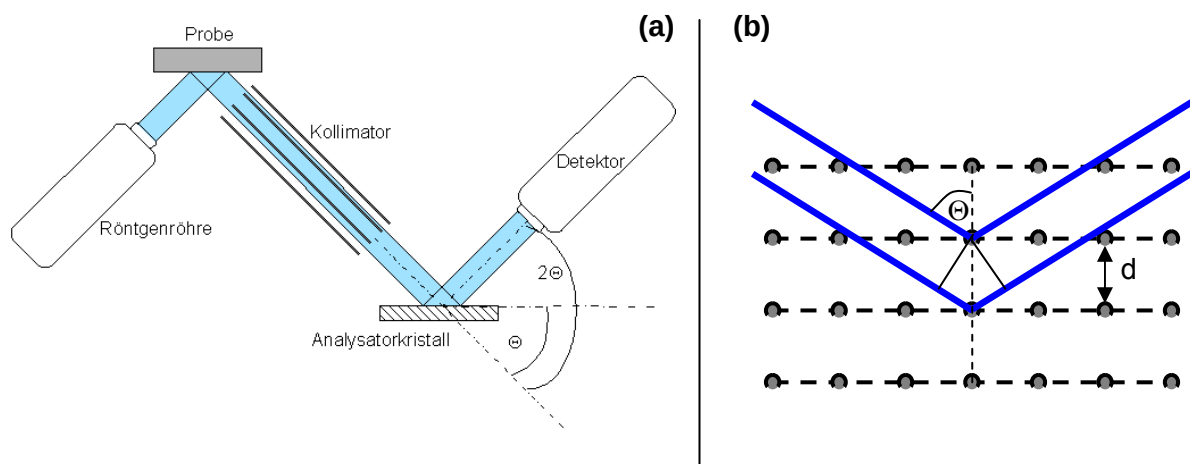


Abbildung 9 Aufbau einer wellenlängendispersiven RFA (a) und des mehrschichtigen Analysatorkristalls (b)

Es wird grundsätzlich zwischen der wellenlängen- und energiedispersiven RFA (WD- und ED-RFA) unterschieden.

Ein wellenlängendispersives Röntgenspektrometer (WD-RFA) besteht aus der Röntgenquelle, dem Probenhalter, einem dispersiven Element und dem Detektor. Bei diesem System wird die emittierte Röntgenstrahlung spektral zerlegt und sie kann dann wellenlängenselektiv mit einem Detektor gemessen werden.

In Abbildung 9a ist der Aufbau der WD-RFA wiedergegeben. Als Quelle für die Anregung (primärer Anregungsstrahl) werden unterschiedliche Systeme verwendet. Erstens kann in einer Röntgenröhre vom Beschuss eines Metalltargets mit hochenergetischen Elektronen Gebrauch gemacht werden. Zweitens kann eine Substanz einem primären Röntgenstrahl ausgesetzt werden und so einen sekundären Röntgenfluoreszenzstrahl generieren. Drittens

kann eine radioaktive Quelle verwendet werden, bei deren Zerfall Röntgenstrahlung freigesetzt wird.

Die von der Probe emittierte charakteristische Fluoreszenzstrahlung wird mittels eines Analysatorkristalls spektral zerlegt. Ein vorgeschalteter Kollimator absorbiert an der Probe gestreute und nicht parallele Strahlungsanteile, sodass die auf den Kristall auftreffende Strahlung diesen unter einem engen Winkelbereich erreicht.

Die Analysatorkristalle sind ideale Einkristalle mit zur Oberfläche parallel verlaufenden Netzebenen mit dem Netzebenenabstand d (siehe Abbildung 9b). An diesen Netzebenen wird die einfallende Röntgenstrahlung gebeugt. Aufgrund des definierten Versatzes der Netzebenen kommt es in Abhängigkeit des Einfallswinkes Θ zur Ausbildung von konstruktiven und destruktiven Interferenzen. Es gilt das Bragg'sche Gesetz:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (9)$$

n ist die Ordnung der Beugung, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und d der Netzebenenabstand des Kristalls. Somit wird die Röntgenstrahlung durch Veränderung des Winkels Θ spektral aufgelöst zum Detektor geleitet. Zur Abdeckung des für die RFA relevanten Röntgenspektrums ist der Einsatz von mehreren Kristallen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten erforderlich. Die Intensität der so spektral aufgelösten Röntgenstrahlung wird mittels eines Detektors (meist ein Durchflussdetektor oder ein Szintillationszähler) gemessen.

Bei Messungen mit der energiedispersiven RFA (ED-RFA) wird ein Halbleiterdetektor auf Siliziumbasis eingesetzt (PIN-Diode). Dieser Detektortyp ist energiedispersiv. Daher ist eine vorherige spektrale Zerlegung der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung nicht erforderlich. Bei dieser Methode kann somit auf die Verwendung eines Analysatorkristalls verzichtet werden.

Eine Sonderform der RFA ist die Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung (Sy-RFA). Hierbei werden bei der Beschleunigung von Elektronen in einem Synchrotron auf nahezu Lichtgeschwindigkeit Röntgenstrahlen freigesetzt. Diese Strahlung zeichnet sich durch eine besonders hohe Brillanz aus. So wird es möglich, in engen Wellenlängenbereichen zur Anregung der Fluoreszenz mit ausreichend hoher Leistung des Anregungsstrahls zu arbeiten. Es werden vor der Probe ein Kristallmonochromator und eine Apertur angebracht. Durch die monochromatische Anregung der Probe werden Matrixeffekte besser

beherrschbar. Weiterhin können einzelne Analyten gezielt und damit effizienter angeregt werden, was zu niedrigeren Nachweisgrenzen führt.

Der Nachteil der Sy-RFA besteht im hohen experimentellen Aufwand, um die hochbrillante Röntgenstrahlung bereitzustellen.

Anwendung der RFA in der Kunststoffanalytik

Nach entsprechender Methodenentwicklung, Kalibrierung und Validierung ist die RFA eine robuste Analysenmethode für eine routinetaugliche Elementanalytik. Für den Einsatz in der Polymeranalytik ist eine Reihe von Anwendungen beschrieben. Hierbei werden in polymeren Proben u. a. Katalysatorreste aus der Synthese [98], Additivkonzentrationen wie Pb-haltige Stabilisatoren oder Halogenverbindungen bestimmt [99]. Auch findet die RFA Anwendung bei der Überwachung von Abrasionsprozessen der mechanisch beanspruchten Teile während der Verarbeitung (Extrusion und Spritzguss). Es werden hierzu Fe, Cr und andere Bestandteile des Maschinenmaterials im Polymer bestimmt [100]. Ein neues Einsatzfeld für die RFA im Bereich der Kunststoffanalytik ist die Überwachung von gesetzlich festgelegten Grenzwerten für verschiedene Elemente in Elektro- und Alltagsgegenständen, wie sie beispielsweise durch die RoHS-Direktive der EU festgelegt sind [101-105]. Weiterhin wird die RFA für Elementbestimmungen in stark kunststoffhaltigem Abfall eingesetzt. Eine besondere Herausforderung stellen die „online“-Überwachungen von Abfallströmen mittels ED-RFA dar [106].

Für diese unterschiedlichen Einsatzfelder kommen auch bei der RFA matrixangepasste Kalibriermaterialien zum Einsatz. Aufgrund ihrer hohen Matrixabhängigkeit ist die Bereitstellung von Kalibriermaterialien mit angepassten (polymeren) Matrices für Anwendungen der RFA in der Kunststoffanalytik zwingend notwendig. Dies erfordert die Herstellung von Kalibrierproben auf Basis der Probenmatrices. Mit diesen wird eine routinetaugliche Quantifizierung von realen Proben möglich. Es sind daher eine Reihe von Ansätzen untersucht worden, bei denen Polymere mit Elementspuren unterschiedlicher Konzentration dotiert wurden. Verschiedene Versuche zur Herstellung von thermoplastischen Polymeren sind beschrieben, wobei die Zugabe der Elemente in Polymerlösungen [107, 108] oder in eine Polymerschmelze [109, 110] erfolgte. Bei einem weiteren Ansatz zur Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien werden Elementverbindungen Oligomermischungen zugegeben und diese werden anschließend durch Aushärten in Harze überführt [111-114]. Mit diesen Materialien kann dann im folgenden ein Analysenverfahren entwickelt werden, das den variierenden Massenschwächungskoeffizienten der realen Proben in Abhängigkeit von den

Analytgehalten Rechnung trägt. Dieses kann dann zur quantitativen Analyse von realen Proben verwendet werden.

Zur Erzielung von Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/g}$ -Bereich erfordert das Verfahren eine Probenmenge im Bereich von 2 - 10 g. Aufgrund der Belastung durch die intensive Röntgenstrahlung kommt es teilweise zu einer Zerstörung von empfindlichen Proben. Die RFA kann daher nur beschränkt zur Analyse von polymeren Kleinstproben verwendet werden. Im Fall von elektrooptisch aktiven Materialien ist dies ein entscheidender Nachteil, da die Materialien im Entwicklungsstadium nur in kleinen Mengen für routinemäßige Analysen zur Verfügung stehen. Daher sollen für dieser Materialien alternative Analysenmethoden mit geringem Probenbedarf eingesetzt werden.

Das große Probenvolumen, welches von der RFA bei der Messung analysiert wird, kann bei anderen analytischen Fragestellungen jedoch von Vorteil sein. Aufgrund ihres großen Messflecks kann die RFA zur Charakterisierung der makroskopischen Homogenität (Chargenhomogenität) verwendet werden. Hierbei müssen größere Teile einer Gesamtprobe auf ihren Gehalt hin verglichen werden. Bei der Herstellung von Kalibriermaterialien konnte dieses Verfahren weiterhin dazu verwendet werden, nur die quantitative Einarbeitung von Elementverbindungen in Proben unter Vernachlässigung von mikroskopischen Inhomogenitäten zu überprüfen.

2.3.3.2 Neutronenaktivierungsanalyse

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) nutzt elektromagnetische Strahlung, die durch den Zerfall von durch Neutronenbeschuss erzeugten (aktivierten) instabilen radioaktiven Isotopen freigesetzt wird.

Besonders nachweisstark ist die Methode, wenn Isotope, die γ -Strahlung emittieren, erzeugt werden. Die γ -Strahlung ist diskret und die Wellenlängen für das jeweilige Nuklid spezifisch. Zerfallsprozesse können auch konsekutiv durch β - und γ -Strahlung erfolgen. Die respektiven Aktivitäten hängen mit den Halbwertszeiten der gebildeten radioaktiven Isotope zusammen.

Die Aktivierungs- und Zerfallsprozesse von Atomkernen nach Neutroneneinfang sind in Abbildung 10 wiedergegeben

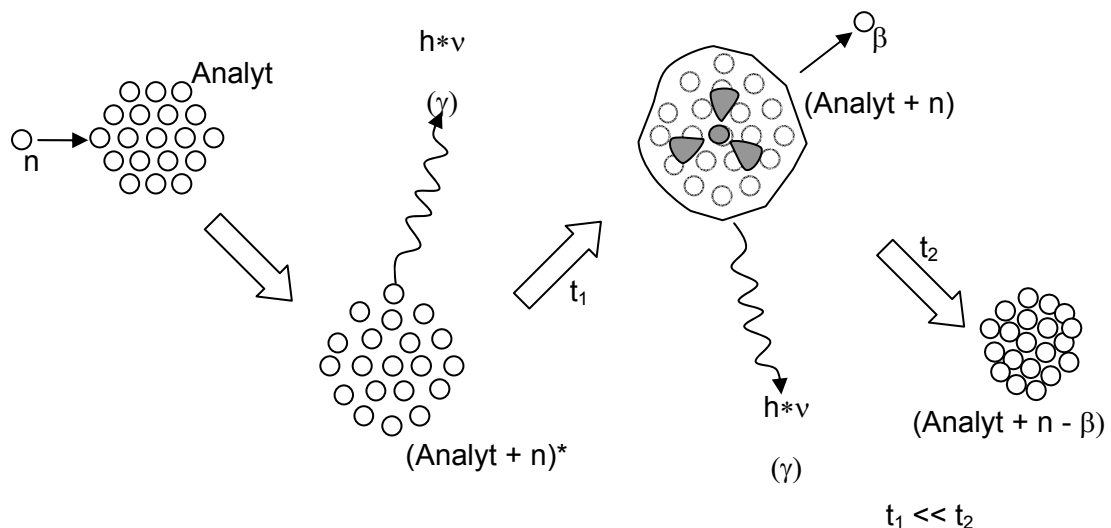


Abbildung 10 Neutroneneinfang durch einen Analyten mit anschließendem Zerfall unter Aussendung von β - und γ -Strahlung [115]

Die Intensität der emittierten β - und γ -Strahlung ist mit der Konzentration der Analyten in der Probe proportional. In der Regel wird die emittierte γ -Strahlung und seltener die β -Strahlung für analytische Zwecke verwendet.

Für die NAA werden leistungsfähige Neutronenquellen benötigt. Zur Bestrahlung werden thermische und epithermische Neutronen bevorzugt. Forschungsreaktoren haben einen Neutronenflux von 10^{11} bis 10^{14} Neutronen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [116].

Zur Analyse werden die Proben zerkleinert, in Glas- oder PE-Ampullen eingeschmolzen und im Reaktorkern bestrahlt. Die Proben werden in Abhängigkeit von Analyt und der benötigten Bestrahlungszeit durch ein Korb/Windensystem bzw. eine Rohrpost nahe an den Reaktorkern gebracht und dort für einen definierten Zeitraum belassen. Anschließend wird die Probe aus dem Reaktor geschleust. Wenn die Matrix stark aktiviert wird und kurzlebige Isotope gebildet werden, wird die Probe für einen definierten Zeitraum gelagert, um ihre Emissionen zunächst abklingen zu lassen. Der Zerfall der aus den Analyten gebildeten radioaktiven Nuklide führt zur Aussendung von γ -Strahlung, die mit geeigneten Detektoren wie z. B. einem hochreinen Germanium Halbleiterdetektor detektiert werden. Zur Abschirmung gegen Störstrahlung aus der Umwelt sind die Messanordnungen in mit Kupfer ausgekleideten Bleiburgen eingebaut. Zur Verminderung des Rauschens wird der Detektor mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt.

Die Quantifizierung erfolgt gegen eine Kalibrierprobe mit bekannter Elementkonzentration, die zusammen mit den Analysenproben im Reaktor aktiviert und identisch behandelt wird. Es gilt der Zusammenhang

$$\frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{ST}}} = \frac{w_{\text{A,Probe}} m_{\text{Probe}} (e^{-\gamma t_A})_{\text{Probe}}}{w_{\text{A,ST}} m_{\text{ST}} (e^{-\gamma t_A})_{\text{ST}}} \quad (10)$$

A ist die Aktivität der Probe bzw. der Kalibrierprobe (ST), m die eingewogene Masse an Probe bzw. Standard, γ die charakteristische Zerfallskonstante des Elements. $w_{\text{A,Probe}}$ und $w_{\text{A,ST}}$ sind die Massenanteile des Analyten in der Probe bzw. der Kalibrierprobe und t_A die gewährte Abklingzeit für die Probe bzw. die Referenzprobe nach der Bestrahlung [115].

Die NAA wurde seit ihrer Entwicklung durch Hevesy und Levi in 1936 für die quantitative Analyse unterschiedlichster Proben verwendet. Die Methode ist multielementfähig und zeichnet sich durch ihr hohes Nachweisvermögen für eine große Zahl der Elemente aus. Des Weiteren kann bei dieser Methode oft auf eine Probenvorbereitung verzichtet werden. Die Methode ist besonders unanfällig gegenüber Kontaminationen, die nach der Bestrahlung eingeschleppt werden, da diese nicht aktiviert worden sind und somit bei der Messung nicht erfasst werden.

Durch Verwendung von primären Referenzmaterialien bzw. Reinstelementen zur Kalibrierung, können rückführbare Bestimmungen durchgeführt werden. Daher wird die Methode oft zur Quantifizierung von refraktären Proben als Referenzmethode eingesetzt.

Auch für die Bestimmung von Elementspuren in Kunststoffen bis in den ng/g Bereich wird die NAA seit Mitte der 60er Jahren eingesetzt [117-120]. Seit den 90er Jahren wurde die NAA für Elementbestimmungen in Hausabfall, in medizinischen Kunststoffprodukten [121, 122], in Industrieprodukten [123] oder allgemein als verlässliches Analyseverfahren zur Überwachung von gesetzlichen Maßgaben für Elementgehalte in Kunststoffproben verwendet [124]. Verschiedene Arbeiten, die sich mit der Anpassung der Methode für die Analyse von polymeren Proben befassen, sind veröffentlicht worden. So wurden Probennahmestrategien für inhomogene Kunststoffproben diskutiert [125]. Die Vorbereitung der Proben ist für Polymere unproblematisch. In der Regel werden die Proben durch Waschen mit destilliertem Wasser oder verdünnter HNO_3 von äußerlich anhaftendem Schmutz gereinigt, anschließend mit flüssigem Stickstoff versprödet und dann im Mörser zu Pulver vermahlen [126].

Die Matrixabhängigkeit der Methode wurde ebenfalls untersucht [127], da geklärt werden musste, in wie weit die polymere Matrix zur Beeinflussung der Neutronenstrahlung beitragen kann, z. B. einen Einfluss auf die Energie der zur Aktivierung verwendeten Neutronen besitzen würde, was zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen könnte. Es wurde festgestellt, dass bis zu einer Dicke von 20 mm (dies entspricht dem Durchmesser der standardmäßig verwendeten Probenbehälter) der Einfluss der polymeren Matrix innerhalb der Messgenauigkeit der Methode liegt [127]. Weiterhin wurde gezeigt, dass durch

Verwendung von, mit bekannten Mengen wässriger Standardlösung imprägniertem, Filterpapier kalibriert werden kann und dieses zu richtigen Ergebnissen führt. Dies wurde durch Messungen bei Referenzmaterialien (u. a. NIST 1632a, 1632b, 1633a und 1633b - Kohle [122, 126]), die als Kontrollstandard mit den Proben bestrahlt und gemessen wurden, bestätigt.

Aufgrund der geringen Matrixabhängigkeit der NAA, der Rückführbarkeit auf primäre Referenzmaterialien sowie des geringen Probenbedarfs, ist diese Methode zur Analyse an polymeren Matrices sehr gut geeignet. Allerdings können einige wichtige Elemente mit der NAA entweder nur sehr unempfindlich (Ni und Sn) oder gar nicht (Pb) bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil der Methode liegt im hohen Aufwand, der bei der Aktivierung der Analyten betrieben werden muss. Es ist die Infrastruktur eines Kernreaktors erforderlich. Gegen routinemäßige Analysen mittels NAA sprechen weiterhin die langen Abkling- und Messzeiten. Diese können je nach Element und Massenanteil mehrere Tage betragen.

Die NAA ist folglich eine bevorzugte Referenzmethode zur Absicherung von Elementbestimmungen in Kunststoffproben, allerdings für den Routinebetrieb nicht geeignet. Im Zuge dieser Arbeit wurde die NAA daher als Referenzmethode für die Bestimmung verschiedener Analyten in Standardmaterialien eingesetzt.

2.3.3.3 Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation

Die LA-ICP-MS ist eine vielfach verwendete Methode zur Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelementen in Feststoffen. Die Laserablation ist eine alternative Technik zur Probeneinführung von festen Proben in das Plasma.

Laserablation

Ein Laserablationssystem besteht aus einem Laser, einer Optik mit verschiedenen Linsen und Blenden zur Fokussierung des Laserstrahls sowie einer Ablationskammer. Zusätzlich werden Mikroskopkameras und Beleuchtungseinheiten eingesetzt, womit eine Beobachtung der Probe während der Ablation möglich ist. Der Aufbau einer Laserablationseinheit wird in Abbildung 11 wiedergegeben.

Die Probe wird in die Ablationskammer eingesetzt und dort vom Ablationsgas umspült. Im Regelfall wird Argon verwendet, in manchen Fällen kann sich auch der Einsatz von Helium vorteilhaft auswirken [128].

Die Ablationskammer wird mit einer UV-transparenten Quarzscheibe abgeschlossen. Bei Auftreffen der Laserstrahlung auf die Probenoberfläche wird aufgrund der hohen Energie, die auf die Probe übertragen wird, Materie aus der Probe ablatiert. Es entsteht ein trockenes Aerosol-Dampfgemisch, das mit dem Ablationsgas durch einen Schlauch und den Injektor in das ICP transportiert wird.

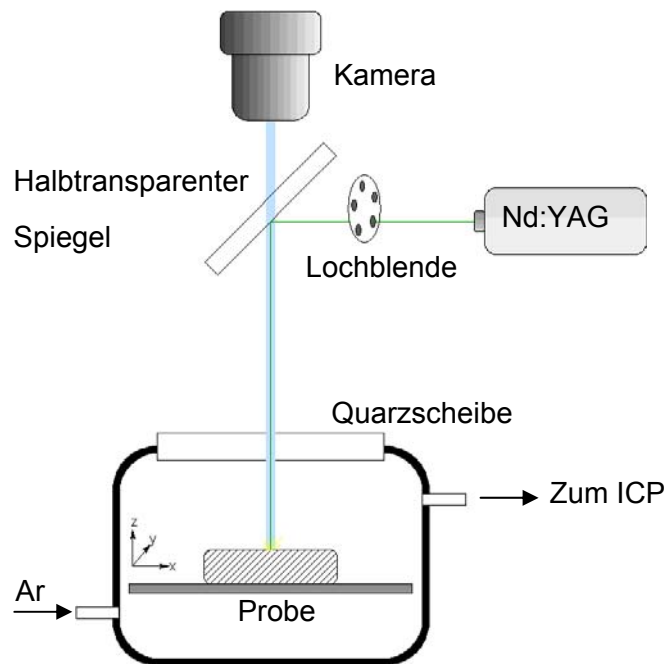


Abbildung 11 Aufbau einer Laserablationseinheit

Es wurden verschiedene Lasertypen auf ihre Eignung für die Ablation fester Proben untersucht. Für die chemisch analytischen Anwendungen wurden zunächst Ruby laser eingesetzt [129, 130]. Aufgrund ihrer niedrigen Kosten, geringen Störanfälligkeit und Temperaturstabilität werden heute meistens Nd:YAG Festkörperlaser verwendet [131]. Diese Laser erzeugen Strahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Durch Frequenzverdopplung, -trippelung etc. kann Laserstrahlung mit Wellenlängen von 532, 355, 266 und 213 nm erzeugt werden. Die Laserstrahlung wird hierbei vom Laser gepulst abgegeben. Typische Pulsbreiten liegen im Nanosekundenbereich. Als Pulsrate werden in der Regel 20 Hz eingesetzt. Durch den Einsatz von Blenden und durch Fokussierung kann der Durchmesser des Laserstrahls variiert werden. Typisch verwendete Durchmesser liegen im Bereich von 10 bis 200 μm . Auch sind Anwendungen mit Laserstrahldurchmessern von bis zu 4 μm bzw. bis zu einem mm beschrieben worden [132].

Vor- und Nachteile der LA-ICP-MS

Die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Schwierigkeiten bei dem Aufschluß von festen Proben können durch Verwendung der LA-ICP-MS umgangen werden.

Ein weiterer Vorteil der LA-ICP-MS ist die Möglichkeit der Durchführung von räumlich aufgelösten Messungen. Aufgrund des kleinen Messflecks ist es möglich, Analysen auf Oberflächen mit einer lateralen Auflösung im sub-mm Bereich durchführen zu können. Aufgrund des kleinen Messflecks sind mit der LA-ICP-MS auch Analysen von sehr kleinen Probenmengen möglich. Für die Analyse von elektrooptisch aktiven Materialien ist dies von großem Interesse, da die Materialien im Entwicklungsstadium oft nur in Mengen von wenigen Milligramm erzeugt werden und der Wert solcher Materialien häufig im Bereich von 10.000 €/g liegt.

Die Beprobung eines Feststoffes zur anschließenden quantitativen Analyse erfordert eine repräsentative Probennahme. Für die Laserablation ist eine Reihe von Prozessen bekannt, die die Zusammensetzung des in das Plasma transportierten Aerosols gegenüber der Festprobe verfälschen. Diese Effekte können unter dem Begriff „Elementfraktionierung“ zusammengefasst werden und sind intensiv untersucht worden [133-137].

Die unterschiedlichen Arten der Elementfraktionierung wurden von Russo et al. [131] beschrieben und in vier Kategorien unterteilt. Er unterscheidet zwischen der „intrinsic“ Fraktionierung, der Fraktionierung durch den Kratereffekt, der Fraktionierung beim Transportprozess sowie den Fraktionierungs- und Matrixeffekten im Plasma.

Unter der „intrinsic“ Fraktionierung wird eine spezifische Wechselwirkung von Elementen bzw. Elementverbindungen mit der Laserstrahlung verstanden. In Abhängigkeit von Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dampfdruck sowie Atomradius und Ladung können Analyte sich im Aerosol anreichern. So wurde das Auftreten unterschiedlicher Anreicherungen von Analyten sowohl in der Gasphase als auch in Aerosolpartikeln unterschiedlicher Teilchengröße beschrieben [134, 138, 139]. Es wurde beschrieben, dass die „intrinsic“ Fraktionierung außer von den Analyten im hohen Maße von der Wellenlänge des verwendeten Lasers sowie von der Laserenergie abhängig ist [140].

Bei mehrfacher Ablation an gleicher Stelle können sogenannte Kratereffekte beobachtet werden. Durch das Abtragen von Material entsteht ein Krater, der mit der Anzahl der Laserschüsse an Tiefe zunimmt. Es wurde ermittelt, dass mit zunehmender Kratertiefe auch die Fraktionierung von Analyten im Aerosol zunimmt [141]. Des Weiteren wurde beschrieben, dass sich die Geometrie des Kraterbodens bei größeren Ablationstiefen von flachen Strukturen („flat bottom“) hin zu konusförmigen Böden verändert [142]. Die Mechanismen für diese Kratereffekte sind noch nicht im Detail bekannt. Es wird u. a.

angenommen, dass sich in Kratern mit größerer Tiefe unter Lasereinstrahlung ein Plasma bildet, welches die Ablationsvorgänge beeinflusst. Bei geringeren Kratertiefen bestimmen hingegen photothermische Effekte die Ablation von Probenmaterial [131]. Ein anderes Model beschreibt die Abnahme der bis zur Probe vordringenden Laserenergie als Ursache für die sich bei zunehmenden Kratertiefen ändernden Ablationsvorgänge [143].

Die Fraktionierung durch Transporteffekte hängt mit der „intrinsic“ Fraktionierung und Unterschieden in Transporteffizienz der einzelnen Komponenten eines Aerosols zusammen. Es ist bekannt, dass Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 5 µm durch den Schlauch von der LA in das ICP transportiert werden können. Kleinere Partikel hingegen diffundieren durch die Wände während größere sich im Schlauch ablagern [144, 145]. Die unterschiedlichen Bestandteile des Aerosols (Dampf, Partikel unterschiedlicher Größe) können die Analyten mit verschiedenen Massenanteilen enthalten. Daher führen die verschiedenen Transporteffizienzen für diese Bestandteile zu einer Fraktionierung der Probe [146].

Auch im ICP kann Fraktionierung auftreten. Um die Analyten für die Ionisierung und eine Bestimmung zugänglich zu machen, müssen die in das Plasma gelangenden Aerosolpartikel vollständig verdampft werden. Aufgrund der kurzen Verweilzeit im Plasma (ca. 3 ms) und den verschiedenen Partikelgrößen ist dies nicht immer gegeben [146, 147]. Weiterhin kann der Eintrag der Matrix in das Plasma zu einer Erniedrigung der Plasmatemperatur und einer Veränderung der Elektronendichte führen und somit den Ionisierungsgrad der Analyte in Abhängigkeit ihres Ionisierungspotentials unterschiedlich stark beeinflussen [148].

Aufgrund des Einflusses vieler Faktoren sind die Folgen der Elementfraktionierung bei der quantitativen Analyse von Feststoffen nur schwer zu beherrschen. Neben dem grundsätzlichen Verständnis dieser Effekte, ist die Verwendung von möglichst gut matrixangepassten Referenzmaterialien für eine erfolgreiche Kalibrierung in der LA-ICP-MS wichtig.

Kalibrierung in der LA-ICP-MS

Die einfache Probenvorbereitung sowie die Möglichkeit auch refraktäre Proben mittels LA-ICP-MS analysieren zu können, machen diese Methode für die Analyse unterschiedlichster Werkstoffe sehr wichtig.

Die quantitative Analyse mit LA-ICP-MS wird jedoch durch die Effekte der Elementfraktionierung behindert. Die Probenmatrix hat einen großen Einfluss auf die Menge an Material, die je Laserschuss ablatiert wird. Für die quantitative Analyse von Feststoffen ist daher eine matrixangepasste Kalibrierung in der LA-ICP-MS erforderlich, um diese Effekte zu berücksichtigen.

Bei einer matrixangepassten Kalibrierung werden Standardmaterialien verwendet, deren Matrix mit der Probe übereinstimmt oder sich zumindest nicht signifikant unterscheidet.

Für eine Reihe von Probenmaterialien sind zertifizierte Referenzmaterialien käuflich erhältlich. Besonders bei Metallen, Gläsern, Keramiken und Zementen ist eine Vielzahl an gut charakterisierten Materialien zugänglich. Allerdings decken diese Referenzmaterialien in keiner Weise die speziellen Bedürfnisse vieler Proben für eine matrixangepasste Kalibrierung ab. So wurden oft sogenannte „In-House-Standards“ durch die Anwender selbst hergestellt [135, 149, 150].

Oft ist eine Kalibrierung der LA-ICP-MS mit geeigneten Standards nicht möglich, weil die Probenmatrix nicht bekannt oder entsprechende Kalibriermaterialien nicht verfügbar sind. Als Alternative können Proben vielfach mit Bindern in einer Mühle vermischt und entsprechende Standardmaterialien durch die Zugabe von wässrigen Standardlösungen oder Metallverbindungen wie Oxiden und Salzen hergestellt werden [149, 151]. Des Weiteren können Proben durch die Herstellung von Schmelzen in eine definierte Matrix überführt werden und Kalibrierproben durch die Zugabe bekannter Mengen Metallverbindungen zum gleichen Schmelzmittel erstellt werden [152, 153].

In einem weiteren Ansatz zur Kalibrierung wurde versucht, die Matrix der Proben in Bezug auf die optischen Eigenschaften aneinander anzupassen. Die Kalibrierung bei der Analyse in Glasproben erfolgte hierbei durch Kalibrierung mit wässrigen Kalibrierlösungen, deren Absorptionseigenschaften für Strahlung durch Zugabe von Chromophoren angepasst wurde. [154].

Weitere Arbeiten zur Kalibrierung in der LA-ICP-MS beschreiben den Einsatz eines Zerstäubers [149, 155, 156]. Hiermit wurden Kalibrierlösungen zerstäubt und das getrocknete Aerosol zur Kalibrierung bei den Messungen in die ICP überführt.

Um die Schwierigkeiten bei der Kalibrierung in der LA-ICP-MS ohne exakte Anpassung der Matrix aufgrund varrierender Ablationsmengen sowie Elementfraktionierung zu vermeiden, wurde auch versucht, einen internen Standard zu verwenden. Entsprechende Arbeiten sind bei der Analyse von CaCO_3 und Metallen beschrieben worden. [157, 158]. An einen internen Standard werden besondere Anforderungen gestellt. Er soll ausreichend homogen in der Probe vorliegen. Weiterhin muss seine Konzentration bekannt sein und er muss sich bei der

Ablation, dem Aerosoltransport und bei den Prozessen im ICP ähnlich zu den Analyten verhalten [131].

Laserablation bei polymeren Proben

Die LA-ICP-MS wird heute für die Analyse einer Vielzahl von Probenmaterialien verwendet [159-161]. Auch Kunststoffe als großtechnische Produkte werden seit einiger Zeit mittels LA-ICP-MS untersucht. Im Fokus dieser Arbeiten steht die Analyse von Thermoplasten und vereinzelt von Polyesterharzen.

Marshall et al. [151] berichteten in 1991 erstmals über Analysen von Kunststoffproben mit LA-ICP-MS. Bereits in dieser Arbeit wurde das Problem fehlender Kalibriermaterialien erkannt und diskutiert: Die Autoren beschrieben einen semiquantitativen Ansatz, wobei mit einer nichtmatrixangepassten Probe (SRM 612 Glasstandard des National Institute of Standards and Technology - NIST) kalibriert wurde. Im Vergleich dazu wurde mit Kalibriermaterialien gleicher Matrix kalibriert. Für die nichtmatrixangepasste Kalibrierung konnte gezeigt werden, dass die mit der LA-ICP-MS ermittelten Werte um einen Faktor von 2 bis 3 von den mit Alternativmethoden bestimmten Elementgehalten abwichen. Andere Autoren berichten über einen kleineren Fehler von ca. 30% [162]. Für Messungen, die mit matrixangepassten Proben durchgeführt wurden, konnten bedeutend bessere Wiederfindungsraten erreicht werden (s. Tabelle 1).

Tabelle 1 Wiederfindungsraten bei der LA-ICP-MS [151]

Element	Polyester			Polypropylen		
	LA-ICP-MS	Angenommener Wert	Wiederfindungsrate	LA-ICP-MS	Angenommener Wert	Wiederfindungsrate
	(µg/g)	(µg/g)	(%)	(µg/g)	(µg/g)	(%)
Al	357	350	102	105	100	105
Si	720	770	93,5	600	750	80,0
P	93	105	88,6	60	45	133
Co	32	37	86	7	NA	
Zn	45	50	90	205	200	103
Sb	155	170	91,2	ND	ND	

NA: Kein Wert verfügbar, ND: Nicht nachweisbar

Als Schlussfolgerung muss festgestellt werden, dass möglichst identisch matrixangepasste Standards für Kalibrierungen der LA-ICP-MS am geeignetsten sind. Die Autoren bedauern in diesem Zusammenhang das Fehlen entsprechender kommerziell erhältlicher Referenzmaterialien und die damit einhergehende Notwendigkeit des Einsatzes von Betriebsproben zur Kalibrierung.

Fordham et al. [163] beschrieben in 1995 die Herstellung von Kalibriermaterialien für die Analyse von Kunststoffen bei Lebensmittelverpackungen. Hierfür arbeiteten sie mittels Extrusion Al, Cr, Co, Mg, Pb und Zink als Stearate und Sb_2O_3 in „Low Density Polyethylene“ (LDPE), „High Density Polyethylene“ (HDPE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) und Polystyrol (PS) ein. Sie verwendeten eine Doppelschneckenextrusion mit anschließender Granulierung. Die Analytgehalte in den erstellten Materialien wurden mit Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) und ICP-MS nach Aufschluss bestimmt. In der LA-ICP-MS wurde mit den so hergestellten PET-Proben kalibriert und die Wiederfindungsraten für Co und Sb in zwei weiteren PET-Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2 Analyse einer PET Probe (Werte in $\mu\text{g/g}$) [163]

	ICP-MS nach MW Aufschluss	NAA	LA-ICP-MS
Co	42	36	33
Sb	168	136	166

Auch in dieser Studie zeigte es sich, dass bei matrixangepasster Kalibrierung bei geringem experimentellem Aufwand gute Wiederfindungsraten erzielt werden. Das Fehlen von kommerziell erhältlichen Referenz- und Kalibriermaterialien für die LA-ICP-MS wird auch in dieser Veröffentlichung als entscheidendes Problem beschrieben.

Die hohe laterale Auflösung der LA-ICP-MS macht es möglich, Homogenitätsbestimmungen bei Polymeren durchzuführen.

Eine intensive Studie zur Eignung der LA-ICP-MS zur Bewertung der Homogenität von polymeren Proben wurde im „Institute for Reference Materials and Measurement“ (IRMM) in Geel durchgeführt [164]. Die Studie fand im Rahmen der Bewertung von Kandidatmaterialien für ein polymeres Referenzmaterial statt. Bei diesen Arbeiten entstanden schließlich die vielfach verwendeten polymeren Referenzmaterialien BCR-680 und BCR 681. Es konnte gezeigt werden, dass die LA-ICP-MS für Studien der Homogenität von Proben durchaus geeignet ist. Es wurde daher vorgeschlagen, die LA-ICP-MS als Screening-Methode bei der

Auswahl von geeigneten Kandidatenmaterialien und bei der Charakterisierung von Standardreferenzmaterialien zu verwenden.

Der Einsatz der LA-ICP-MS zur Homogenitätsprüfung als Hilfsmittel bei der chemischen Forschung wurde für Arbeiten an Polystyrolperlen vorgestellt [165]. Hier wurde die Verteilung und der Verlust von immobilisierten Katalysatoren (Mn und Li) bei der enantioselektiven Epoxidation von Olefinen untersucht. Es wurden Tiefenverteilungen für die Elemente bestimmt, indem durch fortlaufende Ablation an der Oberfläche Krater in die Probenkörper erzeugt und die Analytsignale in Abhängigkeit der Zeit gemessen wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Methode zur Bestimmung von Elementverteilungen geeignet ist.

In einer Reihe von Publikationen werden Untersuchungen in Kunststoffen beschrieben, die sich mit der Optimierung der LA-ICP-MS Parameter befassen. Dabei wurde der Einfluss der verwendeten Wellenlänge, der Energie und der Pulslänge auf die Kalibrierung für diese Matrix untersucht [166-170]. Die Eignung des Kohlenstoffs als internen Standard für eine Korrektur für die Ablationsmenge und Elementfraktionierung standen im Zentrum der Diskussionen.

Kohlenstoff (^{13}C) bietet sich prinzipiell als interner Standard an, da er als Matrixelement homogen in den Polymerproben verteilt ist. Weiterhin ist bei der Kenntnis des Polymers die Kohlenstoffkonzentration bekannt bzw. bei der Verwendung von Kalibrier- und Analysenproben mit identischer Matrix konstant. Daher wurde ^{13}C bereits in den ersten Arbeiten zur Analyse von Polymeren mittels LA-ICP-MS als interner Standard verwendet [151]. Mermet et al. [166] zeigten jedoch, dass mit dem ^{13}C Signal, bei variierenden Laserwellenlängen bei einer Reihe von Elementen nicht korrigiert werden konnte. Absorptionsversuche mit NaOH zeigten, dass große Teile des Kohlenstoffs nach der Ablation im Proben aerosol als CO_2 vorliegen [170]. Die damit einhergehenden Ablations- und Transportmechanismen unterscheiden C somit von anderen Analyten und das Signal für ^{13}C ist für die interne Standardisierung nicht geeignet, um für störende Fraktionierungs- und Ablationseffekte der Analyte zu korrigieren. Weiterhin verhält sich ^{13}C aufgrund des hohen ersten Ionisationspotentials (11,3 eV) bei der Ionisierung im Plasma deutlich anders als andere Analyten. Die Notwendigkeit des Einsatzes eines internen Standards in der Kunststoffanalytik mit LA-ICP-MS wird in einer Arbeit von Resano et al. [169] aufgezeigt. Vor dem Hintergrund der beschriebenen Probleme bei der Korrektur mittels ^{13}C wurde bewusst auf die Verwendung dieses Elements verzichtet. Stattdessen wurde Ba als interner Standard gewählt. Bei Vergleichsmessungen mit Kunststoffproben auf Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer-Basis (ABS) nach Kalibrierung mit Polyethylen-basierten Kalibriermaterialien (u. a. BCR-680 und 681) wurden bei den unkorrigierten Werten schlechte Wiederfindungsraten erhalten (s. Tabelle 3).

Tabelle 3 Analyse von Kunststoffproben mit und ohne internen Standard [169]

Analyte	NAA	ICP-MS nach Aufschluss	LA-ICP-MS ohne internen Standard	LA-ICP-MS mit $^{138}\text{Ba}^+$ als internen Standard
As	$21,4 \pm 2,5$	$19,3 \pm 1,1$	$8,2 \pm 0,7$	$21,1 \pm 1,4$
Cd	$93,5 \pm 2,5$	$101,1 \pm 5,6$	$49,6 \pm 5,5$	$106,6 \pm 7,9$
Cr	$47,9 \pm 0,9$	$53,3 \pm 5,9$	$23,8 \pm 3,5$	$50,3 \pm 4,1$
Pb	*	$107,0 \pm 5,2$	$44,3 \pm 5,9$	$94,3 \pm 8,1$
Sb	$99,9 \pm 2,0$	$97,0 \pm 3,7$	$44,9 \pm 3,3$	$95,6 \pm 6,2$

* Pb konnte mit NAA nicht bestimmt werden

Die Korrektur mit einem anderen Analyten als C ist allerdings nur möglich, wenn dieser homogen in der Probe vorliegt und seine Konzentration bekannt ist. Da dieses in der Regel bei Kunststoffproben nicht gegeben ist, ist eine derartige Vorgehensweise in der Praxis nur schwer umsetzbar.

Aus Mangel an alternativen internen Standards wird ^{13}C in Studien zur Korrektur für Ablationseffekte und Fraktionierung derzeit noch immer verwendet. Es ist dann stets zu ermitteln, ob die Verwendung dieser Korrektur für die Richtigkeit der Analyse die beste Lösung darstellt. Dies ist von dem zu bestimmenden Element, der Verbindung unter der es in der Probe vorliegt als auch von der Probenmatrix abhängig.

Bei der Verfügbarkeit entsprechender Kalibriermaterialien ist die LA-ICP-MS für die Elementbestimmung in polymeren Proben in besonderem Maße geeignet. Wegen der direkten Analyse an Feststoffen wird eine aufwendige und oft fehlerträchtige Probenvorbereitung bei der ICP-MS umgangen. Auch können dabei refraktäre Proben analysiert werden.

Wie beschrieben, wird die Kalibrierung in der LA-ICP-MS in hohem Maße von der Probenmatrix beeinflusst. Um diese Methode für die Elementanalytik von polymeren Proben anzuwenden, war es daher erforderlich Kalibriermaterialien mit unterschiedlichen Matrices bereitzustellen und den Einfluss von unterschiedlichen polymeren Matrices auf die Kalibrierung in der LA-ICP-MS zu charakterisieren. Aufgrund der hohen lateralen Auflösung der LA-ICP-MS waren verschiedene Herstellungsverfahren zu entwickeln bzw. anzupassen und auf ihre Eignung zur Herstellung von ausreichend homogenen Kalibriermaterialien hin zu untersuchen.

3 CHARAKTERISIERUNG UNTERSCHIEDLICHER VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG POLYMERER KALIBRIERMATERIALIEN

Elementbestimmungen mittels LA-ICP-MS werden durch die Probenmatrix beeinflusst. Diese Störungen können zu Fehlbefunden führen. Die bevorzugte Methode zur Korrektur dieser Matrixeffekte ist die Kalibrierung mit matrixangepassten Standardmaterialien. Folgende Anforderungen sind an geeignete matrixangepasste Kalibriermaterialien zu stellen:

- Die Matrix der Kalibriermaterialien muss dem Probenmaterial möglichst ähnlich sein.
- Die Kalibriermaterialien müssen die zu bestimmenden Elemente im relevanten Konzentrationsbereich enthalten.
- Die Konzentration der Elemente muss möglichst exakt bekannt sein.
- Besonders bei lateral hochauflösenden Methoden wie der LA-ICP-MS muss die Verteilung der Analyten in den Kalibrierproben ausreichend homogen sein.

Unter Einsatz von Kalibriermaterialien, die diese Anforderungen erfüllen, kann mittels LA-ICP-MS eine richtige quantitative Bestimmung der Elemente erfolgen.

Nachteil dieser Vorgehensweise ist der hohe Aufwand bei der Herstellung entsprechender Materialien. Dies hat zur Folge, dass nur eine geringe Zahl matrixangepasster Standards für viele Aufgabenstellungen zur Verfügung steht.

Die Herstellung von Kalibriermaterialien kann grundsätzlich auf drei Wegen erfolgen:

Zum einen kann eine ausreichend große Menge einer typischen Probe beschafft und homogenisiert werden. Anschließend wird durch sorgfältige Analyse von Stichproben mit verschiedenen Analysenverfahren (u. U. unter Durchführung eines Ringversuchs) die Konzentration der relevanten Analyten in der Probe bestimmt. Entscheidend für den Erfolg dieser Vorgehensweise ist, dass eine ausreichende und homogene Menge an Probenmaterial zur Verfügung steht, die die relevanten Analyten im interessierenden Konzentrationsbereich enthält.

Ist dies nicht der Fall, so können einzelne oder alle Analyten der Proben zugesetzt (gespiked) werden. Nach anschließender sorgfältiger Homogenisierung können dann die Konzentrationen der Analyten bestimmt werden. Ist die Konzentration des jeweiligen Elementes in den Proben vor dem Dotieren bekannt, so kann aus der Menge an zugesetzten Substanzen unmittelbar auf die Endkonzentration in der homogenisierten Kalibrierprobe rückgeschlossen werden.

Diese beiden Methoden werden für die Erstellung von Kalibrierproben mit unbekannter oder komplexer Matrix (beispielsweise biologische Proben) bevorzugt verwendet.

Im Falle von synthetischen Proben wie Metallen, Gläsern, Kunststoffen u. ä. kann die Probenmatrix gezielt in hochreiner Form erstellt bzw. beschafft und die Analyten in einem anschließenden Herstellungsschritt quantitativ eingearbeitet werden. Gelingt es, die Einarbeitung der Analyten quantitativ durchzuführen, so kann von der Menge an dotierten Analyten auf deren Endkonzentrationen geschlossen werden.

Im Falle der Erzeugung von Kalibriermaterialien für Kunststoffproben wird die letztgenannte Vorgehensweise bevorzugt.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Techniken, die es ermöglichen sollen Elementverunreinigungen möglichst quantitativ in polymere Matrices einzuarbeiten, auf ihre Eignung untersucht.

Als klassische Einarbeitungsmethode der Kunststofftechnologie wurde zunächst das Extrusionsverfahren auf seine Eignung überprüft. Gewöhnlich werden über diese Technik die Polymere mit Zuschlagsstoffen (sog. Additive) versetzt. Diese Stoffe werden in eine Polymerschmelze eingebracht und das Gemisch wird durch Scherung und Mischung homogenisiert.

Diese Technik zur Erzeugung von Kalibriermaterialien fand bereits bei der Herstellung der wenigen für eine Reihe von Elementen zertifizierten Kunststoffmaterialien BCR-680 und BCR 681 Verwendung [109, 110, 171]. Eine Übersicht über die mittels Extrusion hergestellten Materialien wird in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4 Kommerziell erhältliche und für einige Elemente zertifizierte Kunststoffmaterialien

Bezeichnung	Matrix	Elemente	Konzentration (µg/g)	Literatur
BCR-680	PE	Al, Cr, As, Br, Cd, Hg, Pb	25 - 808	[109, 110, 171]
BCR681			4 - 100	
VDA-1 bis VDA-4	PE	Cd	0,04 - 0,4	[172, 173]
NMIJ 8102-a bis NMIJ 8116-a	ABS	Cd, Cr, Pb, Hg	0 - 1000	[174]

Beim zweiten Verfahren zur Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien, das in dieser Arbeit vorgestellt wird, erfolgte die Einarbeitung von Elementspuren in das Polymer während des Polymerisationsprozesses. Bei diesem Verfahren werden chemisch sehr rein darstellbare Monomere mit geeigneten Elementverbindungen versetzt und die Mischungen anschließend polymerisiert.

Ein ähnliches Vorgehen wurde von Nakano et al. [111-114] für die Einarbeitung von Elementspuren in Harze untersucht. Bei diesem Verfahren sollten in der vorliegenden Arbeit thermoplastische Polymere wie Polystyrol mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden.

Durch die nähere Untersuchung der Einarbeitung und Optimierung der verwendeten Elementverbindungen sowie der Bereitstellung neuer Methoden zur Herstellung von polymeren Kalibrierproben, sollte der Bestand an Kalibrierproben für Polymere erweitert werden. Weiterhin sollte dieses Verfahren dem Anwender zur einfachen eigenständigen Herstellung von Kalibriermaterialien zur Verfügung stehen. Zum Erreichen dieser Ziele war ein grundsätzliches Verständnis der Vorgänge und der Limitierungen bei der Herstellung solcher Materialien erforderlich, was in den vorliegenden Untersuchungen erarbeitet werden sollte.

3.1 Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien mittels Extrusion

Die Extrusion ist ein etabliertes Verfahren zur Einarbeitung von Additiven und Farbstoffen in thermoplastische Kunststoffe [75]. Hier wird ein reines Kunststoffgranulat mit den Zuschlagsstoffen versetzt und in einem Extruder geschmolzen. Das Prinzip des Aufbaus der für diese Untersuchungen verwendeten Extrusionsanlage ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Polymer und das Additiv wurden durch die rotierende Schnecke in den Extruder eingebracht und dort in mehreren Schritten über die Erweichungstemperatur des Polymers erhitzt. Es entsteht eine Schmelze und durch die Friktion zwischen den Schneckenelementen sowie den speziell ausgelegten Blockelementen der Schnecke werden die Additive in die Schmelze eingearbeitet.

Je nach chemischer Beschaffenheit der Additive lösen sich diese in der Schmelze oder liegen bei Austritt aus dem Extruder fein dispers im Kunststoff verteilt vor.

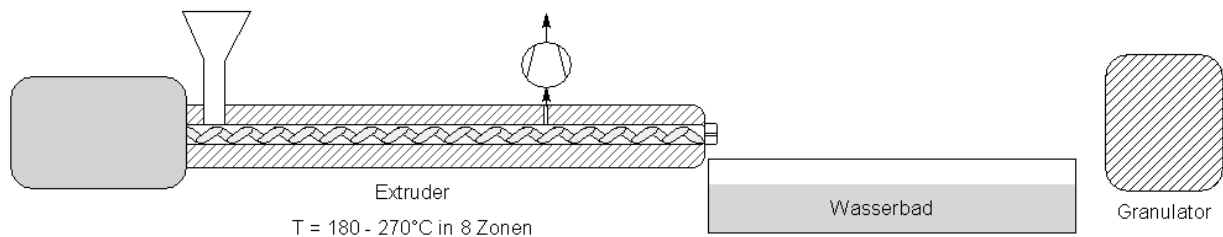


Abbildung 12 Aufbau der zur Extrusion verwendeten Apparatur

Die Schnecke transportiert das Material bis zu einer Düse an der ein Kunststoffstrang gebildet wird, der in einem Wasserbad schlagartig abgekühlt und nach einer kurzen Trocknungsstrecke mit einem Schlagmesser in ein Granulat mit einer Stärke von 1 – 3 mm und einer Länge von 2 – 4 mm zerschnitten wird. Typische Granulate sind in Abbildung 13 dargestellt.



Abbildung 13 Durch Extrusion hergestellte Granulatproben

Für die Versuche wurde ein Doppelschneckenextruder MIC 27 GL/GG – 36 D der Fa. Leistritz verwendet. Dieser verfügte über 8 Temperierzonen mit je 110 mm Länge und einer elektrischen Heizung mit einer Leistungsaufnahme von 0,88 bis 1,05 kW je Zone. Die Kühlung erfolgt mit Wasser. Das Schneckengehäuse ist aus Nitrierstahl gefertigt. Die Doppelschnecke wurde aus flexibel kombinierbaren Schneckenelementen zusammengestellt und als Gleichläufer betrieben. Zur Minimierung der Abrasion bestehen die einzelnen Schneckenelemente aus gehärtetem Cr-Stahl. Der Schneckendurchmesser beträgt 27,00 mm mit einer Schneckengangtiefe von 4,40 mm. Die Schnecke hat eine Länge von 36 D (2610 mm). Geregelt wird die gesamte Anlage über eine angepasste Steuersoftware. Neben dem Drehmoment zur Steuerung der Extrusionsparameter werden Massedruck und Massetemperatur überwacht. Die Beschickung erfolgt über den Einzug durch eine volumetrische Dosierung. Die Schmelze verlässt den Extruder durch eine einzelne Düse mit einem Durchmesser von 3 mm. Die Kühlung des Kunststoffstranges erfolgt in einem Wasserbad mit 100 cm Länge und drei Umlenkrollen. Als Granulator wurde für die Versuche das System CSG/2 der Fa. Dr. Collin mit einer fest eingestellten Schnittlänge von 3 mm und einer regelbaren Einzugsgeschwindigkeit von 5 – 70 m/min verwendet.

3.1.1 Einfluss der Elementverbindung auf die homogene Verteilung der Elemente im Kalibriermaterial

Das Verfahren zur Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien hat entscheidenden Einfluss auf die Güte des erzeugten Materials. Eine Reihe von Geräteparametern ist auf den zu verarbeitenden Kunststoff abzustimmen.

Zur sicheren Realisierung der hohen Anforderungen in Bezug auf Homogenität sind bei der Herstellung von Kalibriermaterialien Maßnahmen zu ergreifen, die über den üblichen Aufwand bei der Einarbeitung von Additiven in Kunststoffe mittels Extrusion hinausgehen. Es wird grundsätzlich zwischen der Homogenität im makroskopischen und mikroskopischen Maßstab unterschieden [175].

In dieser Arbeit ist mit der makroskopischen Homogenität die Variation des Elementgehaltes entlang einer gesamten Charge gemeint. Die Zugabe der Elementverbindung kann während der Extrusion von kleinen Chargen nicht vollständig und gleichmäßig erfolgen. Aufgrund der kleinen Menge ist es verfahrenstechnisch schwer möglich, die Elementverbindung während des ganzen Produktionsprozesses der Schmelze kontinuierlich zuzufügen. Viel mehr erfolgt die Zugabe zeitlich punktuell. Dies führt zu einem großen Konzentrationsgradienten über die produzierte Charge. Es ist daher erforderlich, nach Extrusion und Granulierung des gesamten Polymers einer Charge das Granulat sorgfältig zu durchmischen und erneut zu extrudieren. Wird dieser Extrusionszyklus ausreichend oft wiederholt, so kann eine signifikante Verbesserung der makroskopischen Homogenität erreicht werden. Begrenzt wird dieses Vorgehen durch die thermische Beanspruchung des polymeren Materials bei aufeinanderfolgenden Extrusionszyklen.

Mit der mikroskopischen Homogenität ist in dieser Arbeit die Homogenität gemeint, die der räumlichen Auflösung der Laserablation entspricht. Die Größe dieses Probevolumens wird durch den Durchmesser des Laserspots sowie der Ablationstiefe pro Einzelschuss definiert. Besonders die Ablationstiefe pro Laserschuss ist sowohl von den Ablationsparametern als auch von dem ablatierten Material abhängig und muss experimentell ermittelt werden. Zur Gewährleistung einer ausreichenden mikroskopischen Homogenität, muss die eingearbeitete Elementverbindung nach dem Herstellungsverfahren in ausreichend kleiner Teilchengröße gleichmäßig verteilt im Material vorliegen. Nur so kann sichergestellt werden, dass in jedem Volumen, das während mehrerer Laserschüsse ablatiert wird, dieselbe Menge Element enthalten ist.

Die mikroskopische Homogenität wird durch die Extrusionsverfahrensparameter sowie durch die chemische Struktur der Elementverbindung signifikant beeinflusst. Die Kunststoffindustrie nutzt eine Vielzahl von Elementverbindungen, die in Polymere eingearbeitet werden können.

Diese sind sowohl organischer als auch anorganischer Natur. Sie finden u. a. als Farbstoff, Pigment oder zu anderen Zwecken Verwendung.

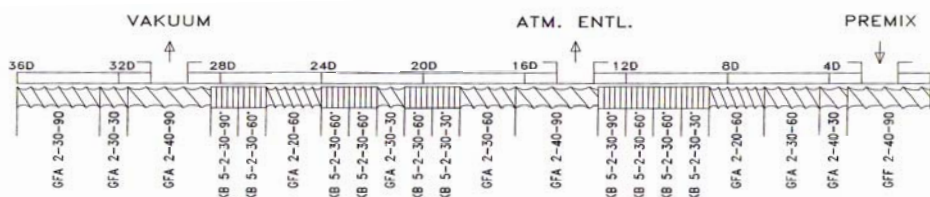
Bisher wurden keine Studien durchgeführt, die die Eignung unterschiedlicher Elementverbindungen für die Herstellung von, für Elemente zertifizierten, polymeren Referenzmaterialien untersucht. Für die Bereitstellung der bisher im Hinblick auf die Elemente zertifizierten Kunststoffmaterialien wie BCR-680 und 681 wurden in der Kunststoffindustrie übliche Verbindungen in die Polymere eingearbeitet und die erzeugten Materialien anschließend auf Homogenität hin überprüft [109, 110, 171]. Bei diesem iterativen Prozess wurden wiederholt nichtausreichende Homogenitäten festgestellt und Kandidatreferenzmaterialien für die Zertifizierung verworfen. Studien, die die Eignung unterschiedlicher Elementverbindungen in Bezug auf ihre homogene Einarbeitung während des Extrusionsprozesses untersuchten, wurden bisher kaum durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand verschiedener chemischer Verbindungen der Elemente Br und Pb der Einfluss der Elementverbindung auf das Erreichen einer mikroskopischen Homogenität im Extrusionsprozess untersucht. Für diese Untersuchungen wurden sowohl organische als auch anorganische Verbindungen dieser beiden Elemente in eine ABS Polymermatrix eingearbeitet. Zur Beschreibung der unterschiedlich homogenen Verteilung der Elementspezies im Polymer wurde eine für die Analyse von Kunststoffen mittels LA-ICP-MS anwendbare Kennzahl entwickelt.

3.1.1.1 Optimierung der Geräteparameter für die Extrusion

Die Einarbeitung der Elementverbindungen erfolgte bei konstanten Geräteparametern. Diese wurden zu Beginn der Studie für ABS optimiert, um eine möglichst optimale Durchmischung bei gleichzeitig moderater thermischer und mechanischer Belastung für das Polymer zu erreichen. Die optimierten Extrusionsparameter sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5 Optimierte Geräteparameter für die Extrusion von ABS

Temperatur	Zone 1 (Einzug)	175°C
	Zone 2	200°C
	Zone 3	205°C
	Zone 4	205°C
	Zone 5	210°C
	Zone 6	215°C
	Flansch	220°C
	Düse	220°C
Drehzahl	Extruder	220 U/min
	Dosierung	10 -17 U/min
Typ Dosierschnecke	groß	
Auslastung	100 Nm	
Maximales Drehmoment		
Startgeschwindigkeit	Stufe 7	
Granulator		
Schneckenengeometrie		
GFA: Förderelement		
KB: Knetblock		

3.1.1.2 Herstellung der dotierten ABS-Proben für die Homogenitätsstudie

Compoundierung

Für die Studie wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen der Elemente Br und Pb in ABS mittels Extrusion eingearbeitet. Angestrebt wurde eine Endkonzentration der Elemente von 1000 µg/g. Alle verwendeten Elementverbindungen lagen in p. A. Qualität vor. Die Elementverbindungen wurden als Pulver zusammen mit dem Kunststoffgranulat in den Einzugstrichter des Extruders dosiert. Die Dosierung während des ersten Extrusionszyklus erfolgte von Hand. Das extrudierte Granulat wurde in einem Wasserbad gekühlt, nach anschließender Lufttrocknung granuliert und gesammelt.

Tabelle 6 Einwaagen der Elementverbindungen zur Herstellung der Proben für die Homogenitätsstudie

EW ABS (g)	Elementverbindung	EW SOLL (g)	EW IST (g)	w _{Element} berechnet (µg/g)
500	Pb-acetat	0,915	0,916	1001
500	Pb-stearat	1,786	1,786	1000
1000	PbCrO ₄	0,780	0,788	1010
1000	PbO	1,077	1,083	1006
1000	AgBr	2,350	2,350	1000
1000	Decabromdiphenylether	1,2003	1,2089	1007

Durch die ungleichmäßige Zudosierung der Elementverbindungen wurde beim ersten Extrusionsschritt ein äußerst inhomogenes Material erhalten. Nach dem ersten Extrusionszyklus wurde daher das Granulat sorgfältig vermischt und die gesamte Charge dem Extruder erneut zugeführt. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt, sodass jedes Material insgesamt fünf Extrusionszyklen unterzogen wurde. Vorcharakterisierungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse zeigten, dass ab 3 Extrusionszyklen ein ausreichend homogenes Material erhalten wird. Die beiden letzten Extrusionszyklen wurden daher nur zur Gewährleistung der hohen Homogenitätsansprüche für die LA-ICP-MS durchgeführt. Nach fünffacher Extrusion wurde das Granulat unmittelbar in Kunststoffgebinde überführt und verschlossen gelagert.

Formgebende Schritte

Um durch ungleiche Oberflächen verursachte Effekte bei der Homogenitätsstudie auszuschließen, wurden die Granulate mittels einer selbst angefertigten pneumatischen Heißpresse zu glatten Polymerscheiben mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Dicke von 3 mm verpresst. Die Parameter sind in Tabelle 7 aufgelistet. In Abbildung 14 werden das Prinzip des Aufbaus der verwendeten Apparatur (a) sowie die resultierenden Oberflächen der ABS-Probenkörper (b) wiedergegeben.

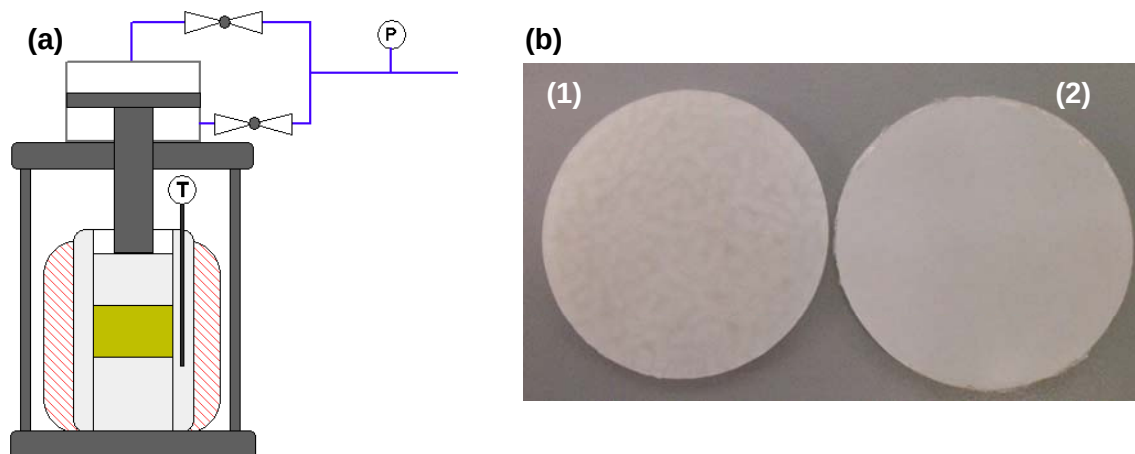


Abbildung 14 Aufbau der Heißpresse zur Herstellung von Probenscheiben (a) sowie Aufnahme der erzeugten Polymerscheiben bei unterschiedlichen Presstemperaturen 125°C (1) 180°C (2) (b)

Durch die Auswahl von ausreichend niedrigen Presstemperaturen konnte sichergestellt werden, dass die bei der Extrusion erzeugten Granulatkörper nur an den Grenzflächen versintern (Probe 1 Abbildung 14b). Somit konnte die Homogenität des Granulates nach der Extrusion ohne Einfluss eines weiteren Aufschmelzens während des formgebenden Schrittes festgestellt werden. Bei höheren Presstemperaturen werden homogene Probenkörper ohne sichtbare Schmelzkanten erhalten (bei Probe 2 in Abbildung 14b schwach sichtbar).

Tabelle 7 Parameter zur Heißpressung von ABS-Probenkörpern

Vortemperierzeit	10 min
Presstemperatur	125°C
Presszeit	10 min
Pressdruck	75 kg/cm ² (Vordruck 9 bar)
Abkühlzeit	20 min
Endtemperatur	<60°C

3.1.1.3 Studie zur Homogenität der erzeugten Probenkörper

Bestimmung der Auflösung des verwendeten LA-ICP-MS Systems in ABS-Proben in den drei Dimensionen

Die Homogenität einer Probe ist das Ergebnis sowohl verfahrens- als auch probenspezifischer Parameter. Die räumliche Auflösung des Messverfahrens bestimmt die

Größe des beprobten Volumens. Die Verteilung der Analyten in der Probe sowie die Partikelgröße der eingearbeiteten festen Verbindungen beeinflussen die Wahrscheinlichkeit, dass sich in jedem beprobten Volumen die gleiche Menge an Analyt befindet. Zur Beschreibung der Homogenität einer Analysenprobe mittels LA-ICP-MS ist es daher erforderlich, das ablatierte Probenvolumen zu bestimmen.

In der x- und y-Richtung wird die räumliche Auflösung maßgeblich durch die verwendete Blende und die Fokussierung des Laserstrahls beeinflusst. In der z-Richtung (Tiefe) ist die Auflösung hingegen von der ablatierten Probenmenge pro Laserschuss abhängig. Diese wird durch die verwendeten Laserparameter und durch die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Probe und Laserstrahlung bestimmt.

Instrumentation

Für die Messungen mit der LA-ICP-MS Untersuchungen wurde das ICP-Massenspektrometer ELAN DRC II (Fa. Perkin Elmer) verwendet. Es handelt sich um ein Quadrupolmassenspektrometer, das über eine dynamische Reaktionszelle verfügt.

Als Laserablationseinheit wurde das System LSX-213 (Fa. CETAC Technologies) verwendet. Es verfügt über einen Nd:YAG Laser, der einen gepulsten Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 213 nm erzeugt. Die Pulszeit beträgt 5 ns. Der Laser kann mit Pulsfrequenzen von 1 – 20 Hz betrieben werden. Durch die Verwendung von Blenden können Laserkrater mit einem Durchmesser zwischen 10 und 200 µm auf der Probenoberfläche erzeugt werden. Die Probe befindet sich in einer Ablationskammer mit 132 mL Volumen auf einem xyz-Tisch, sie kann somit unter dem Laserstrahl bewegt werden. Die Fokussierung des Laserstrahls auf die Oberfläche erfolgt manuell nach Beobachtung mittels einer Kamera.

Zur Bestimmung der Ablationsrate beim verwendeten LA-ICP-MS System wurden auf einer ABS-Scheibe an verschiedenen Stellen mit variierenden Schusszahlen pro Krater erzeugt. Die Ablationsparameter sind in Tabelle 8 aufgelistet. Das Experiment wurde zweifach wiederholt.

Anschließend wurden mit Hilfe eines optischen Lichtmikroskops (BH3-MJL, Olympus) bei 500facher Vergrößerung die Kratertiefen bestimmt. Neben jedem Krater wurde auf die Oberfläche des Probenkörpers und anschließend auf den Kraterboden fokussiert. Der Versatz des Objektivs zwischen beiden Fokuspunkten konnte mit einer Genauigkeit von

einem μm abgelesen werden. Das Gerät wurde mit Hilfe eines Glaskantenstandards mit einer Kantenhöhe von $10\ \mu\text{m}$ kalibriert.

Tabelle 8 Laserparameter zur Bestimmung der Ablationsrate

Laserspannung	715 V (100%)
Pulsfrequenz	20 Hz
Anzahl Schüsse pro Krater	Var. 5 - 400
Kraterdurchmesser (Blende)	$200\ \mu\text{m}$
Spülgas	Argon
Spülgasfluss	1 L/min
Ablationsmodus	Single point
Shutter Zeit	60 s

Die relativen Standardabweichungen für die Bestimmung der Kratertiefen liegen bei Kratertiefen $>40\ \mu\text{m}$ bei 3%. Die Kratertiefen konnten somit mit guter Genauigkeit bestimmt werden. In Abbildung 15 ist der Zusammenhang zwischen der Kratertiefe und der Anzahl der Ablationsschüsse wiedergegeben.

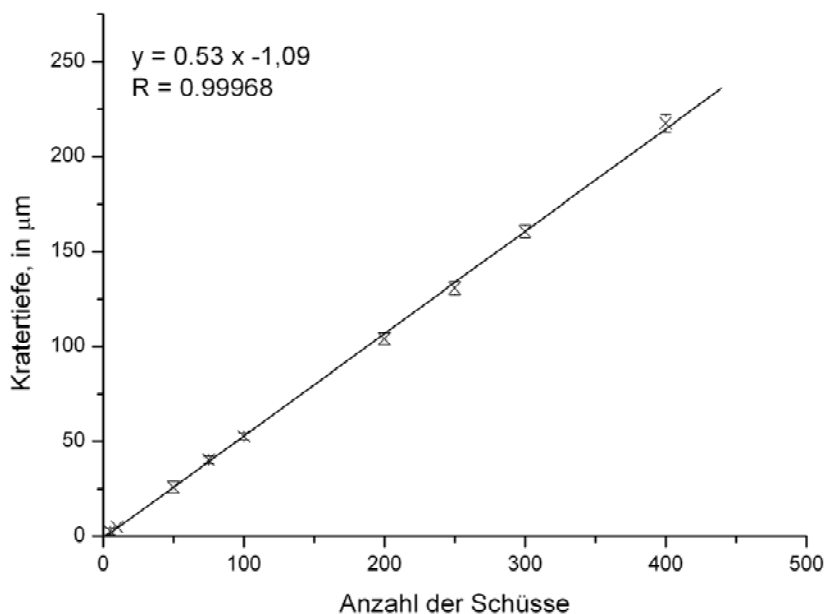


Abbildung 15 Kratertiefe bei Ablationen an einer Stelle auf ABS als Funktion der Anzahl Laserschüsse. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung für drei Wiederholmessungen.

Es konnte festgestellt werden, dass die Kratertiefe in dem untersuchten Bereich linear mit der Anzahl der Laserschüsse zunimmt. Tiefere Krater ($>300\text{ }\mu\text{m}$) konnten nicht gemessen werden, da dann eine Fokussierung des Mikroskops auf den Kraterboden nicht mehr möglich war. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Ablation im Krater bis zu einem Verhältnis aus Kraterdurchmesser und Tiefe von 6 stabil verläuft [131]. Danach erst bildet sich ein Plasma und die Ablationsrate ändert sich. Daher wurde angenommen, dass die gefundene Ablationsrate bei einem Kraterdurchmesser zwischen $200\text{ }\mu\text{m}$ und $1,2\text{ mm}$ konstant ist.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich eine Ablationsrate von $0,53\text{ }\mu\text{m/Schuss}$. Dies entspricht bei einem Kraterdurchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ einem Probenvolumen von $1,7 \times 10^{-8}\text{ cm}^3$ und einer Probenmenge von $13,3\text{ ng}$.

Aus diesen Messungen wird ersichtlich, dass die Tiefe bei der LA-ICP-MS deutlich höhere Anforderungen an die Homogenität einer Probe stellt, als die laterale Auflösung (in x- und y-Richtung). Bei einer Verweilzeit des MS von 300 ms je m/z wird bei einer typischen Pulsfrequenz von 20 Hz ein Volumen von $1,02 \times 10^{-7}\text{ cm}^3$ ablatiert. Um Messsignale bei der LA-ICP-MS zu erhalten, die nicht signifikant durch Inhomogenitäten der Probe beeinflusst werden, ist also eine homogene Verteilung der Analyten zwischen Probenvolumina von dieser Größenordnung erforderlich.

Tiefenaufgelöste Probenhomogenität

Die Bestimmung der Homogenität einer Probe kann im einfachsten Falle durch die Beobachtung des Signalverlaufs bei einer konstanten Ablation erfolgen. Es wurden Versuche bei den hergestellten Kunststoffprüfkörpern durchgeführt. Je Messung wurde mit 1000 Schüssen an einer Stelle auf der Probe ablatiert. Das so erzeugte Aerosol wurde mit Argon als Transportgas in die ICP-MS geleitet. Während der gesamten Ablationszeit wurden die Signale für die Isotope der eingearbeiteten Elemente Br und Pb gemessen.

Die verwendeten Messparameter der LA-ICP-MS Systems für diese Messungen werden in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9 Parameter für Homogenitätsmessungen bei ABS mittels LA-ICP-MS

Laser Parameter	
Laserspannung	715 V (100%)
Pulsfrequenz	20 Hz
Anzahl der Schüsse	1000
Kraterdurchmesser (Blende)	200 µm
Transportgas	Argon
Transportgasfluss	1 L/min
Ablationsmodus	Punktablation
Shutterzeit	60 s
Messzeit	50 s
ICP-MS Parameter	
Hilfsgasfluss	1 L/min
Äußerer Gasfluss	15 L/min
RF-Leistung	1250 W
Isotope	⁷⁹ Br, ¹³ C, ²⁰⁶ Pb
Dwell-time	50 ms
Anzahl der Messzyklen pro Messung	313

Bestimmung der Homogenität von BCR-680 hinsichtlich des Elements Br

Um die Homogenität des hergestellten Materials abschätzen zu können, wurden zunächst Versuche mit dem bezüglich seiner Homogenität gut beschriebenen Referenzmaterial BCR-680 durchgeführt. Die Herstellung dieses zertifizierten Referenzmaterials ist in der Literatur beschrieben [109, 110]. In diesem Material wurde Br in Form des organischen Farbstoffes „Phtalocyanine green“ eingearbeitet.

Der Signalverlauf für Br bei mehreren Messungen auf einer Probenscheibe wird in Abbildung 16a wiedergegeben. Während der ersten 30 s einer Messung ist ein deutlicher Einspüleffekt zu beobachten. Während dieser Zeit steigen die Signale für Br stetig an. Nach den ersten 30 s ist das Signal stabil. Zu Beginn der Messung gehen somit Informationen über die Homogenität der Probe in der Nähe der Oberfläche verloren. Unter Berücksichtigung der Ablationsparameter und der oben bestimmten Ablationsrate von 0,53 µm/Schuss ergibt sich,

dass während der Einspülzeit bereits ca. 320 µm ablatiert werden. Für diesen Bereich der Probe kann keine Aussage über die Homogenität gemacht werden, da nicht zugeordnet werden kann, ob Fluktuationen der Signale durch Inhomogenitäten der Probe oder durch einen Einspüleffekt des Systems verursacht werden. Für die weiterführenden Untersuchungen an den neuen Kalibriermaterialien wurde angenommen, dass die PE-Matrix der BCR-680 Probe in etwa die gleiche Ablationsrate wie ABS aufweist.

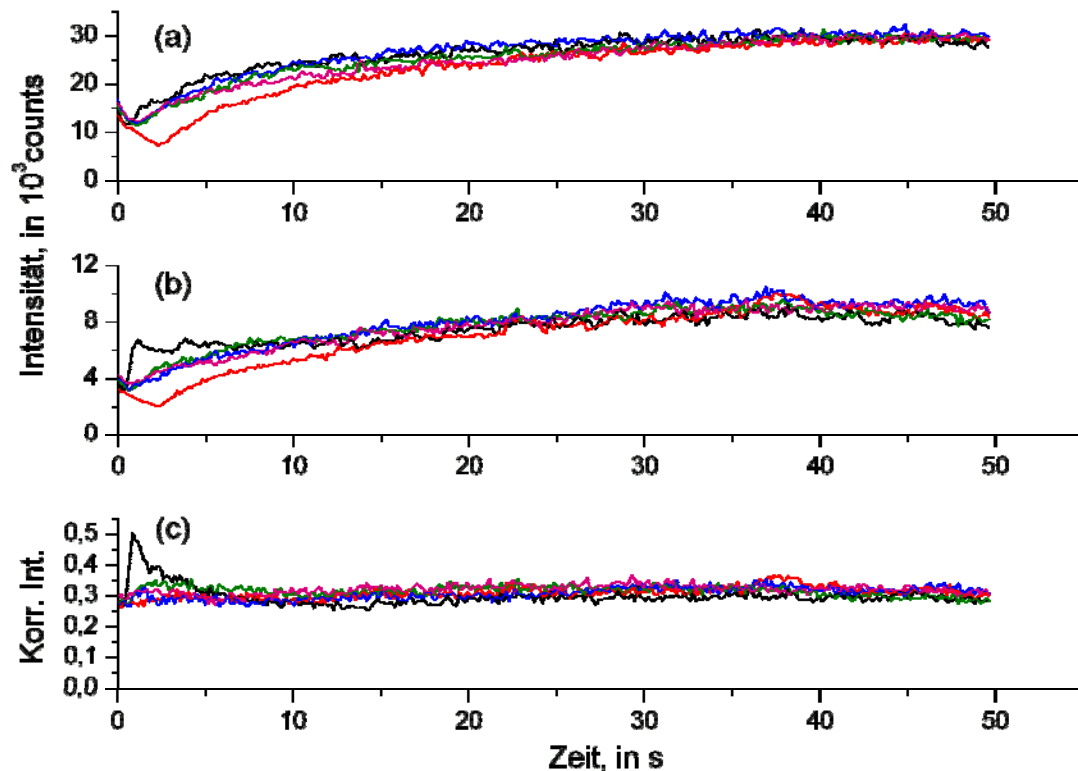


Abbildung 16 Signalverläufe für ⁷⁹Br bei der Ablation an einer Stelle mit 1000 Schuss für BCR-680. Unkorrigiertes Signal für ⁷⁹Br (a) Signal von ¹³C (b) auf das Signal von ¹³C bezogenes Signal für ⁷⁹Br (c)

Bei der Ablation von Probenmaterial wird neben den Analyten gleichzeitig die Probenmatrix ablatiert und in das Plasma transportiert. Im Falle einer sorgsamten Einarbeitung der Analyten in das Polymer kann davon ausgegangen werden, dass diese als sehr kleine Teilchen dispers vorliegen und somit die Verteilung der Probenmatrix nicht messbar beeinflussen. Daher kann die polymere Matrix über die gesamte Probe als homogen verteilt angenommen werden. ¹³C könnte daher zur Beobachtung der Ablationsmenge und des Einspülverhaltens des Analysensystems verwendet werden. In Abbildung 16b ist der Verlauf der Signale für ¹³C, die mitgemessen wurden, dargestellt. Da es sich bei dem verwendeten ICP-MS System um ein sequentiell messendes Quadrupolmassenspektrometer handelt, wurden die Messwerte für ¹³C zeitlich marginal versetzt zu den jeweiligen ⁷⁹Br Signalen detektiert.

Die Signalverläufe von ^{13}C sind sehr ähnlich zu denen für ^{79}Br . Weder sind starke Sprünge im Verlauf zu beobachten, noch unterscheiden sich die Drift der Signale während der ersten 30 s einer Messung signifikant. Der ähnliche Verlauf der Signale von ^{79}Br und ^{13}C zeigt, dass die Drifte beim ^{79}Br Signal durch Einspüleffekte und nicht durch Inhomogenitäten verursacht werden.

Die Verwendung von Kohlenstoff als internen Standard bei der Homogenitätsprüfung bei Kunststoffen mittels LA-ICP-MS wird in der Literatur kritisch diskutiert [169, 170, 176]. Dennoch wurde die Verwendung des ^{13}C Signals zur Korrektur von Einspüleffekten zu Beginn einer Ablation als sinnvoll erachtet. Die Einzelwerte bei jedem Br Signal wurden durch Bezug der gemessenen Signale für ^{79}Br auf die, mit einem geringen Zeitverzug mitgemessenen, Signale für ^{13}C korrigiert.

In Abbildung 16c ist der Verlauf eines so korrigierten ^{79}Br Signals wiedergegeben. Es ist ersichtlich, dass bereits nach 5 Sekunden die Einspüleffekte die Messung nicht mehr beeinflussen. Somit können ab diesem Zeitpunkt die Datenpunkte zur Bestimmung der Homogenität verwendet werden.

In Abbildung 17 wurde der Zusammenhang zwischen der Einspülzeit und der relativen Standardabweichung bei der Messung dargestellt. Br Signale, die nicht auf das Signal von ^{13}C bezogen wurden, weisen, anders als die matrixkorrigierten Signale, für die ersten 30 s einer Messung höhere RSD-Werte auf. Korrigierte Signale weisen ab der 5. Sekunde eine konstante niedrige Streuung auf.

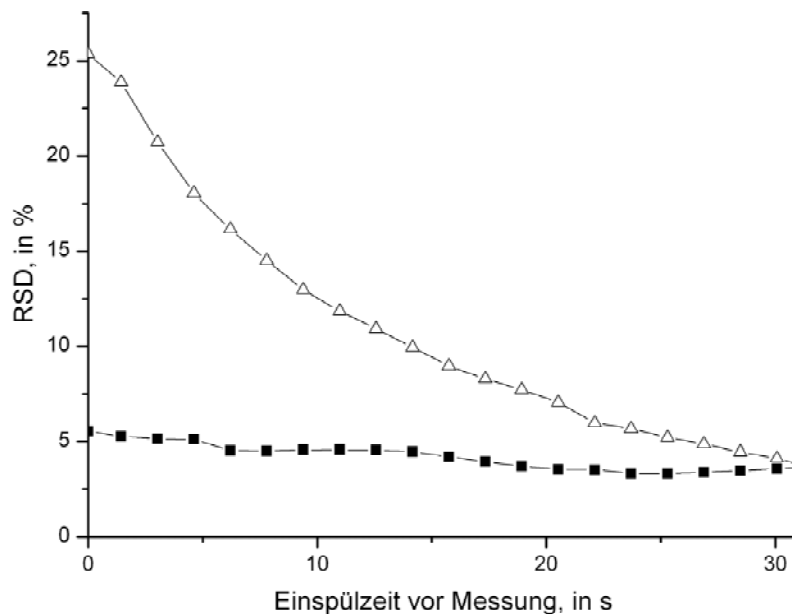


Abbildung 17 Relative Standardabweichung für die Signale von ^{79}Br ohne ($-\triangle-$) und mit Bezug auf das ^{13}C Signal ($-\blacksquare-$) in Abhängigkeit der Einspülzeit

Es ist vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse sinnvoll, die Analysensignale auf das ^{13}C zu beziehen um für Signaldriffe, wie sie beispielsweise durch Einspüleffekte zu Anfang einer

Messung verursacht werden, zu korrigieren. Nach ausreichender Einspülzeit nähert der Fehler des korrigierten Signals sich demjenigen des unkorrigierten Signals an und er liegt bei längeren Messungen teilweise darunter. Diese bessere Präzision des unkorrigierten Analytsignals bei einer ausreichenden Einspülzeit ist durch die Kumulation der Fehler bei der Bestimmung der auf ^{13}C bezogenen Signale von ^{79}Br zurückzuführen, da bei den korrigierten Werten die Fehler von zwei Bestimmungen mittels ICP-MS mit einfließen.

Verlauf des Signals für Br für Messungen bei ABS-Proben nach Dotierung mit organischen und anorganischen Br-Verbindungen

In den bis heute veröffentlichten Untersuchungen ist der Einfluss der zugefügten Verbindungen der Elemente auf die Homogenität der erhaltenen Kalibriermaterialien nicht studiert worden. Dies soll für die oben verwendeten Verbindungen von Br exemplarisch durchgeführt werden.

Br kann in ein Polymer in verschiedenen Verbindungen durch Extrusion eingearbeitet werden. Diese sollten nicht wasserlöslich sein, da sie sonst bei der Abkühlung des Kunststoffstranges im Wasserbad extrahiert werden können.

Decabromdiphenylether kann als organische Verbindung besonders leicht in ABS eingearbeitet werden. Es ist thermisch stabil und als feines Pulver erhältlich. Aufgrund seines lipophilen Charakters löst oder mischt sich diese Chemikalie in der polymeren Schmelze, und sie wird aufgrund der hohen Friktion im Extruder fein verteilt eingearbeitet. Demgegenüber sind bei der Einarbeitung von AgBr größere Schwierigkeiten zu erwarten. Als anorganisches Salz ist diese Verbindung mit ABS nicht leicht zu mischen oder zu lösen. Durch einen Vergleich der Einarbeitung beider Verbindungen kann somit auf den Einfluss der Verwendung unterschiedlicher Elementverbindungen auf die Dotierung eines Polymers mit einem Analyten rückgeschlossen werden. Beide Verbindungen wurden als feines Pulver in die Schmelze eingearbeitet

In Abbildung 18 sind die auf das Signal für ^{13}C bezogenen Signale für ^{79}Br sowie zeitgleich aufgenommene Signale für ^{13}C für mit Decabromdiphenylether bzw. AgBr dotiertes ABS-Proben dargestellt.

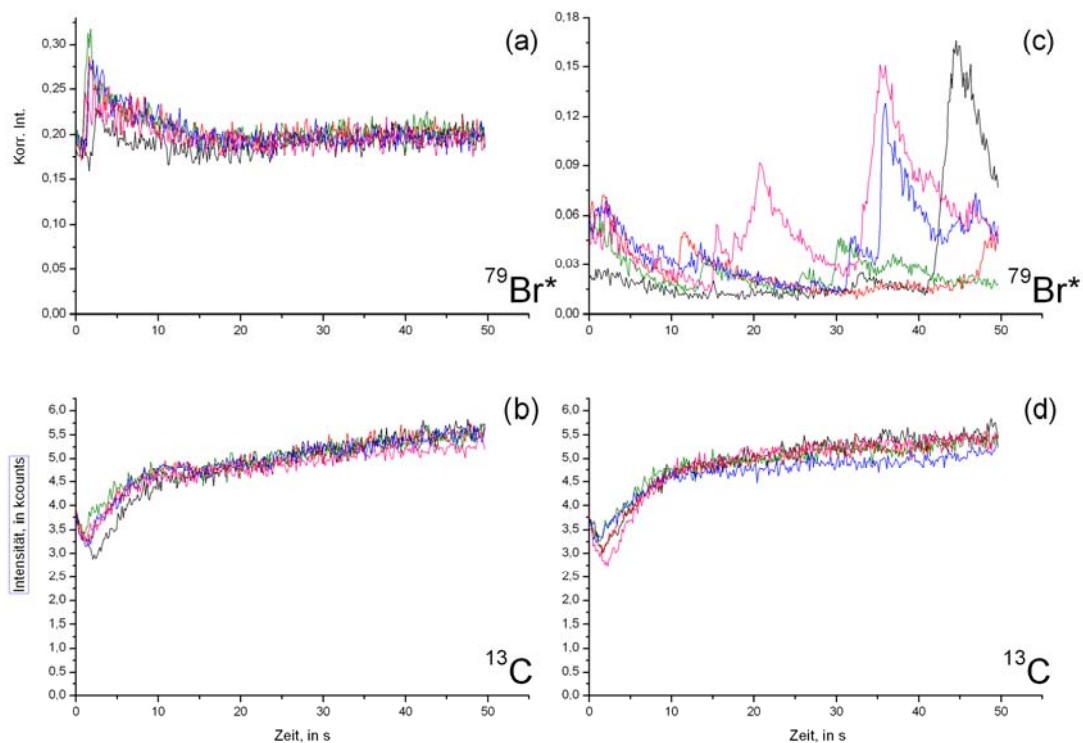


Abbildung 18 Auf die Signale für ^{13}C bezogenen Signale für ^{79}Br ($^{79}\text{Br}^*$) und Signale für ^{13}C aus Ablationen an einer Stelle bei ABS-Proben im Fall von Decabromdiphenylether (a und b) und AgBr (c und d)

Für die Probe mit Decabromdiphenylether waren die Fluktuationen des korrigierten ^{79}Br Signals in allen Fällen in Abbildung 18a höher als bei der mit AgBr dotierten ABS Probe (Abbildung 18c). Die starken Signalanstiege, die bei den Wiederholmessungen von Proben mit AgBr zu unterschiedlichen Zeitpunkten auftreten, deuten auf eine inhomogene Verteilung von Analytpartikeln hin. Dieses Verhalten ist typisch bei der Verwendung von anorganischen Elementverbindungen [177]. Die bei diesen Messungen aufgezeichneten Signale von ^{13}C sind in Abbildung 18d dargestellt. Der Verlauf dieser Kurven unterscheidet sich nicht von den der ^{13}C Signale bei der Ablation von mit Decabromdiphenylether dotierten ABS-Proben (Abbildung 18b). Aus diesen Beobachtungen kann rückgeschlossen werden, dass die Anwesenheit von AgBr Partikeln auf die Ablation selbst keinen Einfluss hat. Aus der Breite der Signalpeaks kann nicht auf die Größe der AgBr-Teilchen geschlossen werden, da der Signalverlauf durch Ein- und Ausspüleffekte in der Ablationskammer verbreitert wird.

Ein weiterer Anhaltspunkt für das Vorliegen von AgBr-Körnern liefern die in Abbildung 19 wiedergegebenen Ergebnisse. In diesen Abbildungen werden die bei mehreren Messungen simultan aufgenommenen Signale für die Isotope ^{13}C , ^{79}Br und ^{107}Ag dargestellt. Die Kurven für die Signale für Ag und Br verlaufen nahezu deckungsgleich. Hieraus kann geschlossen werden, dass AgBr in Form von Partikeln im Kunststoff vorliegt und dass diese bei der

Ablation als solche in das ICP transportiert werden. Bei der Verwendung von anorganischem AgBr konnte somit eine Homogenität für das erzeugte Material auf mikroskopischer Ebene nicht erreicht werden.

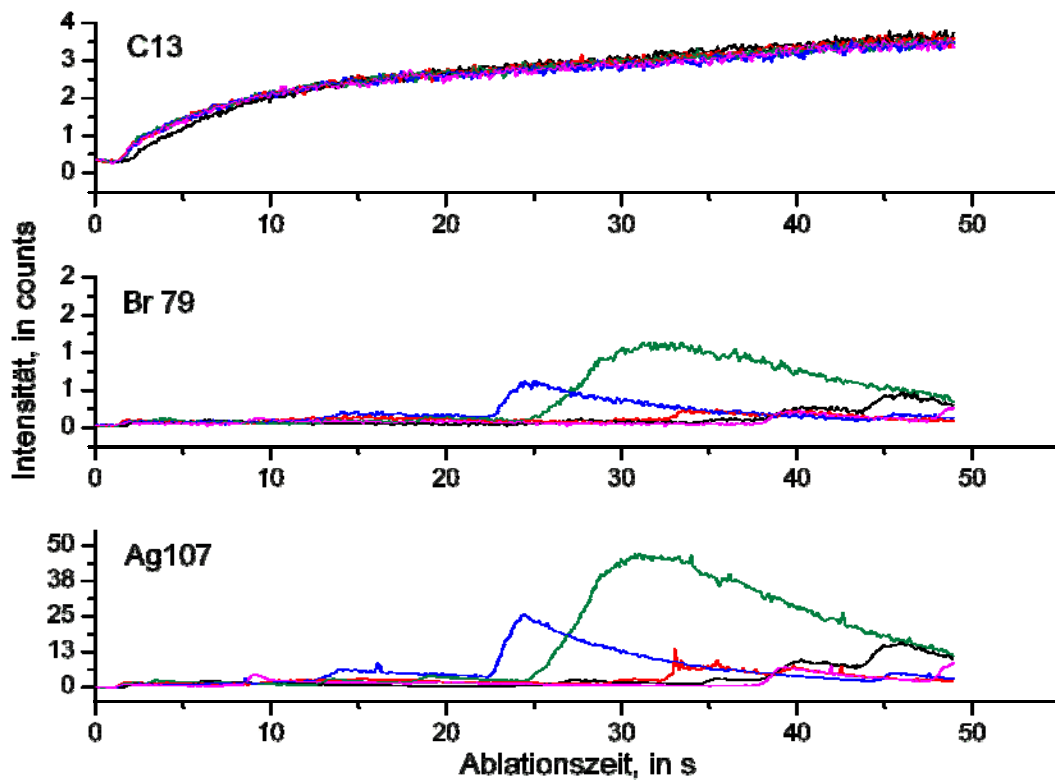


Abbildung 19 Simultan aufgenommene Signale für ^{79}Br , ^{107}Ag und ^{13}C bei Ablationen an einer Stelle für ABS-Proben, die mit AgBr dotiert wurden.

Verlauf des Signals für Pb im Falle von Messungen bei ABS-Proben nach Dotierung mit organischen und anorganischen Pb-Verbindungen

Analog zu den Versuchen mit unterschiedlichen Verbindungen von Br wurden organische und anorganische Verbindungen von Pb in ABS eingearbeitet und die Verläufe der auf das Signal für ^{13}C bezogenen Signale für Pb (Pb^*) bei mehreren Ablationen an einer Stelle aufgezeichnet. Diese Ergebnisse werden in Abbildung 20 wiedergegeben.

Die Signale, die für Materialien mit Pb-Acetat und -Stearat erhalten wurden, weisen nach einer kurzen Einspülzeit nur sehr geringe Fluktuationen auf. Dahingegen wurden bei Messungen an den, mit PbCrO_4 und PbO dotierten Proben höhere Schwankungen der Signale gefunden. Im Falle der Proben, bei denen organische Verbindungen von Pb in das

Polymer eingearbeitet wurden, sind die Fluktuationen des Signals für Pb somit niedriger als bei Proben, bei denen anorganische Verbindungen von Pb eingearbeitet wurden.

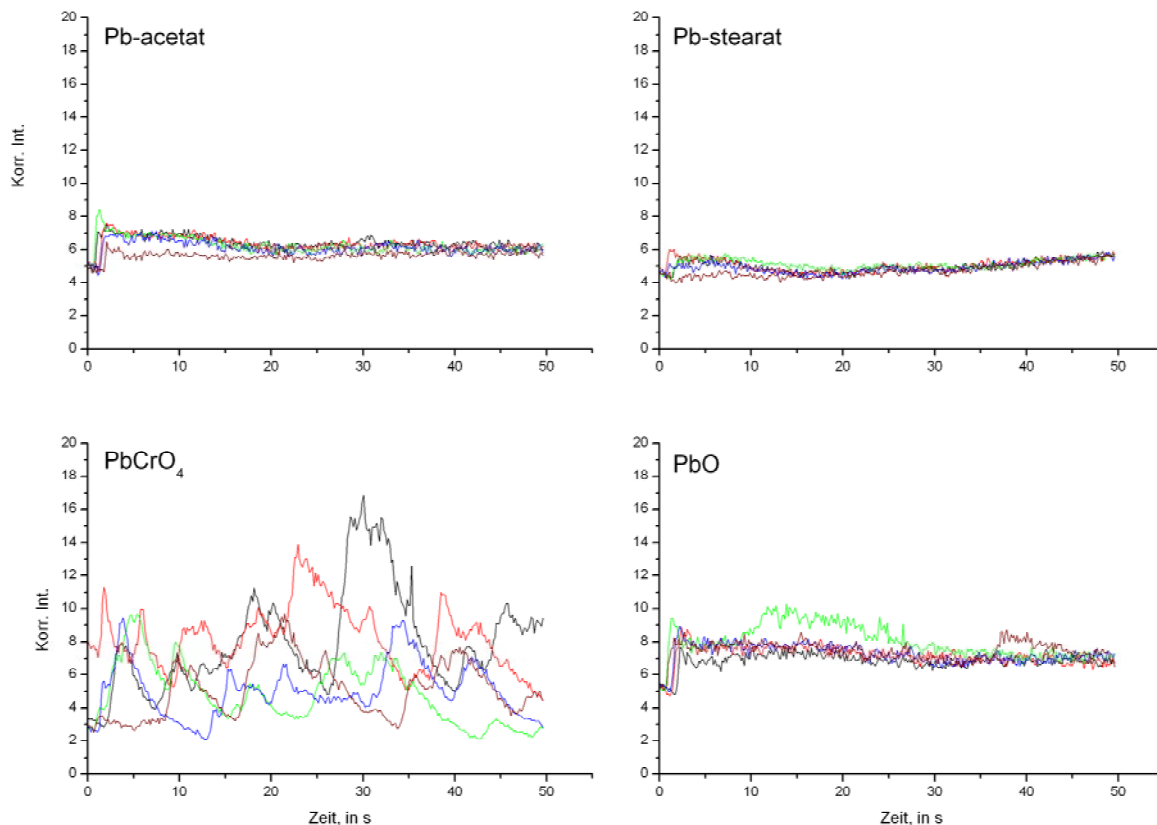


Abbildung 20 Auf die Signale für ^{13}C bezogenen Signale für ^{206}Pb bei Ablationen an einer Stelle im Falle von ABS-Proben und verschiedenen eingearbeiteten Verbindungen für Pb

Besonders bei der Verwendung von PbCrO_4 , konnten große Signalschwankungen beobachtet werden. Das auf ^{13}C bezogene Signal für ^{209}Pb bei Proben, in die Pb in Form von PbO eingearbeitet wurde, wies im Vergleich zum Signal bei PbCrO_4 weniger und deutlich geringere Schwankungen auf. Auch bei unterschiedlichen anorganischen Verbindungen von Pb tritt somit eine unterschiedliche Verteilung im Polymer auf. Aus den Ergebnissen dieser Versuche kann gefolgert werden, dass die untersuchten organischen Verbindungen mit höherer Homogenität eingearbeitet werden konnten als die anorganischen Verbindungen desselben Elementes. Daher können unterschiedliche Verbindungen desselben Elementes in Abhängigkeit ihrer Mischbarkeit mit der polymeren Matrix mit sehr unterschiedlicher Homogenität in eine polymere Matrix eingearbeitet werden. Bei der Herstellung von Kalibriermaterialien ist daher die Wahl der einzuarbeitenden Verbindung im Hinblick auf die erreichbare Homogenität sehr wichtig.

Die Wiederholbarkeit als Maß für die Homogenität von Festproben

Der visuelle Vergleich von Signalverläufen bei Laserscans und ICP-MS über die Probe hinweg ist ein einfacher Weg, um die Homogenität einer Probe qualitativ abzuschätzen. Für die quantitative Beschreibung der Homogenität von Probenkörpern ist dieses Vorgehen nicht geeignet. Dies kann anhand statistischer Berechnungen erfolgen.

Die Homogenität einer Probe ist ein ja/nein-Kriterium und keine absolute Größe. Viel mehr hängt das Ausreichen der Homogenität für ein gegebenes Analysenproblem sowohl mit der räumlichen Verteilung der Analyten in der Probe als auch mit der lateralen Auflösung des verwendeten Analyseverfahrens zusammen. Eine Probe ist unter gegebenen Messbedingungen homogen, wenn das Ergebnis der Messung nicht signifikant durch die Verteilung der Analyten in der Probe beeinflusst wird [178-184]. Dies kann für ein spezifisches Analyseverfahren durch die Messung an einer großen Anzahl von Messstellen bei der bezüglich der Homogenität zu untersuchenden Probe ermittelt werden. Die Varianz für die gefundenen Signale der Einzelmessungen s_{total}^2 setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen:

$$s_{\text{total}}^2 = s_{\text{Verfahren}}^2 + s_{\text{Probe}}^2 \quad (11)$$

Die Varianz des Verfahrens ($s_{\text{Verfahren}}^2$) setzt sich aus dem statistischen Fehler und der Messvarianz des verwendeten Instruments zusammen.

$$s_{\text{Verfahren}}^2 = s_{\text{Statistisch}}^2 + s_{\text{Instrument}}^2 \quad (12)$$

Ob s_{Probe}^2 einen signifikanten Anteil an s_{total}^2 hat, kann statistisch bewiesen werden. Mittels eines Fischer-Tests kann gezeigt werden, ob s_{total}^2 alldann nicht signifikant von $s_{\text{Verfahren}}^2$ abweicht.

$s_{\text{Verfahren}}^2$ muss daher für die verwendete Messanordnung bestimmt werden. Im Falle von nicht destruktiven Methoden wie der μ -RFA kann die Verfahrensvarianz einfach aus einer Vielzahl von Einzelmessungen an einer gleich bleibenden Position auf der Probe abgeleitet werden. Die aus diesen Messungen berechnete Varianz wird nicht durch Inhomogenitäten der umgebenden (nicht gemessenen) Probe beeinflusst. In diesem Fall ist dann $s_{\text{total}}^2 = s_{\text{Verfahren}}^2$ [185, 186].

Im Falle destruktiver Analysemethoden wie der LA-ICP-MS kann diese Vorgehensweise nicht verwendet werden, da Mehrfachmessungen an einer Stelle nicht möglich sind und folglich eine direkte Bestimmung von $s_{\text{Verfahren}}^2$ nicht möglich ist.

In der vorliegenden Studie wurde jedoch nicht angestrebt, die Probenhomogenität absolut zu bestimmen. Viel mehr sollte ein halbquantitativer Vergleich bei mehreren Proben durchgeführt werden.

Dieses Ziel kann auch mit Hilfe von destruktiven Messmethoden erreicht werden. In dieser Arbeit wurden die relativen Standardabweichungen für Mehrfachmessungen bei einer Probe an unterschiedlichen Messstellen verglichen.

Auf Proben wurden in einem Raster von 25 Messstellen mit jeweils 1000 Laserschüssen Material ablatiert. Nach einer Einspülzeit von 30 s erfolgte die Messung über einem Zeitraum von 20 s aus den, auf ein Signal für ^{13}C bezogenen, Signalen wurde für jede Messstelle ein Mittelwert gebildet. Die Messbedingungen waren identisch mit denjenigen die in Tabelle 9 aufgelistet sind. Ein typisches Raster nach Ablation auf einer Probe ist in Abbildung 21 wiedergegeben. Jeder Versuch wurde dreifach durchgeführt.

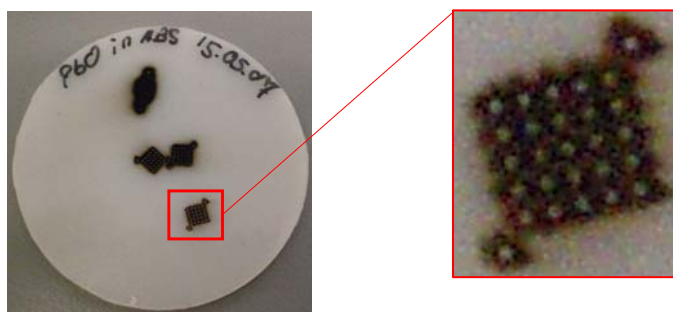


Abbildung 21 Raster von 25 Messstellen für vergleichende Homogenitätsmessungen bei einer ABS Probe. Die zwei zusätzlichen Messstellen oben links und unten rechts wurden verfahrensbedingt ablatiert gingen jedoch nicht in die Messung mit ein. (Messbedingungen wie in Tabelle 9 angegeben)

Die relativen Standardabweichungen von Messreihen mit je 25 Wiederholmessungen an unterschiedlichen Stellen von Proben, die mit verschiedenen Verbindungen von Pb und Br dotiert waren, wurden ermittelt und in Abbildung 22a wiedergegeben. Jede Messreihe wurde 3 mal durchgeführt.

Bei Proben mit AgBr wurden um ein Vielfaches höhere relative Standardabweichungen als bei Proben mit organischen Verbindungen für Br bestimmt. Auch bei Proben mit anorganischen Verbindungen von Pb wurden höhere relative Standardabweichungen gefunden als für organische Verbindungen von Pb.

So wurde bestätigt, was zuvor aus den Beobachtungen von Signalverläufen für Messungen an einzelnen Stellen bereits geschlussfolgert werden konnte: Die Homogenität für die eingearbeiteten Elemente ist im großen Maße von den verwendeten Elementverbindungen abhängig.

Aus diesen Werten kann geschlossen werden, dass für die untersuchten Proben bei der Verwendung organischer Elementverbindungen eine deutlich homogenere Verteilung der Analyten erreicht wird als im Fall von anorganischen Verbindungen.

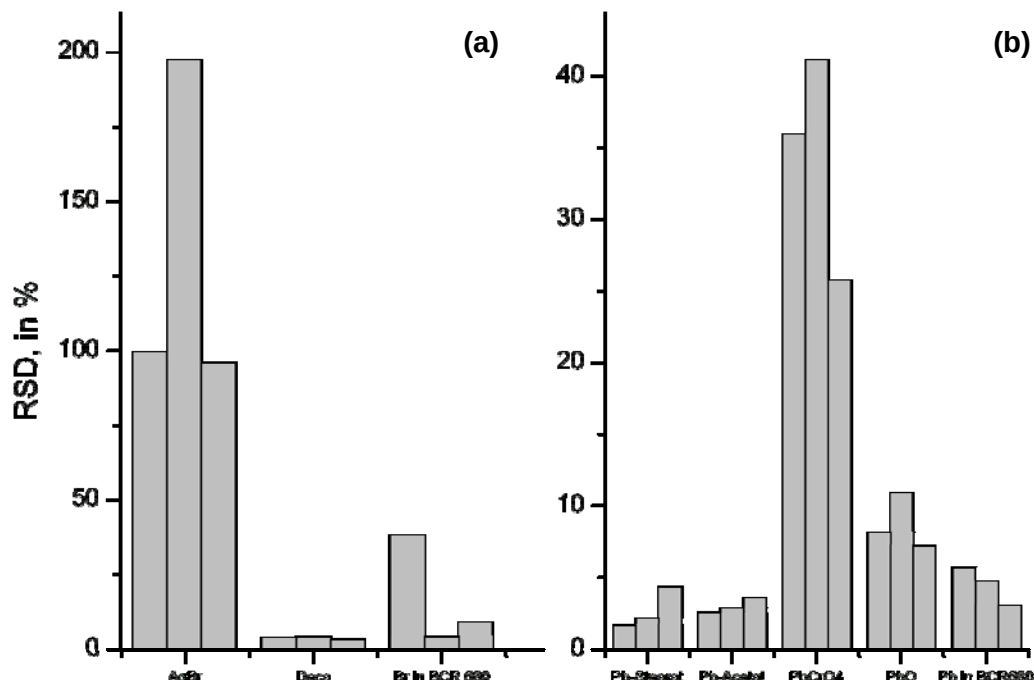


Abbildung 22 Dreifachbestimmung der relativen Standardabweichung aus verschiedenen elementdotierten ABS und BCR-680 Proben für die Elemente Br (a) und Pb (b)

Der Vergleich von relativen Standardabweichungen ist eine einfache Methode zum Vergleich von Probenhomogenitäten. In einer weitergehenden Studie wurde die Homogenität für die eingearbeiteten Elemente mit der Homogenität für das Matrixelement C verglichen.

Hierzu war es erforderlich, die Messsignale für ^{13}C ebenfalls auf ein mitgemessenes, zeitlich versetztes Signal für ^{13}C zu beziehen. Zum Vergleich der Homogenität des Analyten mit der Homogenität für ^{13}C wurde der Quotient der relativen Standardabweichungen nach Gleichung 13 gebildet:

$$\eta^* = \frac{RSD^*_{^{13}\text{C}}}{RSD^*_{\text{Analyt}}} \quad (13)$$

RSD^*_{Analyt} ist die Standardabweichung für 25 Messungen eines auf das Signal für ^{13}C bezogenen Elementsignals. Für die Berechnung von $RSD^*_{^{13}\text{C}}$ wurden zwei von einander unabhängige ^{13}C -Signale während der Messung detektiert. Eines dieser Signale wurde als Bezugssignal für die Signale aller Analyten (einschließlich des zweiten ^{13}C Signals) verwendet.

η^* ist eine dimensionslose Zahl zwischen 0 und 1. Bei vollständig homogener Verteilung für ein Element in der Probe, kann η^* theoretisch nur Werte nahe 1 erreichen. Wie aus den Ergebnissen in Abbildung 23 zu entnehmen ist, wird dieser Wert für die untersuchten Elemente nicht erreicht. Die Gründe liegen nicht zwingend in der unzureichenden Homogenität für diese Analyten in der Probe. Viel mehr können die Abweichungen der Werte von 1 teilweise durch eine nichtvollständige Korrektur durch Bezug der Messwerte auf das Signal für ^{13}C erklärt werden. Dies könnte durch Unterschiede im Transportmechanismus bei C und den anderen Elementen verursacht werden. Bei der Anwesenheit von Spuren an O_2 im Transportgas wird C als CO bzw. CO_2 mit großer Effizienz in das ICP transportiert [169, 170, 176]. Weiterhin wird C aufgrund seines im Vergleich zu den meisten Elementen hohen ersten Ionisationspotentials von 11,26 eV schwerer im ICP ionisiert. Somit werden Analytsignale in der Regel nicht optimal durch einen Bezug auf das Signal von ^{13}C korrigiert. Hieraus resultieren für diese Elemente höhere RSDs. Ähnliche Befunde wurden bereits durch andere Autoren veröffentlicht [144-146]. Die Korrektur durch Bezug auf das Signal von ^{13}C ist daher in der Literatur umstritten. Anders ist es bei der Korrektur des ^{13}C -Signals durch Bezug auf ein unabhängiges Signal des gleichen Elements. Diese Korrektur kann als ideal angesehen werden, da für die beiden Kohlenstoffsignale die gleiche Transporteffizienz und das gleiche Ionisationsverhalten gilt. Schwankungen im Ablationsverhalten und Segregationseffekte während des Partikeltransports werden somit weitestgehend korrigiert, wodurch für ^{13}C deutlich niedrigere RSDs erzielt werden. Vor diesem Hintergrund war zu erwarten, dass die berechneten η^* -Werte für die Analyten Br und Pb deutlich kleiner als 1 sein würden.

Da bei der Berechnung von η^* neben der Homogenität hinsichtlich eines Analyten also auch dessen chemische Ähnlichkeit zu ^{13}C einfließt, kann dieser Kennwert nicht für einen absoluten Vergleich zwischen verschiedenen Analyten verwendet werden. Allerdings kann mittels dieser einfachen Kennzahl für einen spezifischen Analyten der Einsatz verschiedener Einarbeitungsmethoden verglichen werden. Für eine vergleichende Studie ist dies ausreichend. Um die Homogenität der eingearbeiteten Analyten auf ein als homogen eingestuftes Material beziehen zu können, wurden diese Versuche parallel bei dem Referenzmaterial BCR-680 durchgeführt, da dessen Homogenität umfangreich untersucht und beschrieben worden ist [110, 185, 187].

In Abbildung 23 werden die Einzel- und Mittelwerte bei Dreifachbestimmungen von η^* für ABS dargestellt und mit vergleichbaren Untersuchungen für Pb und Br in BCR-680 verglichen.

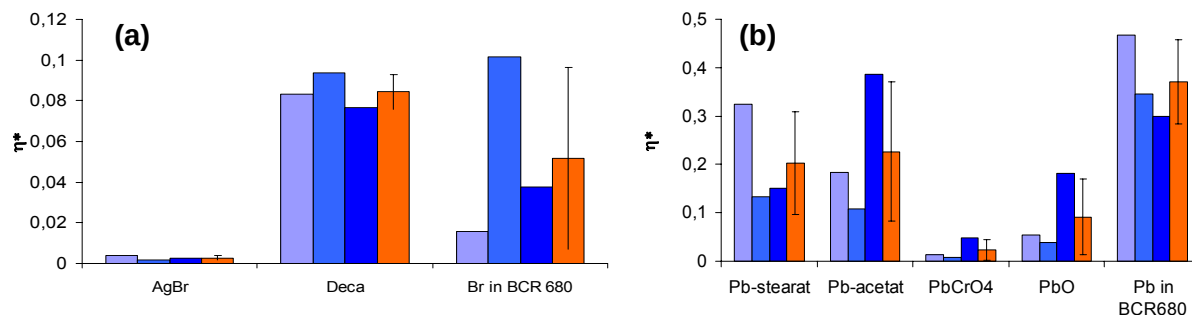


Abbildung 23 η^* -Werten für unterschiedliche Br-Verbindungen (a) und Pb-Verbindungen (b) (Einzelwerte in blau) in ABS und BCR-680. Mittelwerte mit einfacher Standardabweichung (rot).

Es wird ersichtlich, dass für beide Analyten in Abhängigkeit der verwendeten Elementverbindung eine, mit der von BCR-680 in der Größenordnung vergleichbaren, Homogenität erreicht werden konnte. Für Br wurde bei der Verwendung von Decabromdiphenylether eine höhere Homogenität als bei der in BCR-680 verwendeten Verbindung erhalten. Das als Flammenschutzmittel etablierte Additiv Decabromdiphenylether ist damit für die Dotierung von thermoplastischen Elementstandards als geeignet anzusehen. Das Element Pb konnte als PbCrO_4 mit hoher Homogenität in BCR-680 eingearbeitet werden. Mit dieser Elementverbindung konnte bei den hier verwendeten Bedingungen keine gute Homogenität für Pb erreicht werden. Der Wert für η^* liegt in den ABS-Proben um den Faktor 16 niedriger als in dem Referenzmaterial.

Die Ursache kann in der unterschiedlichen Vorbereitung des einzuarbeitenden Materials begründet liegen. Bei der für diese Studie hergestellten ABS-Proben wurden die Additive ohne weitere Vorbereitung verwendet. Dahingegen war der Aufwand bei der Vorbereitung der Elementverbindungen für die Herstellung von BCR-680 größer [109]. Alle verwendeten Additive wurden vor der Einarbeitung mittels Extrusion auf eine mittlere Korngröße von $<1\ \mu\text{m}$ vermahlen. Bei der Durchführung von Versuchen unter Zuhilfenahme einer Planetenmühle sowie eines Achatmörser konnten keine ausreichend kleinen Partikel erzeugt werden. Es wurde lediglich eine mittlere Teilchengröße von $40\ \mu\text{m}$ erreicht. Demgegenüber konnten bei der Verwendung von organischen Elementverbindungen leichter homogene Kalibrierproben erhalten werden. Sowohl Pb-Stearat als auch Pb-Acetat wurden ohne jede weitere Probenvorbereitung eingesetzt. Die erzielten Homogenitäten waren hierbei mit den für BCR-680 gefundenen η^* -Werten vergleichbar.

Einfluss der Extrusion auf die Partikelgröße von anorganischen Verbindungen

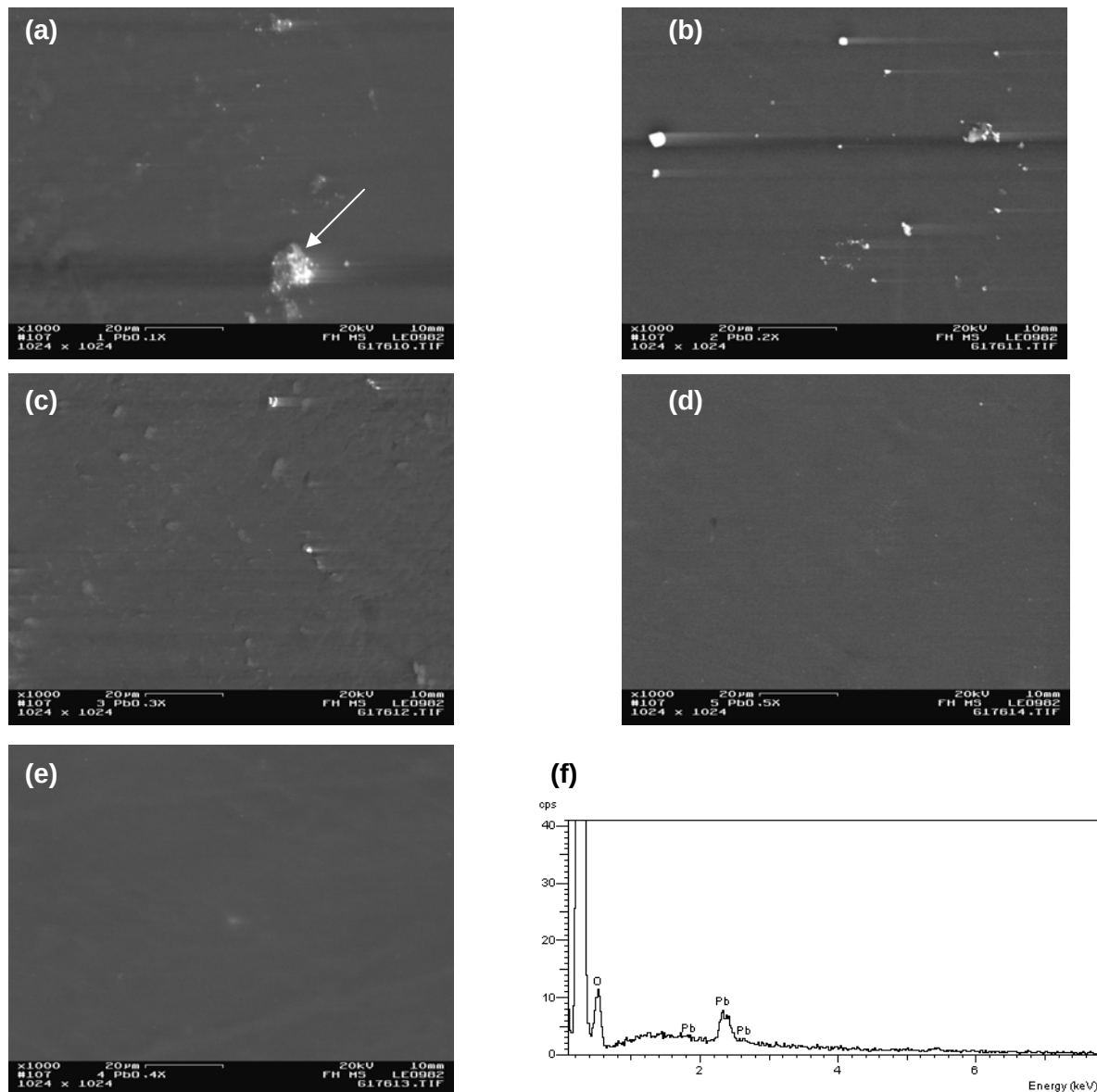


Abbildung 24 SEM-EDX Aufnahmen von mit PbO dotierten ABS-Proben nach einfacher (a) zweifacher (b) dreifacher (c) vierfacher (d) und fünffacher (e) Extrusion; EDX Spektrum der weißen Partikel (f).

Bei der Extrusion von Kunststoffen entstehen im Extruder hohe Reibungskräfte. Es war daher anzunehmen, dass bei der Extrusion nicht nur eine innige Durchmischung zwischen der polymeren Schmelze und den eingearbeiteten Substanzen stattfindet, sondern, dass darüber hinaus die Partikelgröße von anorganischen Additiven bei mehrfachen Extrusionen deutlich herabgesetzt wird. In Abbildung 24 sind Aufnahmen einer ABS-Probe in die Pb in Form von PbO eingearbeitet wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wiedergegeben. Um etwaige Größenveränderungen der eingearbeiteten PbO-Partikel zu beobachten, wurde bei der Herstellung nach jedem durchgeführten Extrusionsschritt eine Teilprobe des Granulats genommen.

Die eingearbeiteten Partikel heben sich aufgrund des hohen Pb-Anteils und der damit einhergehenden hohen mittleren Ordnungszahl von der umgebenden leichten Kohlenwasserstoffmatrix deutlich ab. In Abbildung 24e ist das ED-Spektrum des in Abbildung 24a markierten Partikels dargestellt (siehe Pfeil). Aufgrund der Pb-Linie bei 2 keV kann dieses Partikel eindeutig als PbO Teilchen identifiziert werden. In der umgebenden Matrix (dunkle Bereiche in den SEM-Bildern) werden solche Pb-Linien nicht gefunden. Der Massenanteil von Pb liegt dort somit unterhalb der Nachweisgrenze des SEM-EDX für dieses Element.

In den SEM-Bildern b bis e nimmt die Größe der hellen Pb-Partikel stetig ab. Ab dem 4. Extrusionsschritt sind keine Partikel mehr zu erkennen. In der Aufnahme in Abbildung 24e stellt sich die Probe in der verwendeten Vergrößerung als homogen dar.

Diese Untersuchungen zeigen, dass während der Extrusion neben einer Vermischung von polymerer Schmelze und Additiv auch eine weitere Zerkleinerung von anorganischen Partikeln stattfindet. Durch sorgfältige Wahl der Extrusionsparameter, wie beispielsweise eine ausreichend hohe Drehzahl der Extruderschnecke, war somit auch die homogene Einarbeitung von anorganischen Verbindungen möglich.

3.1.2 Erstellung von größeren Mengen an polymeren Kandidatreferenzmaterialien

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von polymeren Materialien mit bekanntem Elementgehalt ist für die Herstellung kleiner Mengen (bis 10 kg) polymeren Materials optimiert worden. Die so hergestellten Materialien können nach entsprechender Charakterisierung als Kalibriermaterial verwendet werden. Ein weitergehender Schritt ist die Bereitstellung von größeren Mengen an charakterisierten polymeren Materialien für Anwender aus Industrie und Forschung. Derartige Materialien müssen aufwendiger in Bezug auf Elementgehalt und –verteilung charakterisiert werden. In der Regel wird hierfür eine Zertifizierung der Elementgehalte angestrebt, um die Standards bei gerichtsfesten Analysen verwenden zu können. Vor dem Hintergrund des hohen Aufwands der Herstellung und Zertifizierung solcher Materialien ist es sinnvoll, deutlich größere Mengen Material bereitzustellen.

Innerhalb der Arbeitsgruppe erfolgte die Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung dieser Materialien für die besonderen Ansprüche der LA-ICP-MS und RFA. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung der Materialien für die LA-ICP-MS

3.1.2.1 Hintergrund

Herstellung zertifizierter Referenzmaterialien [188]

Im Rahmen ihres gesetzlichen Auftrags ist die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) zuständig für die Durchführung und Auswertung physikalischer und chemischer Prüfungen von Stoffen und Anlagen einschließlich der Bereitstellung von Referenzmaterialien und Referenzverfahren. Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) sind eines der wesentlichen Mittel für die Weitergabe der Messfähigkeit der BAM an Prüflaboratorien und können dort für die messtechnische Rückführung von Prüfergebnissen verwendet werden. Grundlage für die Herstellung von ZRM sind die Empfehlungen der ISO-Guides 34 und 35 [189].

Werden für die Kontrolle der Einhaltung von Gesetzen und Industriestandards neue zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) benötigt, so leitet die BAM ein Verfahren ein, wobei nach Definition der Anforderungen an die Referenzmaterialien geeignete Kandidatreferenzmaterialien beschafft werden. Diese werden mit hohem Aufwand und hohen Anforderungen an die Genauigkeit mittels Ringversuchen oder innerhalb der BAM auf chemische und physikalische Größen hin charakterisiert. Nach Versuchen, die sicherstellen, dass die charakterisierten Eigenschaften über das ganze Probengut homogen wiedergefunden und über einen definierten Lagerzeitraum stabil eingehalten werden, erstellt die BAM einen Zertifizierungsbericht und legt diesen einem internen Zertifizierungskomitee zur Prüfung vor. Empfiehlt dieses die Freigabe des Materials als ZRM, so wird das Material durch die BAM kommerziell zur Verfügung gestellt.

Die Auswahl und Beschaffung bzw. Bereitstellung von Kandidatreferenzmaterialien ist ein wichtiger Bestandteil dieses Prozesses.

Im Fall von Kunststoffmaterialien bietet sich eine Herstellung von synthetischen Kandidatreferenzmaterialien an, deren Beschaffenheit in Bezug auf relevanten Eigenschaften, wie die Gehalte an Elementen und deren Homogenität auf das Ziel der Zertifizierung ausgelegt ist. Die in dieser Arbeit bisher verwendeten Verfahren zur Herstellung von elementdotierten Kalibriermaterialien für Polymere dienen daher als Grundlage für die Erstellung einer größeren Menge an Material.

Ein aktueller Anlass hierzu ist der Bedarf an ZRM zur Überwachung der durch die EU im Fall der RoHS-Direktive festgelegten Grenzwerte.

3.1.2.2 Herstellung des Kandidatreferenzmaterials

Die RoHS-Direktive bestimmt die Grenzwerte für die Anwesenheit der Elemente Br, Cd, Cr, Hg und Pb (bzw. ihrer Verbindungen) in Elektrogeräten. Die Bestimmung dieser Elemente in diesen Produkten zum Zwecke der Produktkontrolle setzt wie beschrieben die Verfügbarkeit von entsprechenden Kalibriermaterialien voraus.

Anforderungen an die Kandidatreferenzmaterialien

Es wurden verschiedene Anforderungen an das Kandidatreferenzmaterial formuliert:

Die Polymermatrix sollte in einer möglichst großen Palette von Kunststoffen, die in der Elektroindustrie verwendet werden, eingesetzt werden. ABS ist der am häufigsten eingesetzte Werkstoff für die Herstellung von Gehäusen bei elektrischen Geräten und deren Bauteilen. Die Geräte reichen vom Mixer über den Staubsauger bis hin zum Fernseher.

Der Gesetzgeber hat für die Elemente Pb, Cd und Hg elementbezogene Grenzwerte festgelegt. Daher waren diese Elemente in den Kunststoff einzuarbeiten und die einzuarbeitenden Verbindungen waren festzulegen. Auch wurde für die Summe an bromhaltigem Flammschutzmittel für polybromierte Biphenyle und polybromierte Diphenylether außer Decabromdiphenylether ein Grenzwert von 1000 µg/g festgelegt. Für eine analytische Überwachung dieses Grenzwertes ist eine Speziationsanalytik für diese Verbindungen bei der jeweiligen polymeren Matrix erforderlich. Dies war allerdings nicht Ziel dieser Arbeit. Vielmehr soll die herzustellende Standardprobe hinsichtlich des Gesamtbroms zertifiziert werden. Sie soll somit ein einfaches Vorscreening des Gehalts an bromierten Flammschutzmitteln ermöglichen. Wird durch die Elementanalytik ermittelt, dass der Gesamtgehalt an Br in den Probe unterhalb des Grenzwertes liegt, so kann hieraus geschlossen werden, dass auch die Konzentration der Einzelverbindungen den Grenzwert nicht überschreiten wird. Eine aufwendige Speziation der bromierten Flammschutzmittel ist somit für viele Anwendungen nicht erforderlich. Gleiches gilt im Falle von Cr(VI) für das, im Gegensatz zum nicht reglementierten Cr(III), ein Grenzwert von 1000 µg/g festgelegt wurde. Die stabile Einarbeitung von Cr(VI) in eine organische Matrix ist nur äußerst schwer durchführbar, da ein Teil zum Cr(III) reduziert wird. Daher wird auch für Cr mittels elementanalytischer Methoden ein Summenparameter bestimmt, der vergleichbar den bromierten Flammschutzmitteln behandelt wird.

Die einzuarbeitenden Massenanteile an Elementen wurden auf Basis der zu überwachenden Grenzwerte festgelegt. Der Bereich der Massenanteile in den Kalibrierproben sollte die zu

überwachenden Grenzwerte unter- und überschreiten, so dass sowohl für Befunde unterhalb wie auch oberhalb der Grenzwerte Analysen erfolgen können.

Die Variation der Konzentrationsverhältnisse in den Proben erfolgte auf Grund der besonderen Anforderungen für die Verwendung der Materialien zur Kalibrierung in der RFA.

Ein Kalibrierstandard sollte als Qualitätskontrollprobe (QC) alle relevanten Elemente mit einem mittleren Massenanteil enthalten. In Tabelle 10 sind die Zielkonzentrationen für die hergestellten Materialien aufgelistet.

Abschließend waren geeignete Elementverbindungen zur Dotierung des ABS auszuwählen. In diesem Zusammenhang waren verarbeitungstechnische und metrologische Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Verarbeitungstechnisch sind organische und metallorganische Verbindungen zu bevorzugen, da sie, wie oben diskutiert, mit besserer Homogenität in die Proben eingearbeitet werden können. Aus metrologischer Sicht ist ein Referenzmaterial dann ideal zusammengesetzt, wenn seine Zusammensetzung in Bezug auf Spezies und Massenanteil möglichst ähnlich zur Analysenprobe und konstant ist [171]. Vor diesem Hintergrund waren Elementverbindungen zu wählen, die als Additive typischerweise in Kunststoffproben aus dem Bereich der Elektroindustrie eingesetzt werden.

Tabelle 10 Massenanteile für die verschiedenen Elemente in den herzustellenden Materialien in µg/g

	Br	Cd	Cr	Hg	Pb
RoHS-0	0	0	0	0	0
RoHS-1	1500	15	500	5	100
RoHS-2	100	10	1000	15	500
RoHS-3	50	5	100	25	1500
RoHS-4	1000	200	50	50	15
RoHS-5	25	100	15	100	1000
RoHS-6	5	25	1500	500	50
RoHS-7	500	2	5	1000	25
RoHS-8	15	50	25	1500	5
RoHS-QC	250	100	500	500	500

Für die Elemente Br und Pb wurden basierend auf den Vorarbeiten der Studie Decabromdiphenylether und Bleistearat verwendet. Beide Additive sind als Flammschutzmittel bzw. als Stabilisatoren in Polymeren der Elektroindustrie weit verbreitet. Die Elemente Cd, Hg und Cr werden seltener in Kunststoffe eingearbeitet. Sie finden in der Regel Verwendung als Farbstoffe. Daher wurden die gefärbten Oxide CdO, HgO und Cr₂O₃ zur Dotierung verwendet. Vor dem Hintergrund der bis jetzt vorliegenden Ergebnisse sind die

drei letztgenannten Elementverbindungen im Vergleich zu den Pb- und Br-Verbindungen schwieriger homogen in die Materialien einzuarbeiten. Alle ausgewählten Verbindungen erwiesen sich unter den Verarbeitungsbedingungen als thermisch stabil.

Extrusion

Für die Herstellung von größeren Mengen an Kandidatreferenzmaterialien ist eine fünffache Extrusion einer Charge zwar wünschenswert jedoch wenig praktikabel. Es war daher zu untersuchen, ob durch entsprechende Vorbereitung der Probe und Anpassung der Extrusionsparameter auch mit weniger als 5 Extrusionszyklen ausreichend homogene Proben für ein zertifiziertes Referenzmaterial hergestellt werden konnten.

Zur Erreichung einer ausreichenden Homogenität in einer größeren Menge an Probe, wurde das bisherige Verfahren der Elementzugabe abgewandelt. Bei dem bis jetzt angewendeten Prozess waren die Elementverbindungen als Pulver von Hand zudosiert worden. Aufgrund der vergleichbar kleinen Menge an Material war eine kontinuierliche Dosierung nicht möglich. Vielmehr wurden die Elementverbindungen während des ersten Extrusionszyklus zugegeben. Das erzeugte inhomogene Granulat wurde durch mehrfaches Durchmischen der gesamten Probencharge homogenisiert und die Elementverbindungen so in den folgenden Extrusionszyklen homogen in das Material eingearbeitet. Dieses Vorgehen war zeitlich sehr aufwendig und hatte eine starke thermische und mechanische Belastung des Polymers zur Folge, was zu einem stetigen Abbau der Polymerketten während der Extrusion führte. Dem gegenüber wurde bei der Produktion größerer Mengen an Probengut eine konstante Zugabe der Elementverbindungen während der gesamten Produktionszeit einer Charge durchgeführt. Die Elementverbindungen wurden unter Laborbedingungen exakt eingewogen und im Mörser intensiv vermischt. Die Pulvermischung wurde in PE Dosen mit einem Volumen von 1 L überführt, diese wurden verschlossen und für 4 h auf einem Rollbock homogenisiert. Das so hergestellte Pulver wurde dann mit $20 \pm 0,05$ kg ABS-Pulver vermischt. In einem Taumelmischer wurden die Pulver homogen vermischt. Dieses Material wurde während der Extrusion im Verhältnis von 1:10 Massenanteilen mit Roh-ABS in den Extruder eingebracht. Anfang und Ende der Charge wurden verworfen, sodass bereits nach dem ersten Extrusionszyklus ein Granulat mit hoher Chargenhomogenität erhalten wurde. Die so erzeugten Granulate wurden durchmischt und einem zweiten Extrusionszyklus unterzogen. Aufgrund der Reduktion der Zahl an Extrusionszyklen wurde das Material deutlich weniger thermisch belastet.

In der vorhergehenden Studie konnte gezeigt werden, dass während der Extrusion durch die auftretenden Friktionskräfte eine Zerkleinerung der Partikel der Elementverbindungen

stattfind. Vor diesem Hintergrund wurden bei der Produktion der größeren Menge an Probengut mit 390 U/min deutlich höhere Extruderdrehzahlen verwendet. Die hierbei auftretenden höheren Scherkräfte sollten zu einer besseren Zerkleinerung der Elementverbindungen während der vergleichsweise kurzen Verweilzeit des Materials im Extruder beitragen.

Die Verwendeten Extrusionsbedingungen sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Nach zweifacher Extrusion wurde das Granulat abschließend durchmischt und in Mengen von 25 kg in Säcke abgefüllt. Je Charge wurden 150 kg Material hergestellt.

Tabelle 11 Herstellungsbedingungen für die Extrusion von größeren Mengen an ABS

Temperatur	Zone 2 - 4	180°C
	Zone 5	190°C
	Zone 6 - 9	200°C
	Zone 10 - 12	220°C
	Temperatur	233°C
Drehzahl	Extruder	387 U/min
	Dosierung	10 - 17 U/min
Typ Dosierung	Gravimetrisch	
Auslastung Drehmoment	73%	
Geschwindigkeit des Granulators	75 m/min	
Systemleistung	150 kg/h	

Herstellung von Probenscheiben

Das Probenmaterial sollte als Granulat und in der Form von festen Probenscheiben mit glatten Oberflächen zur Verfügung stehen.

Pro Probensatz wurden 1500 Probenkörper mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Stärke von 1, 2 und 6 mm hergestellt. Die Bereitstellung unterschiedlicher Schichtdicken ist jedoch lediglich für die Verwendung der Materialien in der RFA relevant.

Aufgrund der hohen Anzahl konnte für die Herstellung der Probenkörper nicht auf die bereits beschriebene Methode der Heißpressung zurückgegriffen werden. Vielmehr wurde ein

Spritzgussverfahren durchgeführt. Das Granulat wurde in einer Spritzgussmaschine aufgeschmolzen und unter Druck in eine entsprechende Form eingespritzt. Hierin erkaltete die Schmelze und die erzeugten Formkörper wurden herausgeworfen. Der Aufbau einer Spritzgussmaschine ist in Abbildung 25 wiedergegeben. Der Prozess ist teilweise automatisierbar und vor dem Hintergrund der hohen Stückzahl der Heißpressung überlegen.

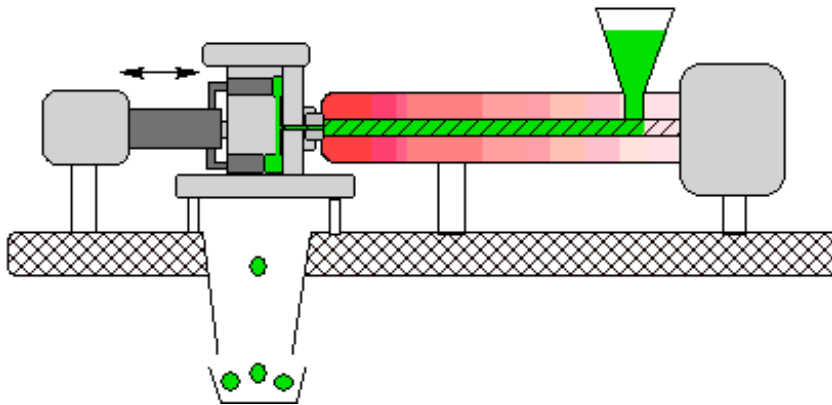


Abbildung 25 Aufbau einer Spritzgussanlage zur Herstellung von Probenscheiben aus Kunststoffgranulat

Für die angestrebten Formkörper wurde eine entsprechende Spritzgussform entworfen und angefertigt. Mit diesem Werkzeug ist die gleichzeitige Herstellung von vier Probenkörpern mit Dicken von 1, 2, 6 und 10 mm möglich. Mit Hilfe einer auswechselbaren Verteilerscheibe am Anguss können die Nester wahlweise verschlossen und somit auch nur Probenkörper von einer Dicke pro Arbeitsgang hergestellt werden. Das Werkzeug ist beidseitig verspiegelt, sodass die hergestellten Probenkörper glatte Oberflächen erhalten. Zum Auswurf der Probenkörper wird das Werkzeug mittig aufgefahren und die Materialien werden durch fahrbare Stempel freigegeben. Um Verschleppungen zwischen dem Herstellen einzelner Chargen zu vermeiden, wurde zwischen zwei Chargen mit 5 bis 7 kg des nachfolgenden Materials gespült.

Die Geräteparameter für die Erzeugung von optimalen Probenkörpern sind von den verwendeten Kunststoffen und den gleichzeitig herzustellenden Probekörpern abhängig. Bei der Geräteoptimierung wurde festgestellt, dass die gleichzeitige Herstellung von Probenkörpern mit 1, 2 und 6 mm Dicke möglich ist. Sollen Probenkörper mit einer Dicke von 10 mm hergestellt werden, so kann dies nur einzeln erfolgen. Bei Öffnung aller vier Nester würden die erzeugten Probenkörper Fehler in den Oberflächen aufweisen oder sie fallen beim Abkühlen ein. In Abbildung 26 werden Aufnahmen von mit diesem Verfahren hergestellten Probenkörpern wiedergegeben.



Abbildung 26 Aufnahme von Probenscheiben aus ABS (Dicke: 6 mm)

3.1.2.3 Quantitative Analyse der Materialien

Analyse mit NAA (Br, Cd, Cr, Hg)

Die Analysen mit Hilfe der NAA wurden am Forschungsreaktor BERII des Helmholtz-Zentrums in Berlin durchgeführt. Die Proben wurden während 16 h mit einem Neutronenfluss von $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von einem Tag erfolgte die Messung der emittierten γ -Strahlung mittels eines hochreinen Ge-Detektors (Canberra).

Bestimmung von Pb mit ICP-MS

Die Bestimmung von Pb ist mit NAA nicht möglich. Daher wurde dieses Element in jeder Charge mittels ICP-MS nach Säureaufschluss bestimmt.

Der Aufschluss der Proben erfolgte in einer Hochdruckveraschungsapparatur (Anton Paar) unter einem Stickstoffdruck von 125 bar. Es wurden dazu $100 \pm 2 \text{ mg}$ der Proben in Aufschlussgefäße von 50 mL aus Quarzglas eingewogen und mit 5 mL HNO_3 (Suprapur-Qualität) versetzt. Bei einem Arbeitsdruck von 125 bar Stickstoff im Aufschlussautoklaven wurde die Apparatur innerhalb von 30 min auf 320°C geheizt und die Aufschlussproben wurden während 45 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurden klare Lösungen erhalten, die in Messkolben von 50 mL transferiert und mit deionisiertem Wasser (max. Leitfähigkeit $0,055 \text{ }\mu\text{S/cm}$) aufgefüllt wurden. Die Bestimmung erfolgte nach einer Verdünnung der Proben um den Faktor 10 mittels ICP-MS und es wurde gegen wässrige Standardlösungen (Merck) kalibriert. Als interner Standard wurde den Proben nach dem Aufschluss jedoch vor dem Überführen in die Messkolben eine Stammlösung von Rh zugesetzt, so dass in allen Proben eine Endkonzentration von $50 \text{ }\mu\text{g/L}$ an Rh vorlag. Gemessen wurden die Signale für die Isotope ^{208}Pb und ^{103}Rh . Für jede Charge wurden 5 Bestimmungen durchgeführt.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die erhaltenen Gehalte für jedes Element wurden mit den angestrebten Werten verglichen.

Tabelle 12 Ergebnisse der quantitativen Analyse der hergestellten Materialien (in µg/g)

	Br ^(*)	Cd ^(*)	Cr ^(*)	Hg ^(*)	Pb ⁽⁺⁾
RoHS-0	< 0.1 (-)	< 2 (-)	< 1 (-)	< 0.15 (-)	< 0.5 (-)
RoHS-1	1419 ± 99 (95)	19 ± 1 (127)	461 ± 32 (92)	4 ± 0,3 (78)	93.2 ± 1 (93)
RoHS-2	98 ± 7 (98)	10 ± 1 (100)	977 ± 68 (98)	11 ± 1 (70)	495 ± 6 (99)
RoHS-3	50 ± 4 (100)	7 ± 1 (140)	101 ± 7 (101)	17 ± 1 (68)	1434 ± 8 (96)
RoHS-4	938 ± 66 (94)	183 ± 13 (92)	47 ± 3 (94)	33 ± 2 (66)	15.7 ± 1 (105)
RoHS-5	25 ± 2 (100)	100 ± 7 (100)	16 ± 1 (107)	63 ± 4 (63)	954.3 ± 13 (95)
RoHS-6	6 ± 0,4 (120)	26 ± 2 (104)	1483 ± 104 (99)	396 ± 28 (79)	60 ± 1 (119)
RoHS-7	466 ± 33 (93)	< 7 (-)	7 ± 1 (140)	878 ± 62 (88)	24 ± 1 (96)
RoHS-8	19 ± 1 (127)	49 ± 3 (98)	27 ± 2 (108)	1314 ± 92 (88)	5 ± 1 (98)
RoHS-QC	234 ± 16 (94)	86 ± 6 (86)	510 ± 36 (102)	421 ± 30 (84)	481.2 ± 6 (96)

Analyse mittels NAA (*) bzw. ICP-MS nach Aufschluss (+). Vergleich zu den angestrebten Werten (in %) in Klammern

Für Br, Cd, Cr und Pb wurden Gehalte gemessen, die den angestrebten Werten sehr ähnlich sind. Vereinzelt wurden für kleine Gehalte deutlich größere Werte gemessen. Dies kann auf Verschleppungen im Mörser zurückgeführt werden. Die Chargen wurden chronologisch hergestellt und der Mörser nur trocken gereinigt.

Für Hg wurden durchwegs kleinere Mengen als angestrebt zurückgefunden. Dies kann sowohl auf Verluste von Material an der Mörseroberfläche als auch z. B. auf eine etwaige Restfeuchte der Elementverbindung zurückgeführt werden.

Die gefundenen Abweichungen von den angestrebten Werten beeinträchtigen aber nicht den Einsatz der Materialien zur Kalibrierung in der RFA oder in der LA-ICP-MS, wenn die Abweichungen berücksichtigt werden.

3.1.2.4 Bestimmung der Mikrohomogenitäten in den hergestellten Materialien

Zuerst wurde die makroskopische Homogenität der hergestellten Materialien mit Hilfe von Analysen von 180 zufällig genommenen Proben untersucht. Die Granulate (ca. 15 g je Probe) wurden in Flüssigkeitsbecher für die RFA gefüllt und mittels WD-RFA analysiert. Die erhaltenen Intensitäten wurden gegen die mittels NAA und ICP-MS ermittelten Konzentrationen aufgetragen. Aus der geringen Streuung der Einzelwerte konnte auf eine ausreichende makroskopische Homogenität der Kandidatreferenzmaterialien rückgeschlossen werden. Die zu Grunde liegenden Studien sind aber nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die mikroskopische Homogenität der Materialien ist besonders für die Kalibrierung bei lateral hoch auflösenden Analysenmethoden wie der LA-ICP-MS von großer Wichtigkeit. Bei der Zertifizierung von Referenzmaterialien wird die Homogenität in der Regel durch die Masse an Probenmaterial angegeben, welche mindestens bei der Messung erfasst werden muss, damit der relative Fehler, der durch die Inhomogenität des Materials verursacht wird, 5% nicht überschreitet ($m_{\min,5\%}$). Die Bestimmung dieser Kennzahl ist weit aufwendiger als die bisher in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren zur Bestimmung der relativen Homogenität einer Probe. Der Vorteil dieser Kennzahl ist ihre Unabhängigkeit von der verwendeten Analyseverfahren. Sie ist ausschließlich von der Verteilung der Elementverbindungen im Material abhängig und kann somit auf andere Analyseverfahren übertragen werden.

Nach Gleichung 11 und 12 wird der bei einer Analyse gemachte Messfehler aus der Wurzel der Summe der Fehlerquadrate für das Messverfahren und das Probenmaterial bestimmt. Es ist daher möglich, den Fehler, der aus der Inhomogenität des Materials resultiert, indirekt zu bestimmen. Dazu ist es erforderlich, eine ausreichend große Anzahl von Messungen durchzuführen und in Abhängigkeit der beprobten Masse die Änderung des absoluten Messfehlers zu betrachten. Dieser Kurvenverlauf kann durch eine exponentielle Funktion beschrieben werden [185].

$$s_{\text{total}}(m) = am^{-b} + s_{\text{Methode}} \quad (14)$$

Hier ist s_{Methode} die Standardabweichung der Messmethode und m die erfasste Masse an Probe. s_{Probe} ist somit:

$$s_{\text{Probe}}(m) = am^{-b} \quad (15)$$

Der Zusammenhang zwischen der beprobten Masse und der resultierenden Unsicherheit kann mit entsprechend lateral hochauflösenden Analysemethoden bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die beprobte Masse bei einer Analyse bekannt und die s_{Methode} deutlich $< 5\%$ ist [185].

Um eine statistisch relevante Aussage machen zu können, ist eine Bestimmung mit einer ausreichenden Menge an Daten erforderlich. Daher werden bei einer Probe an n verschiedenen Messstellen Messungen durchgeführt. Bei jeweils gleich bleibend beprobtem Volumen und konstanter Dichte des Materials kann hieraus bei Kenntnis der beprobten Masse an einer Messstelle s_{total} gegen m aufgetragen werden. Aus den erzeugten Daten wird die Funktion nach Gleichung 14 anschließend mit Hilfe einer nichtlinearen Regression ermittelt. Die Bestimmung von s_{Methode} erfolgt je nach angewendeter Analysenmethode unterschiedlich. Im Falle von nicht destruktiven Methoden wie der μ -RFA kann s_{Methode} leicht ermittelt werden, indem n Messungen an einer Stelle der Probe durchgeführt werden. Diese Messungen werden von etwaigen Inhomogenitäten nicht beeinflusst und liefern daher unmittelbar s_{Methode} . Im Falle von destruktiven Methoden wie der LA-ICP-MS kann s_{Methode} nur indirekt aus der Funktion in Gleichung 14 ermittelt werden, indem man den Grenzwert der Funktion bestimmt als:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} s_{\text{total}}(m) = am^{-b} + s_{\text{Methode}} \quad (16)$$

Charakterisierung der Mikrohomogenität mittels LA-ICP-MS

Die Mikrohomogenität der hergestellten Materialien wurde mittels LA-ICP-MS exemplarisch für die Probe RoHS-QC bestimmt. Diese Probe stand besonders im Fokus der Zertifizierung, da sie für alle Elemente eine mittlere Konzentration enthält und daher zur Validierung von Analysenverfahren besonders geeignet ist.

Im Falle der LA-ICP-MS kann die ablatierte Masse aus dem Kraterdurchmesser, der Ablationsrate, der Wiederholrate und der Ablationszeit bestimmt werden. Da alle Parameter kontrolliert werden können, kann durch die Variation der Ablationszeit einfach die

gewünschte Probenmasse eingestellt werden. Voraussetzung ist, dass das Signal während einer Messung durch zeitabhängige Fraktionierungseffekte wie Kratereffekte u. ä. nicht driftet.

Anpassung des Versuchsaufbaus

Zur Feststellung von Inhomogenitäten in Proben muss das Konzentrationsprofil mit Hilfe der Analysenmethode richtig erfasst werden. Es war zu erwarten, dass sich die Aerosole, die an unterschiedlichen Stellen gebildet werden, während des Aerosoltransports durch den Probenschlauch zum Plasma vermischen. Somit können diese nicht mehr zeitlich aufgelöst analysiert werden. Informationen über räumlich benachbarte Konzentrationsschwankungen von Analyten gehen folglich verloren. Diese Effekte, die u. a. mit Strömungsprofilen zusammenhängen, sind umgekehrt proportional zur Streckenlänge, über welche das Aerosol transportiert wird. Vor diesem Hintergrund wurde die Länge des Probenschlauchs möglichst kurz und die Geschwindigkeit des Transportgases ausreichend hoch gewählt.

Ein weiterer Effekt, der zur Verwischung von verschiedenen Zonen beim Aerosol führen kann, geht auf die Spülung der Ablationskammer zurück. Durch das große Kammervolumen war zu erwarten, dass lokale Konzentrationsvariationen der Probe durch den verzögerten Transport aus der Kammer verwischt werden würden. Vor diesem Hintergrund wurde für das verwendete Ablationssystem eine neue Kammer entworfen und hergestellt. Diese zeichnet sich vor allem durch ein niedrigeres Kammervolumen aus. Eine Skizze der verkleinerten Ablationskammer ist in Abbildung 27 wiedergegeben.

Gegenüber der standardmäßig verwendeten Kammer mit einem Volumen von 132 cm^3 verfügt diese über ein Volumen von $4,75 \text{ cm}^3$. Somit kann bei gleich bleibendem Transportgasfluss das Aerosol 27 mal schneller ausgespült werden. Lokale Variationen in der Konzentration werden somit effizienter transportiert und festgestellt.

Die Ausspülcharakteristik der beiden Ablationskammern wurde experimentell verglichen. Dazu wurde die Probe RoHS-QC mit 200 Schuss für 10 s ablatiert und das Ansteigen und Abfallen des ^{206}Pb -Signals bei unterschiedlichen Transportgasflüssen beobachtet (siehe Abbildung 28).

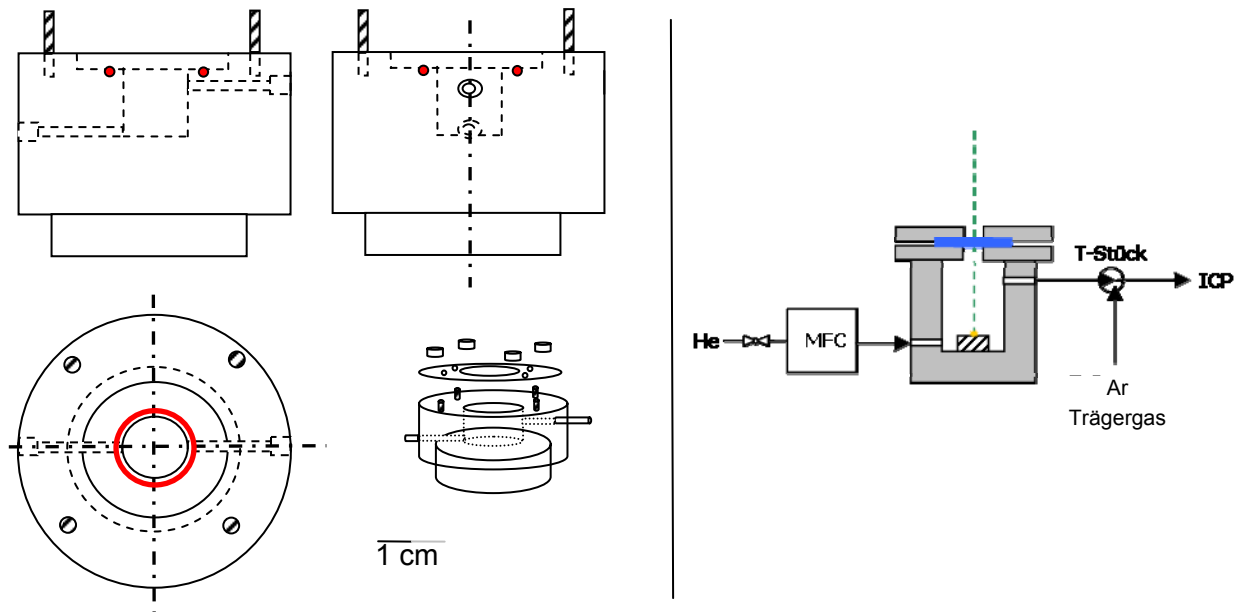


Abbildung 27 Verkleinerte Ablationskammer und Gasführung bei den Homogenitätsstudien

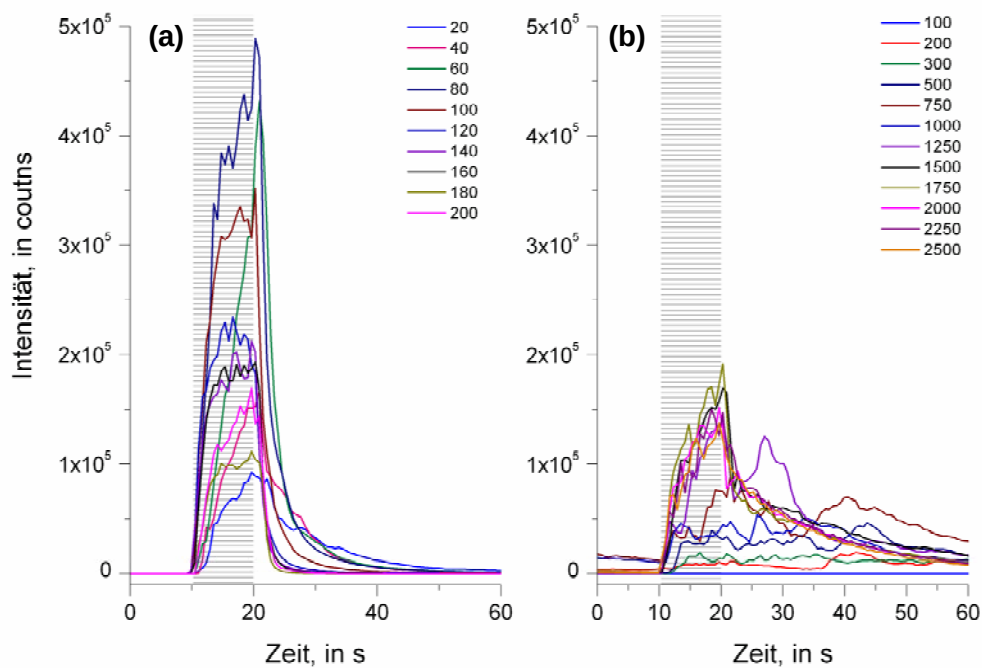


Abbildung 28 Zeitlicher Verlauf des Signals für ^{206}Pb bei der Ablation einer RoHS-QC Probe bei unterschiedlichen Transportgasflüssen (in mL/min) in Ablationskammern mit einem Volumen von $4,75\text{ cm}^3$ (a) und 132 cm^3 (b). Die grau schattierte Fläche markiert den Zeitraum der Ablation.

Wie aus den Ergebnissen in Abbildung 28 hervorgeht, weist die kleine Ablationskammer im Vergleich zur standardmäßig verwendeten Kammer einen deutlich besseren Aerosoltransport auf. Die Ausspülcharakteristik war bei einem Zellgasfluss von 120 mL/min optimal. Unter diesen Bedingungen konnte das gesamte Aerosol bereits nach 5 s in das Plasma überführt werden. Dem gegenüber wies die große Ablationszelle eine deutliche Verzögerung im Signal beim Ausspülen der Zelle auf. Auch bei einem Zellgasfluss von

2,5 L/min erreichte das Signal für ^{206}Pb nach 60 s noch nicht die Basislinie. Bei dieser Zelle muss so mit einer starken Vermischung von lokalen Konzentrationszonen gerechnet werden. Diese Zelle war daher für die Bestimmung von lateral hochaufgelösten Inhomogenitäten nur bedingt geeignet. Dem gegenüber wies die neue kleinere Ablationskammer deutlich bessere Eigenschaften für die Durchführung von Homogenitätsuntersuchungen auf. Der deutlich kleinere Zellgasfluss ($< 10\%$ des gesamten Trägergases nach Mischen mit dem Transportgas im T-Stück) macht es möglich, alternative Gase in der Ablationszelle zu verwenden ohne dass wegen der größeren Flüsse die Stabilität des Plasmas gefährdet wird. So konnte als Alternative zu Argon reines He verwendet werden. Günther et al. [190] hatten bereits beschrieben, dass die Verwendung von He zu einer deutlichen Reduktion der Elementfraktionierung und zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Partikelgrößen im Aerosol führt. Die Verwendung von He als Zellgas verminderte das durch Fraktionierung bedingte Rauschen der Analytsignale und verbesserte somit die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS zur Bestimmung der Probenhomogenität [128]. Aufgrund einer Destabilisierung des Plasmas durch He war es bisher in dieser Arbeit nicht als Ablationsgas verwendet worden. Beim Einsatz der kleinen Ablationskammer ist dies jedoch problemlos möglich. Wegen seiner bekannten Vorteile als Ablationsgas wurde He daher in allen folgenden Homogenitätsstudien verwendet.

Bestimmung von $m_{\text{min},5\%}$ für die Probe RoHS-QC mit Hilfe der LA-ICP-MS

Zur Bestimmung der Homogenität wurden aus den Formkörpern, die nach Spritzguss erhalten wurden, runde Plättchen mit einem Durchmesser von 10 mm und 1 mm Dicke ausgestanzt. Auf diesen Probenkörpern wurde an 25 Stellen Punktablationen bei den in Tabelle 13 aufgeführten Bedingungen durchgeführt.

Alle gemessenen Signale wurden auf die Intensität für ^{13}C bezogen. Für die Elemente Br und Pb wurden so Werte erhalten, die nur um einen Mittelwert streuten und keine Driften aufwiesen. Die korrigierten Signale für die Elemente Cr, Cd und Hg wiesen noch eine Drift auf (s. durchgezogene Linie in Abbildung 29a). Die Drift der Signale behindert die statistische Bewertung der Probenhomogenität für Cr, Cd und Hg. Da diese Drift nicht durch Variation der Probenzusammensetzung sondern durch Ablationseffekte hervorgerufen wird, wurde sie mathematisch korrigiert. Dies erfolgte nach einem Verfahren nach Kempenaers et al. [185].

Sie hatten vorgeschlagen, die Drift als ein Polynom 2. Ordnung an das, auf das Signal für ^{13}C bezogene, Signal für den Analyten anzufitten (s. gestrichelte Linie in Abbildung 29a). Durch anschließenden Bezug des Signals auf dieses Polynom, wird ein für die Drift korrigiertes Signal erzeugt (s. Abbildung 29b).

Tabelle 13 Bedingungen für die Homogenitätsmessungen mittels LA-ICP-MS an RoHS-QC

Laser Parameter	
Laserspannung	715 V (100%)
Wiederholrate	20 Hz
Anzahl der Schüsse je Punkt	1000
Kraterdurchmesser (Blende)	200 µm
Volumen der Ablationskammer	4,75 mL
Ablationsgas	Helium
Ablationsgasfluss	100 mL/min
Spülgas	Argon
Spülgasfluss	1 L/min
Ablationsmodus	Punktablation
Anzahl Probenpunkte	25
Shutterzeit	10 s
Zeit für Erfassung des Signals ohne Ablation	10 s
Messverzögerung ICP	20 s
Messzeit je Probenpunkt	40 s
ICP-MS Parameter	
Hilfsgasfluss	1 L/min
Äußerer Gasfluss	15 L/min
RF-Leistung	1250 W
Isotope	⁷⁹ Br, ¹³ C, ¹¹⁴ Cd, ⁵³ Cr, ²⁰² Hg, ²⁰⁶ Pb
Dwell-time	50 ms
Anzahl der Messzyklen je Probenpunkt	100

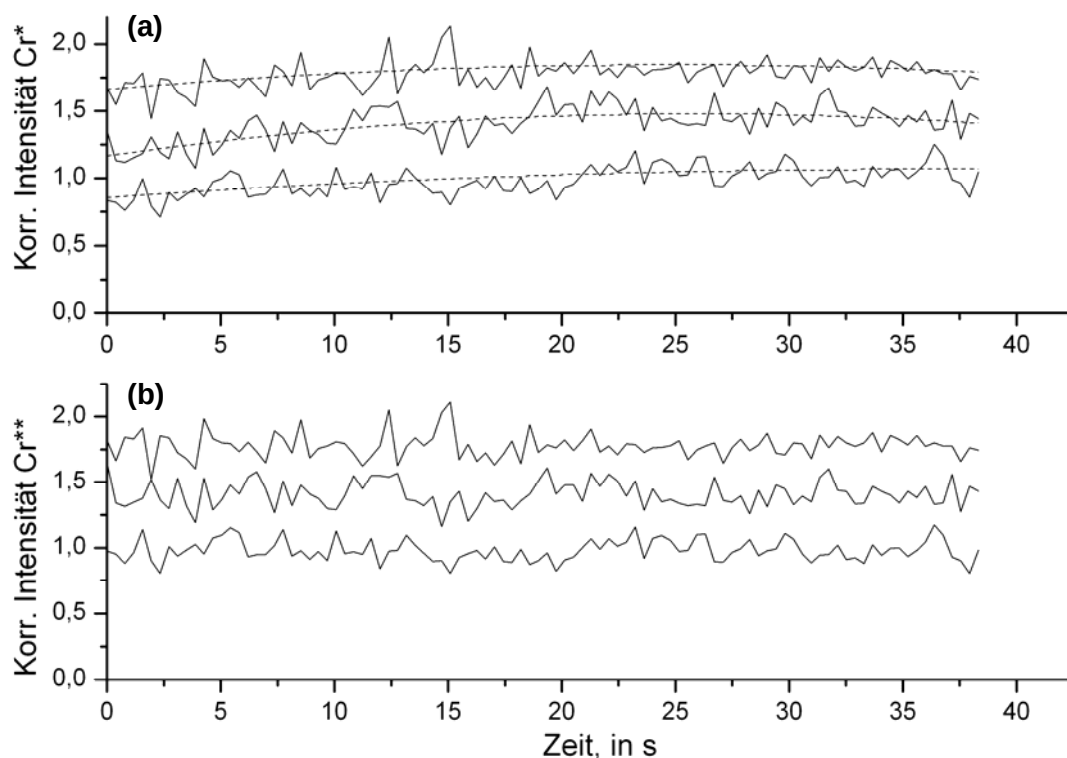


Abbildung 29 Mathematische Korrektur von drei Cr*-Signalen (durchgezogene Linien) mit Hilfe eines Polynoms 2. Ordnung (gestrichelte Linien) (a) zur Berechnung doppelt korrigierter Signale (Cr**), die um einen Mittelwert streuen (b). (Die Signale wurden mit einem Offset von 0,2 dargestellt)

Die Drift bei Signalen für längere Ablationen kann durch den Fraktionierungsindex F_{el}^* beschrieben werden [191-193]. Dieser ist das Verhältnis des Mittelwertes der aufgenommenen Signale während der ersten Hälfte zum Mittelwert des Signals während der zweiten Hälfte einer Messung. Die Fraktionierungsindizes für Signale mit und ohne mathematischer Korrektur, sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Für die Signale von Br und Pb wurden bereits ohne mathematische Korrektur für Drifte Fraktionierungsindizes nahe 1 errechnet. Dahingegen wichen die Fraktionierungsindizes für die anderen Elemente deutlich mehr von 1 ab. Für diese Elemente waren die Dirfte somit höher als für Br und Pb. Verglichen mit Literaturwerten sind die hier gefundenen Abweichungen jedoch gering. Für die Probe BCR-680 wurden Fraktionierungsindizes $< 0,7$ erhalten [185]. Diese Messungen wurden mit einem 266 nm Laser in einer größeren Ablationskammer durchgeführt und sind daher nur bedingt mit den hier durchgeführten Messungen vergleichbar.

Nach mathematischer Korrektur der Signale für Hg, Cd und Cr wurden für diese Datenreihen Fraktionierungsindizes (F_{el}^{**} in Tabelle 14) nahe 1 bestimmt. Diese Daten weisen somit keine Drift mehr auf und können zur Berechnung von $m_{min,5\%}$ verwendet werden.

Tabelle 14 Fraktionierungsindizes für die auf das Signal für ^{13}C bezogenen Signale der in der Probe RoHS-QC benutzten Elemente

	F^*_{el}	F^{**}_{el}
Br	0,98	-
Pb	0,96	-
Hg	0,91	1,02
Cd	1,19	1,01
Cr	0,89	1,00

F^*_{el} :Fraktionierungsindex für Daten nach Bezug auf das Signal für ^{13}C . F^{**}_{el} :Fraktionierungsindex für Daten nach Bezug auf das Signal für ^{13}C und anschließender mathematischer Korrektur

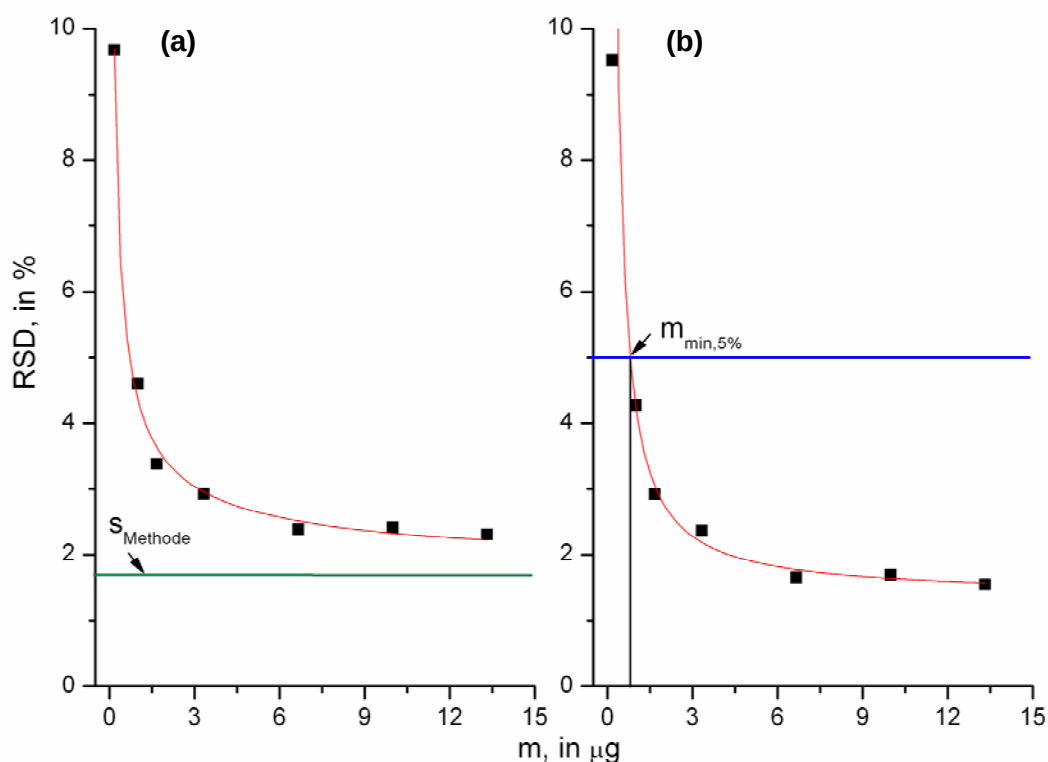


Abbildung 30 Auftragung von s_{Total} (a) und s_{Probe} (b) gegen die ablatierte Masse für das Element Cr. Gefittete Funktionen nach Gleichung 14 (rote Linie)

Dazu wurden aus den Daten der ersten 3, 5, 10, 20, 30 und 40 s während einer Ablation Mittelwerte gebildet und die relativen Standardabweichungen errechnet. Diese RSDs wurden auf die jeweils beprobte Masse bezogen. Bei einer angenommenen Ablationsrate von $0,53 \mu\text{m}/\text{Schuss}$ konnte aus der Messzeit, dem Kraterdurchmesser und der Wiederholrate die Masse an ablatiertem Material für die jeweiligen Messzeiten berechnet werden. An die so

erzeugten Daten wurde eine Funktion nach Gleichung 14 gefittet (s. Abbildung 30a) und die Methodenstandardabweichung ermittelt. Nach Korrektur der Daten für diesen Wert konnte s_{Probe} berechnet werden. An diese Daten wurde dann nach Gleichung 15 eine Funktion gefittet und $m_{\text{min},5\%}$ errechnet (s. Abbildung 30b).

In Tabelle 15 sind die Werte für $m_{\text{min},5\%}$ für alle in die Probe eingebrachten Elemente aufgelistet. Für die Auswertung ist es erforderlich, dass die Methodenstandardabweichung deutlich kleiner als 5% ist. Dies ist für Cd nicht gegeben. Dieses Element wurde mit einer kleineren Konzentration in das Polymer eingearbeitet. Aufgrund des damit einhergehenden höheren Fehlers der Zählstatistik resultierte daraus ein deutlich höherer Methodenfehler. Für Br wurde ein Methodenfehler unterhalb des zählstatistischen Fehlers bestimmt. Daher ist das Ergebnis kritisch zu bewerten. Bei einer Wiederholung des Versuchs für dieses Element wurden allerdings vergleichbare Werte gefunden. Hg weist im Vergleich zu den anderen Elementen einen signifikant höheren Wert für $m_{\text{min},5\%}$ auf.

Die hier durchgeführten Messungen bestätigten, dass die organisch bzw. metallorganisch eingearbeiteten Elemente Br und Pb eine signifikant kleinere $m_{\text{min},5\%}$ aufweisen, als die anorganisch eingearbeiteten Elementverbindungen.

Mit Hilfe des Tests nach Shapiro-Wilk [194] wurde untersucht, ob die Mittelwerte der durchgeführten Messungen über die gerasterte Probenfläche normalverteilt waren. Dies war für alle Elemente der Fall. Die Bildung von großen Partikeln oder Konzentrationsgradienten über die Probenfläche kann somit ausgeschlossen werden.

Tabelle 15 Statistische Kenngrößen zur Homogenität der Probe RoHS-QC

	Br	Pb	Hg	Cd	Cr
Korrektur	*	*	**	**	**
Normal Verteilung Mittelwerte ⁺	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
s_{Methode} (in %)	1,93	2,61	1,45	5,23	1,68
s_{Poisson} (in %)	2,45	0,28	0,46	2,66	1,01
$m_{\text{min},5\%}$ (in µg)	0,12	0,17	27,62	0,63	0,62

(+)Shapiro-Wilk-Test bei einem Vertrauensniveau von 95%, (*) Korrektur durch Bezug auf Signal von ^{13}C , (**) Korrektur durch Bezug auf Signal von ^{13}C und anschließender mathematischer Korrektur der verbleibenden Drift

Bestimmung mittels Sy- μ -RFA – Bestimmung der minimal erforderlichen Probenmenge

Die Bestimmung der $m_{\min,5\%}$ mittels LA-ICP-MS zeigt, dass die Einarbeitung von organischen Verbindungen in thermoplastische Polymere mittels Extrusion zu besseren Homogenitäten im Mikromaßstab führt, als es bei Verwendung von anorganischen Elementverbindungen der Fall ist. Die erhaltenen Werte für $m_{\min,5\%}$ sind unabhängig von der Methode. Diese Werte sollten daher mit einer alternativen lateral auflösenden Methode verifizierbar sein. Dies ist besonders für die Elemente Br und Cd von Interesse, da mittels LA-ICP-MS für diese Elemente nur geringe Signale mit einem hohen Zählfehler erhalten werden. Eine etablierte Methode zur lateral aufgelösten Bestimmung von Elementspuren ist die hochauflösende Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung (Sy- μ -RFA) [186, 195, 196]. Bei entsprechender Wahl der Anregungsparameter können bei dieser Methode auch die beiden Elemente Br und Cd, die bei der Untersuchung mittels LA-ICP-MS wegen der schlechten Empfindlichkeit nur unzureichend untersucht werden konnten, entsprechend nachweisstrark und damit mit entsprechend besserer Zählstatistik bestimmt werden.

Die experimentellen Aufbauten μ Spot [197] und BAMline [198-200] am BESSY II in Berlin wurden zur Durchführung dieser Messungen verwendet. Als Quelle wird ein 7 T supraleitender Wellenlängen-Shiftter mit einer charakteristischen Energie von 13,5 keV verwendet. Mit dieser Anregungsquelle kann elektromagnetische Strahlung in einem Bereich von 5 - 50 keV mit hoher Brillanz bereitgestellt werden.

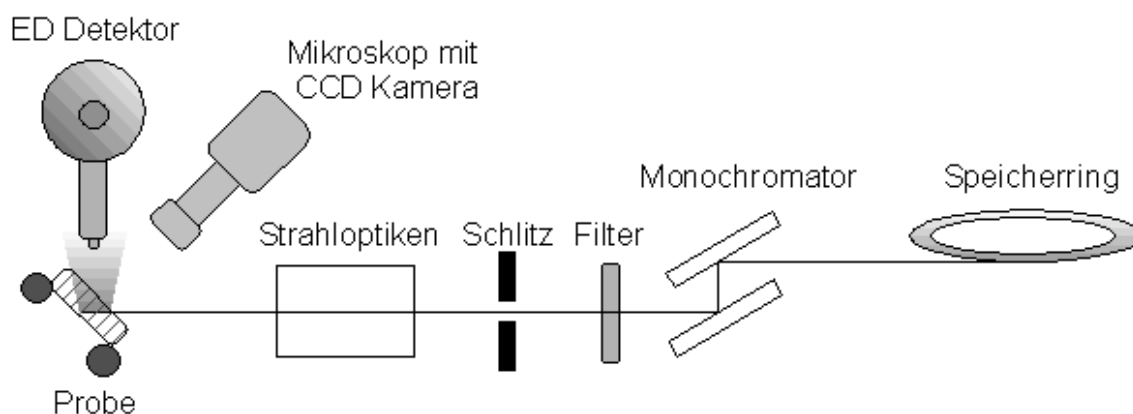


Abbildung 31 Aufbau für die Sy- μ -RFA Experimente am BESSY II

Aufgrund der hohen Strahldichte kann in diesem Bereich monochromatische Strahlung für die Anregung von Röntgenfluoreszenz eingesetzt werden. Als dispersive Elemente für den Primärstrahl dienen in beiden Aufbauten ein Multilayer-Monochromator und Si-Doppelkristall-

Monochromatoren. Die Detektion der Fluoreszenzstrahlung erfolgte energiedispersiv mit Halbleiterdetektoren. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 31 wiedergegeben.

In einem Vorversuch wurde eine 6 mm starke Scheibe von RoHS-QC an der BAMline untersucht. In einem Linienraster mit 135 Punkten wurden über die gesamte Probenbreite Messungen durchgeführt. Die Spotgröße betrug $200 \times 200 \mu\text{m}$. Die Probe wurde mit 30,0 keV angeregt und die Messzeit je Probenpunkt betrug 25 s.

Bei Messungen im Randbereich der Probe wurde eine stetige Abnahme der Fluoreszenz beobachtet. Dieser Effekt konnte allerdings nicht durch Konzentrationsschwankungen in der Probe verursacht werden, sondern beruht auf einem durch die Messanordnung verursachten Randeffekt. Aufgrund der leichten Matrix der polymeren Probe kann diese nicht als unendlich dick angenommen werden, sondern wird vom anregenden Röntgenstrahl durchstrahlt. Aufgrund der 45° Anordnung der Probe nimmt die durchstrahlte Weglänge zum Randbereich der Probe hin ab, was zum beobachteten Effekt führte. Für die Ermittlung der Probenhomogenität wurden daher lediglich Messstellen aus der Probenmitte berücksichtigt.

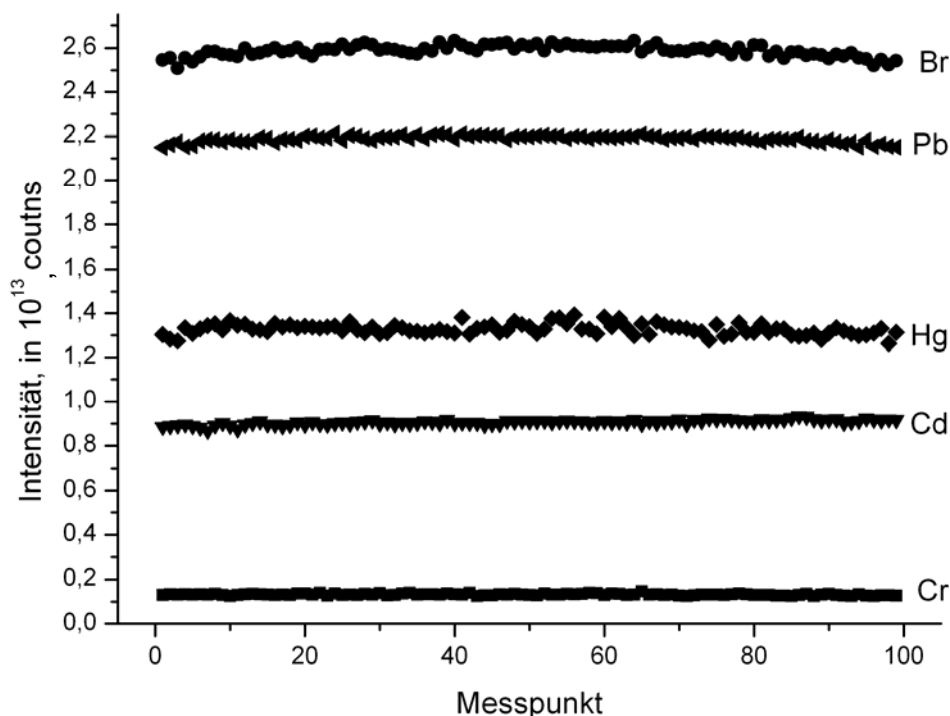


Abbildung 32 Auftragung der Intensitäten für 100 Messstellen auf RoHS-QC im Falle der Sy- μ -RFA

In Abbildung 32 sind die für die Detektortotzeit korrigierten und auf die Anregungsintensität normierten Intensitäten für 100 Probenstellen je Element aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass für alle Elemente eine homogene Verteilung in der Probe gegeben ist.

In Tabelle 16 werden die bei diesen Messungen erhaltenen relativen Standardabweichungen der relativen Methodenstandardabweichung gegenüber gestellt. Die relative Methodenstandardabweichung wurde aus 135 Wiederholungsmessungen mit gleichen Geräteparametern an einer Stelle in der Mitte der Probe ermittelt und somit durch etwaige Inhomogenitäten der Probe nicht beeinflusst.

Die totalen relativen Standardabweichungen unterscheiden sich nur geringfügig von den relativen Standardabweichungen der Methode. Lediglich für Hg und Cd können kleine Abweichungen festgestellt werden. Die Probe ist also entsprechend den gegebenen Messparametern homogen. Aufgrund der geringen mittleren Ordnungszahl der polymeren Matrix und dem damit einhergehenden geringen Massenschwächungskoeffizienten wird die Probe über die gesamte Schichtdicke durch den Primärstrahl zur Fluoreszenz angeregt. Weiterhin kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die austretende Fluoreszenzstrahlung für die hier betrachteten Elemente durch die Probe nicht signifikant absorbiert wird. Für die Beprobungstiefe konnte daher 6 mm angenommen werden.

Tabelle 16 Relative Standardabweichungen (in %) zur Ermittlung der Homogenität für die Probe RoHS-QC mit Hilfe der Sy- μ -RFA

	RSD _{total}	RSD _{Methode}
Cr	2,9	1,6
Br	0,7	1,0
Cd	1,2	1,2
Hg	2,6	0,8
Pb	0,5	0,6

Unter der Annahme eines quadratischen Probenflecks mit einer Seitenlänge von 200 μm und einer Probendichte von $1,17 \text{ g/cm}^3$ kann je Messstelle eine beprobte Masse von 280 μg errechnet werden. Dieser Wert liegt um den Faktor 10 über den mittels LA-ICP-MS bestimmten $m_{\text{min},5\%}$ für das Element Hg. Die gefundenen niedrigen Standardabweichungen für alle Elemente bestätigen somit die mittels LA-ICP-MS bestimmten niedrigen $m_{\text{min},5\%}$ -Werte.

Basierend auf diesen Voruntersuchungen wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Kempenaers et al. [177, 186, 195, 196] die Werte für $m_{\text{min},5\%}$ für die Proben RoHS 2, 3, 6, 7 und QC mittels Sy- μ -RFA bestimmt.

Die Synchrotronstrahlung wurde auf die Oberfläche von Proben mit 1 mm Dicke fokussiert. Aufgrund der Blendengeometrie wurden rechteckige Messflecken erhalten. Vor

Versuchsbeginn wurde die Größe des Messflecks gemessen und er betrug für den Versuchsaufbau an der BAMline 60 x 125 µm (Halbwertsbreite). Eine weitere Verkleinerung des Messflecks war nicht möglich, da dies zu großen Intensitätsverlusten führen würde. Gleiches galt für die Messungen am Versuchsaufbau µSpot. Der auf die Probe fokussierte Messfleck war auch hier rechteckig und war 70 x 95 µm groß. Aus diesen Abmessungen konnte geschlossen werden, dass die kleinste mit diesem Versuchsaufbau erfassbare Probenmenge 8 µg für Br, Cr, Hg und Pb (µSpot) sowie 9 µg für Cd (BAMline) betrug. Die Messung für Cd musste separat an der BAMline erfolgen, da nur dort die erforderliche Anregungsenergie von 40 keV realisiert werden konnte.

Bei jeder Probe wurden 441 Messungen mit einem Abstand von 50 µm in einem quadratischen Raster mit einer Seitenlänge von 10 mm zentral auf der Probe durchgeführt. Die Messparameter werden in Tabelle 17 aufgelistet. Die erhaltenen Spektren wurden mittels der Software QXAS (Quantitative X-ray System, IAEA, Wien, Österreich) ausgewertet und auf die Intensität des Streupeaks normiert. Für die stetige Signaldrift aufgrund des abnehmenden Synchrotronstroms konnte so korrigiert werden. Die Auswertung erfolgte, wie oben beschrieben, durch die Bestimmung von s_{Probe} in Abhängigkeit der erfassten Probenmenge. s_{total} ist für 441 unabhängige Proben mit einer Masse von je 8 bzw. 9 µg errechnet worden. Die Methodenvarianz konnte aus 441 Messungen an einer Stelle der Probe RoHS-QC ermittelt und von s_{total} subtrahiert werden. Bei allen Daten wurde zählstatistisch korrigiert.

Tabelle 17 Messparameter zur Bestimmung von $m_{\text{min},5\%}$ im Falle der Sy-µ-RFA

		Br	Cd	Cr	Hg	Pb
E_{Anregung} (keV)		20	40	9,5	20	20
Messzeit pro	RoHS 2	60	45	60	60	60
Probenpunkt	RoHS 3	40	70	10	40	40
(s)	RoHS 6	50	45	50	50	50
	RoHS 7	30	-	60	30	30
	RoHS QC	25	10	25	25	25
Analysenlinie		K_{β}	K_{α}	K_{α}	L_{α}	L_{α}
Versuchsaufbau		µSpot	BAMline	µSpot	µSpot	µSpot

Zur Bestimmung von s_{total} im Falle von größeren Massen wurde der Mittelwert aus zwei Messstellen errechnet und s_{Probe} bestimmt. Die Methodenvarianz konnte durch paarweise Mittelung bei den 441 Messungen an einer Stelle der Probe RoHS-QC ermittelt werden. Für höhere Probenmassen erfolgte die Mittelung für 4, 8, 16 und 32 Datenpunkte. s_{Probe} wurde gegen die beprobte Masse aufgetragen und es wurde nach Gleichung 14 eine Funktion gefittet. Die hieraus ermittelten Werte für $m_{\text{min},5\%}$ werden in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18 $m_{\text{min},5\%}$ für mehrere Kalibriermaterialien (in μg) und Werte für BCR-680 aus der Literatur [185]

	RoHS-2	RoHS-3	RoHS-6	RoHS-7	RoHS-QC	BCR-680
Cr	21	64	< 8 (4,7)	n. m.	19	29
Br	< 8 (2,0)	9	n. m.	< 8 (1,7)	< 8 (1,7)	1
Hg	68	< 8 (3,8)	< 8 (0,5)	< 8 (3,4)	31	3
Pb	< 8 (0,6)	< 8 (*)	< 8 (3,3)	< 8 (4,9)	< 8 (2,0)	9
Cd	< 9 (2,3)	n. m.	< 9 (1,1)	n. m.	< 9 (*)	3

n. m.: Aufgrund zu geringer Zählraten nicht auswertbar. In Klammern: RSDs (in %) aller Messungen bei $m_{\text{min},5\%} < \text{minimaler Probengröße}$, (*): s_{Probe} nicht messbar

Für einige Elemente wurden auch für die kleinste Probenmenge von 8 bzw. 9 μg Werte für $s_{\text{Probe}} < 5\%$ gefunden. Die exponentiellen Funktionen sind für diese Werte nicht extrapoliert worden. Viel mehr sind in diesem Fall die Werte für s_{Probe} in Klammern angegeben worden. Ein Wert < 5% lässt auf eine sehr homogene Verteilung für die jeweiligen Elemente in der Probe schließen.

Es wurden für $m_{\text{min},5\%}$ Werte in einem Bereich von unterhalb der kleinsten beprobten Massen bis zu 68 μg bestimmt. $m_{\text{min},5\%}$ ist für jede Probe lediglich einfach bestimmt worden. Der maßgeblich durch das Fitting bestimmte Messfehler muss daher abgeschätzt werden. Dies ist u. a. durch Überprüfung des Wertes von $m_{\text{min},5\%}$ für Pb in der Probe RoHS-7 möglich. Für s_{Probe} wurde ein Wert von 4,9% ermittelt. Somit sollte aus dem Fitting einen Wert für $m_{\text{min},5\%}$ von etwa 8 μg bestimmt werden. Es wurde ein Wert von 7,6 μg ermittelt. Hieraus kann geschlossen werden, dass $m_{\text{min},5\%}$ präzise bestimmt werden kann.

Für Pb und Br wurden die geringsten Werte von s_{Probe} gefunden. Diese Elemente konnten am homogensten in die Probe eingearbeitet werden. Für Cr wurden bei allen Proben die höchsten Werte für s_{Probe} gefunden. Pb und Br waren als organische Verbindungen in das Polymer eingebracht worden. Dieser Befund bestätigt wieder, dass zur Herstellung von Kalibriermaterialien mit möglichst homogener Elementverteilung organische Verbindungen zu bevorzugen sind.

Wie schon in den Vorstudien zur Produktion von größeren Mengen an Kalibriermaterialien beobachtet wurde, wurden für CdO niedrige Werte für $m_{\text{min},5\%}$ gefunden. Für die beiden Elemente Cr und Hg, die ebenfalls als anorganische Verbindungen eingearbeitet wurden, traten als höchste Werte für $m_{\text{min},5\%}$ 68 μg für Hg in der Probe RoHS-2 und für Cr 64 μg in der Probe RoHS-3 auf.

Für die Probe RoHS-QC wurden mit Hilfe der Sy- μ -RFA für alle Elemente mit Ausnahme von Cr Werte für $m_{\text{min},5\%}$ gefunden, die mit denen der LA-ICP-MS vergleichbar sind. Mit Hilfe der Sy- μ -RFA wurde aber für Cr ein 50-fach höherer Wert gefunden. Bei einer Überprüfung der Rohdaten wurden für dieses Element mehrere Messstellen mit deutlich erhöhter Intensität gefunden. Hieraus ist abzuleiten, dass es bei der Einarbeitung von Cr zur Bildung von Nuggets gekommen war.

In Tabelle 18 sind weiterhin die $m_{\text{min},5\%}$ -Werte für die jeweiligen Elemente aufgeführt, die für die Probe BCR-680 mit Hilfe der Sy- μ -RFA bestimmt werden konnten [172]. Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass die neuen ABS Kalibriermaterialien mit einer Homogenität, die mit der für die Probe BCR-680 vergleichbar ist, hergestellt werden konnten.

Nach der eingehenden Untersuchung der Homogenität der Materialien hinsichtlich der eingearbeiteten Analyte, können diese zur Optimierung und Kalibrierung in der LA-ICP-MS eingesetzt werden.

3.2 Optimierung der LA-ICP-MS für die Analyse von polymeren Proben

Nach der Herstellung und Charakterisierung der Kalibriermaterialien sollten diese zur Kalibrierung in der LA-ICP-MS eingesetzt werden. Es wurden zunächst die für die Empfindlichkeit der LA-ICP-MS wichtigen Parameter optimiert. Neben den Parametern der ICP-MS (Generatorleistung) wurden vor allem die Parameter der Laserablation (Laserenergie, Wiederholrate, laterale Verschiebung der Probe zum Laserstrahl) optimiert. Die als optimal ermittelten Werte für die Messparameter sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19 Optimierte Messparameter für die LA-ICP-MS

Laser Parameter	
Laserspannung	715 V / 565 - 715 V (var.)*
Wiederholrate	20 Hz / 1 - 20 Hz (var.)*
Kraterdurchmesser (Blende)	200 µm
Volumen Ablationskammer	132 mL
Ablationsgas	Argon
Spülgasfluss	1 L/min
Ablationsmodus	Linienablation
Vorschub xy-Tisch	100 µm/s / 0 - 200 µm/s (var.)*
Einspülzeit vor der Messung	60 s
ICP-MS Parameter	
Hilfsgasfluss	1 L/min
Äußerer Gasfluss	15 L/min
RF-Leistung	1250 W / 500 - 1500 W (var.)*
Isotope	⁷⁹ Br, ¹³ C, ¹¹⁴ Cd, ⁵³ Cr, ²⁰² Hg, ²⁰⁶ Pb
Dwell-time	304 ms
Anzahl der Messzyklen je Probenpunkt	30

(var)*: Optimierungsbereich der optimierten Parameter. Sonst konstant gehalten wie angegeben.

Die Intensitäten für alle Isotope zeigten über den gesamten wählbaren Energiebereich keine signifikante Abhängigkeit von der Energie des Lasers. Die bei ns-Lasern zur Ablation führenden thermischen Effekte werden im Fall von Polymeren und des verwendeten Lasers offensichtlich nicht durch die eingetragene Energie limitiert. Im Vergleich zu Glasproben weisen Polymere schon bei bedeutend niedrigeren Energien einen Abbau auf. Eine Erhöhung der Laserenergie führte bei den untersuchten polymeren Proben nicht zu einer Zunahme der Ablation des Materials.

In Abbildung 33a ist die Abhängigkeit der Intensitäten für die unterschiedlichen Analyten von der Scangeschwindigkeit (laterale Verschiebung) aufgetragen. Die Geschwindigkeit, mit der der xy-Tisch während einer fortwährenden Ablation bewegt wird, bestimmt die Tiefe der sich bildenden Krater. Die Bildung von Kratern kann in der LA-ICP-MS zu einer Änderung des Ablationsverhaltens aber auch zu einer Defokussierung des Lasers führen. Des Weiteren findet bei der Ablation mit langsamer lateraler Verschiebung eine stetige Erhitzung der Probe im Umfeld der Ablation statt. Bei der Ablation an einer Stelle (Scangeschwindigkeit = 0 µm/s) werden signifikant höhere Intensitäten für alle Analyten erzielt als bei einem Scan. Mit

zunehmender Scangeschwindigkeit nimmt die Intensität bis etwa zu 20 $\mu\text{m/s}$ ab und bleibt dann konstant.

Dieser Befund könnte mit der Erhitzung der Probenmatrix erklärt werden, bei der das Schmelzen und die Pyrolyse bei kleineren Scangeschwindigkeiten zu einer bevorzugten Ablation führte.

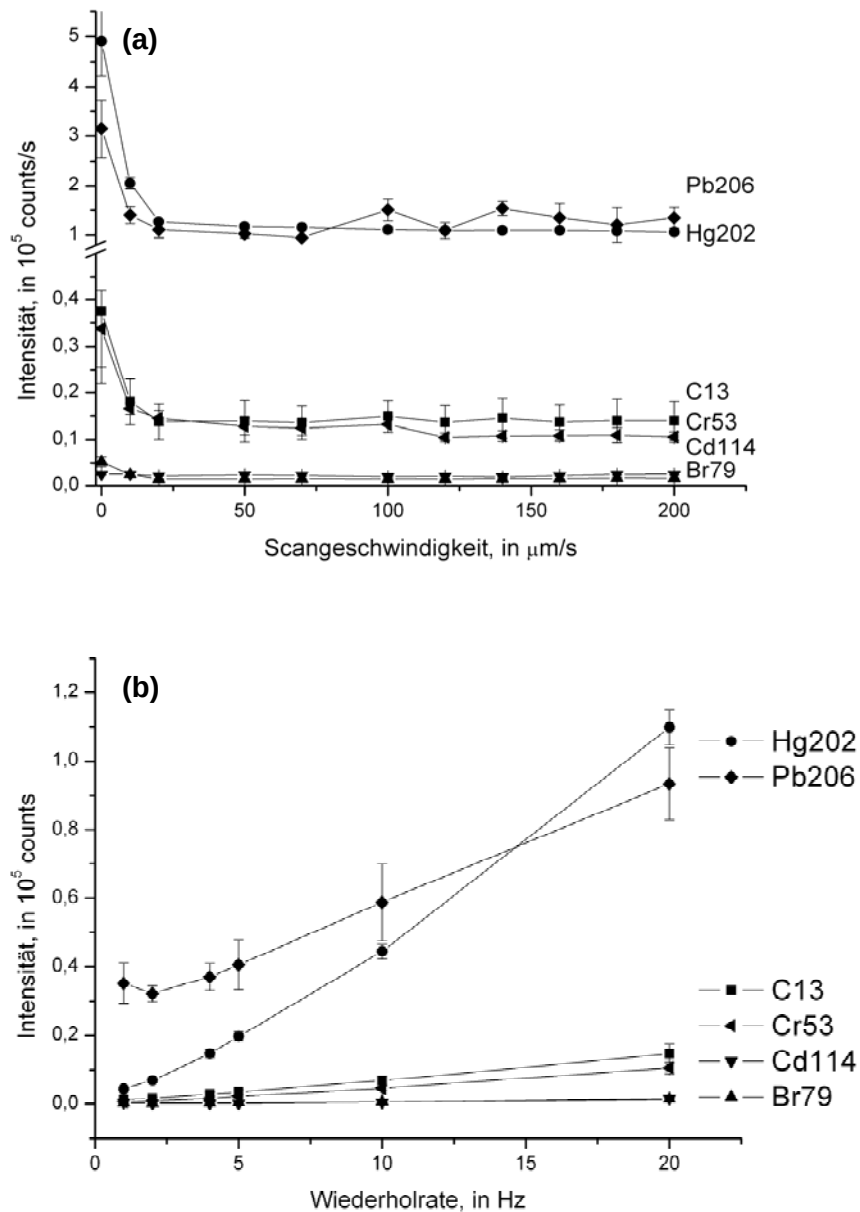


Abbildung 33 Optimierung der Scangeschwindigkeit (a) sowie der Wiederholrate (b) für die LA-ICP-MS bei der Probe RoHS-QC

In Abbildung 33b wird die Abhängigkeit der Signale von der Wiederholrate wiedergegeben. Es konnte für alle Elemente eine Zunahme der Intensitäten mit der Wiederholrate beobachtet

werden. Bei der Optimierung der Wiederholrate lag die Dauer eines Messzyklus bei 1,5 s. Bei höheren Wiederholraten ist die eingetragene Probenmasse während dieser Messzeit entsprechend höher. Die eingetragene Probenmenge korreliert direkt mit der Intensität der Analytsignale. Für den Anstieg der Empfindlichkeit mit der Ablationsrate ist daher direkt die Zunahme des Probeneintrags pro Messintervall verantwortlich.

Als wichtiger Parameter der ICP-MS wurde die Plasmaleistung optimiert. Der Einfluss der Leistung auf die Intensitäten aller Analytsignale ist in Abbildung 34 dargestellt. Das Plasma kann ab einer Leistung von 500 W stabil betrieben werden. Die höchste wählbare Plasmaleistung ist 1600 W. Es stellte sich heraus, dass bis zu einer Leistung von 900 W alle Analytsignale ansteigen und dann mit Ausnahme von Pb bei weiterer Erhöhung der Leistung konstant blieben. Das Signal für Pb fällt bei höheren Plasmaleistungen erneut ab. Dies konnte nicht mit der Zunahme der Bildung von doppelt geladenen Pb^{2+} Ionen erklärt werden. Bei einer Detektion dieser Spezies bei m/z 103 konnte nämlich keine Zunahme des entsprechenden Signals beobachtet werden.

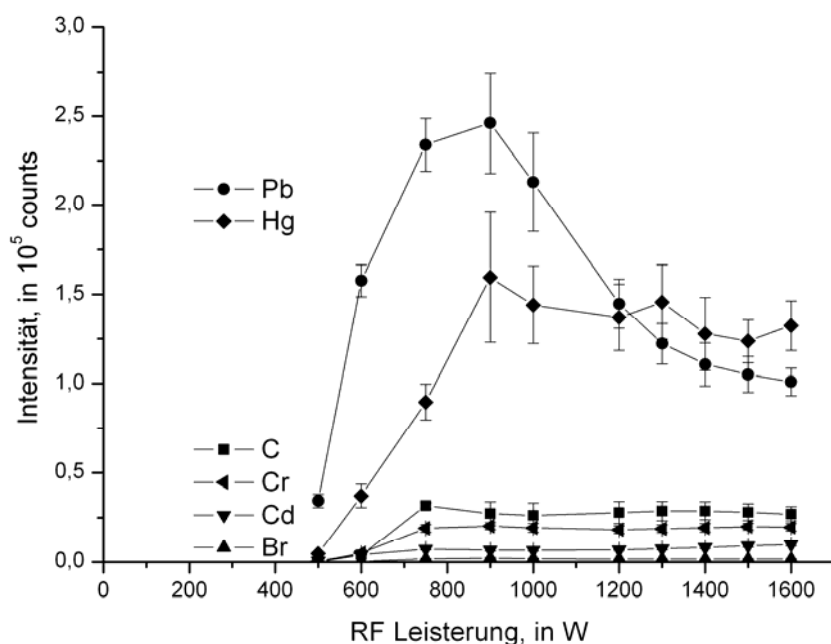


Abbildung 34 Optimierung der Leistung des Plasmagenerators für die LA-ICP-MS bei der Probe RoHS-QC

Die optimale Empfindlichkeit wurde bei einer Plasmaleistung von 900 W erreicht, während das Plasma bei einer Leistung von 1000 W robuster ist. Daher wurde eine Leistung von 1000 W für alle folgenden Versuche gewählt.

3.3 Laserablation bei polymeren Proben mit verschiedenen Ablationsgasen

Bei der Ablation von ABS-Proben unter Ar mit einer großen Anzahl von Schüssen (> 200) wurde eine schwarze Verfärbung der Probenoberfläche beobachtet (siehe Abbildung 35a). Da sich der Niederschlag leicht mit einem Tuch entfernen ließ, konnte eine pyrolytische Zersetzung der Oberfläche ausgeschlossen werden. Es wurde vermutet, dass es sich vielmehr um einen Niederschlag von ablatiertem Material handelt, der sich auf der Oberfläche rund um den Krater ablagert.

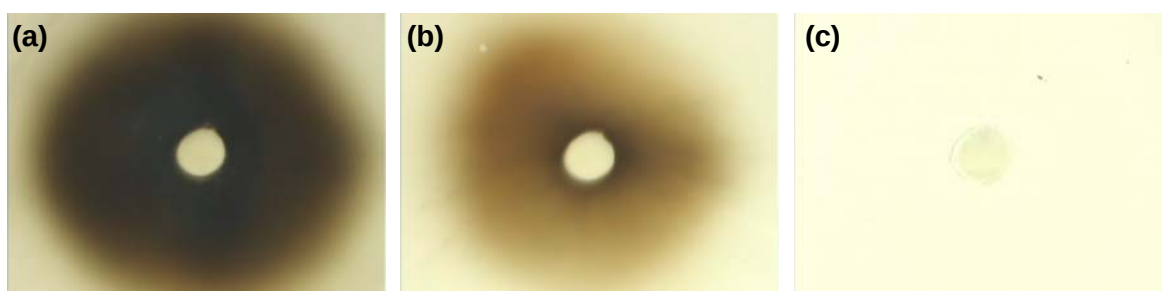


Abbildung 35 Aufnahme von Kratern bei ABS nach 1000 Laserschüssen auf einer Probenstelle unter dem Einsatz unterschiedlicher Ablationsgase: Ar (a), He (b) und O_2 (c). Laserspannung: 715 V, $\varnothing_{\text{Krater}}$: 200 μm , Wiederholrate: 20 Hz, Fluss des Ablationsgases: 100 mL/min.

Dieses Material steht für die Messung in der ICP-MS nicht mehr zur Verfügung, und führt folglich zu einer Abnahme des Nachweisvermögens des Verfahrens. Darüber hinaus ist unklar, ob es in Folge einer nichtrepräsentativen Zusammensetzung dieses Niederschlags Fraktionierungseffekte geben könnte.

Die Ablagerung von großen Partikeln um die Ablationsstelle ist für Messungen unter Einsatz von Argon in der Literatur beschrieben worden [142, 190]. Die Verwendung von He als Ablationsgas wurde für Glasproben als vorteilhaft herausgestellt. Hiermit konnten die Empfindlichkeiten für seltene Erden um den Faktor 2 - 3 verbessert werden.

Andere Autoren berichten von Intensitätssteigerungen bis zu einem Faktor von 16 [201]. Da in der angeführten Literatur nicht nur unterschiedliche Laserquellen, verschiedene Probenmatrices und sowohl ICP-OES, als auch ICP-MS Systeme verwendet wurden, ist es oft nicht möglich die vielen beschriebenen Ergebnisse kritisch miteinander zu vergleichen. Übereinstimmend wird allerdings berichtet, dass unter Verwendung von He als Ablationsgas die Bildung von Schmauchspuren auf der Probenoberfläche zurückgedrängt sowie bessere Empfindlichkeiten erreicht werden konnten. Mao et al. [201] erklärten dies u. a. mit der geringen Ionisation von He. Dies hat zur Folge, dass bei Ablationen unter He ein deutlich schwächeres Plasma auf der Probenoberfläche gebildet wird. Dadurch wird die Abschirmung

durch das Plasma offensichtlich verringert, so dass mehr Material ablatiert werden kann [131, 201, 202].

Für polymere Materialien wurde der Einsatz unterschiedlicher Ablationsgase bisher nicht systematisch untersucht. Der Einfluss des Ablationsgases auf das Nachweisvermögen bei der Analyse polymerer Proben wurde daher in der vorliegenden Arbeit anhand der zuvor charakterisierten Proben studiert.

Als Ablationsgase werden in der Regel Edelgase verwendet. Diese dienen dem Transport des bei der Ablation gebildeten Aerosols. Abgesehen von einer Abschirmung durch das gebildete Plasma, nehmen diese Gase an der Ablation selbst nicht teil. Im Fall von Polymeren ist es dagegen denkbar, die Ablation gleichzeitig mit einem chemischen Abbau der Probe stattfinden zu lassen. Wird O_2 als Ablationsgas verwendet, so wird die polymere Matrix bei dem hohen Energieeintrag und der Anwesenheit des Oxidans in CO_2 überführt. Dieser Effekt wird durch die große Oberfläche der bei der Ablation gebildeten Partikel gefördert. Bei der Verwendung von O_2 ist es hingegen nachteilig, dass es beim Eintritt in das ICP zu einer Destabilisierung und einem Erlöschen des Plasmas kommen kann. Durch die Verwendung der in Kapitel 3.1.2.4 beschriebenen kleineren Ablationskammer wird es möglich, wesentlich kleinere Volumenströme bei gleich effizientem Transport in das Plasma zu verwenden. Somit wurde es möglich, reines O_2 als Ablationsgas zu verwenden, was bei polymeren Proben eine interessante Alternative zu den bisher beschriebenen Ablationsgasen ist.

In Abbildung 35b und c sind für den Fall von ABS-Proben die Ablagerungen um den Probenkrater ($\varnothing_{\text{Krater}} 200 \mu\text{m}$) nach 1000 Laserschüssen bei der Verwendung von He und O_2 als Ablationsgase abgebildet. Es ist aus der Aufnahme ersichtlich, dass die Bildung von Schmauchspuren bei He im Vergleich zu Ar bei gleichen Bedingungen deutlich niedriger ist. Bei der Verwendung von O_2 als Ablationsgas wird keine Bildung von Ablagerungen um den Krater mehr beobachtet. Vor dem Hintergrund dieser Befunde wurde erwartet, dass die Polymermatrix der ablatierten Probenpartikel unter Verwendung von O_2 als Ablationsgas weitgehend pyrolysiert wird. Da dies zur Bildung von kleineren Partikeln im Aerosol führt, wurde erwartet, dass ein effizienterer Transport des ablatierten Probenmaterials in die ICP stattfindet. Gleichzeitig muss jedoch berücksichtigt werden, dass der erhöhte Eintrag von O_2 zu einer Destabilisierung des ICP führt, und folglich die Empfindlichkeit negativ beeinflussen kann. Aus diesem Grund war es zu klären, inwieweit die Verwendung von O_2 als Ablationsgas zu einer Verbesserung des Nachweisvermögens führen kann.

In Abbildung 36 ist der für diese Versuche verwendete Aufbau schematisch wiedergegeben. Hier kann die Ablationskammer wahlweise mit unterschiedlichen Gasen betrieben werden,

deren Durchfluss mit Hilfe von Massendurchflussmessern („mass flow controllers“ MFC) geregelt wird.

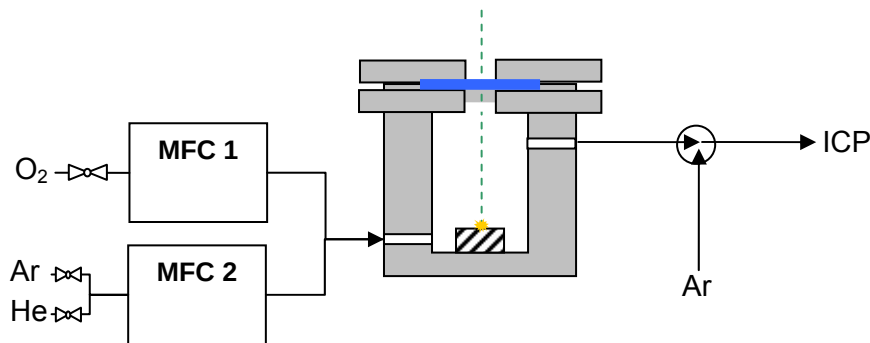


Abbildung 36 Versuchsaufbau zur Untersuchung der Ablation polymerer Proben unter Verwendung verschiedener Ablationsgase und deren Mischungen

Das ablatierte Material wird unmittelbar hinter der Kammer über ein T-Stück mit Ar (Fluss 1 L/min) gemischt und das Aerosol in das ICP transportiert. Bei den Versuchen wurden die Flüsse der Ablationsgase zwischen 20 und 100 mL/min variiert.

Nach einer Einspülzeit von 30 s wurden über einen Zeitraum von 40 s 35 Messungen der Signale für die Isotope ^{13}C , ^{53}Cr , ^{79}Br , ^{114}Cd , ^{202}Hg und ^{206}Pb durchgeführt.

Zunächst wird die Ablationskammer mit Ar gespült. Da das Ablationsgas anschließend mit der 10 fachen Menge Ar durch das T-Stück gemischt wurde, konnte aus diesem Versuch auf das Ausspülverhalten der Kammer geschlossen werden.

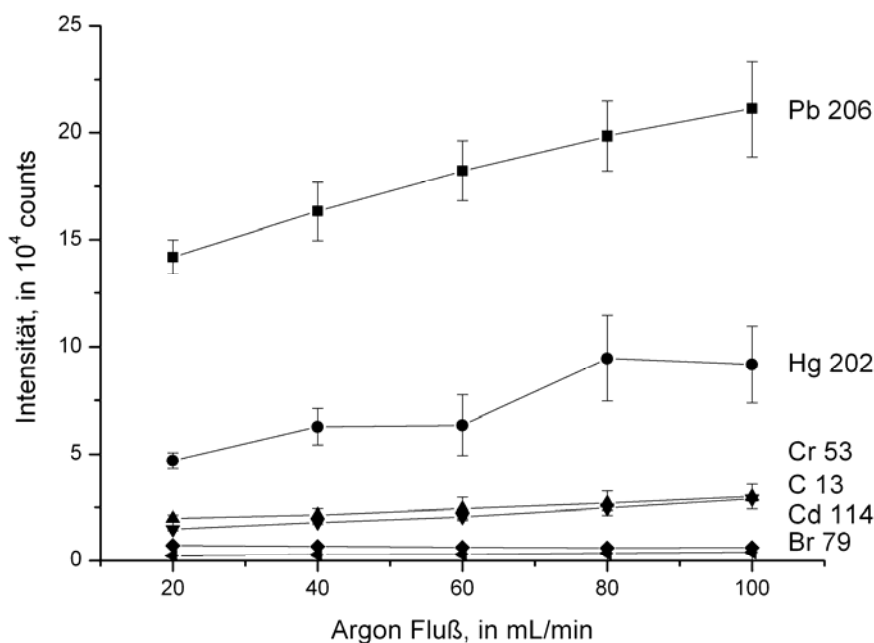


Abbildung 37 LA-ICP-MS Signale für verschiedene Analyten bei unterschiedlichen Flussraten und Ar als Ablationsgas. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Signale.

In Abbildung 37a sind die Signale für die verschiedenen Isotope gegen den Ar-Fluss durch den MFC 2 aufgetragen.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Intensitäten für alle Isotope mit dem Ar-Fluss ansteigen. Dieses ist auf eine Verbesserung der Ausspülung der Kammer zurückzuführen, wie es insbesondere durch das ansteigende ^{13}C -Signal bestätigt wird.

Bei der Verwendung von O_2 als Ablationsgas kann aus den Ergebnissen in Abbildung 38 gefolgert werden, dass Signale mit steigendem O_2 -Fluss abnehmen. Für Cr und C wird bei einem Fluss von 40 mL/min ein Maximum erreicht. Dieser Verlauf wurde zweifach registriert.

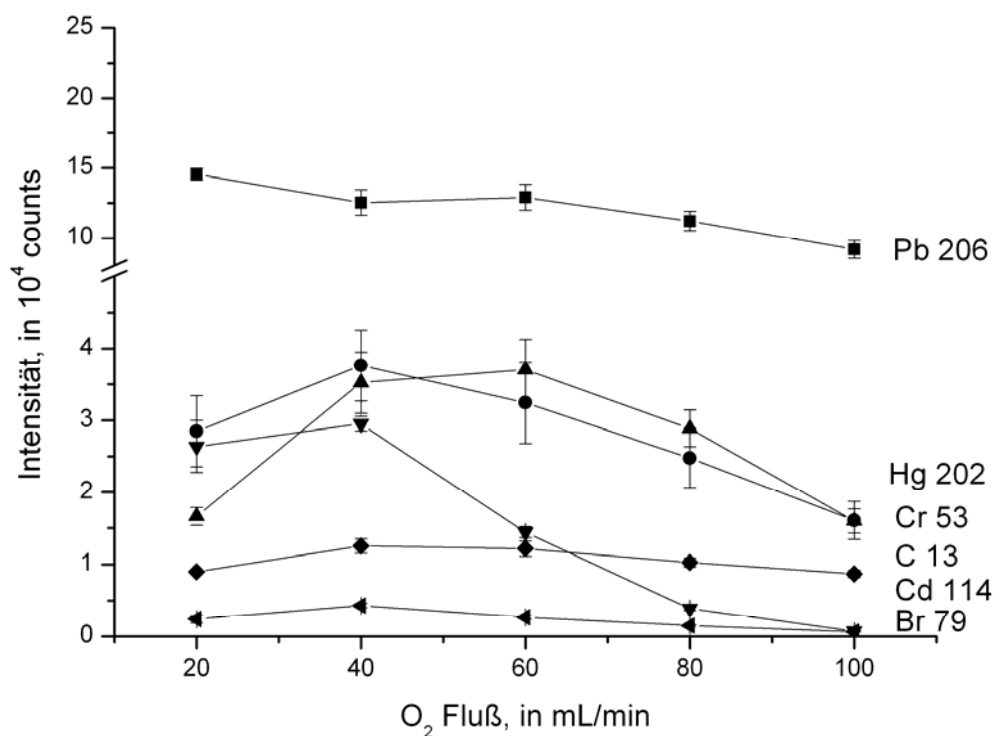


Abbildung 38 ICP-Signale für verschiedene Analyten bei unterschiedlichen Flussraten von O_2 als Ablationsgas. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Signale.

Erklärt werden kann er aus zwei gegenläufigen Effekten. Die Ablation unter O_2 -Atmosphäre führt einerseits zur Bildung eines besser transportierbaren Aerosols und andererseits kommt es bei größeren Flüssen des Ablationsgases zu einer Destabilisierung des Plasmas, und offensichtlich zu einer geringeren Ionisierung im ICP.

Aus einem direkten Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 37 und Abbildung 38 wird ersichtlich, dass durch die Verwendung von O_2 als Ablationsgas niedrigere Signale für die Isotope gefunden werden. Dies wurde besonders für Hg beobachtet. Der destabilisierende Effekt des O_2 auf das ICP führt demnach zu einer Abnahme der Ionisierung, wodurch die Vorteile einer besseren Ablation und eines geringeren Niederschlags von

Kohlenstoffpartikeln aufgehoben werden. Die Verwendung von O_2 als Ablationsgas in der gewählten Gerätekonfiguration führt somit nicht zu einer Verbesserung der Empfindlichkeit.

In Abbildung 39 wird der Einfluss des Ablationsgasflusses auf das Signal für alle Isotope bei der Verwendung von He wiedergegeben. Er ist dem bei der Verwendung von Ar als Ablationsgas ähnlich.

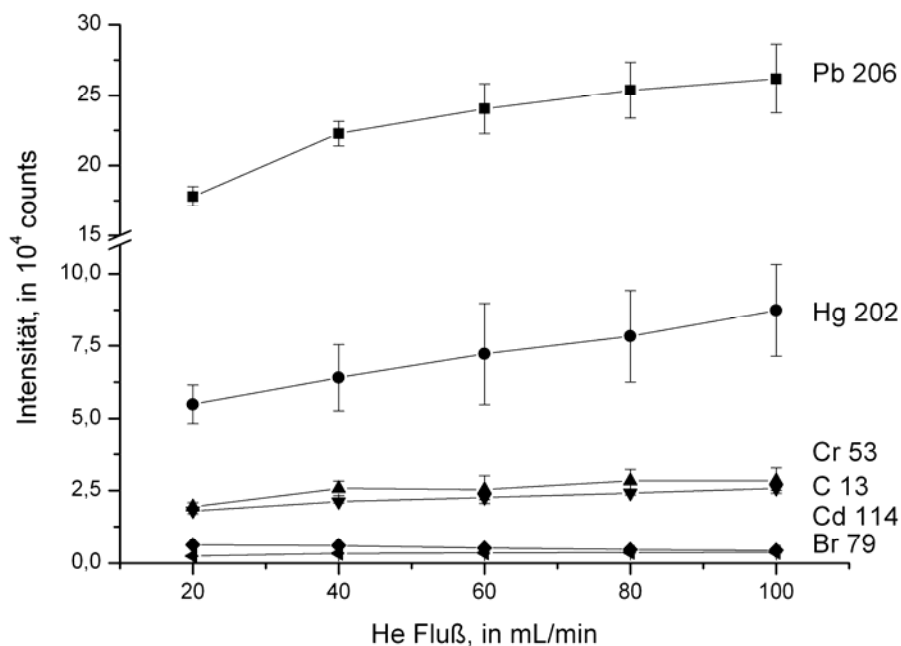


Abbildung 39 LA-ICP-MS Signale für verschiedene Analyten bei unterschiedlichen Flussraten und He als Ablationsgas. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Signale.

Für alle Isotope nehmen die Signale mit dem Fluss des Ablationsgases zu. Bei He werden im Vergleich zu Ar höhere Intensitäten gefunden. Dies deckt sich mit den in der Literatur beschriebenen Befunden, wonach die Verwendung von He als Ablationsgas zu einer Verbesserung des Nachweisvermögens führt.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Verwendung von reinem O_2 als Ablationsgas eine Verschlechterung des Nachweisvermögens bis zu einem Faktor 2,5 im Vergleich zu Messungen bei reinem Ar und He gefunden. Eine weitere Reduzierung des Flusses an O_2 ist jedoch nicht möglich, da ein gewisser Gasfluss zum Transport der Partikel aus der Ablationskammer erforderlich ist.

Vor dem Hintergrund dieser Befunde wurde der Einsatz von Gemischen von O_2 mit Ar bzw. He untersucht. Es sollte besonders untersucht werden, ob bereits kleinere Anteile von O_2 im Ablationsgas zu einer Verbesserung des Ablationsverhaltens führen können. Der für den Transport des ablatierten Materials erforderliche Volumenstrom sollte durch die zugemischten Edelgase gewährleistet werden. Bei den Versuchen wurde der Volumenstrom

des Edelgases über den MFC 2 (s. Abbildung 36) konstant auf 100 mL/min gehalten, während über MFC 1 O₂ mit Flüssen zwischen 0 und 100 mL/min zugemischt wurde.

In Abbildung 40a und b ist der Einfluss des Flusses an O₂ auf die Signale für alle Isotope wiedergegeben.

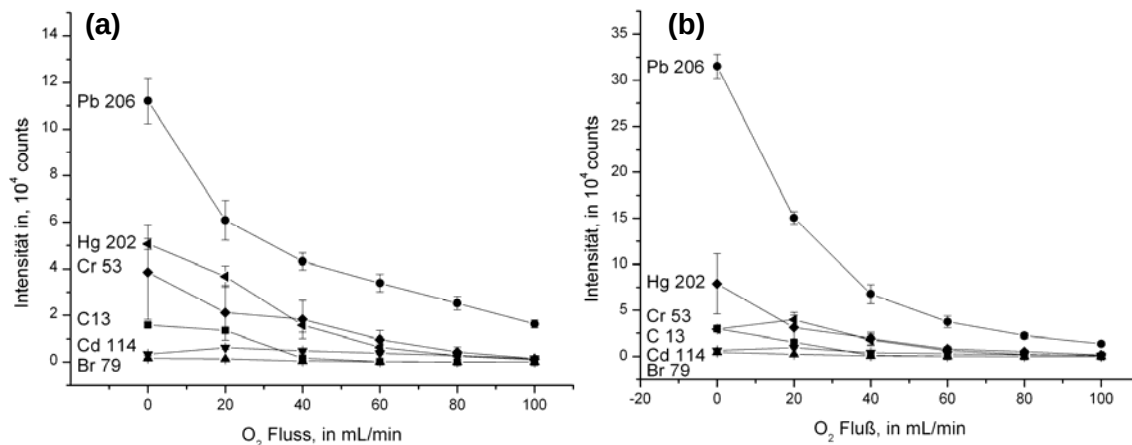


Abbildung 40 LA-ICP-MS Signale für unterschiedliche Analyten bei Gemischen von Ar (a) und He (b) mit O₂ bei verschiedenen Zumischungen von O₂. Probe: ABS-QC

Es konnte festgestellt werden, dass bereits kleine Flüsse an O₂ eine starke Abnahme der Signale verursachen. Die Verwendung von O₂ als Ablationsgas führt daher auch in Mischungen zu keiner Verbesserung des Nachweisvermögens.

Da, wie aus der Literatur bekannt, bei He die Ablagerungen im Bereich des Kraters geringer, und die Analytsignale etwas höher sind, wurde unter Verwendung des in Abbildung 27 abgebildeten Versuchsaufbaus für alle weiteren Messungen He als Ablationsgas verwendet.

3.3.1 Kalibrierung in der LA-ICP-MS mit den hergestellten Materialien

Nach der Optimierung der Parameter der LA-ICP-MS, wurde mit den hergestellten polymeren Materialien kalibriert. Dabei wurde die verkleinerte Ablationskammer eingesetzt und das Signal für ¹³C als interner Standard verwendet.

Bei jeder Kalibrierprobe wurden an drei Stellen Messungen mit je 1000 Schuss durchgeführt und die Mittelwerte der Intensitäten ermittelt. Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20 Optimierte Messparameter für die LA-ICP-MS bei der Kalibrierung mittels der hergestellten Kalibriermaterialien zur Überwachung der RoHS-Direktive

Laser Parameter	
Laserspannung	715 V (100%)
Wiederholrate	20 Hz
Anzahl der Schüsse pro Messstelle	1000
Kraterdurchmesser (Blende)	200 µm
Volumen der Ablationskammer	4,75 mL
Ablationsgas	Helium
Ablationsgasfluss	100 mL/min
Spülgas	Argon
Spülgasfluss	1 L/min
Ablationsmodus	Punktablation
Anzahl Messstellen je Kalibrierprobe	3
Shutterzeit	10 s
Zeit zur Ermittlung des Blindwertes	10 s
Messverzögerung ICP	20 s
Messzeit pro Messstelle	40 s
ICP-MS Parameter	
Hilfsgasfluss	1 L/min
Äußerer Gasfluss	15 L/min
RF-Leistung	1000 W
Isotope	⁷⁹ Br, ¹³ C, ¹¹⁴ Cd, ⁵³ Cr, ²⁰² Hg, ²⁰⁶ Pb
Dwell-time	105 ms
Anzahl der Messzyklen je Messstelle	70

In Abbildung 41 sind die Kalibriergeraden für alle Elemente wiedergegeben. Es ist ersichtlich, dass für alle Elemente eine gute Kalibrierung unter Verwendung der neuen Materialien möglich ist. Die Korrelationskoeffizienten lagen im Bereich von 0,9944 für Cd bis 0,9997 für Pb.

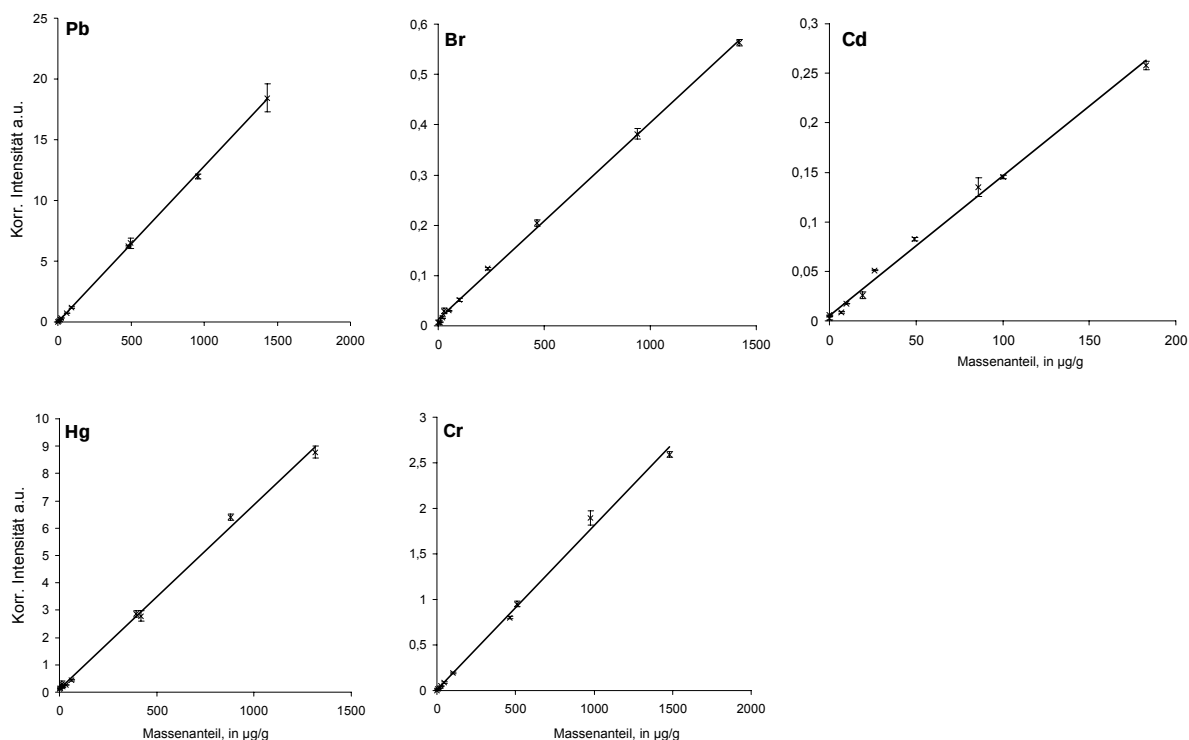


Abbildung 41 Kalibrierung in der LA-ICP-MS für alle in der RoHS-Direktive erfassten Analyten unter Verwendung der hergestellten Kalibriermaterialien. Fehlerbalken sind die Standardabweichungen für die jeweiligen Dreifachbestimmungen.

Die kleinen Fehlerbalken deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit bei den Messungen hin. Diese wird vor allem durch die hohe Homogenität, mit der die Elemente in der Polymermatrix verteilt sind, sowie mit den gut reproduzierbaren Ablationsraten und dem gleichmäßigen Transport des Materials in das Plasma sichergestellt.

Die Kalibrierfunktionen werden mit den in Tabelle 21 aufgeführten Kenngrößen wiedergegeben.

Tabelle 21 Statistische Daten für die Kalibrierung in der LA-ICP-MS für die RoHS-Direktive mit Hilfe der hergestellten Kalibriermaterialien

	Pb	Br	Cd	Hg	Cr
Steigung	0,0128	0,0004	0,0014	0,0068	0,0018
R ²	0,9997	0,9989	0,9944	0,9972	0,9965
NWG (µg/g) (*)	3,5	27	3,2	4,9	2,3

(*) 3s des Blindwertes

Die erhaltenen Nachweisgrenzen liegen zwischen 2,3 µg/g für Cr und 27 µg/g für Br. Diese Nachweisgrenzen sind zum Zwecke der Überwachung der RoHS-Direktive mehr als ausreichend. Wie in Kapitel 2.1 erwähnt wird, sind in der RoHS-Direktive Grenzwerte von 1000 µg/g (außer 100 µg/g für Cd) festgelegt.

Folglich kann die LA-ICP-MS unter Verwendung des hergestellten Standardsatzes für die Überwachung dieser Richtlinie bei ABS-basierten Proben direkt beim Feststoff verwendet werden. Diese Kalibriermaterialien decken einen breiten Anwendungsbereich für Bauteile in der Elektroindustrie ab.

Auf der Grundlage der hier vorgestellten Studien wurden Materialien hergestellt, welche der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung zur Verfügung gestellt wurden. Die Materialien werden im Jahr 2008/09 durch die BAM in einem internationalen Ringversuch zertifiziert und als erste in Europa erhältliche zertifizierte Referenzmaterialien zur Kalibrierung und Validierung von Analysemethoden zur Überwachung der RoHS-Direktive dem Anwender zur Verfügung gestellt werden.

3.4 Herstellung von kleinen Probenmengen mit Hilfe einer Knetkammer

In den vorhergehenden Kapiteln dieser Arbeit wurde die Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien mittels Extrusion ausführlich beschrieben.

Für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist es gewünscht, über ein flexibles und einfaches Verfahren für die Bereitstellung von kleineren Mengen an Kalibriermaterialien zu verfügen. Bei einem optimierten Herstellungsverfahren für polymere Kalibriermaterialien sollte man in der Lage sein, Einzel- und Multielementstandards in kurzer Zeit herzustellen. Bei der Herstellung von Kalibriermaterialien hinsichtlich mehrerer Elemente, ist es darüber hinaus wünschenswert, dass die Massenanteile für jedes Element unabhängig gewählt werden können. Eine weitere wichtige Anforderung ist die Reduzierung von aufwendigen Analysen zur Bestimmung der Analytgehalte in den Kalibrierproben.

Aufgrund des großen Totvolumens der verwendeten Anlagen, liegt im Falle der Extrusion der kleinste praktikable Ansatz im Bereich von 1 kg. Diese Menge ist für Anwendungen in der LA-ICP-MS deutlich zu groß, da oftmals nur 0,5 - 10 g Kalibriermaterial benötigt werden. Dies gilt auch für andere Methoden der Elementanalytik. So werden für Methodenentwicklungen nur 5 -15 g Kalibriermaterial pro Einzelprobe benötigt.

Die mittels Extrusion herstellbaren Materialmengen und der damit einhergehende Zeitaufwand ist daher oftmals unverhältnismäßig groß.

So wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Verfahren entwickelt und charakterisiert, womit eine quantitative Verdünnung von Analytkonzentraten (Masterbatches) bei der Erzeugung von polymeren Kalibriermaterialien verwendet wird.

Die erforderlichen Konzentrate wurden mittels Extrusion hergestellt und ihre Analytgehalte bestimmt. Die weitere Verdünnung dieser Materialien erfolgte im nächsten Schritt mittels

eines quantitativen Verfahrens. Hierbei kann der Analytgehalt der Kalibriermaterialien auf den Massenanteil der Analyten in den Konzentraten zurückgeführt werden und weitere Analysen sind überflüssig.

Die Verarbeitung von kleinen und kleineren Mengen an Kalibriermaterialien mit Hilfe einer Knetkammer ist ein etabliertes Verfahren in der Kunststofftechnik. Es zeichnet sich durch einen geschlossenen und diskontinuierlichen Betrieb aus. Der prinzipielle Aufbau einer Knetkammer ist in Abbildung 42 wiedergegeben.

Dieses diskontinuierliche Verfahren wurde für den Verdünnungsschritt gewählt, da die Bilanz von Eingangs- und Ausgangsmaterialien einfach zu kontrollieren ist.

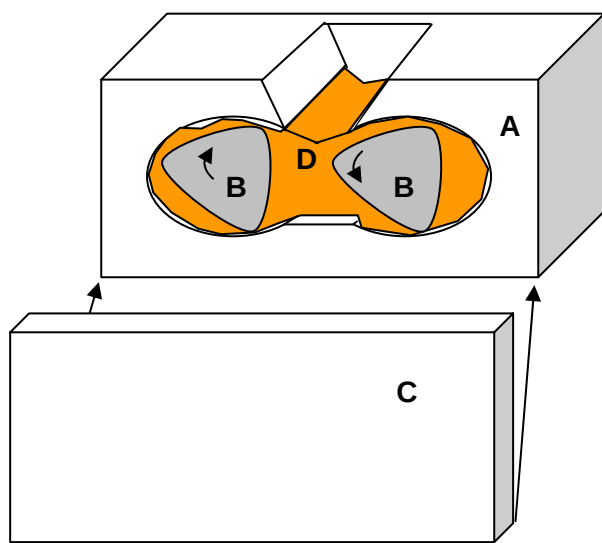


Abbildung 42 Knetkammer mit beheiztem Mantel (A), drehenden Knetelementen (B), abnehmbarem Frontteil (C) und Polymerschmelze (D).

Beim Knetkammerverfahren wird das polymere Material nach dem Einführen in dem beheizten Behälter geschmolzen. Die Schmelze wird mit Hilfe von rotierenden Knetwerkzeugen bewegt und innig vermischt. Nach der Homogenisierung des Materials kann die Frontplatte entfernt und die homogenisierte Schmelze entnommen werden. Diese ist plastisch und kann daher mit Hilfe eines geeigneten Presswerkzeugs zeitnah in eine gewünschte Probenform überführt werden.

Mit der bei dieser Studie verwendeten Knetkammer können Polymerschmelzen bis ca. 20 g LDPE verarbeitet werden. Vor dem Knetvorgang werden die mittels Extrusion hergestellten Elementkonzentrate exakt eingewogen und zusammen mit granuliertem Reinpolymer in die Knetkammer überführt und dort wie oben beschrieben verknetet.

Der geschlossene Betrieb ermöglicht eine quantitative Verdünnung der Konzentrate.

Das Verfahren ist sehr flexibel und schnell durchführbar. Die erzeugten Mengen an Kalibriermaterial entsprechen exakt den Bedürfnissen der LA-ICP-MS und der RFA. Die

Herstellung von kleineren Mengen an Kalibriermaterial ermöglicht eine äußerst effiziente Ausnutzung der aufwendig charakterisierten Elementkonzentrate. Durch die quantitative Verdünnung wird es möglich, die Konzentration der Kalibriermaterialien aus den Massenanteilen in den Konzentraten zu berechnen. Die Zahl der erforderlichen Analysen wird somit auf ein Minimum reduziert. Das Verfahren ist somit für die Herstellung von Kalibriermaterialien für Forschung und Methodenentwicklung geeignet.

Dieses Herstellungsverfahren für thermoplastische Kalibriermaterialien wurde in Bezug auf seine Richtigkeit und Anwendbarkeit für unterschiedliche Methoden der Elementanalytik an Feststoffen optimiert und charakterisiert.

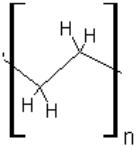
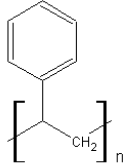
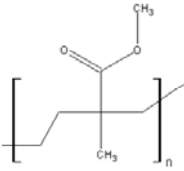
Anschließend wurden verschiedene Kalibrierproben mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens hergestellt. Die Kalibriermaterialien wurden bei der Optimierung der LA-ICP-MS für unterschiedliche Kunststoffmatrices verwendet.

3.4.1 Auswahl der polymeren Matrix und der Analyten

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von Kalibriersubstanzen auf der Basis von einfach zugänglichen thermoplastischen Polymeren. Die hergestellten Materialien sollen exemplarisch verwendet werden, um Matrixeffekte der LA-ICP-MS im Bereich der Polymere zu untersuchen. Es soll dann untersucht werden, inwieweit sich mit der LA-ICP-MS durch entsprechende Korrekturen Analysen von Proben mit ähnlicher Matrix durchführen lassen. Diese Erkenntnisse sind anschließend auf die Analyse von realen Proben im Bereich der OLEDs zu übertragen.

Aufgrund der unterschiedlichen Matrices der OLED-Materialien waren verschiedene Polymermaterialien als Basis für geeignete Kalibriermaterialien zu untersuchen. Sie wurden mit dem Knetkammerverfahren flexibel bereitgestellt. Dabei wurden Polymere mit unterschiedlichen Funktionalitäten mit bekannten Elementmengen dotiert. Die Elementverbindungen wurden in Polyethylen, Polystyrol und Polymethylmethacrylat eingearbeitet. Diese Matrices sind Vertreter von aliphatischen und aromatisch/aliphatischen Polymeren bzw. aliphatischen Polymeren mit Esterfunktionen. Weiterhin haben diese Materialien, wie in Tabelle 22 aufgelistet, sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften.

Tabelle 22 Verwendete polymere Matrices und ihre physikalische Eigenschaften

	Polyethylen	Polystyrol	Polymethylmethacrylat
Kürzel	PE	PS	PMMA
Struktur			
Summenformel	C_2H_4	C_8H_8	$C_5H_8O_2$
Molare Masse (g/mol)	28,05	104,15	100,117
Dichte g/mL	0,92	1,05	1,19
Massenanteil an Kohlenstoff	0,86	0,92	0,60
Verwendeter Typ	„Low density polyethylen“	„High impact polystyrene“	„PMMA Natur“
Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	0,32	0,16	0,18
Spezifische Wärme (kJ/kg K)	2,1	1,3	1,5

Diese Polymere wurden mit den Elementen B, Br, Cu, In, Ni, Pd und Sn dotiert. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, sind diese Elemente, die für die Alterung von elektrooptisch aktiven Substanzen in OLEDs verantwortlich gemacht werden oder auf Grund der Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse in diesen Materialien vermehrt vorkommen. Besonders die Elemente Br und B sind mit Hilfe der ICP-MS nach Aufschluss schwer bestimmbar. Neben ihren hohen Ionisierungspotentialen und der damit einhergehenden geringen Ionisierung der beiden Elemente ist besonders die Bildung von flüchtigen Spezies während des Aufschlusses problematisch. Diese Effekte können für beide Analyten zu erheblichen Minderbefunden führen. Der Verzicht auf eine aufwendige Probenvorbereitung im Falle der LA-ICP-MS war daher besonders für diese Elemente interessant.

3.4.2 Herstellung der Analytkonzentrate

Die Herstellung der Analytkonzentrate erfolgte mittels Extrusion. In Kapitel 3.1 dieser Arbeit war gezeigt worden, dass organische Elementverbindungen in der Regel homogener in Polymere eingearbeitet werden können als anorganische Verbindungen. Es wurden daher nur organische Verbindungen der Elemente in die polymere Schmelze eingearbeitet.

Br wurde als Decabromdiphenylether (Merck), Cu, In, Pd und Sn als Acetate, sowie Ni als Ni(II)acetylacetonat (Sigma-Aldrich) eingesetzt. Alle verwendeten Verbindungen waren mindestens von p.A. Qualität.

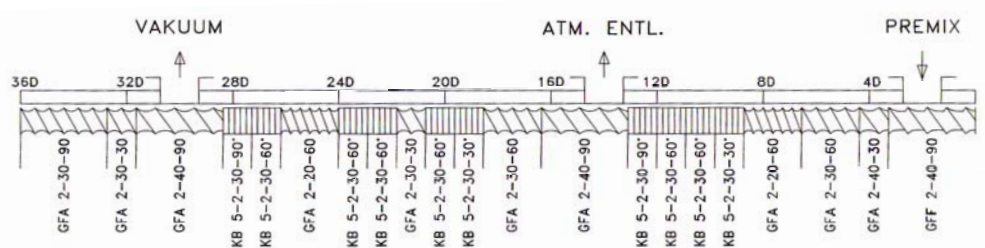
Da keine organischen B-Verbindungen gefunden werden konnten, die thermisch genügend stabil sind, um den Extrusionsprozess unbeschadet zu durchlaufen, wurde B als anorganisches Salz ($K_2B_4O_7 \times 4H_2O$) in die Polymere eingearbeitet. Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Verbindung war die schwierige Bestimmung von B. Dieses Element kann weder mittels NAA noch mit ICP-MS nach Aufschluss nachweisstark und richtig bestimmt werden. Durch die Verwendung eines Salzes mit einem für die NAA zugänglichen Gegenion (K) war eine indirekte Bestimmung von B möglich.

Die Acetate und Acetylacetonate waren wegen ihrer thermischen Eigenschaften kritisch. Da die Siedepunkte in der Nähe der Verarbeitungstemperatur lagen, musste mit Verlusten dieser Elementverbindungen gerechnet werden. Weil aber nach der Herstellung der Konzentrate mittels Extrusion eine Analyse erfolgt, ist dieser Aspekt unkritisch. Es war nur noch zu untersuchen, ob die thermischen Bedingungen beim Knetprozess zu Verlusten führen würden.

Die jeweiligen Elementverbindungen wurden als Pulver exakt eingewogen und zusammen mit dem jeweiligen Rohpolymer in den Einzug des Extruders so dosiert, dass die angestrebte Zielkonzentration von 1000 µg/g je Element erreicht wird. Jedes Konzentrat wurde zur Homogenisierung 5 mal einer Extrusion unterworfen. Für jedes Element wurde ein einzelnes Konzentrat hergestellt, das die anderen Verbindungen nicht enthielt. Die optimierten Extrusionsparameter für diese Masterbatches sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Die Elementgehalte in den so hergestellten Materialien wurden im Anschluss bestimmt.

Tabelle 23 Optimierte Parameter zur Herstellung von Masterbatches auf der Basis von PE, PS und PMMA mittels Extrusion

Temperatur		PE	PS	PMMA
	Zone1 (Einzug)	80°C	165°C	165°C
	Zone 2	165°C	170°C	170°C
	Zone 3	200°C	170°C	170°C
	Zone 4	200°C	170°C	170°C
	Zone 5	200°C	175°C	175°C
	Zone 6	200°C	175°C	175°C
	Flansch	220°C	180°C	180°C
	Düse	220°C	180°C	180°C
Drehzahl	Extruder	220 U/min		
	Dosierung	10 - 17 U/min		
Typ Dosierschnecke		groß		
Drehmoment		80 - 120 Nm		
Startgeschwindigkeit des Granulators		Stufe 5		
Schneckengeometrie				
GFA: Förderelement				
KB: Knetblock				

3.4.3 Charakterisierung der Analytkonzentrate

3.4.3.1 Quantitative Analyse

Die Vorgehensweise bei der Verdünnung der Proben in der Knetkammer setzt die Verfügbarkeit von ausreichend charakterisierten Konzentraten voraus. In den Masterbatches wurden daher mit verlässlichen analytischen Methoden die exakten Massenanteile der Analyte bestimmt. Dies erfolgte für die Elemente Cu, In, Pd, K und Br mittels NAA. Der Massenanteil für B wurde aus dem Massenanteil von K berechnet.

Die NAA-Messungen wurden am Forschungsreaktor BERII des Helmholtz-Zentrums in Berlin durchgeführt. Die Messung erfolgte unter den in Kapitel 3.1.2.3 aufgeführten Bedingungen.

Sn und Ni können mittels NAA nur unzureichend empfindlich bestimmt werden. Daher erfolgte die Bestimmung dieser Elemente mit anderen Methoden nach Säureaufschluss.

Sn wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) bestimmt. Dazu wurden die Proben (je 50 mg) in einem Hochdruckverascher mit je 0,6 mL HNO_3 und H_2SO_4 (beides Suprapur-Qualität, Merck) aufgeschlossen. Der Aufschluss erfolgte in 15 mL Glashülsen unter Stickstoffatmosphäre (125 bar) bei einer Temperatur von 320°C und einer Aufschlussdauer von 60 min. Die Bestimmungen wurden mit dem ICP-OES Optima 4300 DV mit axialer Plasmabeobachtung durchgeführt. Zur Analyse wurde die Spektrallinie Sn 189.927 nm verwendet und durch Messungen der Sn 283.998 nm Linie wurde gegen spektrale Interferenzen abgesichert. Für jede Probe wurden 5 Bestimmungen durchgeführt und die Werte gemittelt.

Die Bestimmung von Ni erfolgte sowohl mittels ICP-MS als auch mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS).

Dazu wurden je 100 mg an Probe in einem Hochdruckverascher mit je 5 mL HNO_3 (Suprapur-Qualität, Merck) aufgeschlossen. Der Aufschluss erfolgte in 90 mL Glashülsen unter Stickstoffatmosphäre (125 bar) bei einer Temperatur von 320°C und einer Aufschlussdauer von 60 min. Die Bestimmung wurde nach einer Verdünnung der Proben um den Faktor 10 mit der ICP-MS und Kalibrierung mit wässrigen Standardlösungen (Merck) durchgeführt. Als interner Standard wurde den Proben nach dem Aufschluss und vor dem Überführen in die Messkolben Rh zugesetzt, so dass in allen Proben eine Konzentration von 50 µg/L an Rh vorhanden war. Gemessen wurde das Signal für die Isotope ^{61}Ni und ^{103}Rh . Für jede Probe wurden 5 Bestimmungen durchgeführt.

Die gefundenen Massenanteile für Ni konnten durch Messungen mittels F-AAS (novAA 300, Analytik Jena) bestätigt werden. Hier wurde die Aufschlusslösung unverdünnt und unter

Kalibrierung mit wässrigen Standardlösungen mit der Acetylen/Luft-Flamme analysiert. Die spezifische Absorption bei der Ni 232,0 nm Linie wurde beim Einsatz einer Hohlkathodenlampe und einer Spaltbreite von 0,2 nm gemessen. Für den spektralen Untergrund wurde mittels der Deuteriumuntergrundkompensation korrigiert [203]. Die ermittelten Massenanteile sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24 Elementbestimmungen in den Elementkonzentraten (in mg/kg) zur weiteren Verwendung bei der Herstellung von Knetkammerproben.

	HIPS	PMMA	LDPE
Sn ⁽⁺⁾	575 ± 29	490 ± 23	490 ± 23
Ni ^(#)	624 ± 41	681 ± 26	499 ± 30
Cu ^(*)	700 ± 49	640 ± 45	770 ± 50
In ^(*)	905 ± 64	714 ± 50	820 ± 57
Pd ^(*)	528 ± 37	759 ± 53	800 ± 56
K ^(*)	1184 ± 83	1141 ± 80	1440 ± 101
B ^(**)	656 ± 46	632 ± 44	798 ± 56
Br ^(*)	696 ± 49	701 ± 49	709 ± 50

Bestimmung mit NAA ⁽⁺⁾, ICP-OES ⁽⁺⁾, ICP-MS ^(#) und aus K berechnet ^(**)

Aus den Werten wird ersichtlich, dass für fast alle Elemente der angestrebte Massenanteil von 1000 mg/kg nicht erreicht wurde. Dieses hängt mit der Prozessführung bei der Extrusion zusammen. Für das weitere Vorgehen stellen diese nichtquantitativen Dotierungen keine Schwierigkeiten dar. Es wurde aber erneut die zwingende Notwendigkeit von Kontrollanalysen bei der Einarbeitung von Elementverbindungen mittels Extrusion aufgezeigt. Für die durchzuführenden Verdünnungen wurden die in Tabelle 24 aufgeführten Massenanteile berücksichtigt.

3.4.3.2 Bestimmung der Homogenität der Elementverteilung in den Konzentraten

Aus den erhaltenen Elementkonzentraten sollten nunmehr Kalibriermaterialien mit bekannten Massenanteilen und ausreichender Homogenität hergestellt werden.

Dabei ist zu gewährleisten, dass die Elementverbindungen über die gesamte Materialmenge homogen verteilt vorliegen (makroskopische Homogenität). Weiterhin war zu untersuchen, inwieweit die Elementverbindungen ausreichend homogen in der Schmelze verteilt vorliegen

und infolgedessen eine ausreichende mikroskopische Homogenität der Kalibriermaterialien erzielt werden kann. Bei den vorhergehenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch eine dreifache Extrusion eine ausreichend makroskopische Homogenität erzielt werden kann. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass bei ausreichend häufiger Extrusion auch anorganische Verbindungen fein dispers in Polymermaterialien eingearbeitet werden können. Um den besonderen Anforderungen der LA-ICP-MS an die Homogenität der Elementkonzentrate Rechnung zu tragen, wurden die Materialien 5 Extrusionsgängen unterzogen. Vor diesem Hintergrund kann basierend auf den bisherigen Ergebnissen dieser Arbeit angenommen werden, dass eine ausreichende makroskopisch homogene Verteilung der Elemente in den Konzentraten erhalten wird.

Die intensive Zerkleinerung der anorganischen Verbindungen bei der Extrusion und die damit einhergehende gute Verteilung der Elemente in der Probe beruht auf den hohen Friktionskräften, die während des Herstellungsprozesses auftreten. Für alle drei untersuchten Polymere wurde der Extruder mit einem Drehmoment von 60 Nm je Schnecke betrieben. Beim Einsatz der Knetkammer für die Herstellung von Verdünnungen ist fraglich, ob ähnlich große Friktionskräfte auftreten. Hier waren Scherkräfte zwischen 2 Nm (LDPE und HIPS) und 4 Nm (PMMA) gemessen worden. Eine ausreichende Zerkleinerung von Partikeln muss daher bereits bei der Herstellung der Konzentrate gewährleistet werden, so dass in der Knetkammer nur noch eine Verdünnung stattfindet. Es war daher sicherzustellen, dass die Elementverbindungen bei der Herstellung der Konzentrate ausreichend homogen in der Polymermatrix verteilt und somit Materialien mit entsprechend guter mikroskopischer Homogenität erzeugt werden. Die Homogenität der mittels Extrusion hergestellten Materialien wurde mit der LA-ICP-MS überprüft. Die dabei verwendeten Messparameter sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Es wurden je Probe fünf Messungen an jeweils einer Meßstelle durchgeführt. Der Intensitätsverlauf wurde gegen die Zeit für jeden Analyten aufgezeichnet. Etwaige auftretende Kratereffekte konnten durch einen Bezug auf das Signal für ^{13}C als internen Standard korrigiert werden. Die Mittelwerte Signale und ihre relative Standardabweichungen wurden für jede Messstelle bestimmt.

Die gemittelten relativen Standardabweichungen bei 5 Messungen werden in Abbildung 43 wiedergegeben.

Bei einem Vergleich der relativen Standardabweichungen wurden je nach Element und polymerer Matrix sehr unterschiedliche Werte gefunden. So wurden für PMMA durchweg relative Standardabweichungen zwischen 4 und 10% gefunden. Für HIPS lagen die Werte zwischen 6 und 25%. Bei LDPE waren die RSD Werte am höchsten und für B war der Wert sogar 81%.

Tabelle 25 Messparameter der LA-ICP-MS für die Homogenitätsprüfung der in einer Knetkammer hergestellten Kalibriermaterialien und ihrer Elementkonzentrate

Laser Parameter	
Laserspannung	715 V (100%)
Wiederholrate	20 Hz
Anzahl der Schüsse an einer Stelle	1000
Kraterdurchmesser (Blende)	200 µm
Volumen Ablationskammer	4,75 mL
Ablationsgas	Helium
Ablationsgasfluss	100 mL/min
Spülgas	Argon
Spülgasfluss	1 L/min
Ablationsmodus	Punktablation
Shutterzeit	10 s
Zeit für die Blindwertmessung	10 s
Messverzögerung ICP	20 s
Messzeit je Messstelle	40 s
ICP-MS Parameter	
Hilfsgasfluss	1 L/min
Äußerer Gasfluss	15 L/min
RF-Leistung	1000 W
Isotope	¹¹ B, ⁷⁹ Br, ¹³ C, ⁶³ Cu, ¹¹⁵ In, ⁵⁸ Ni, ¹⁰⁶ Pd, ¹²⁰ Sn
Dwell-time	105 ms
Anzahl der Messzyklen an einer Meßstelle	30

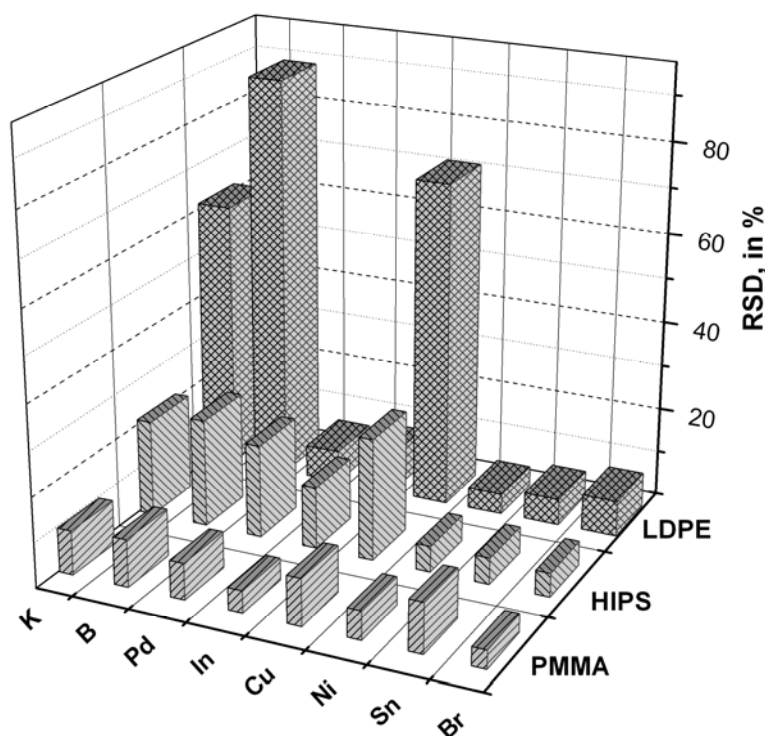


Abbildung 43 Mikrohomogenität der Elementkonzentration. Relative Standardabweichungen der auf das Signal für ^{13}C bezogenen Signale bei 5 Messungen je Probe.

Die in dieser Studie erhaltenen RSD-Werte lagen im Vergleich zu den Werten, die für ABS erhalten wurden, deutlich höher. Es ist zu beachten, dass es sich hierbei um die Auswertung von zeitaufgelösten Signalen handelt und nicht wie zuvor um Mittelwerte von Messungen. Zusätzlich zu etwaigen Inhomogenitäten wird die Varianz dieser Signale durch Fraktionierungs- und Transporteffekte bestimmt. Diese Effekte werden zwar durch Bezug auf das Signal von ^{13}C als internen Standard zurückgedrängt, dennoch sind die RSDs von zeitaufgelösten Signalen generell höher als die bei zeitintegrierten Signalen.

Der Vorteil dieser Auswertung ist, dass somit lokale Zonen mit hohem Elementgehalt (Körner oder Nuggets) sehr gut erkannt werden. In Abbildung 44 sind exemplarisch die Signalverläufe bei Messungen für Br und B in LDPE dargestellt. Während das Signal für Br nahezu konstant bleibt (gestrichelte Linie), können für B mehrere intensive Peaks beobachtet werden. Diese sind ein sicheres Zeichen für das Vorliegen von größeren Partikeln im Polymer.

Derartige Peaks wurden auch bei den Signalverläufen für Ni, K und B für LDPE beobachtet. Für simultan generierte Signale für B und K wurden zudem parallele Verläufe beobachtet. Die erhöhten Signale können demzufolge auf lokal erhöhte Konzentrationen für das Salz beider Elemente zurückgeführt werden. Die erhöhten RSD-Werte für B, K, Pd und Cu in HIPS waren ebenfalls auf unterschiedlich stark ausgeprägte Peaks zurückzuführen. In PMMA treten lediglich bei Sn in begrenztem Umfang Signalsprünge auf. Die Elemente

scheinen also in unterschiedlichen Polymeren verschieden homogen verteilt zu sein. Diese Beobachtungen könnten mit der unterschiedlichen Sprödigkeit der Polymere zusammenhängen. So ist besonders PMMA im Vergleich zu den beiden anderen Polymeren deutlich spröder. Man kann sich vorstellen, dass dieses besonders im Schmelzbereich des Extruders zu erhöhten Reibungskräften führt, welche die Zerkleinerung der Materialien fördern. Dies müsste sich besonders für die Elemente K und B deutlich machen, da diese als anorganisches Salz in die Polymere eingebracht wurden und daher nur durch Friktion fein verteilt werden können. Alle anderen Elemente wurden als organische Verbindungen in die Schmelze gegeben und können bei einer entsprechend ähnlichen Polarität von Schmelze und Elementverbindung gelöst werden. Die verwendeten Elementverbindungen (Acetate und Acetylacetonate) sind vergleichsweise polar. PMMA weist daher als polare Matrix das größte Potential auf, diese zu lösen und somit homogen zu verteilen.

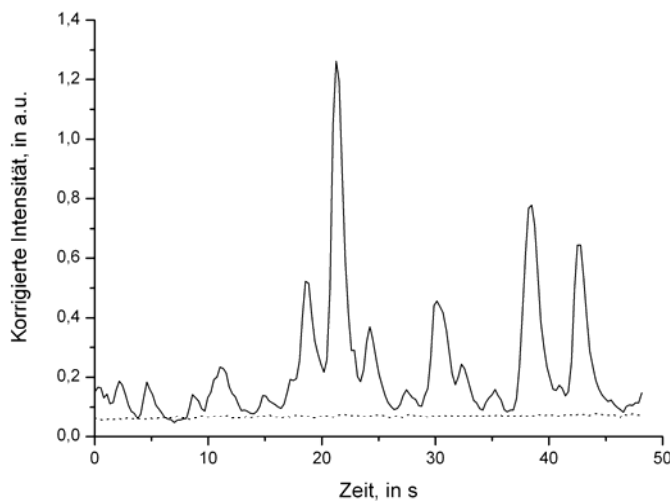


Abbildung 44 Zeitaufgelöste Signalverhältnisse für $I(^{11}\text{B})/I(^{13}\text{C})$ (Linie) und $I(^{79}\text{Br})/I(^{13}\text{C})$ (Punkte) bei einer Ablation mit 1000 Schüssen auf LDPE Konzentraten.

Für das unpolare LDPE ist dieses weniger wahrscheinlich. Es ist jedoch fraglich, inwiefern die Elementverbindungen bei den thermischen Beanspruchungen stabil bleiben. Es ist also auch denkbar, dass die Elemente zwar als Acetate und Acetylacetonate eingebracht wurden, jedoch durch thermische Zersetzung abschließend als Oxide oder Salze vorliegen. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde in dieser Studie jedoch nicht weiter untersucht. Vielmehr war nach Herstellung der Knetkammerproben zu bewerten, ob die mit dieser Methode erzeugbaren Materialien ausreichend homogen sind, um mit ihnen in der LA-ICP-MS eine Kalibrierung durchzuführen.

Ausgehend von den so charakterisierten Konzentraten wurden im Anschluss Kalibriermaterialien mit Hilfe der Knetkammer hergestellt.

3.4.4 Herstellung der Knetkammerproben

Aus den mit Hilfe der Extrusion hergestellten Elementkonzentraten wurden im Folgenden Multielementstandards hergestellt. Es wurden dabei Kalibriermaterialien mit ansteigendem Massenanteil der Elemente in einem Konzentrationsbereich von 0 - 50 mg/kg hergestellt.

Hierzu wurden die Elementkonzentrate direkt als Granulat mittels einer Analysenwaage mit einer Präzision von $\pm 0,1$ mg eingewogen; es wurde mit undotiertem Polymer auf eine Gesamtmasse von 7 g aufgefüllt und durch Schütteln gründlich vermischt.

Zusätzlich wurde ein Teil der Ausgangsmaterialien sowie die reinen Polymere nach Versprödung in flüssigem Stickstoff mit Hilfe einer Ultrazentrifugalmühle (ZM1, Retsch) zu einem Pulver mit einer Korngröße $< 500 \mu\text{m}$ vermahlen. In der Knetkammer wurden Kalibrierreihen sowohl auf Basis der Granulate, wie auch mit Hilfe der Polymerpulver hergestellt.

Der Knetkammerprozess war im Vorfeld optimiert worden, wobei ermittelt wurde, dass eine optimale Füllhöhe für die verwendete Knetkammer bei 7 g LDPE erreicht ist. Ein weiterer Verfahrensparameter war die Temperatur des Kammermantels, die auf $180 \pm 3^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Die Knetelemente wurden mit einer Geschwindigkeit von 70 U/min betrieben. Das Drehmoment der Knetelemente wurde während des Verarbeitungsprozesses gemessen. Nach Einfüllen der Polymermischungen in die Knetkammer werden diese an den heißen Wandungen geschmolzen und verbinden sich zu einer Schmelze. Es wurde festgestellt, dass das Drehmoment dann schlagartig ansteigt. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Knetprozess für 300 s weitergeführt. Diese Knetzeit erwies sich für alle drei Materialien als die maximal mögliche Verarbeitungszeit. Die zeit- und temperaturabhängigen Optimierungsversuche zeigten, dass ein längeres Kneten des Materials sowie höhere Manteltemperaturen zu einem merklichen Abbau der Polymere führt. Dies äußerte sich in einem Verkleben der Schmelze an den Kammerwandungen und Werkzeugen. Solche Schmelzen erwiesen sich für eine weitere Verarbeitung als nicht verwertbar.

Nach Ablauf der Knetzeit wurde die Knetkammer abgeschaltet und nach Stillstand geöffnet. Die heiße Schmelze wurde entnommen, unmittelbar in ein Presswerkzeug aus Edelstahl überführt und mittels einer Hydraulikpresse bei einem Druck von 10 t zu Probenscheiben mit 40 mm Durchmesser verpresst. Dieser Druck wurde über einen Zeitraum von 5 min konstant gehalten und die Schmelze im kalten Gesenk so rasch abgekühlt. Nach Ende des Pressvorgangs wurden die runden Probenkörper mit glatter Oberfläche aus dem Gesenk entnommen und bis zur weiteren Verwendung in PE-Probentütchen gelagert.

3.4.5 Überprüfung der quantitativen Einarbeitung

Aufgrund des geschlossenen Betriebs sollte eine Verdünnung von Konzentraten in einer Knetkammer prinzipiell zu quantitativen Verdünnungen führen. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in dem damit zusammenhängenden niedrigen Bedarf an Kontrollmessungen. Es ist jedoch zu belegen, dass eine quantitative Verdünnung von Konzentraten in der Knetkammer tatsächlich auch realisiert wird.

Zu diesem Zweck wurden für alle Elemente Verdünnungsreihen mit analysierten Konzentraten hergestellt. Für alle Elemente wurden bei den drei Materialien 7 Proben mit nominalen Massenanteilen zwischen 0 und 50 µg/g hergestellt. Die Analyse der Proben erfolgte zunächst mittels WD-RFA. Die erhaltenen Intensitäten wurden anschließend gegen die aus den Verdünnungen errechneten Elementkonzentrationen in den Materialien aufgetragen. Für die Analysen der erstellten Probenreihen wurde eine WD-RFA (S4 Pioneer) der Fa. Bruker AXS verwendet, wobei ein Probenfleck von 34 mm Durchmesser erfasst wurde. So wird nahezu die gesamte Probenmenge analysiert und Störungen durch mikroskopische Inhomogenitäten werden somit eliminiert. Die gewählten Messparameter werden in Tabelle 26 aufgelistet.

Die gemessenen korrigierten Intensitäten wurden gegen die nominalen Massenanteile der jeweiligen Elemente aufgetragen. Die Korrelationskoeffizienten für die linearen Ausgleichsgeraden werden in Tabelle 27 aufgelistet.

Es wurden Korrelationskoeffizienten zwischen 0,9912 für Cu in LDPE und 0,9999 für Sn in HIPS erhalten. Eine systematische Verteilung war bei den Korrelationskoeffizienten nicht zu erkennen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die leichten Schwankungen durch Fehler bei der Probenpräparation bzw. durch geringe Verluste bei der Verarbeitung zu erklären sind. Die durchweg guten Korrelationskoeffizienten verdeutlichen, dass eine reproduzierbare Einarbeitung der Elemente in die polymere Matrix erreicht werden konnte. Weiterhin kann aus diesen Ergebnissen gefolgert werden, dass über den gesamten Massenanteilsbereich eine quantitative Verdünnung möglich ist. Nichtsystematische Fehler bei der Herstellung der Kalibriermaterialien mittels Knetkammerverfahren können aufgrund dieser Messungen ausgeschlossen werden.

Tabelle 26 Messparameter der WD-RFA für die Überprüfung der quantitativen und reproduzierbaren Einarbeitung in der Knetkammer

Messatmosphäre	Vakuum				
Kollimatormaske	34 mm				
Peak Messmodus	Feste Linien				
Zielpräzision	0,3%				
Maximale Messzeit	300 s				
Kollimator	0,46° (Öffnungswinkel)				
Röhre	Rh-Anode				
Anregung	60 kV; 50 mA				
Verwendete Linie	$K\alpha_{1,2}$				
	Kristall*	Filter	2 Θ für Linie	Detektor	Anzahl Untergrundmesspunkte
K	(1)	100 μ m Al	136.636	Flow counter	1
Ni	(1)	keiner	48.702	Szintillationszähler	1
Cu	(1)	keiner	45.023	Szintillationszähler	2
In	(2)	200 μ m Cu	20.747	Szintillationszähler	3
Br	(1)	keiner	29.958	Szintillationszähler	2
Pd	(1)	200 μ m Cu	23.756	Szintillationszähler	1
Sn	(2)	keiner	19.858	Szintillationszähler	2

* (1): LiF200 (2d = 4,026 Å); (2): LiF 220 (2d = 2,848 Å)

Tabelle 27 Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden für die mit der RFA gemessenen Intensitäten und die nominalen Massenanteile der Elemente in den mit der Knetkammer hergestellten Multielementproben (N = 7); Verdünnung aus Pulvern

Polymer	Sn	Ni	Cu	In	Pd	K	Br
HIPS	0,9999	0,9954	0,9954	0,9993	0,9998	0,9997	0,9969
PMMA	0,9998	0,9976	0,9998	0,9998	0,9996	0,9998	0,9998
LDPE	0,9997	0,9992	0,9912	0,9999	0,9996	0,9985	0,9999

Weiterhin war zu belegen, ob bei der Verdünnung systematische Fehler aufgetreten sind. Solche Fehler werden durch die Auftragung der Intensitäten aus der WD-RFA gegen die nominalen Massenanteile nicht aufgedeckt.

Deswegen wurden die Wiederfindungsraten für die Elemente in den Proben mit einer nominalen Konzentration von 50 µg/g mittels ICP-MS nach HPA bzw. NAA bestimmt. In Tabelle 28 sind die erhaltenen Wiederfindungsraten für alle Elemente (außer Sn) aufgelistet. Die angegebenen Vertrauensbereiche konnten durch eine Fehlerfortpflanzung der Messfehler und die Berücksichtigung des Vertrauensbereichs bei der Bestimmung der Massenanteile der Elemente in den Elementkonzentraten ermittelt werden.

Tabelle 28 Wiederfindungsraten (in %) für die eingearbeiteten Elemente in der Probe mit einem nominalen Massenanteil von 50 µg/g. Vertrauensbereiche aus der Fehlerfortpflanzung bei der Analyse der Konzentrate und der Bestimmung der Elementgehalte in den verdünnten Proben.

	HIPS	PMMA	LDPE
Ni ⁽⁺⁾	133 ± 13	102 ± 8	139 ± 20
Cu ⁽⁺⁾	94 ± 11	94 ± 8	136 ± 21
In ^(*)	94 ± 9	103 ± 10	95 ± 10
Pd ^(*)	100 ± 10	98 ± 10	100 ± 10
B ^(**)	112 ± 11	109 ± 11	115 ± 15
Br ^(*)	107 ± 11	104 ± 10	98 ± 10

Analyse mittels NAA ^(*), ICP-MS⁽⁺⁾, aus K berechnet ^(**)

Die aufgelisteten Werte verdeutlichen, dass für eine Reihe von Elementen eine quantitative Einarbeitung in die untersuchten Polymere möglich ist. Die Elemente In, Pd, B (als K) und Br konnten im Bereich der Messgenauigkeit im vollen Umfang in den Proben wieder gefunden werden. Für Ni in LDPE und HIPS sowie für Cu in LDPE wurden deutlich höheren Konzentrationen wiedergefunden. Für diese hohen Werte waren aber gleichzeitig hohe relative Standardabweichungen mit bis zu 17% für Cu in LDPE bei den Wiederfindungsversuchen mit ICP-MS erhalten worden. Es kann für diese Proben daher nicht ausgeschlossen werden, dass Inhomogenitäten des Materials die Wiederfindungsraten verfälschten. Die Homogenität der Materialien wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3.4.6 Charakterisierung der Homogenität der Knetkammerproben

Die Bestimmung der Homogenität der Verteilung der Elemente der in der Knetkammer hergestellten Probenscheiben wurde bei Materialien mit einer Elementkonzentration von 50 µg/g durchgeführt. Hierzu wurde mit LA-ICP-MS bei jeder Probe mit einem Raster von 25 Stellen mit 1000 Schüssen gemessen. Alle Elementsignale wurden durch Bezug auf das Signal für ^{13}C als internen Standard korrigiert. Zur Auswertung wurden die relativen Standardabweichungen der Mittelwerte berechnet. Es wurden sowohl Proben untersucht, die aus Granulaten wie auch aus pulverförmigen Elementkonzentraten hergestellt worden waren. Die verwendeten Messbedingungen werden in Tabelle 25 aufgelistet.

In Abbildung 45 sind die RSDs für alle Proben wiedergegeben. Für die aus Granulaten hergestellten Probenkörper wurden im Mittel höhere RSD-Werte erhalten als für Proben, die aus pulverförmigen Elementkonzentraten hergestellt werden. Die Verwendung von Elementkonzentraten in Pulverform führt also zu einer homogenen Verteilung der Elementverbindungen in den Polymeren. Weiterhin wird aus diesen Ergebnissen ersichtlich, dass die Homogenität der Einarbeitung auch von der polymeren Matrix abhängt.

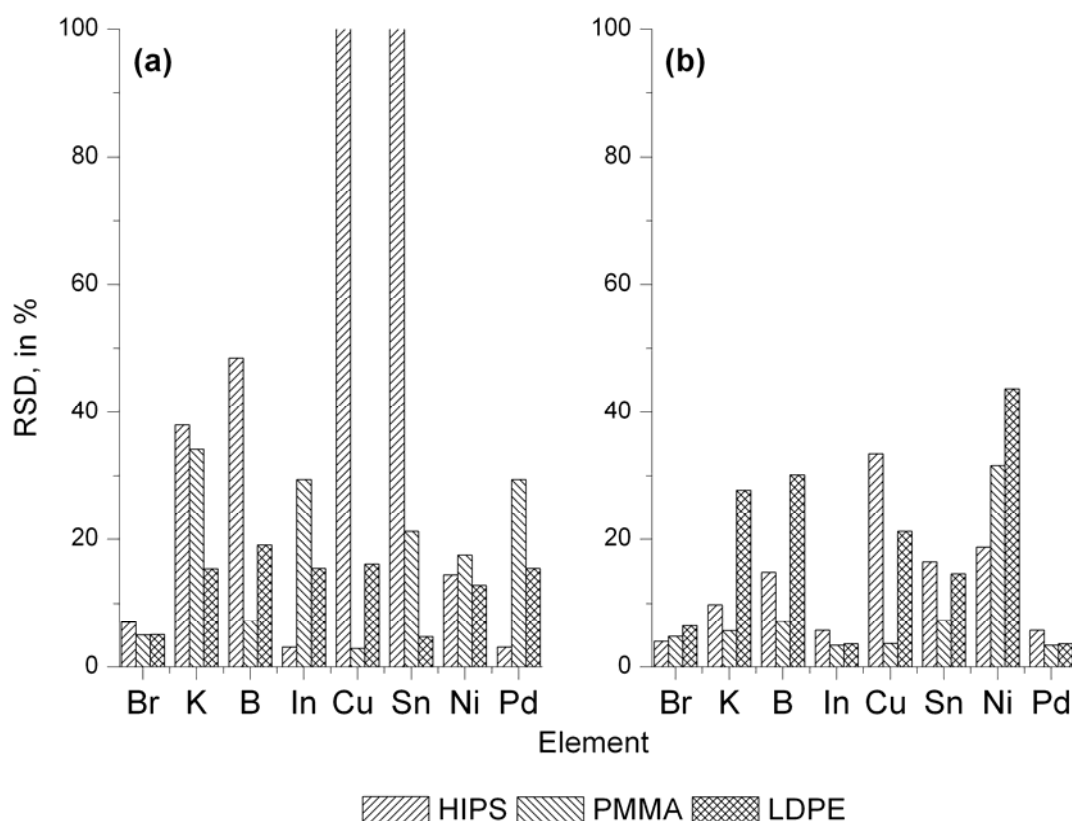


Abbildung 45 Relative Standardabweichung für Messungen an einer Stelle bei Knetkammerproben die mit Granulaten (a) und 500 µm feinen Polymerpulvern (b) hergestellt wurden. Massenanteile aller Elemente: 50 µg/g. Die relativen Standardabweichungen wurden aus den Mittelwerten für 25 Messungen, die auf das Signal von ^{13}C bezogen wurden, erhalten.

So wurden für PMMA unter Verwendung von Pulvern im Mittel die besten Homogenitäten gefunden. Dem gegenüber wurden für LDPE deutlich inhomogenere Verteilungen erhalten. Der Grund hierfür könnte in den deutlich höheren Scherkräften liegen, die für PMMA in der Knetkammer erreicht werden.

Für Br wurden sowohl bei Granulaten wie auch bei Pulvern im Vergleich zu den anderen eingearbeiteten Elementen sehr niedrige RSDs gefunden. Dies zeigt erneut, dass Decabromdiphenylether sehr homogen in Polymere eingearbeitet werden kann.

Aus den Homogenitätsmessungen bei den unterschiedlichen Kalibrierproben kann rückgeschlossen werden, dass Kalibriermaterialien bevorzugt aus Pulvern von Elementkonzentraten herzustellen sind. Ein Grund für die inhomogenere Verteilung der Elemente bei nichtgemahlenen Konzentraten kann aus der Tatsache, dass in der Knetkammer eine geringere Friktion als bei der Extrusion auftritt, erklärt werden. Es kann hieraus rückgeschlossen werden, dass die Durchmischung der polymeren Schmelze mit der Knetkammer weniger effizient ist als im Extruder. Die gute Homogenität für Br bei allen Proben kann auf die gute Mischbarkeit von Decabromodiphenylether mit polymeren Schmelzen zurückgeführt werden. Für alle weiteren Elementverbindungen kann abgeleitet werden, dass bei der Einarbeitung von polaren organischen Verbindungen in unpolaren Polymeren wie LDPE und HIPS keine gute Homogenität erreicht werden kann. Die Verwendung von weniger polaren Verbindungen kann hier vorteilhaft sein. Für die in dieser Studie hergestellten Materialien war zu klären, ob die erreichte Homogenität zur Kalibrierung bei der LA-ICP-MS ausreichend war. Daher wurden mit den hergestellten Materialien in der LA-ICP-MS Kalibrierkurven ermittelt.

3.4.7 Kalibrierung mit den hergestellten Proben in der LA-ICP-MS

In der LA-ICP-MS wurden die oben beschriebenen Kalibrierreihen mit 7 Einzelproben in einem Bereich von 0 bis 50 µg/g zur Kalibrierung verwendet.

Die Kalibrierung der LA-ICP-MS erfolgte bei den Plasma- und Laserparametern, die in Tabelle 20 aufgelistet wurden. Die Signale für die Isotope ^{13}C , ^{79}Br , ^{39}K , ^{11}B , ^{63}Cu und ^{58}Ni wurden mit einer „Dwell-time“ von 105 ms und für die Isotope ^{114}In , ^{106}Pd und ^{120}Sn mit einer „Dwell-time“ von 85 ms gemessen. Während einer Messzeit von 44 s wurden für jedes Isotop 40 Intensitätswerte bestimmt. Anhand dieser Werte und den durch Einwaagen errechneten nominalen Massenanteilen der Materialien, wurden wie bei der WD-RFA die Korrelationskoeffizienten der Kalibrierfunktion sowie die relativen mittleren Standardabweichungen für 6 Wiederholmessungen ermittelt. Die Korrelationskoeffizienten werden in Tabelle 29 aufgelistet.

Tabelle 29 Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden der LA-ICP-MS im Falle der Kalibrierproben, die in der Knetkammer aus pulverförmigen Elementkonzentraten verdünnt wurden. Die mittlere relative Standardabweichung aus 6 Messungen (in %) wird in Klammern angegeben.

	Sn	Ni	Cu	In	Pd	B	Br
HIPS	0,9980 (6,1)	0,9994 (8,3)	0,9662 (13,9)	0,9783 (25,1)	0,9953 (11,6)	0,9688 (26,2)	0,9950 (6,4)
PMMA	0,9943 (7,1)	0,9919 (11,8)	0,9980 (6,6)	0,9980 (2,1)	0,9971 (5,7)	0,9940 (10,9)	0,9980 (2,8)
LDPE	0,9947 (9,9)	0,9963 (7,4)	0,9965 (11,2)	0,9942 (7,4)	0,9915 (6,7)	0,8536 (47,3)	0,9965 (4,8)

Bei einer Kalibrierung in der LA-ICP-MS konnten mit den mittels Knetkammer aus pulverförmigen Elementkonzentraten hergestellten Kalibrierproben Korrelationskoeffizienten zwischen 0,8536 und 0,9994 erhalten werden. Im Vergleich zu den Werten der RFA liegen diese Korrelationskoeffizienten bedeutend niedriger. Beim Vergleich der mittleren relativen Standardabweichungen mit den Ergebnissen der Homogenitätsmessungen (Abbildung 45b) wird deutlich, dass diese ungenügenden Reproduzierbarkeiten durch Inhomogenitäten in den Proben verursacht wurden.

3.4.8 Schlussfolgerungen

Das in diesem Kapitel vorgestellte und optimierte Verfahren zur einfachen Verdünnung von Elementkonzentraten ist zur quantitativen Verdünnung von Elementverbindungen in Polymeren geeignet. Die durch Einwaage errechneten Massenanteile wurden innerhalb der Verfahrensgenauigkeit für nahezu alle Kalibrierreihen in den hergestellten Materialien zurückgefunden. Daher kann auf eine quantitative Analyse jeder Materialmenge verzichtet werden. In der WD-RFA konnte mit diesen Proben eine Kalibrierung mit guten Korrelationskoeffizienten zwischen 0,9912 und 0,9999 durchgeführt werden. Bei einer Untersuchung der mikroskopischen Homogenität wurde festgestellt, dass das Verfahren im Vergleich zur Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien durch Extrusion zu einer weniger homogenen Einarbeitung der Analyten führt. Durch die Verwendung von Pulvern der Elementkonzentrate mit einer maximalen Teilchengröße von 500 µm konnte die Homogenität verbessert werden. Dennoch werden bei Wiederholmessungen bei den Proben relative Standardabweichungen von bis zu 40% beobachtet. In der LA-ICP-MS kann mit diesen

Proben bei längeren Ablationszeiten kalibriert werden. Für die Kalibriergeraden wurden Korrelationskoeffizienten zwischen 0,8536 und 0,9994 erhalten

Die Materialien sind für die Kalibrierung bei Messmethoden mit geringer lateraler Auflösung sehr gut geeignet. Das entwickelte Verfahren der Verdünnung in der Knetkammer ermöglicht für solche Methoden einen schnellen und flexiblen Zugang zu polymeren Materialien für Kalibrierungen bei Einzel- und Multielementmessungen. Die Kalibrierung bei lateral hochauflösenden Verfahren kann ebenfalls mit diesen Materialien erfolgen. Allerdings ist hierzu im Einzelfall sicherzustellen, dass die hergestellten Materialien für die jeweilige Methode ausreichend homogen sind. Diese Kontrollen können durch die beschriebenen Homogenitätstests erfolgen.

Der so geschaffene schnelle und flexible Zugang zu polymeren Kalibriermaterialien ist für die Suche nach geeigneten Materialien zur matrixangepassten Kalibrierung in der LA-ICP-MS für den Fall von realen Proben wie den OLED-Materialien von großer Wichtigkeit. Mit den hergestellten Materialien können somit Matrixeinflüsse bei polymeren Proben in der LA-ICP-MS untersucht und Wiederfindungsversuche an OLED-Proben durchgeführt werden.

3.5 Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien durch Dotierung der Monomere während der Polymerisation

Bei den bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Kalibriermaterialien durch Extrusion wurden Elemente in Schmelzen von Polymeren eingearbeitet. Dazu muss das Polymer bis über die Erweichungstemperatur erhitzt werden und es muss eine intensive Durchmischung von Schmelze und Elementverbindungen stattfinden. Die erforderlichen Scherkräfte können nur durch den Einsatz geeigneter Anlagen aufgebracht werden. Die Verwendung solcher Apparate beinhaltet allerdings stets das Risiko von Elementkontaminationen. So ist bei der Verwendung von Extrudern, Wasserbädern und Granulatoren eine Vielzahl von Prozessschritten erforderlich, die eine potentielle Quelle für Verunreinigungen des herzustellenden Materials beinhalten. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist die Schwierigkeit, Elementverbindungen in kleinen Massenanteilen homogen in die Polymermatrix einzuarbeiten. Wie gezeigt werden konnte, ist dies je nach Elementverbindung nur begrenzt möglich.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Kalibriermaterialien konzipiert. Bei diesem Verfahren werden definierte Mengen organometallischer Verbindungen in einem flüssigen Monomer wie Styrol gelöst und

homogenisiert. Die so hergestellten Lösungen werden anschließend zu Polymeren umgesetzt. Somit werden Polymerproben mit bekannten Elementgehalten erzeugt.

Die Polymerisation kann im Fall von Styrol u. a. auf einem radikalischen Reaktionsweg erfolgen. In den so erzeugten Materialien entspricht die Konzentration der Elementverbindungen der Konzentration in den Monomergemischen. Vorteil dieses Verfahrens ist die weitgehend analoge Vorgehensweise zu der Herstellung von flüssigen Standardlösungen. Die angeschlossene Polymerisation kann meistens leicht durch die Zugabe von kleinen Mengen eines Radikalstarters initiiert werden.

Weiterhin kann auf eine aufwendige Verarbeitung der Elementverbindungen wie im Falle der Extrusion verzichtet werden. Es wurde erwartet, dass durch die Verwendung von Stammlösungen und Verdünnungen der Monomergemische, Elemente in kleinen Konzentrationen (bis zu Massenanteilen von unter 5 µg/g) in die Polymere quantitativ eingearbeitet werden können. Die Gefahr von Elementkontaminationen ist hier entlang der gesamten Herstellungskette gering. Alle Eingangsstoffe können vor dem Einsatz analysiert und mittels geeigneter Verfahren wie der Destillation aufgereinigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die grundsätzlichen Möglichkeiten dieses Herstellungsverfahrens charakterisiert werden.

Folgende Aspekte gilt es in diesem Zusammenhang zu untersuchen:

- Die Elementverbindungen werden dem Monomer in katalytischen Mengen zugegeben. Es ist bekannt, dass Elementverbindungen die radikalische Polymerisation beschleunigen bzw. inhibieren können. Vielfach werden diese Verbindungen aufgrund dieser Eigenschaften gezielt zugesetzt [204]. Es muss daher geklärt werden, ob die radikalische Polymerisation von Styrol zu Polystyrol durch die Anwesenheit unterschiedlicher Elementspuren beeinflusst wird.
- Die Einarbeitung der Elementverbindungen in das unpolare Lösungsmittel Styrol kann zu instabilen Lösungen führen. Dabei stellt sich die Frage inwieweit dennoch homogene Materialien erhalten werden, die für die Kalibrierung in der LA-ICP-MS geeignet sind? Gibt es Verfahrensschritte, die zu einer homogenen Einarbeitung der Materialien führen können?

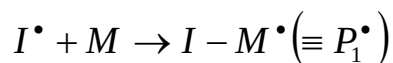
3.5.1 Radikalische Polymerisation [204, 205]

3.5.1.1 Radikalbildung und Kettenstart

Eine radikalische Polymerisation kann durch den Einsatz eines Initiators ausgelöst werden. Initiatoren sind Verbindungen, die leicht zu radikalischen Spezies zerfallen und durch Reaktion mit einem Monomer das freie Radikal auf dieses übertragen. Ihr Zerfall kann durch den Eintrag von UV-Licht oder thermisch ausgelöst werden.

Für die thermische Initiierung bieten sich besonders Verbindungen mit schwachen Sauerstoff/Sauerstoff-Bindungen an, wie sie bei Hydroperoxiden, Peroxiden, Perestern oder Persulfaten auftreten. Ebenfalls bieten sich Verbindungen mit schwachen Schwefel/Schwefel-Bindungen oder C-C-Bindungen in Dibenzylderivaten an. Diese Verbindungen dissoziieren schon bei relativ niedrigen Temperaturen homolytisch zu zwei Radikalen.

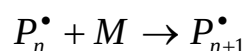
Die erhaltenen Startradikale reagieren mit dem ersten Monermolekül (M) gemäß der Reaktion



$P_1^{\bullet}$, ist das erste Polymerradikal und besteht aus einer Monomereinheit und einem angelagerten Startradikal.

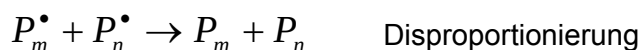
3.5.1.2 Kettenwachstum

Die Polymerkette wächst durch Anlagerung von Monomereinheiten an eine radikalisch aktive Polymerkette ($P_n^{\bullet}$) bzw. an ein Monomerradikal ($P_1^{\bullet}$). Dabei bleibt am Ende der Kette die Radikalstelle erhalten, so dass weitere Monomere angelagert werden können nach der Reaktion



3.5.1.3 Kettenabbruch

Der Kettenabbruch findet in der Regel durch Kombination zweier Polymerradikale oder durch deren Disproportionierung statt. Darüber hinaus kann ein Abbruch auch durch Reaktionen mit einem Polymerradikal und einem Startradikal geschehen:



3.5.1.4 Inhibierung

Als Inhibierung bei der Polymerisation wird das Herausögern der Kettenbildung unter Verwendung von sogenannten Inhibitoren verstanden. Diese Verbindungen reagieren mit den vorhandenen Radikalen und bilden dadurch selber ein Radikal. Die Übertragung vom Startradikal oder Polymerradikal zum Inhibitormolekül findet mit einer außerordentlich hohen Geschwindigkeit statt, wobei ein reaktionsträges Radikal gebildet und das Kettenwachstum gebremst wird. Sobald die im Reaktionsgemisch vorhandenen Inhibitormoleküle verbraucht sind, verläuft die Polymerisationsreaktion wieder mit hoher Geschwindigkeit.

Inhibitoren werden zu Monomeren hinzugefügt, um unerwünschte Polymerisationen zu verhindern und die Lager- und Transportstabilität der Monomere zu verbessern. Vor der eigentlichen Polymerisation können sie beispielsweise durch eine Destillation von den Monomeren abgetrennt oder durch die Zugabe von einem Überschuss an Initiatoren vernichtet werden.

3.5.2 Wechselwirkung von Elementverbindungen und Polymerisation

Hier wird der Einfluss von unterschiedlichen Elementen auf die radikalische Polymerisation untersucht. Hierzu wurden von Decabromdiphenylether (Merck), von den Acetaten von Cu^{2+} , In^{2+} , Pd^{2+} und Sn^{2+} sowie Ni(II)acetylacetonat (Sigma-Aldrich) durch Wägung Lösungen in Styrol hergestellt, die einen Massenanteil von 400 µg Element/g enthielten. Alle verwendeten Verbindungen waren mindestens von p.A. Qualität. Aus diesen Stammlösungen wurden durch Verdünnung mit Styrol Lösungen mit Massenanteilen zwischen 0 und 100 µg/g an

diesen Elementen hergestellt. Jeder Ansatz war etwa 3 g. Die Verdünnungen wurden in Schnappdeckelgläsern durchgeführt. Als Initiator wurden jedem Ansatz 40 mg Benzoylperoxid (BPO) zugegeben, die Schnappdeckelgläsern wurden verschlossen und durch Umschwenken homogenisiert. Die Ansätze wurden dann in einer thermostatisierten Schüttelvorrichtung bei 110°C fortwährend exzentrisch weiter geschüttelt. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurden die Proben abgekühlt und bis zur weiteren Analyse bei 0°C gelagert.

Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC). Bei dieser Methode werden Analyte auf Basis ihres unterschiedlichen hydrodynamischen Verhaltens getrennt. Durch die Trennung von Polymeren mit unterschiedlichen Anzahlen an Monomerbausteinen kann somit das mittlere Molekulargewicht des Polymergemisches bestimmt werden.

Dazu wurden 10 mg der Proben in 1 mL Tetrahydrofuran gelöst. Die Trennung erfolgte auf zwei in Reihe geschalteten Viscogel Säulen. Das verwendete GPC-System bestand aus einer Pumpe, einem Entgaser, einem Probengeber sowie einem Refraktometer bzw. einem UV-VIS-Detektor der Fa. Viscotek. Es wurden 100 µL Probe injiziert. Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran bei einem Fluss von 1 mL/min verwendet. Die Trennung erfolgte bei einer Säulentemperatur von 30°C. In Abbildung 46 sind die Chromatogramme für zwei Proben wiedergegeben.

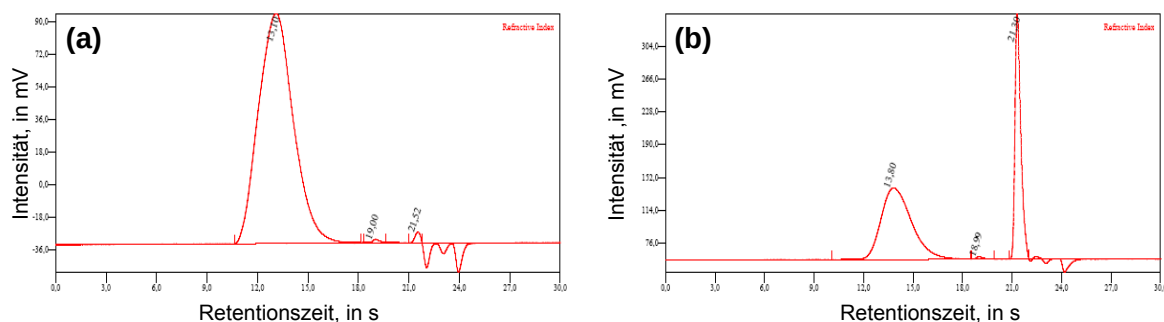


Abbildung 46 GPC-Chromatogramme unter Einsatz eines Refraktometers für Polystyrolproben nach abgeschlossener Reaktion. Zugabe von 40 µg/g an Br als Decabromdiphenylether (a), Zugabe von 40 µg/g an Cu²⁺ als Cu-acetylacetonat (b).

Das in Abbildung 46a wiedergegebene Chromatogramm wurde für eine Probe erhalten, in der 40 µg/g an Br als Decabromdiphenylether gelöst waren. Nach Ablauf der 3 h war die Probe hart und sie wies die typische Sprödigkeit von Polystyrol auf. Es wurde ein für Polystyrol typisches Chromatogramm gefunden. Der breite Peak mit einem Maximum bei 13 min deutet auf eine typische Molmassenverteilung für dieses Polymer nach radikalischer Polymerisation und eine mittlere Molmasse von ca. 55 kDa hin.

Polymere, die aus Lösungen von Cu- und Pd-Salzen erhalten wurden, wiesen ein anderes Verhalten auf. Diese waren auch nach 3 h noch nicht hart sondern gelartig, und sie reagierten auch bei bedeutend längeren Temperierdauern (bis zu 10 h) nicht weiter. Ein typisches Chromatogramm für solche Proben ist in Abbildung 46b wiedergegeben. Neben dem bereits früher erwähnten Peak bei 13 min, der durch das gebildete Polystyrol verursacht wird, wurde ein scharfer Peak bei 21 min beobachtet. Aus Zudotierungen konnte rückgeschlossen werden, dass es sich hierbei um das nicht reagierte Restmonomer Styrol handelte. Bei diesen Proben hat die Zugabe von Pd- oder Cu- Salzen eine vollständige Reaktion verhindert.

Die Peaks für das Polymer sowie für das Restmonomer wurden bei allen Proben integriert. Über das Verhältnis beider Flächen A_{Polymer} für das Polymer und A_{Monomer} für das Monomer kann eine Aussage über den Anteil an Restmonomer im Produktgemisch gemacht werden. Je kleiner das Verhältnis aus A_{Polymer} und A_{Monomer} , desto weniger Styrol reagierte während der Polymerisation. Die Abhängigkeit von $A_{\text{Polymer}}/A_{\text{Monomer}}$ vom Massenanteil des zugegebenen Elements im Monomer wird in Abbildung 47 wiedergegeben.

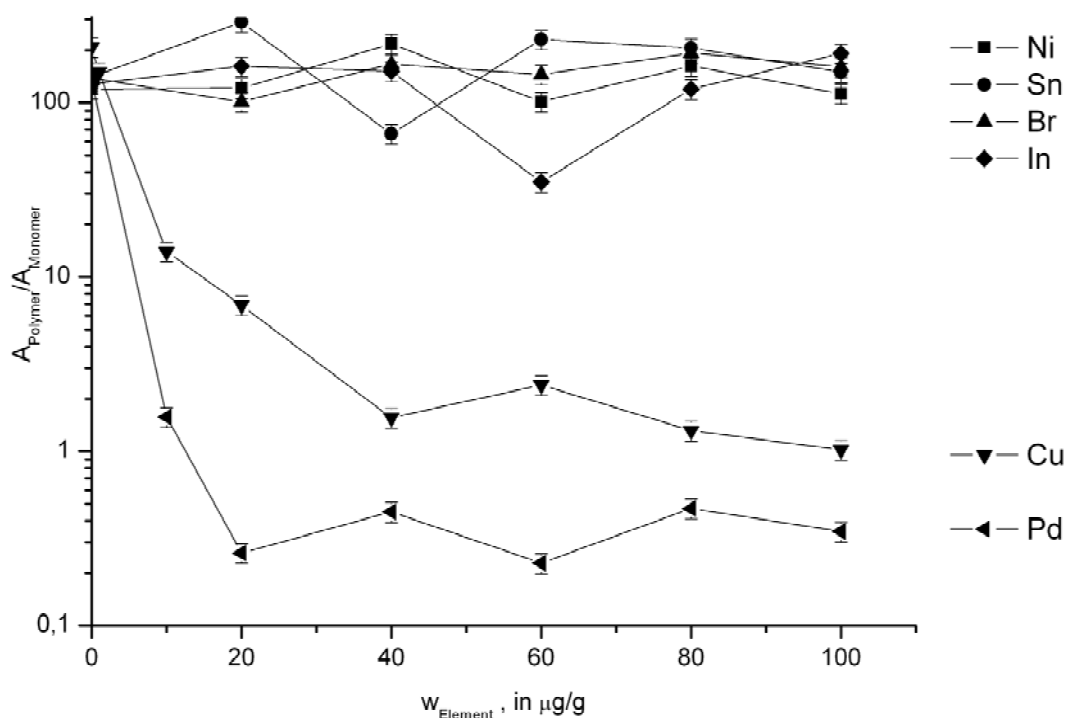


Abbildung 47 Verhältnis des Peakflächen für Polymer und Restmonomer in ausreagierten Proben bei der Zugabe unterschiedlicher Mengen an Elementverbindungen. Fehler: 13% aus drei Wiederholungsmessungen.

Aus 3 Messungen für eine Einzelprobe ohne Elementzugabe wurde der Messfehler mit $< 1\%$ ermittelt. Auch die Herstellung der Materialien und die Probennahme konnten mit ausreichender Reproduzierbarkeit erfolgen. Diese wurde durch Herstellung von drei

Ansätzen mit 40 µg/g an Cu unter identischen Bedingungen ermittelt und der Fehler betrug 13%.

Aus den Quotienten der Peakflächen wird ersichtlich, dass die Polymerisation in Gegenwart von Cu- und Pd-Salzen nicht vollständig abgelaufen ist. Bereits Zugaben von bis zu 10 µg/g von diesen Elementen führen zu einer deutlichen Zunahme der verbleibenden Menge an Monomer. Für Pd wurde im Vergleich zu der nichtdotierten Probe ein bis zu 100-fach niedrigerer Quotient gefunden. Für Cu-Acetat war der Quotient gegenüber der nicht dotierten Probe um den Faktor 20 niedriger. Ein vergleichbarer Wert wurde für Cu bei der Verwendung des Acetylacetonats gefunden, so dass angenommen wird, dass es keinen Zusammenhang mit der vorhandenen Spezies sondern viel mehr mit dem Metall gibt.

Für alle anderen Elemente entsprach, unabhängig von der zudotierten Menge an Element, das Verhältnis $A_{\text{Polymer}}/A_{\text{Monomer}}$, dem der Proben, denen kein Element zudotiert wurde.

Über einen Einfluss von Elementverbindungen auf die radikalische Polymerisation wurde für verschiedene β -Diketone in der Literatur berichtet [206]. Hierbei wurde gefunden, dass bereits kleine Massenanteile an Verbindungen von Cu eine stark inhibierende Wirkung auf die radikalische Polymerisation haben.

Aus diesen Ergebnissen wurde gefolgert, dass die Einarbeitung von Decabromdiphenylether, von In^{2+} und Sn^{2+} als Acetate sowie von Ni als Ni(II)acetylacetonat bis zu einem Massenanteil von 100 µg/g gut möglich ist. Die Einarbeitung von Cu und Pd ist aber auf diesem Wege nicht möglich.

3.5.3 Sedimentationseffekte bei der Dotierung von Styrol mit Elementverbindungen

Zur erfolgreichen Kalibrierung in der LA-ICP-MS müssen die Analyten in den verwendeten Kalibriermaterialien ausreichend homogen verteilt vorliegen. Bei der Herstellung solcher Materialien aus dotierten Monomeren ist entscheidend, dass die am Anfang des Herstellungsprozesses vorhandene Homogenität während der Polymerisationsreaktion erhalten bleibt. Nach Zugabe der Elementverbindung und des Initiators Benzoylperoxid zum Monomer wurde die Mischung daher ausgiebig geschüttelt. Aufgrund der niedrigen Viskosität von Styrol kann angenommen werden, dass eine gute Verteilung der Analyten stattfindet. Die so erhaltenen Mischungen wurden mit einer Heizplatte auf 110°C erwärmt. Nach ca. 45 min wurde ein deutlicher Anstieg der Viskosität beobachtet. Das sich bildende Polymer mit den Dotierungen an In, Ni und Sn als Acetate wies nach ca. 60 min eine gelartige Konsistenz auf. Nach 3 h waren die Proben vollständig polymerisiert und sie wiesen eine für Polystyrol typische Sprödigkeit auf.

Die homogene Verteilung der Dotierung in den Polymeren wurde durch Messungen mit LA-ICP-MS untersucht. Ablationen an einer Stelle wurden auf der Ober- und Unterseite durchgeführt und durch Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufs der Analytsignale wurde ein Tiefenprofil über eine Eindringtiefe bis 400 µm registriert. In Abbildung 48 werden die Signalverläufe für die Isotope ^{58}Ni und ^{120}Sn einer entsprechend dotierten Probe wiedergegeben.

Bei dieser Messung wurde die Unterseite der Probe untersucht. Für beide Isotope wurde bei einer Tiefe von etwa 100 µm eine signifikante Erhöhung des Signals beobachtet. Bei dem korrespondierenden Signal für das Isotop ^{13}C wurde jedoch keine Erhöhung des Signals gefunden. Hieraus konnte rückgeschlossen werden, dass die höheren Signale für die beiden Metalle nicht durch Effekte der Ablation verursacht wurden. Im weiteren Verlauf des Tiefenprofils streben die Signale gegen konstante Werte. Diese waren für ^{58}Ni nahe am Rauschniveau.

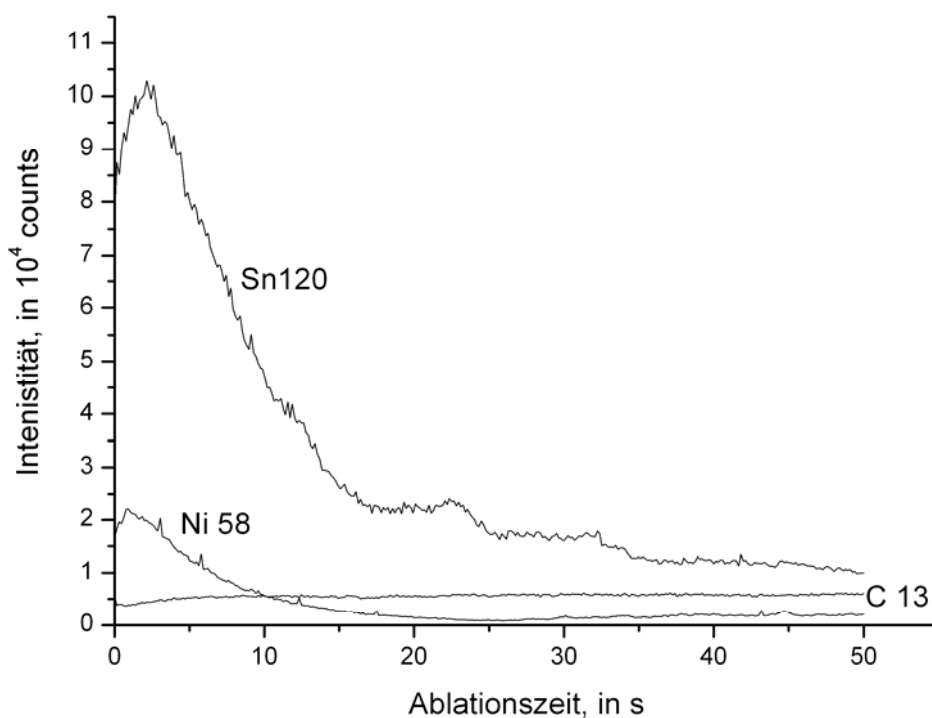


Abbildung 48 Signalverläufe bei Ablationen an einer Stelle für eine aus dotiertem Styrol hergestellte Probe an der Unterseite

Bei vergleichenden Messungen an der Oberseite der Proben wurden für beide Metalle Signale gefunden, die sich nicht signifikant vom Untergrundrauschen unterschieden. Auch hier konnte aus dem Verlauf des Signals für das Isotops ^{13}C nicht auf besondere Effekte der

Ablation rückgeschlossen werden. In diesem Bereich der Probe war demnach die Konzentration der Analyten gering.

Aus den Beobachtungen musste somit auf eine Entmischung der Lösungen der Dotierungen im Monomer und anschließende Sedimentation geschlossen werden. Es wurde vermutet, dass dieser Entmischungsprozess in den ersten 45 min der Polymerisation stattfindet. Während dieser Zeit hat die Mischung eine niedrige Viskosität, was eine Ablagerung der Dotierungen am Boden des Reaktionsgefäßes möglich machen könnte.

Durch Anpassung des Herstellungsverfahrens sollte diese Sedimentation zurückgedrängt werden. Dieses sollte durch eine Anhebung der Viskosität des Monomers geschehen. Es wurde der Effekt ausgenutzt, dass Polystyrol in Styrol unbegrenzt löslich ist. Die Viskosität der resultierenden Lösung steigt mit der Konzentration an Polystyrol. Es wird somit möglich, durch gezielte Zumischungen von reinem Polystyrol in Styrol die Viskosität der Mischung über einen weiten Bereich zu variieren. In diese Mischung kann anschließend die Elementverbindung eingemischt und die Polymerisation gestartet werden. Dabei stört das zudosierte Polystyrol die Reaktion nicht. Nach abgeschlossener Polymerisation sollte dann ein homogenes Polymer erhalten werden. Ziel dieser Vorgehensweise ist es, die Elementverbindung in ein Gemisch von Monomer und Polymer einzuarbeiten, bei dem durch die höhere Viskosität weniger Sedimentation auftritt und zugleich die homogene Einarbeitung der Dotierungen nicht behindert wird. Es wurden verschiedene Verfahren zur Homogenisierung, wie Rühren oder Ultraschallbehandlung erprobt.

Basierend auf diesen Vorversuchen wurde eine entsprechende Studie gestartet. Abgesicherte Ergebnisse lagen zum Ende dieser Arbeit jedoch noch nicht vor, da zur statistischen Absicherung der Ergebnisse mehrfache Wiederholungen erforderlich waren. Diese Arbeiten gestalteten sich dementsprechend sehr umfangreich.

Bei diesen Versuchen zeichnete sich jedoch ab, dass es möglich ist, die Sedimentation durch eine Verwendung von Gemische von Monomer und Polymer zurückzudrängen. Gute Ergebnisse wurden für Mischungen von 20% (g/g) an Polystyrol in Styrol erhalten. Wegen der zunehmenden Viskosität traten hierbei jedoch zunehmend Probleme bei der Homogenisierung der Mischung auf. Dieses führte dann zu ungleichmäßig lateralen Verteilungen der Dotierungen über die Probe. Nach ausreichender statistischer Absicherung der Befunde ist es geplant, die Verfahren zur Einarbeitung von Dotierungen weiter zu optimieren, um auch auf diesem Weg polymere Kalibriermaterialien bereitstellen zu können.

4 STUDIE DER MATRIXEFFEKTE IN DER LA-ICP-MS BEI POLYMEREN PROBEN

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Verfahren zu Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien für den Einsatz in der LA-ICP-MS entwickelt. Unter Verwendung der hergestellten Materialien sollte abschließend exemplarisch untersucht werden, welche Matrixeffekte bei der Analyse von polymeren Proben mit der LA-ICP-MS auftreten. Besonders wurde untersucht, ob bei verschiedenen Polymeren signifikante Unterschiede in der ablatierten Probenmenge auftreten, was zu unterschiedlichen Einträgen von Probenmaterial in das ICP und damit zu matrixabhängigen Messergebnissen führen würde.

Anhand der im Knetkammerverfahren hergestellten Proben wurde es möglich, für eine Reihe von Elementen in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich mit unterschiedlichen Polymeren zu kalibrieren. Durch Vergleich dieser Kalibrierfunktionen konnte überprüft werden, inwieweit bei der Laserablation bei unterschiedlichen Polymeren unterschiedliche Empfindlichkeiten in der LA-ICP-MS auftreten. So konnten etwaige Matrixeffekte der Methode im Fall von polymeren Proben aufgedeckt werden.

Abschließend wurden Methoden untersucht, mit denen für Matrixeffekte in der LA-ICP-MS bei polymeren Proben korrigiert werden kann.

4.1 Ablationsraten bei unterschiedlichen Polymeren

Bei einem Einsatz eines 213 nm Lasers bei polymeren Proben wurden Ablationsraten bestimmt, wie es in Kapitel 3.1.1.3 beschrieben wurde. Von 11 gängigen thermoplastischen Polymeren wurden mit Hilfe von Heißpressverfahren Probenscheiben mit einer Dicke von 2 mm hergestellt und diese unter unterschiedlichen Anzahlen an Schüssen ablatiert. Die erhaltenen Kratertiefen wurden mit Hilfe der Lichtmikroskopie ermittelt. Es wurden ausschließlich reine Polymere, zu denen keine Additive oder Elementverbindungen zugegeben wurden, untersucht. Die erhaltenen Ablationsraten und die Korrelationskoeffizienten der Funktionen, welche die Zusammenhänge zwischen den Kratertiefen und den Anzahlen der Laserschüsse beschrieben, werden in Tabelle 30 wiedergegeben.

Die Ablationsrate konnte für alle Polymere mit guter Präzision bestimmt werden, wie es durch die niedrigen mittleren Standardabweichungen gezeigt wird. Die Kratertiefen korrelierten linear mit der Anzahl an Schüssen, da die gefundenen Korrelationskoeffizienten für die linearen Regressionen zwischen 0,9984 und 0,9998 lagen.

Tabelle 30 Mit einem 213 nm Laser erhaltene Ablationsraten bei verschiedenen Polymeren und Korrelationskoeffizienten für 27 Kratertiefen bei 9 Proben an 3 Stellen für unterschiedliche Anzahl an Schüssen. Die angegebenen Fehler sind die mittleren Standardabweichungen in den jeweiligen Steigungen.

Polymer		Ablationsrate ($\mu\text{m}/\text{Schuss}$)	R^2
Polystyrol	(PS)	$0,46 \pm 0,01$	0,9995
High Impact Polystyrol	(HIPS)	$0,43 \pm 0,01$	0,9984
Styrol Acrylnitril Copolymer	(SAN)	$0,50 \pm 0,01$	0,9990
Acrylnitril Butadien Styrol Copolymer	(ABS)	$0,53 \pm 0,01$	0,9998
Polycarbonat	(PC)	$0,48 \pm 0,01$	0,9989
High density Polyethylen	(HDPE)	$0,86 \pm 0,02$	0,9987
Low density Polyethylen	(LDPE)	$0,93 \pm 0,01$	0,9996
Polymethylmetacrylat	(PMMA)	$1,27 \pm 0,01$	0,9998
Polypropylen	(PP)	$1,40 \pm 0,02$	0,9993

Die hohe Variation an Ablationsraten verdeutlicht, dass die Ablationsraten auch bei Polymeren in hohem Maße von der Matrix abhängen. Der kleinste Wert wurde mit $0,43 \mu\text{m}/\text{Schuss}$ für HIPS gefunden. Demgegenüber wurde mit $1,40 \mu\text{m}/\text{Schuss}$ für PP eine dreifach höherer Wert gefunden.

Die untersuchten Proben lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen: Die Polymere PS, HIPS, SAN, ABS und PC weisen mit $0,43 - 0,53 \mu\text{m}/\text{Schuss}$ ähnliche Ablationsraten auf. Eine weitere Gruppe bilden die Polymere LDPE und HDPE mit $0,86$ bzw. $0,93 \mu\text{m}/\text{Schuss}$. Die Polymere PMMA und PP weisen mit weit über $1 \mu\text{m}/\text{Schuss}$ die höchsten Ablationsraten auf. Es fällt auf, dass die Polymere mit Aromaten ähnliche Ablationsraten aufweisen. So kann vermutet werden, dass die Wechselwirkung der Polymere mit dem Laserstrahl vom chemischen Aufbau der Moleküle abhängt. Jedoch können auch weitere physikalische Eigenschaften der Polymere wie Schmelz- und Zersetzungstemperatur sowie die Sprödigkeit der Materialien einen Einfluss auf die Ablationsraten haben, sodass eine generelle Vorraussage der Ablationsrate aus dem molekularen Aufbau der Matrices nicht möglich sein wird. Vielmehr müssen die Ablationsraten für neue Matrices von Fall zu Fall bestimmt werden.

4.2 Einfluss von Variationen in der Polymermatrix auf die Empfindlichkeit in der LA-ICP-MS und Ansätze zur Korrektur dieser Matrixeffekte

Ziel dieser Studie war es zu klären, inwiefern die Empfindlichkeit der LA-ICP-MS durch die Probenmatrix beeinflusst wird

Im Vergleich zu anderen Probenarten, wie geologische Proben, Glasproben oder Metallen, weisen Polymere niedrigere Zersetzungstemperaturen auf. Die organischen Moleküle absorbieren die kurzwellige UV-Strahlung des Lasers nahezu vollständig. Man könnte daher erwarten, dass die Ablationsraten und damit die Empfindlichkeiten für unterschiedliche Polymere sich nicht signifikant unterscheiden. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurden jedoch für verschiedene Polymere sehr unterschiedliche Ablationsraten gemessen. So muss man annehmen, dass sich für unterschiedliche Polymere die Empfindlichkeit der LA-ICP-MS sehr unterscheiden kann. Um die Änderung der Empfindlichkeit von Polymer zu Polymer zu untersuchen, wurden aus den Polymeren PMMA, HIPS und LDPE in der Knetkammer hergestellte Proben zur Kalibrierung in der LA-ICP-MS verwendet und die Empfindlichkeit als die Steigung der Kalibrierkurve ermittelt. Die Messungen erfolgten wie in Kapitel 3.4.7. beschrieben. Für alle Kalibrierungen wurden Korrelationskoeffizienten, die den in Tabelle 29 aufgeführten Werten ähnlich sind, gefunden.

In Abbildung 49 sind die erhaltenen Empfindlichkeiten für alle relevanten Elemente wiedergegeben. Wie aus den für jedes Polymer erhaltenen Empfindlichkeiten zu erkennen ist, ändert sich diese mit der Probenmatrix. Für alle Elemente wurden in PMMA die höchsten Empfindlichkeiten erhalten. Sie sind um bis zu einem Faktor 6 höher als die Empfindlichkeiten für das jeweilige Element in HIPS oder LDPE. Zwischen diesen beiden Matrices sind die Empfindlichkeiten für die jeweiligen Elemente jedoch nicht signifikant unterschiedlich. Die höheren Empfindlichkeiten in der LA-ICP-MS für den Fall von PMMA sind zum Teil auf die höheren Ablationsraten für dieses Polymer zurückzuführen (s. Tabelle 30). Wohl ist eine Erhöhung der Empfindlichkeit um den Faktor 6 hieraus jedoch nicht herleitbar. Weiterhin wären aufgrund der unterschiedlichen Ablationsraten für LDPE (0,93 $\mu\text{m}/\text{Schuss}$) und HIPS (0,43 $\mu\text{m}/\text{Schuss}$) auch für diese Polymerproben deutliche Unterschiede in der Empfindlichkeit zu erwarten gewesen.

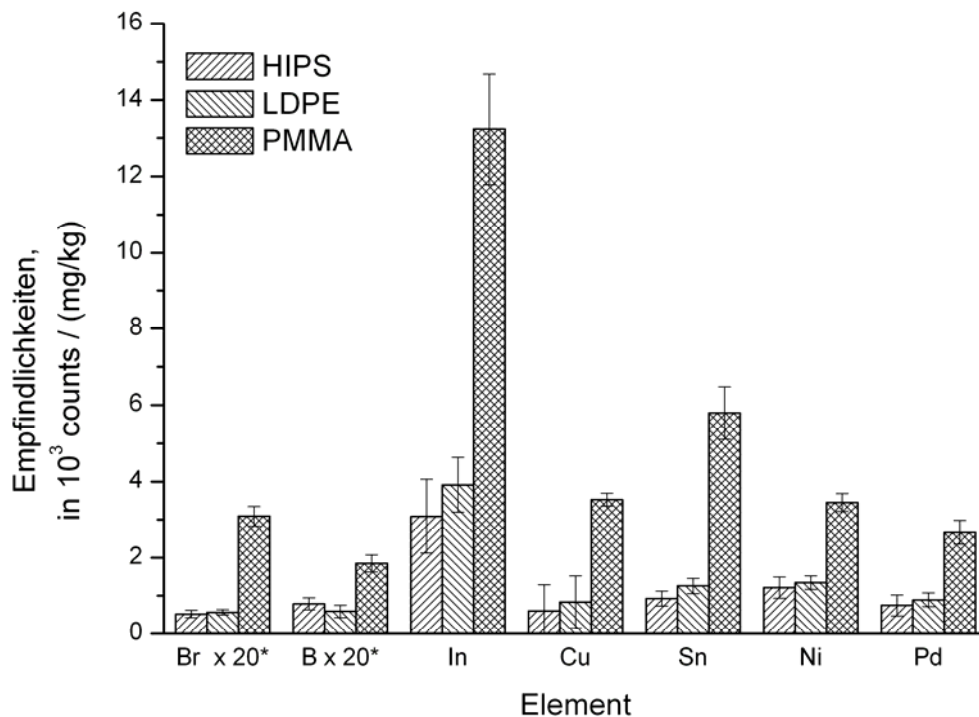


Abbildung 49 Empfindlichkeit in der LA-ICP-MS für die eingearbeiteten Elemente in verschiedenen Probenmatrices. Standardabweichungen in der Steigung für jeweils drei Messungen an 7 Proben. (*): Die Werte für Br und B wurden zur besseren Visualisierung mit dem Faktor 20 multipliziert.

Die ablatierte Masse für ein Polymer ergibt sich aus dessen Ablationsrate und Dichte. Daher wäre es sinnvoll, nun für Unterschiede durch den Bezug auf die Ablationsraten und die Dichte zu korrigieren nach der Gleichung

$$R_{\text{kor}} = \frac{m_{E,P,\text{Brutto}}}{A_P \cdot \zeta_P} \quad (17)$$

R_{kor} ist die korrigierte Empfindlichkeit, $m_{E,P,\text{Brutto}}$ ist die nicht-korrigierte Steigung der Kalibriergeraden für die Bruttointensität für ein Element E in der Matrix P, A_P ist die Ablationsrate und ζ_P die Dichte der Matrix P (s. Tabelle 22). Hierbei wurden auf die zuvor bestimmten Ablationsraten für das jeweilige Polymer (s. Tabelle 30) zurückgegriffen.

In Abbildung 50 werden die korrigierten Empfindlichkeiten gegen die, auf die Ablationsraten und Dichten bezogenen, Bruttointensitäten für alle betrachteten Elemente in den untersuchten Matrices aufgetragen.

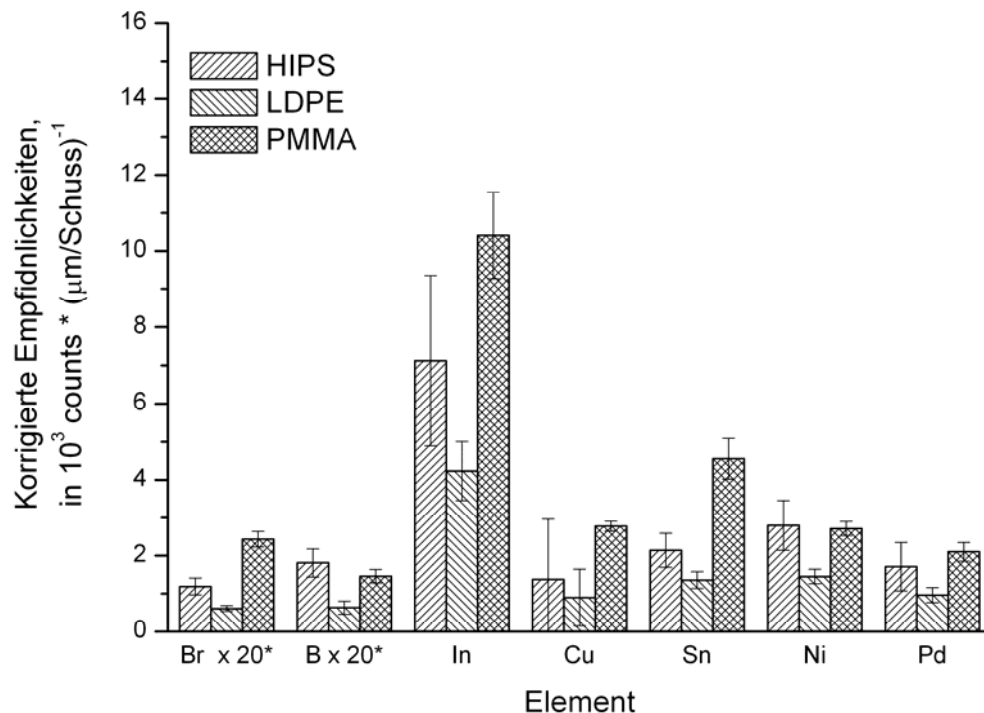


Abbildung 50 Korrigierte Empfindlichkeiten für die eingearbeiteten Elemente in Abhängigkeit des verwendeten Polymers bei Bezug auf die Ablationsraten und Dichten. Standardabweichungen bei der Steigung für jeweils 3 Messungen an 7 Proben. (*): Die Werte für Br und B wurden zur besseren Visualisierung mit dem Faktor 20 multipliziert.

Aus diesen Daten wird ersichtlich, dass durch Bezug auf Ablationsrate und Dichte eine Angleichung der Empfindlichkeiten erreicht wird. Für Ni und Pd konnte, nach dieser Korrektur, kein signifikanter Unterschied zwischen den Werten für LDPE und PMMA mehr gefunden werden. Gleiches galt zuvor für In und Cu, wofür jedoch wegen der großen Fehler keine signifikante Aussage getroffen werden konnte. Die großen Fehler wurden besonders im Falle von Cu durch Inhomogenitäten der Proben verursacht (s. hierzu Kapitel 3.4.6). Für PMMA wurde die höchste Empfindlichkeit gefunden. Die höhere Empfindlichkeit in der LA-ICP-MS bei Messungen für PMMA kann demnach nicht ausschließlich durch die höhere Ablationsrate für PMMA bei Einwirkung des Laserstrahls erklärt werden. Neben der ablatierten Menge an Probenmaterial könnte die Transporteffizienz des gebildeten Aerosols einen Einfluss auf die Empfindlichkeit haben. Wie in Kapitel 2.3.3.3 besprochen, können nur Partikel mit Durchmessern innerhalb eines eingegrenzten Bereiches aus der Ablationskammer in das ICP transportiert werden. Bevorzugt sind dabei sicherlich kleine Partikel und für den Fall, dass bei den verschiedenen Polymeren Aerosole mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung erhalten werden, hat dies damit einen direkten Einfluss auf die Transporteffizienz der Analyten und damit auf die Empfindlichkeiten in der LA-ICP-MS.

Es wurde nach einer Korrektur der Empfindlichkeiten gesucht, bei der die tatsächlich in das Plasma transportierte Probenmenge berücksichtigt wird. Dies konnte erreicht werden, indem zusätzlich zu den Intensitäten für die Analytsignale die Intensität des Signals für das ^{13}C -Isotop bestimmt und zur Korrektur verwendet wurde. ^{13}C ist ausreichend in der polymeren Matrix enthalten. Wird eine Matrix relativ zu einer anderen verstärkt ablatiert und/oder effizienter in das ICP transportiert, so kann dies anhand von Änderungen im Signal für ^{13}C gemessen werden und dieses Signal kann zur Korrektur der Ablations- und Transportprozesse verwendet werden. Da die polymeren Matrices über einen unterschiedlichen Massenanteil an C verfügen, ist dieser bei der Korrektur von Messungen unterschiedlicher Matrices auch zu berücksichtigen, nach der Gleichung

$$R'_{\text{korrr}} = \frac{I_{E,P,\text{Brutto}}}{I_{^{13}\text{C}} \cdot w_A} \cdot w_{C,P} \quad (18)$$

R'_{korrr} ist die korrigierte Empfindlichkeit, $I_{E,P,\text{Brutto}}$ ist die Intensität für das Signals für das Element E in der Matrix P, $I_{^{13}\text{C}}$ ist die Intensität des simultan gemessenen Signals für ^{13}C , w_A ist die Konzentration des Analyten in der Probe, und $w_{C,P}$ ist der Massenanteil des Kohlenstoffs im jeweiligen Polymer. Die resultierenden korrigierten Empfindlichkeiten sind in Abbildung 51 wiedergegeben.

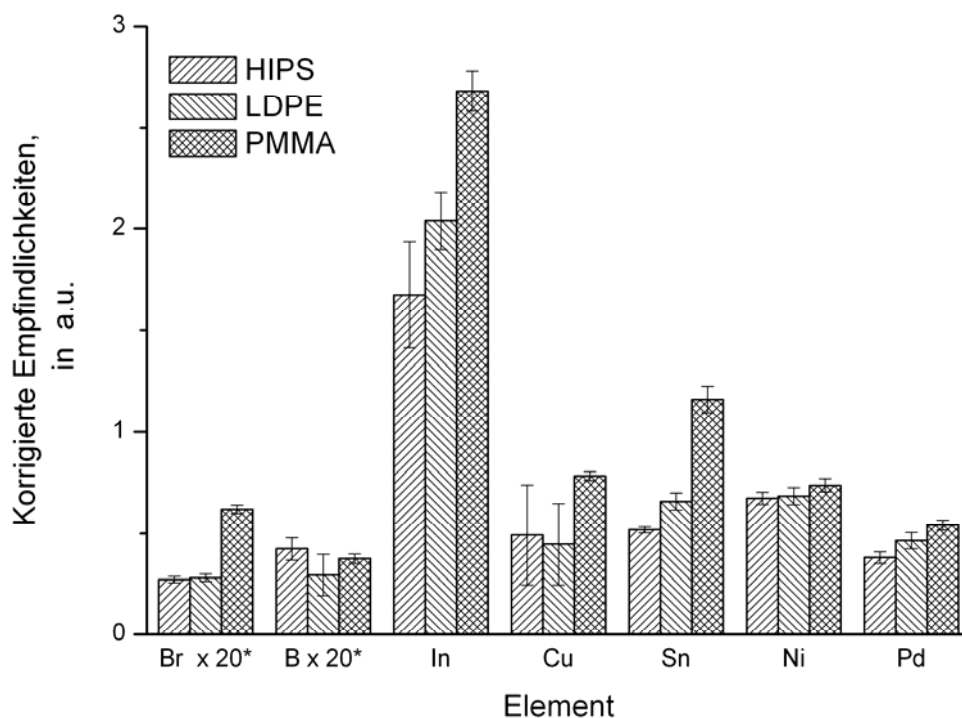


Abbildung 51 Korrigierte Empfindlichkeit nach Bezug auf das Signal für ^{13}C sowie auf den Massenanteil von C im Polymer für die eingearbeiteten Elemente in Abhängigkeit des verwendeten Polymers. Standardabweichungen in der Steigung für je 3 Messungen an 7 Proben. (*): Die Werte für Br und B wurden zur besseren Visualisierung mit dem Faktor 20 multipliziert.

Im Vergleich zu den Empfindlichkeiten, die nicht auf die Intensitäten des Signals für ^{13}C bezogen wurden, weisen die in Abbildung 51 aufgetragenen Werte kleinere Standardabweichungen auf. Die Korrektur der Rohdaten durch ^{13}C führt zu einer Unterdrückung von Signaldriften. Der Vorteil dieser Korrektur ist bereits in Kapitel 3.1.1.3 und 3.1.2.4 diskutiert worden.

Die auf die gewichteten Signale für das Isotops ^{13}C bezogenen Empfindlichkeiten wurden mit den auf die Ablationsrate bezogenen Empfindlichkeiten (Abbildung 50) verglichen. Es konnte beobachtet werden, dass die Korrektur mit dem ^{13}C -Signal zu einer weiteren Angleichung der Empfindlichkeiten für die untersuchten Polymere führt. Besonders auffällig ist dies für die Empfindlichkeiten für Ni und Pd. Für Br, In und Sn kann jedoch auch mittels dieser Korrektur keine vollständige Angleichung erreicht werden. Für diese Elemente bleibt die Empfindlichkeit bei PMMA im Vergleich zu den beiden anderen untersuchten Polymeren um den Faktor 1,3 - 2,2 höher. Diese elementspezifischen Unterschiede können durch Effekte der Elementfraktionierung erklärt werden. Auch kommt sicherlich ein unterschiedlicher Transport von C und von anderen Elementen zum Tragen. Die Korrektur der Empfindlichkeiten durch Bezug auf das Signal für ^{13}C ist wegen dieses Effekts unzureichend. Weiterhin können elementspezifische Effekte im Plasma zu den Unterschieden in den Empfindlichkeiten beitragen. So kann z. B. der unterschiedliche Kohlenstoffanteil der verschiedenen Polymere auch einen Einfluss auf die Temperatur und Ionisationsgleichgewichte im Plasma haben. Dies ist insbesondere für Br zu beachten, da dieses Element als einziges der untersuchten Dotierungen ein im Vergleich zu C höheres erstes Ionisationspotential aufweist. Vorversuche zum Eintrag von organischen Lösungsmitteln in das Plasma mittels unterschiedlicher Probenaufgabesysteme hatten gezeigt, dass die Intensität des Br-Signals bei höheren Einträgen an C erniedrigt wird. PMMA wies von den untersuchten Polymeren den geringsten Massenanteil an C auf. Dies kann die höheren Empfindlichkeiten für einige Elemente auch nach Korrektur erklären. Weitere Beeinträchtigungen dieses Korrekturverfahrens für unterschiedliche polymere Matrices können von der bisher nicht untersuchten Fraktionierung bei polymeren Proben herrühren. Es ist nicht bekannt, ob bei der Ablation von polymeren Proben, ähnlich wie für Metalle beschrieben wurde [139, 145], eine Fraktionierung der Analyte zwischen Gasphase und Aerosolpartikeln stattfindet. Die Analyte waren dem Polymer als organische Verbindungen zugesetzt worden und auf Grund der unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der Spezies könnten hieraus Einflüsse auf die Fraktionierungsprozesse herrühren.

Aus dieser Diskussion wird ersichtlich, dass es noch weitergehender Untersuchungen bedarf, um

- das Verhalten von Aerosolen aus Ablationen von Polymeren,
 - die Mechanismen der Pyrolyse von Polymeren im ICP und
 - den Einfluss, der von organischen Elementspezies auf Fraktionierungseffekte ausgeht
- zu verstehen und diese in eine weiterreichende Korrektur der Messwerte einfließen zu lassen.

Die in dieser Arbeit ausgearbeiteten Verfahren zur Herstellung von ausreichend homogen dotierten Proben mit unterschiedlichen polymeren Matrices können hierfür als Ausgangspunkt verwendet werden. Die sich derzeit in der Zertifizierung befindlichen Referenzmaterialien auf der Basis des Polymers ABS sind in ihrer Homogenität gut charakterisiert und können dann zur Validierung dieser Korrekturen dienen.

4.2.1 Wiederfindungsversuche an OLEDs

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass durch verschiedene Verfahren für Matrixeffekte in der LA-ICP-MS partiell korrigiert werden kann. Es soll daher im Folgenden untersucht werden, inwieweit durch die Verwendung von Kalibriermaterialien mit unterschiedlicher Matrix eine richtige Analyse von realen Proben mit der LA-ICP-MS möglich ist. Es wurde die zuvor beschriebene Korrektur der Analytensignale durch Bezug auf die Signale für das ^{13}C -Isotop, die für den Kohlenstoffanteil gewichtet wurden, verwendet.

Als reale Proben wurden 10 Proben auf der Basis von Poly(spirobifluoren) untersucht. In diesen Verbindungen werden häufig Spuren von Br als Kontamination aus der Synthese gefunden. Die Wiederfindung für Br wurde bestimmt. Gerade für dieses Element war eine Bestimmung nach Säureaufschluss nur mit schlechten Wiederfindungsraten möglich. Bei Vorversuchen lagen die Wiederfindungsraten bei ca. 50% und dies mit schlechten Reproduzierbarkeiten (RSDs bis zu 75%). Eine bessere Wiederfindungsrate wurde für dieses Element durch Direktbestimmungen angestrebt. Der Br Gehalt wurde in den Proben zuvor, wie in Kapitel 3.1.2.3 beschrieben, mittels NAA am Hahn-Meitner-Institut in Berlin bestimmt. Die Proben lagen als Fasern bzw. als Pulver vor. Für eine Stichprobe wurde die Homogenität untersucht. Die makroskopische Homogenität wurde durch Analyse mehrerer Teilproben dieses Materials mittels RFA bestimmt. Hierzu wurden 5 mal 500 ± 2 mg der Probe eingewogen und mit einer Presse bei 5 t zu Probenscheiben mit einem Durchmesser von 10 mm verpresst. Die Messung erfolgte unter den in Tabelle 26 aufgeführten Messbedingungen, jedoch mit einer Blendenöffnung von 8 mm. Die Standardabweichung des Verfahrens wurde aus 5 Messungen an derselben Probenscheibe bestimmt. Für die

makroskopische Verteilung von Br in der Probe wurde eine Streuung von 0,7% erhalten. Die Probe kann daher als makroskopisch homogen betrachtet werden.

Die mikroskopische Homogenität wurde für diese Probe mit Hilfe der LA-ICP-MS untersucht. Hierzu wurde an 25 Stellen mit je 1000 Schüssen Material ablatiert. Es wurden die in Tabelle 13 angegebenen Messbedingungen gewählt. Als Standardabweichung des Verfahrens wurde, wie im zweiten Abschnitt von Kapitel 3.1.2.4 beschrieben, ein Wert von 1,93% angenommen. Somit wurde für eine Messung mit 800 Ablationen eine durch Inhomogenitäten verursachte Standardabweichung von 3,5% bestimmt. Die Proben können somit auch für Messungen mit der LA-ICP-MS bei Messzeiten von > 40 s als ausreichend homogen betrachtet werden.

Für die Analyse mit Hilfe der LA-ICP-MS wurden für jede Probe 200 mg bei 5 t zu Probenscheiben mit einem Durchmesser von 10 mm verpresst. Die Proben wurden dann mit der LA-ICP-MS analysiert, wie in Kapitel 3.4.7 beschrieben. Als Kalibrierproben dienten die in der Knetkammer hergestellten Materialien auf Basis von HIPS, PMMA und LDPE.

In Tabelle 31 sind die Ergebnisse der Bestimmungen von Br für die 10 Poly(spirobifluoren)-Proben aufgelistet, und sie werden mit den mittels NAA bestimmten Werten verglichen. Für jede Probe wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Hieraus wurden Standardabweichungen errechnet, und die Standardabweichungen der Wiederfindungsrate (in Klammern) ergaben sich aus der Fehlerfortpflanzung für den Analysenfehler der LA-ICP-MS und dem Fehler der NAA.

Die aufgelisteten Massenanteile für die untersuchten Proben variierten in einem Bereich von 19 bis 780 µg/g. Bei einem großen Teil der Proben lagen die Massenanteile außerhalb des Kalibrierbereiches (bis 50 µg/g). Bei der Herstellung der Kalibrierproben waren deutlich niedrigere Konzentrationen an Br in den realen Proben erwartet worden. Die hohen Werte in den realen Proben waren erst gegen Ende dieser Arbeit bekannt geworden. Daher waren Extrapolationen der Kalibriergeraden notwendig. Auf Grund des großen dynamischen Bereiches der LA-ICP-MS und der Erfahrungen bei der Analyse von Proben mit hohen Analytgehalten wie es bei den RoHS-Proben der Fall war, wurde vermutet, dass die Aussagen dieser Studie hierdurch nicht beeinflusst werden.

Die bestimmten Wiederfindungsraten bei einer Kalibrierung mit Proben auf Basis von HIPS und LDPE lagen bis auf eine Probe über 100%. Bei Analysen, bei denen mit Kalibrierproben auf der Basis von PMMA kalibriert wurde, lagen die Wiederfindungsraten zwischen 52 und 70%. Diese Ergebnisse bestätigen die in Kapitel 4.2 diskutierten Ergebnisse bzgl. des angewandten Korrekturverfahrens für Matrixeffekte. Wie dort in Abbildung 51 ersichtlich ist, wird bei der Bestimmung von Br in unterschiedlichen Matrices auch nach Korrektur der Daten immer noch ein signifikanter Einfluss der Probenmatrix festgestellt. Dies wurde abschließend auch bei der Analyse von realen Proben beobachtet. Auch hier unterschieden

sich die Analysenwerte, die bei einer Kalibrierung mit Proben mit PMMA als Matrix erhalten wurden, signifikant von denen bei Kalibrierproben auf der Basis von LDPE und HIPS. In den letzten beiden Fällen wurden Werte nahe den mittels NAA bestimmten Konzentrationen erhalten.

Tabelle 31 Bestimmungen von Br in realen Proben mittels LA-ICP-MS unter Kalibrierung mit Knetkammerproben (in $\mu\text{g/g}$). Korrektur für Matrixeffekte mittels des Signals für ^{13}C und $w_{\text{C,P}}$. Wiederfindungsraten ($w_{\text{Ist}}/w_{\text{Soll}}$) in Klammern (in%).

Probe	HIPS	PMMA	LDPE	w_{Soll}^*
Probe 1	923 $\pm$ 52 (118 $\pm$ 11)	488 $\pm$ 27 (63 $\pm$ 6)	1009 $\pm$ 57 (129 $\pm$ 12)	780 $\pm$ 55
Probe 2	151 $\pm$ 8 (110 $\pm$ 10)	85 $\pm$ 4 (62 $\pm$ 5)	174 $\pm$ 9 (127 $\pm$ 11)	137 $\pm$ 10
Probe 3	364 $\pm$ 18 (121 $\pm$ 10)	196 $\pm$ 9 (65 $\pm$ 5)	405 $\pm$ 20 (135 $\pm$ 12)	300 $\pm$ 21
Probe 4	360 $\pm$ 8 (114 $\pm$ 8)	194 $\pm$ 4 (62 $\pm$ 5)	400 $\pm$ 8 (127 $\pm$ 9)	314 $\pm$ 22
Probe 5	14 $\pm$ 2 (75 $\pm$ 12)	13 $\pm$ 1 (70 $\pm$ 7)	26 $\pm$ 2 (137 $\pm$ 14)	19 $\pm$ 1,3
Probe 6	684 $\pm$ 46 (104 $\pm$ 10)	363 $\pm$ 24 (55 $\pm$ 10)	751 $\pm$ 50 (114 $\pm$ 11)	659 $\pm$ 46
Probe 7	154 $\pm$ 7 (103 $\pm$ 9)	86 $\pm$ 3 (57 $\pm$ 4)	177 $\pm$ 8 (118 $\pm$ 10)	150 $\pm$ 11
Probe 8	537 $\pm$ 6 (105 $\pm$ 7)	286 $\pm$ 3 (56 $\pm$ 4)	591 $\pm$ 7 (116 $\pm$ 8)	511 $\pm$ 36
Probe 9	172 $\pm$ 4 (118 $\pm$ 9)	96 $\pm$ 2 (66 $\pm$ 5)	197 $\pm$ 5 (135 $\pm$ 10)	145 $\pm$ 10
Probe 10	124 $\pm$ 25 (92 $\pm$ 20)	71 $\pm$ 13 (52 $\pm$ 10)	145 $\pm$ 27 (107 $\pm$ 21)	135 $\pm$ 9

(*) w_{Soll} wurde mit NAA bestimmt. Die Fehler der Massenanteile sind die Standardabweichungen der Messungen. Die Fehler der Wiederfindungsraten wurden durch Fehlerfortpflanzungen der einbezogenen Werte ermittelt.

Die Wiederfindungsraten bei Analysen, die mit Kalibrierproben einer Matrix erhalten wurden, unterscheiden sich innerhalb der angegebenen Präzision nur wenig (mit Ausnahme der Wiederfindungsraten für Probe 5 bei Kalibrierung auf Basis von HIPS).

Für jede Matrix wurde ein Mittelwert der Wiederfindungsraten berechnet. Dieser war für den Fall von HIPS $109 \pm 9,3\%$, für PMMA $61 \pm 5,6\%$ und für LDPE $125 \pm 10,2\%$.

Diese Mittelwerte machen Aussagen darüber, wie gut die jeweilige Matrix der Kalibrierproben nach entsprechender Korrektur für die Bestimmung von Br in der untersuchten Probenart geeignet ist. Für die hier untersuchten Proben waren Proben auf der Basis von HIPS am besten geeignet. Bei Bereitstellung einer ausreichenden Zahl von Kalibrierproben mit unterschiedlichen Matrices wird es damit nach wenigen Bestimmungen von Wiederfindungsraten möglich, auch für schwer zugängliche Proben eine geeignete Kalibrierung durchzuführen. Weiterhin zeigen diese Ergebnisse, dass aufgrund der signifikanten Matrixeffekte (hier besonders deutlich bei Kalibrierproben mit PMMA als Matrix) eine gewissenhafte Auswahl der Kalibriermaterialien auch im Falle von polymeren Proben zwingend erforderlich ist.

Ist die Zusammensetzung der Analysenproben bekannt und stehen entsprechende Kalibriermaterialien zur Verfügung, so sollte mittels LA-ICP-MS eine richtigere Bestimmung der Analytengehalte möglich werden. Daher wurden Analysen der zertifizierten Referenzmaterialien BCR-680 und BCR-681 durchgeführt. Diesen Proben haben LDPE als Matrix. Die besten Analysenergebnisse sollten für diese Proben folglich mit Kalibrierproben auf Basis von LDPE erhalten werden. Die Proben wurden direkt als Granulate untersucht. Weiterhin wurde Br in zwei Proben auf Basis von ABS, deren Herstellung in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurden, unter Kalibrierung mit Proben auf Basis von HIPS, bestimmt. ABS ist wie HIPS ein Polymer auf der Basis von Styrol und Butadien. Im ABS wurden allerdings als weitere monomere Bausteine Acrylnitrileinheiten eingebaut. Wie Tabelle 30 zu entnehmen ist, sind für beide Polymere die Ablationsraten ähnlich. Für diese Proben wurden folglich die besten Wiederfindungsraten nach Kalibrierung mittels Proben auf der Basis von HIPS erwartet. In Tabelle 32 werden die erhaltenen Wiederfindungsraten für diese Proben aufgelistet.

Wie aus den aufgelisteten Werten ersichtlich wird, werden bei Analysenproben mit einer Matrix, die der in den Kalibrierproben ähnlich ist, gute Wiederfindungsraten erhalten. Die Wiederfindungsraten der Referenzmaterialien lagen bei Kalibrierung mit Proben der gleichen Matrix im Bereich von 102 - 125%. In den ABS-basierten Proben wurden bei Kalibrierungen auf der Basis von HIPS Wiederfindungsraten von 107 - 114% erhalten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der Analyse von Proben mit bekannter polymerer Matrix die Verwendung von matrixähnlichen Kalibrierproben zu richtigen Ergebnissen führen kann. Es bleibt zu klären, ob dies auf alle Materialien zu übertragen ist, deren Matrix Polystyrol als Hauptkomponente enthält. Wäre dies der Fall, so könnten mit einer Reihe Kalibrierproben Materialien auf der Basis von beispielsweise ABS, SAN, PS oder HIPS in unterschiedlichen

Zusammensetzungen analysiert werden. Eine entsprechende Studie soll dieser Arbeit angeschlossen werden.

Tabelle 32 Wiederfindungsraten für Br bei der Analyse von Kalibrier- und Referenzproben mittels LA-ICP-MS und mit Knetkammerproben. Korrektur der Matrixeffekte durch Bezug auf das Signal von ^{13}C und auf $w_{\text{C,P}}$. Wiederfindungsraten ($w_{\text{Ist}}/w_{\text{Soll}}$) in Klammern (in %).

	HIPS	PMMA	LDPE	w_{Soll}^*
RoHS-2	111 ± 3 (114 ± 9)	86 ± 3 (87 ± 7)	136 ± 3 (139 ± 10)	98 ± 7
RoHS-5	27 ± 3 (107 ± 14)	26 ± 1 (105 ± 8)	41 ± 3 (165 ± 17)	25 ± 2
BCR-680	1109 ± 104 (137 ± 13)	577 ± 5 (71 ± 2)	1253 ± 117 (125 ± 12)	808 ± 19
BCR-681	80 ± 3 (82 ± 5)	48 ± 4 (49 ± 5)	100 ± 4 (102 ± 7)	98 ± 5

(*) Die Werte für die BCR-Proben wurden der Literatur entnommen [109, 110, 171]. Die Massenanteile der RoHS-Proben sind der Tabelle 12 aus dieser Arbeit entnommen.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die LA-ICP-MS hat als Methode zur direkten Analyse von Feststoffen den Vorzug einer schnellen und orts aufgelösten Methode. Diese Vorteile sind für die Analyse von Kunststoffen und insbesondere von Hochleistungskunststoffen, wie sie in der Elektrooptik von zunehmender Bedeutung sind, von großem Interesse. Für eine richtige Analyse von realen Proben ist eine Kalibrierung mit matrixangepassten Kalibriermaterialien von zentraler Bedeutung. Für die Analyse von polymeren Proben stehen nur wenige geeignete Standardreferenzmaterialien zur Verfügung. Weiterhin war nicht bekannt, ob bei polymeren Proben eine Kalibrierung mit matrixähnlichen aber nicht matrixgleichen Kalibrierproben zu richtigen Ergebnissen führen kann.

Zur Untersuchung dieser Fragestellungen war es erforderlich, Kalibriermaterialien verschiedener polymerer Matrices bereitzustellen, bei denen der Massenanteil der Analyte ausreichend bekannt ist. Dabei wurden aufgrund ihres Einsatzes bei der lateral hochauflösenden LA-ICP-MS besondere Anforderungen an die Homogenität der Verteilung der Elemente in der polymeren Matrix gestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verfahren zur Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien definiert, um diese hohen Anforderungen erfüllen zu können. Es wurden grundsätzlich zwei Arten der Herstellung verwendet und charakterisiert. Beim ersten Verfahren erfolgte die Einarbeitung der Elementverbindungen in die Schmelze eines thermoplastischen Kunststoffs. Hierzu wurden die Extrusion und die Vermischung in einer Knekkammer eingesetzt. Beim zweiten Verfahren wird die Polymerisation von Monomeren, die mit den Analyten dotiert wurden, genutzt.

Die Einarbeitung von geeigneten Elementverbindungen durch Extrusion erwies sich für die Herstellung von mittleren bis großen Mengen an Material als gut geeignet. Die Parameter des Herstellungsprozesses wurden optimiert. Besonders wurde der Einfluss der gewählten Elementverbindungen auf die Homogenität des erzeugten Materials untersucht. Zuvor war gezeigt worden, dass mit dem eingesetzten Nd:YAG-Laser, mit einer Wellenlänge bei 213 nm, bei dem exemplarisch untersuchten Polymer ABS Ablationsraten von 0,53 µm/Schuss erreicht wurden. Die resultierende Tiefenauflösung ist für die Anforderungen an die Homogenität der herzustellenden Proben maßgeblich.

Bei einer vergleichenden Studie zur homogenen Einarbeitung verschiedener Verbindungen von Br und Pb in ABS konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung organischer Elementverbindungen wesentlich homogenere Materialien erhalten wurden. Organische Verbindungen können in der polymeren Schmelze je nach Polarität gelöst werden oder bei den erhöhten Temperaturen während der Extrusion eingeschmolzen werden. Daher ist die Einarbeitung von organischen Verbindungen für die Erzeugung von homogenen polymeren Kalibriermaterialien für die LA-ICP-MS zu bevorzugen. Anorganische Verbindungen hingegen liegen in den Materialien oft als Partikel vor. Daher sind bei der Einarbeitung dieser Verbindungen Vorkehrungen zur Gewährleistung einer ausreichend kleinen Partikelgröße zu treffen.

Es wurden 10 Chargen von Kalibriermaterialien á 150 kg auf der Basis von ABS hergestellt. In diese Materialien wurden die Elemente Br und Pb als organische Verbindungen, sowie Cd, Cr und Hg als Oxide eingearbeitet. Die Massenanteile lagen für Br, Cr, Hg und Pb zwischen 0 und 1500 µg/g und für Cd im Bereich von 0 - 150 µg/g. Diese Materialien wurden für die Überwachung der RoHS-Direktive ausgelegt. Die Massenanteile für die erwähnten Elemente wurden mittels NAA und ICP-MS nach Säureaufschluss bestimmt.

Die Mikrohomogenitäten der Materialien wurden mit LA-ICP-MS und Sy-µ-RFA (BESSY II) charakterisiert. Die minimale Masse, die zu beproben war, um eine homogenitätsabhängige Standardabweichung von < 5% zu erreichen ($m_{\min,5\%}$) wurde ebenfalls bestimmt.

Zur Durchführung von Homogenitätsmessungen mittels LA-ICP-MS wurde eine spezielle Ablationszelle konstruiert und charakterisiert. Diese zeichnete sich mit einem Volumen von 4,75 mL gegenüber der standardmäßig verwendeten Zelle durch ein 27-fach kleineres

Volumen aus. Es konnte gezeigt werden, dass die Ausspülzeiten der kleineren Zelle um ein vielfaches niedriger waren als die der Standardzelle. Bei Homogenitätsmessungen mit der kleinen Zelle wurden die durch die Inhomogenität der Probe verursachten Konzentrationssprünge nicht durch Vermischung im großen Kammervolumen verwischt, und sie konnten so besser erfasst werden.

Nach Optimierung wurde mittels LA-ICP-MS die $m_{\min,5\%}$ für die Probe RoHS-QC bestimmt. Diese lag zwischen 0,12 µg für Br und 27,6 µg für Hg. Auch diese Studie bestätigte, dass organische Elementverbindungen zur Erzeugung von hoch homogenen Kalibriermaterialien am besten geeignet sind, wie es für Br und Pb gezeigt wurde.

Dieses konnte durch Messungen mittels Sy-µ-RFA bestätigt werden. Mit dieser Methode waren 5 der Chargen untersucht worden. Auch hier wurden für Br und Pb von organischen Verbindungen die besten Homogenitäten gefunden. Die für Hg in der Probe RoHS-QC bestimmte $m_{\min,5\%}$ von 31 µg stimmt mit dem mittels LA-ICP-MS gefundenen Ergebnis überein. Aufgrund der hohen Energie des Röntgenstrahls wird bei der Sy-µ-RFA jedoch die gesamte Probe durchstrahlt. Daher konnten mit dem verwendeten Messaufbau am BESSY II Werte für $m_{\min,5\%} < 8$ µg nicht unterschieden werden. Diese Methode hat also im Vergleich zur LA-ICP-MS eine schlechtere Tiefenauflösung.

Mit den hergestellten und charakterisierten Proben konnte die Analyse von Polymeren mittels LA-ICP-MS optimiert werden. Sowohl der Einfluss der Parameter des ICP als auch vom verwendeten Ablationsgas wurden studiert. Neben den in der LA-ICP-MS üblichen Edelgasen Ar und He wurde O₂ auf seine Eignung als Ablationsgas für polymere Proben untersucht. Aufgrund des geringen Bedarfs an Ablationsgas in der neu konstruierten kleineren Kammer war der Einsatz von O₂ hier erst möglich geworden. O₂ hat bei Polymeren den Vorteil, dass eine nahezu vollständige Pyrolyse des ablatierten Materials auftritt. So konnten Abscheidungen im Kraterbereich, wie sie bei Verwendung von He und Ar als Ablationsgas beobachtet wurden, vermieden werden. Es zeigte sich jedoch, dass auch bei kleinen Flüssen von 20 mL/min von O₂ und auch in Mischungen mit Edelgasen bei der LA-ICP-MS bereits Einbußen in der Empfindlichkeit um den Faktor 2,5 gegenüber He auftreten. Daher wurde O₂ als Ablationsgas nicht weiter verwendet und He in allen weiteren Versuchen eingesetzt.

Nach der Optimierung wurden die hergestellten Kalibrierproben in der LA-ICP-MS eingesetzt und die Nachweisgrenzen bestimmt. Für die linearen Regressionen wurden Korrelationskoeffizienten zwischen 0,9944 und 0,9997 gefunden. Die Nachweisgrenzen lagen zwischen 2,3 µg/g für Cr und 27 µg/g für Br. Die LA-ICP-MS ist damit ausreichend empfindlich und reproduzierbar, um bei geeigneter Kalibrierung die Grenzwerte für Polymere entsprechend der RoHS-Direktive zu überwachen.

Die hergestellten polymeren Kalibrierproben wurden aufgrund der umfangreichen Vorcharakterisierung und der guten Homogenität als Kandidatreferenzmaterial an die Bundesanstalt für Materialprüfung übergeben. Diese Polymerproben auf der Basis von ABS sind für eine große Anzahl von realen Proben, die von der Direktive betroffen sind, repräsentativ (beispielsweise Gehäuse von Elektrogeräten).

Als Alternative zur Einarbeitung von Elementverbindungen in polymere Schmelzen mittels Extrusion, wurde ein Knetkammervorgang optimiert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass hierbei auch Mengen von wenigen Gramm hergestellt werden können. Es konnte gezeigt werden, dass bei diesem Verfahren eine quantitative Verdünnung von Elementkonzentraten möglich wird. Damit konnte nach Analyse der Konzentrate bei einer Verdünnung auf weitere Analysen der Kalibrierproben verzichtet werden. Dieses Verfahren bietet somit einen schnellen und flexiblen Zugang zu polymeren Kalibriermaterialien. In der Knetkammer wurden Kalibrierproben für die Elemente B, Br, Cu, Ni, In, Pd und Sn in den Polymeren HIPS, LDPE und PMMA hergestellt. Außer für B wurden organische Verbindungen verwendet. B wurde als $K_2B_4O_7 \times 4 H_2O$ in die Polymere eingearbeitet. Dabei konnte eine fehleranfällige Bestimmung von B umgangen werden, indem B indirekt über K bestimmt wurde.

Nachteile des Verfahrens sind die gegenüber der Extrusion geringeren Scherkräfte bei der Verarbeitung, sowie das größere relative Totvolumen. Daher wurden für so hergestellte Materialien schlechtere mikroskopische Homogenitäten erhalten. Diese Proben konnten dennoch zur Kalibrierung in der LA-ICP-MS, sowie in der RFA verwendet werden. Da die WD-RFA eine geringere laterale Auflösung (Durchmesser des Probenflecks: 34 mm) hat, wurden Korrelationskoeffizienten von 0,9912 für Cu in LDPE bis zu 0,9999 für Sn in HIPS bestimmt. Bei ausreichend langen Ablationszeiten (50 s bei 20 Hz) konnten im Falle der LA-ICP-MS Korrelationskoeffizienten bis zu 0,9994 erreicht werden. Bei diesem Verfahren wurde B mit der geringsten Homogenität eingearbeitet. Hier konnten nur Korrelationskoeffizienten von 0,8536 erhalten werden. Auch dieser Befund stützte die These, dass zur homogenen Einarbeitung von Analyten in die Polymerschmelze organische Verbindungen zu bevorzugen sind.

Als weiteres Verfahren zur Einarbeitung von Analyten in Polymerschmelzen wurde mit Monomeren, die mit organischen Elementverbindungen dotiert wurden, Polymere hergestellt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass aufgrund der niedrigen Viskosität eine Vermischung von Monomer und Elementverbindungen leicht möglich ist und so die Gefahr von Kontaminationen verringert wird. Die Handhabung der Elementlösungen im Monomer ist mit der von wässrigen Lösungen vergleichbar. Somit wird ein quantitatives Einarbeiten möglich, was weitere Analysen erübrigt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es nicht für alle Analyten verwendet werden kann. So müssen die Elementverbindungen in den Monomeren

löslich sein. Des Weiteren dürfen die Elementverbindungen die Polymerisation des Monomers nicht behindern, wie es für Cu und Pd beobachtet wurde. Mittels GPC konnte gezeigt werden, dass der Anteil an Restmonomer in Proben mit Elementzumischung aus diesen Elementen bei Cu 20 mal und bei Pd 100 mal höher war. Dies wurde bereits bei Massenanteilen an diesen Elementen von 10 µg/g beobachtet. Diese Elemente können somit mit diesem Verfahren nicht in polymere Kalibrierproben eingearbeitet werden. Für Br, In, und Sn wurde bis zu einem Massenanteil des Elements von 100 µg/g kein Einfluss auf die Polymerisation beobachtet.

Auch wurde untersucht, ob bei Dotierung der Monomere die Elementverbindungen homogen in die polymere Matrix eingearbeitet werden können. Beim Einsatz von Styrol als Monomer kam es zu einer Ablagerung der Elementspezies am Boden des Reaktionsgefäßes. Diese Sedimentation während der Polymerisation soll in nachgeschalteten Projekten durch die Verwendung von Mischungen aus Styrol und Polystyrol zurückgedrängt werden. Durch die Wahl eines geeigneten Mischungsverhältnisses kann die Viskosität der Mischungen über einen weiten Bereich eingestellt werden. Es wird erwartet, dass durch eine Erhöhung der Viskosität die Sedimentation von Elementverbindungen eingeschränkt werden kann. Es sind jedoch geeignete Verfahren der Homogenisierung zu verwenden, die eine ausreichend homogene Verteilung der Elementverbindungen in die Styrol/Polystyrol-Mischung zum Beginn der Reaktion gewährleisten.

Die hergestellten Standardmaterialien mit unterschiedlichen polymeren Matrices wurden dazu eingesetzt, um Einflüsse der Matrix auf die Kalibrierung in der LA-ICP-MS zur Analyse polymerer Proben zu untersuchen. Hierzu wurden zunächst für 10 unterschiedliche Polymere die Ablationsraten bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Ablationsraten und damit die Empfindlichkeiten stark durch die polymere Matrix beeinflusst werden. So schwankten die Ablationsraten zwischen 0,43 µm/Schuss für PS bis zu 1,40 µm/Schuss für PP. Der Einfluss der polymeren Matrix auf die Kalibrierungen für die Elemente B, Br, Cu, Ni, In, Pd und Sn wurde für Proben auf der Basis von LDPE, PMMA und HIPS untersucht. Es zeigte sich, dass die Empfindlichkeiten sich entsprechend der Ablationsraten ändern. So wurde bei PMMA-Proben je nach Element eine bis zu 6 mal höhere Empfindlichkeit als bei LDPE- und HIPS-Proben erhalten.

Es wurde daher versucht, für Unterschiede in der Empfindlichkeit durch Bezug auf die Ablationsrate zu korrigieren. Eine weitere Korrektur wurde durch Bezug auf parallel gemessene Signale für ¹³C unter Berücksichtigung des C-Anteils in der Matrix durchgeführt.

Diese Korrekturen konnten für Unterschiede in der Empfindlichkeit von einer zur anderen Matrix nur zum Teil korrigieren. So wurde es möglich Unterschiede zwischen Empfindlichkeiten zwischen PMMA einerseits und LDPE und HIPS andererseits bis auf einen

Faktor von 1,3 – 2,2 zu senken. Ein Vorteil bei dieser Korrektur liegt in der besseren Reproduzierbarkeit.

Weiterhin bestand eine Aufgabe dieser Arbeit darin, für schwer zugängliche Elemente wie Br in elektrooptisch aktiven Polymeren ein effizientes und richtiges Analyseverfahren zu entwickeln. Daher wurde abschließend in 10 OLED-Materialien auf der Basis von Polyspirobifluoren, mit den drei Sätzen an Kalibrierproben für HIPS, PMMA und LDPE, Br bestimmt. Die Vorbereitung der Proben war im Vergleich zu einer Probenvorbereitung mit einem Säureaufschluss wesentlich einfacher.

Die mittleren Wiederfindungsraten werden durch die Matrixeffekte bestimmt. Für HIPS wurde ein Wert für w_{IST}/w_{Soll} von $109 \pm 9,3\%$, für PMMA von $61 \pm 5,6\%$ und für LDPE von $125 \pm 10,2\%$ bestimmt. Für eine richtige Kalibrierung in der LA-ICP-MS ist demnach die Auswahl der richtigen Kalibrierprobensätze entscheidend. Dieses konnte durch die Bestimmung von Br in den Referenzmaterialien BCR-680 und BCR-681 sowie den im Zuge dieser Arbeit hergestellten Proben auf Basis von ABS bestätigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei der LA-ICP-MS mit möglichst matrixähnlichen Standards zu kalibrieren ist. Diese waren im Falle der BCR-Proben die LDPE-Proben und bei den ABS-Proben die Kalibrierproben auf Basis von HIPS.

Die Eignung einer Matrix zur richtigen Kalibrierung kann durch Bestimmung von Wiederfindungsraten bei wenigen repräsentativen Proben erfolgen.

Ein solches Vorgehen kann für Probenreihen mit gleichbleibender Matrix richtige Analysen mittels LA-ICP-MS ermöglichen. Dieses konnte im Fall von OLED-Materialien, in denen Br zu bestimmen ist, realisiert werden. Hier konnte ein aufwendiger Säureaufschluss mit einer hohen Gefahr für Analytverluste umgangen werden. Daher bieten die in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren zur Herstellung von Kalibrierproben eine Verbesserung der Bestimmung von schwierigen Analyten in schwierigen Proben wie den elektrooptisch aktiven Verbindungen. Es konnten somit die Voraussetzungen für einen erweiterten Einsatz der LA-ICP-MS in der Produkt- und Prozesskontrolle von Kunststoffen geschaffen werden.

6 ANHANG

6.1 Geräte und Chemikalien

6.1.1 Verwendete Geräte

- Extruder:

Doppelschneckenextruder MIC 27 GL/GG -36 D (Leistritz, Nürnberg)

- Heißpresse:

Eigenbau des Labors für Kunststofftechnologie und des Labors für Instrumentelle Analytik der Fachhochschule Münster

- ICP-MS:

ELAN DRC II (PerkinElmer, Rodgau)

- Laserablation:

LSX-213 (CETAC Technologies, Omaha, Nebraska, USA)

- Mikroskop:

BH3-MJL (Olympus, Hamburg)

- SEM:

LEO Gemini (Carl Zeiss, Oberkochen)

- EDX-Detektor:

Link-ISIS mit Ultradünnem Fenster (sogenannter UHTW-Detektor) (Oxford Instruments, Wiesbaden)

- Neutronenaktivierungsanalyse:

Forschungsreaktor BER II, Berlin

24 Vollelemente mit je 322 g ^{235}U

6 Elemente zur Aufnahme der Steuerstäbe mit je 238 g ^{235}U

Neutronenflux: $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Leistung: 10 MW

- γ -Detektor:

Ge-Detektoren (Canberra, Rüsselsheim)

- Hochdruckveraschung für den nasschemischen Aufschluss:

HPA mit 9 Auschlusspositionen (Anton Paar, Graz, Schweiz)

- Sy- μ -RFA:

Experimentalaufbauten BAMline und μ Spot am BESSYII, Berlin

- Knetkammer:

Messknetter N50 (Brabender, Duisburg)

- RFA:

WD-RFA S4 Pioneer (Bruker AXS, Karlsruhe)

- Gelpermeationschromatographie:

(Viscotec, Töging am Inn)

Säulen: 2 x ViscoGEL Column GMHHR-N

Sampler/Pumpe/Degasser: VE 2001 GPC Ssolvent/Sampler Module

Detektoren: VE 3580 RI Detector

L-4250 UV-VIS Detector (Merck, Hitachi)

270 Dual Detector

6.1.2 Verwendete Chemikalien

Bleiacetat Trihydrat (p.A. Merck KGaA, Darmstadt)

T (giftig), N (umweltgefährlich)

R-Sätze: 61-62-E48/22-33-50/53

S- Sätze: 53-45-60-61

Bleistearat (Baerlocher GmbH, Lingen)

T (giftig), N (umweltgefährlich)

R-Sätze: 61-20/22-33-62-50/53

S-Sätze: 53-45-60-61

Bleichromat (p.A. Merck KGaA, Darmstadt)

T (giftig), N (umweltgefährlich)

R-Sätze: 61-33-40-50/53-62

S-Sätze: 53-45-60-61

Blei(II)oxid (p.A. Merck KGaA, Darmstadt)

T (giftig), N (umweltgefährlich)

R-Sätze: 61-20/22-33-62-50/53

S-Sätze: 53-45-60-61

Silberbromid (99,9% Alfa Aesar GmbH, Karlsruhe)

-

Decabromdiphenylether (p.A. Merck KGaA, Darmstadt)

Xn (gesundheitsschädlich)

R-Sätze: 40

S-Sätze: 36/37

Cadmium(II)oxid (p.A. Merck KGaA, Darmstadt)

T+ (giftig), N (umweltgefährlich)

R-Sätze: 45-26-48/23/25-62-63-68-50/53

S-Sätze: 45-53-60-61

Quecksilber(II)oxid (p.A. Merck KGaA, Darmstadt)

T+ (sehr giftig), N (umweltgefährlich)

R-Sätze: 26/27/28-33-50/53

S-Sätze: (1/2)-45-13-28-60-61

Chrom(III)oxid (Technipur, Merck KGaA, Darmstadt)

-

Kupferacetat (99,99%, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

Xn (gesundheitsschädlich)

R-Sätze: 22

S-Sätze: 36

Indiumacetat (99,99%, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

Xi (reizend)

R:36/37/38

S: 26

Palladiumacetat (99,98%, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

Xi (reizend)

R: 41

S: 26-39

Zinnacetat (99,9%, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

Xn (gesundheitsschädlich)

R:20/21/22

S: 36

Nickelacetylacetonat (95%, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

T (giftig)

R:49-22-43

S: 53-36/37/39-45

Kupferacetylacetonat (99,99%, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

Xi (reizend)

R: 36/37/38

S: 26-36

Kaliumtetraborat Tetrahydrat (purum, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

-

Triphenylboran (purum, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen)

-

Palladium ICP Standard $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2-3% 1000 mg/l Pd (CertiPUR, Merck KGaA, Darmstadt)

Xi (reizend)

R: 36/38-52/53

S: 26-61

Rhodium ICP Standard rückführbar $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ in HNO_3 2-3% 1000 mg/l Rh (CertiPUR, Merck KGaA, Darmstadt)

Xi (reizend)

R: 36/38

S: 26

Zinn ICP Standard SnCl_4 in HCl 7% 1000 mg/l Sn (CertiPUR, Merck KGaA, Darmstadt)

-

Nickel ICP Standard $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 2-3% 1000 mg/l Ni (CertiPUR, Merck KGaA, Darmstadt)

Xi (reizend)

R: 52/53

S: -

Multielementstandardlösung zur Geräteoptimierung für die ICP

Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb und U zu je 10 µg/L in 1% HNO_3)

Xi (reizend)

R: 36/38

S: 26

Salpetersäure (65%) – suprapur Qualität

O (brandfördernd), C (ätzend)

R: 8-35

S: (1/2)-23-26-36-45

Schwefelsäure (96%) – suprapur Qualität

C (ätzend)

R: 35

S: (1/2)-26-30-45

Styrol

Xn (gesundheitsschädlich)

R: 10-20-36/38

S: (2)-23

Benzoylperoxid

E (explosionsgefährlich), Xi (reizend)

R: 2-36-43

S: (2)-3/7-14-36/37/39

Tetrahydrofuran

F (leicht entzündlich), Xi (reizend)

R: 11-19-36/37

S: (2)-16-29-33

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.

6.3 Literatur

1. PlasticEurope. 2008 [cited 05.04.2008]; Available from: <http://www.vke.de/de/markt/kunststoffglobal/>.
2. *Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS)* in *Europäisches Amtsblatt L 37*. 2003: Europäische Union. p. 17.
3. Friend, R.H., Gymer, R.W., Holmes, A.B., Burroughes, J.H., Marks, R.N., Taliani, C., Bradley, D.D.C., Dos Santos, D.A., Bredas, J.L., Logdlund, M., und Salaneck, W.R., *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature (London), 1999. **397**: p. 121-128.
4. Simons, C., Wegner, A., Furche, A., und Kreyenschmidt, M., *Determination of Bromine in Polymers using organic Solvents for Sample Preparation as an alternative Technique to Digestion*, in *Poster bei CANAS*. 2007: Konstanz.
5. Schüler, K., *Aufkommen und Verwertung von Verpackungsabfällen in Deutschland im Jahr 2005*. 2005, Umweltbundesamt.
6. *Richtlinie für Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen*, in *Europäisches Amtsblatt L 220*. 2002: EU. p. 18.
7. *Richtlinie zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Sicherheit von Spielzeug*, in *Europäisches Amtsblatt L187*. 1988: EU. p. 1.
8. *Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom über Verpackungen und Verpackungsabfälle*, in *Europäisches Amtsblatt L 365* 1994: EU.
9. *Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG)*, in *Bundesgesetzblatt I* 2005: Deutschland. p. 762.
10. Williams, D.F. und Schadt, M., *Electroluminescent device containing a light-emitting aromatic hydrocarbon material*. 1971, (Canadian Patents and Development Ltd.). Application: US. p. 4 pp.
11. Pope, M., Kallmann, H.P., Chen, A., und Gordon, P., *Charge injection into organic crystals: influence of electrodes on dark and photoconductivity*. Journal of Chemical Physics, 1962. **36**: p. 2486-2492.
12. Kallmann, H.P. und Pope, M., *Theory of hole injection and conductivity in organic materials*. Journal of Chemical Physics, 1962. **36**: p. 2482-2485.
13. Pope, M., Kallmann, H.P., und Magnante, P., *Electroluminescence in organic crystals*. Journal of Chemical Physics, 1963. **38**: p. 2042-2043.
14. Vincett, P.S., Barlow, W.A., Hann, R.A., und Roberts, G.G., *Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films*. Thin Solid Films, 1982. **94**: p. 171-183.
15. Tang, C.W. und VanSlyke, S.A., *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 1987. **51**: p. 913-915.
16. Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L., und Holmes, A.B., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature (London, United Kingdom), 1990. **347**: p. 539-541.

17. Friend, R.H., Burroughes, J.H., und Bradley, D.D.C., *Electroluminescent devices and their manufacture*. 1990, (Cambridge Research and Innovation Ltd., UK; Cambridge Capital Management Ltd.; Lynxvale Ltd.). Application: WO. p. 38.
18. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., und Heeger, A.J., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977. **16**: p. 578-580.
19. Bolto, B.A., McNeill, R., und Weiss, D.E., *Electronic conduction in polymers. III. Electronic properties of polypyrrole*. Australian Journal of Chemistry, 1963. **16**: p. 1090-1103.
20. Bolto, B.A. und Weiss, D.E., *Electronic conduction in polymers. II. Electrochemical reduction of polypyrrole at controlled potential*. Australian Journal of Chemistry, 1963. **16**: p. 1076-1089.
21. McNeill, R., Siudak, R., Wardlaw, J.H., und Weiss, D.E., *Electronic conduction in polymers. I. Chemical structure of polypyrrole*. Australian Journal of Chemistry, 1963. **16**: p. 1056-1075.
22. Sciences, T.R.S.A.o., *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers*. 2000.
23. Shirota, Y. und Kageyama, H., *Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices*. 2007. **107**: p. 953-1010.
24. Braun, D. und Heeger, A.J., *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*. Applied Physics Letters, 1991. **58**: p. 1982-1984.
25. Muellen, K. und Scherf, U., *Organic Light Emitting Devices - Synthesis, Properties and Applications*. 2006, Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
26. Albrecht, U. und Baessler, H., *Efficiency of charge recombination in organic light emitting diodes*. Chemical Physics, 1995. **199**: p. 207-214.
27. Feng, L. und (Ed.), R.Z., *Organic light emitting materials and devices*. Optical science and engineering. 2007, Boca Raton: Taylor & Francis.
28. Gross, M., *Poly(4,4'-dimethoxybithiophen)-Filme als polymere Anoden mit variabler Austrittsarbeit*, in *Disserattion - Fakultät für Chemie und Pharmazie* 2000, Ludwig-Maximilians-Universität: München. p. 148.
29. Heeger, A.J., *Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture)*. Angewandte Chemie, International Edition, 2001. **40**: p. 2591-2611.
30. Becker, H., Spreitzer, H., Kreuder, W., Kluge, E., Schenk, H., Parker, I., und Cao, Y., *Soluble PPVs with enhanced performance. A mechanistic approach*. Advanced Materials (Weinheim, Germany), 2000. **12**: p. 42-48.
31. Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., und Leising, G., *Realization of a blue-light emitting device using poly(p-phenylene)*. Advanced Materials (Weinheim, Germany), 1992. **4**: p. 36-37.
32. Greenham, N.C., Moratti, S.C., Bradley, D.D.C., Friend, R.H., und Holmes, A.B., *Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities*. Nature (London, United Kingdom), 1993. **365**: p. 628-630.
33. Segal, M., Baldo, M.A., Holmes, R.J., Forrest, S.R., und Soos, Z.G., *Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials*. Physical Review B, 2003. **68**: p. 752-755.
34. Zhang, C., Yu, G., und Cao, Y., *Long operating life for polymer light-emitting diodes*. 1997, (Uniax Corp., USA). Application: WO. p. 49.

35. Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., und Heeger, A.J., *Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers*. Nature (London, United Kingdom), 1992. **357**: p. 477-479.
36. Bernius, M., Inbasekaran, M., Woo, E., Wu, W., und Wujkowski, L., *Fluorene-based polymers-preparation and applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000. **11**: p. 111-116.
37. Becker, H., Heun, S., Treacher, K., Busing, A., und Falcou, A., *Materials and inks for full color PLED-displays*. Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium, 2002. **33**: p. 780-783.
38. Meerheim, R., Scholz, S., Olthof, S., Schwartz, G., und Reineke, S., *Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**: p. 014510-1 - 014510-8.
39. Parker, I.D., Cao, Y., und Yang, C.Y., *Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**: p. 2441-2447.
40. Schlattmann, A.R., Floet, D.W., Hilberer, A., Garten, F., Smulders, J.M., Klapwijk, T.M., und Hadziioannou, G., *Indium contamination from the indium-tin-oxide electrode in polymer light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 1996. **69**: p. 1764-1766.
41. Sauer, G., Kilo, M., Hund, M., wokaun, A., Karg, S., Meier, M., Riess, W., Schwoerer, M., Suzuki, H., und et al., *Characterization of polymeric light emitting diodes by SIMS depth profiling analysis*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1995. **353**: p. 642-646.
42. Cacialli, F., Friend, R.H., Moratti, S.C., und Holmes, A.B., *Characterization of properties of polymeric light-emitting diodes over extended periods*. Synthetic Metals, 1994. **67**: p. 157-160.
43. Aziz, H. und Popovic, Z.D., *Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices*. 2004. p. 4522-4532.
44. Liedenbaum, C., Croonen, Y., van de Weijer, P., Vleggaar, J., und Schoo, H., *Low voltage operation of large area polymer LEDs*. Synthetic Metals, 1997. **91**: p. 109-111.
45. Kondakov, D.Y., Lenhart, W.C., und Nichols, W.F., *Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**: p. 024512/1-024512/7.
46. Sheats, J.R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D., und Stocking, A., *Organic electroluminescent devices*. Science (Washington, D. C.), 1996. **273**: p. 884-888.
47. Scurlock, R.D., Wang, B., Ogilby, P.R., Sheats, J.R., und Clough, R.L., *Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**: p. 10194-10202.
48. Xing, K., Fahlman, M., Loegdlund, M., Dos Santos, D.A., Parente, V., Lazzaroni, R., Bredas, J.L., Gymer, R.W., und Salaneck, W.R., *The interaction of poly(p-phenylenevinylene) with air*. Advanced Materials (Weinheim, Germany), 1996. **8**: p. 971-974.
49. Burrows, P.E., Bulovic, V., Forrest, S.R., Sapochak, L.S., McCarty, D.M., und Thompson, M.E., *Reliability and degradation of organic light emitting devices*. Applied Physics Letters, 1994. **65**: p. 2922-2924.

50. Burn, P.L., Holmes, A.B., Kraft, A., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Friend, R.H., und Gymer, R.W., *Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning*. Nature (London, United Kingdom), 1992. **356**: p. 47-49.
51. Littman, J. und Martic, P., *Efficient organic electroluminescent device using a single bipolar carrier transport layer*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**: p. 1957-1960.
52. Hu, B., Yang, Z., und Karasz, F.E., *Electroluminescence of pure poly(N-vinylcarbazole) and its blends with a multiblock copolymer*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**: p. 2419-2422.
53. Adachi, C., Tsutsui, T., und Saito, S., *Blue light-emitting organic electroluminescent devices*. Applied Physics Letters, 1990. **56**: p. 799-801.
54. Hogervorst, A.C.R., *Dopant migration in conducting polymers*. Synthetic Metals, 1994. **62**: p. 27-34.
55. Sauer, G., Kilo, M., Hund, M., Wokaun, A., Karg, S., Meier, M., Riess, W., Schwoerer, M., Suzuki, H., und et al., *Characterization of polymeric light emitting diodes by SIMS depth profiling analysis*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1995. **353**: p. 642-6.
56. Yamazaki, S., Konuma, T., und Mizukami, M., *Light-emitting organic compound with a low concentration of ionic impurities*. 2001, (Sel Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd., Japan). Application: EP. p. 29.
57. Ishii, T., *Organic semiconductive materials compositions, their manufacture, and their electrooptical instruments and electric appliances*. 2004, (Seiko Epson Corp., Japan). Application: JP. p. 16.
58. Treacher, K., Stoessel, P., Spreitzer, H., Becker, H., und Falcou, A., *Process for producing aryl-aryl coupled compounds and polymers*. 2003, (Covion Organic Semiconductors GmbH, Germany). Application: WO. p. 31.
59. Ito, H., Hirai, K., Kobayashi, I., Nishio, S., Yasukawa, H., Maruyama, A., und Nishikawa, Y., *Purification of organic semiconductor materials, purified organic semiconductor materials, and semiconductor devices using purified materials thereof*. 2003, (Konica Minolta Holdings Inc., Japan). Application: JP. p. 10.
60. Higashi, H., Sakai, T., und Hosokawa, C., *Organic electroluminescent device*. 2000, (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Japan). Application: WO. p. 68.
61. Spreitzer, H., Falcou, A., Scheurich, R., Schulte, N., Buesing, A., und Stoessel, P., *Electronic devices containing organic semiconductors with low halogen content*. 2006, (Merck Patent GmbH, Germany). Application: WO p. 31.
62. Miyaura, N. und Suzuki, A., *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. Chemical Reviews (Washington, D. C.), 1995. **95**: p. 2457-2483.
63. Langmuir, I., *Oscillations in ionized gases*. Proc. Natl. Acad. Sci., 1928. **14**: p. 627-637.
64. Nölte, J., *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*. 2002, Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH.
65. Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Vol. 1. 1998, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
66. Krystek, P., *Entwicklung routinefähiger ICP-MS-Methoden zur Spurenbestimmung praxisrelevanter dotierter Platingruppenmetallen in photographischen Emulsionen*, in *Dissertation - Fachbereich Chemie und Pharmazie*. 1999, Johannes Gutenberg-Universität: Mainz. p. 120.

67. Bock, R., *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*. 2000, Weinheim - New York: WILEY-VCH.
68. Bock, R., *Aufschlussmethoden der anorganischen und organischen Chemie*. 1972, Weinheim: Verlag Chemie GmbH.
69. (Hrsg.), M.S., *Probennahme und Aufschluss*. 1994, Berlin: Springer.
70. Mann, S. und Noelte, J., *Sample introduction systems - the Achilles heel of ICP. Part 2: Which sample introduction system for which application?* LaborPraxis, 2001. **25**: p. 52-54.
71. Doerffel, D., Geyer, R., und Müller, H., *Analytikum-Methoden der analytischen Chemie und ihre Grundlagen*. Vol. 9. 1994, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
72. Abu-Samra, A., Morris, J.S., und Koirttyohann, S.R., *Wet ashing of some biological samples in a microwave oven*. Analytical Chemistry, 1975. **47**: p. 1475-1477.
73. Abu-Samra, A., Morris, J.S., und Koirttyohann, S.R., *Wet ashing of some biological samples in a microwave oven*. Trace Substances in Environmental Health, 1975. **9**: p. 297-301.
74. Kingston, H.M. und Jassie, L.B., *Introduction to Microwave Sample Preparation*. ASC Professional Reference Book. 1988, Washington DC: American Chemical Society.
75. Franck, A. und Biederbick, K., *Kunststoff-Kompendium*. Vol. 2., überarb. Aufl. 1988, Würzburg.
76. Smith, F.E. und Arsenault, E.A., *Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry*. Talanta, 1996. **43**: p. 1207-1268.
77. Chakraborty, R., Das, A.K., Cervera, M.L., und de la Guardia, M., *Literature study of microwave-assisted digestion using electrothermal atomic absorption spectrometry*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996. **355**: p. 99-111.
78. Jin, Q., Liang, F., Zhang, H., Zhao, L., Huan, Y., und Song, D., *Application of microwave techniques in analytical chemistry*. TrAC, Trends in Analytical Chemistry, 1999. **18**: p. 479-484.
79. Kuss, H.M., *Applications of microwave digestion technique for elemental analyses*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1992. **343**: p. 788-793.
80. Besecker, K.D., Rhoades, C.B., Jr., Jones, B.T., und Barnes, K.W., *A simple closed-vessel nitric acid digestion method for a polyethylene/polypropylene polymer blend*. Atomic Spectroscopy, 1998. **19**: p. 193-197.
81. Besecker, K.D., Rhoades, C.B., Jr., Jones, B.T., und Barnes, K.W., *Closed-vessel nitric acid microwave digestion of polymers*. Atomic Spectroscopy, 1998. **19**: p. 55-59.
82. Sun, Y.-C. und Ko, C.-J., *Evaluation of closed-vessel microwave digestion method for the determination of trace impurities in polymer-based photoresist by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Microchemical Journal, 2004. **78**: p. 163-166.
83. Zischka, M., Kettisch, P., und Kainrath, P., *Microwave-assisted digestion of plastic scrap: basic considerations and chemical approach*. Atomic Spectroscopy, 1998. **19**: p. 223-227.
84. Ritter, A., Michel, E., Schmid, M., und Affolter, S., *Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices*. Polymer Testing, 2004. **23**: p. 467-474.

85. Lamble, K.J. und Hill, S.J., *Microwave digestion procedures for environmental matrixes*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1998. **123**: p. 103R-133R.
86. Knapp, G., Maichin, B., und Baumgartner, U., *Interferences in ICP-OES by organic residue after microwave-assisted sample digestion*. Atomic Spectroscopy, 1998. **19**: p. 220-222.
87. Resano, M., Verstraete, M., Vanhaecke, F., Moens, L., van Alphen, A., und Denoyer, E.R., *Simultaneous determination of Co, Mn, P and Ti in PET samples by solid sampling electrothermal vaporization ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000. **15**: p. 389-395.
88. Goodall, P., Foulkes, M.E., und Ebdon, L., *Slurry nebulization inductively coupled plasma spectrometry - the fundamental parameters discussed*. Spectrochimica Acta, Part B, 1993. **48**: p. 1563-1577.
89. Marjanovic, L., McCrindle, R.I., Botha, B.M., und Potgieter, H.J., *Use of a simplified generalized standard additions method for the analysis of cement, gypsum and basic slag by slurry nebulization ICP-OES*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. **379**: p. 104-107.
90. Peschel, B.U., *Atomspektrometrische Direktanalyse von Aluminiumoxid mit Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie sowie Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und elektrothermischer Verdampfung*, in *Dissertation - Department Chemie*. 2006, Universität Hamburg: Hamburg.
91. Belarra, M.A., Resano, M., Vanhaecke, F., und Moens, L., *Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?* TrAC, Trends in Analytical Chemistry, 2002. **21**: p. 828-839.
92. Martin-Esteban, A. und Slowikowski, B., *Electrothermal vaporization - inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS): A valuable tool for direct multielement determination in solid samples*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2003. **33**: p. 43-55.
93. Vrebos, B., *X-ray fluorescence analysis (XRF)*. Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis, 2004: p. 189-220.
94. Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A., und Weber-Diefenbach, K., *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*. 1984, Braunschweig Vieweg.
95. Jenkins, R., *Einführung in die Röntgenspektrometrie*. 1977, London: Heyden.
96. Müller, R.O., *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz*. 1967, Oldenburg
97. Brouwer, P., *Theory of XRF* 2003, Almelo: PANalytical.
98. Bichinho, K.M., Pires, G.P., Stedile, F.C., dos Santos, J.H.Z., und Wolf, C.R., *Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence*. Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. **60B**: p. 599-604.
99. Figi, R., Lienemann, P., und Richner, P., *Determination of traces of fluorine, chlorine, bromine, cadmium and lead in plastic materials*. Toxicological and Environmental Chemistry, 1995. **52**: p. 35-44.
100. Metz, U., Hoffmann, P., Weinbruch, S., und Ortner, H.M., *A comparison of X-ray fluorescence spectrometric (XRF) techniques for the determination of metal traces, especially in plastics*. Mikrochimica Acta, 1994. **117**: p. 95-108.
101. Koch, R., Hubbard-Nelson, B., Russell, K., und Sackett, D., *Portable, tube-based XRF analyzer for quick PPM-level metals analysis in polymers*. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 2005. **63**: p. 2343-2347.

102. Minakawa, S., Hayakawa, K., und Sorimachi, M., *Method of analyzing small amounts of cadmium and lead in plastic materials including bromine type and antimony type flame retardants using an x-ray fluorescence spectrometer*. Rigaku Janaru, 2006. **37**: p. 11-19.
103. Ochi, H., Minamitake, S., und Nakamura, H., *Analysis of Cd and Pb in plastics using energy dispersive x-ray (EDX) fluorescence spectrometer. Quantitative analysis method with compensation for shape, thickness, and fixing position*. Shimadzu Hyoron, 2004. **60**: p. 137-145.
104. Simon, W., *Restriction of hazardous substances. Use of laboratory mills for WEEE and RoHS tests*. GIT Labor-Fachzeitschrift, 2006. **50**: p. 118-119.
105. Simons, C., Mans, C., Hanning, S., Janßen, A., und Kreyenschmidt, M., *Elementbestimmung in Kunststoffen nach RoHS – Eine Herausforderung für die Instrumentelle Analytik?! Nachrichten aus der Chemie*, 2007.
106. Warren, P.L., Farges, O., Horton, M., und Humber, J., *Role of energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry in process analysis of plastic materials*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1987. **2**: p. 245-248.
107. Dzubay, T.G., Lamothe, P.J., und Yasuda, H., *Polymer films as calibration standards for x-ray fluorescence analysis*. Advances in X-Ray Analysis, 1977. **20**: p. 411-421.
108. Dzubay, T.G., Morosoff, N., Whitaker, G.L., Yasuda, H., Bazan, F., Bennett, R.L., Cooper, J., Courtney, W.J., Frazier, C.A., und et al., *Polymer film standards for x-ray fluorescence spectrometers*. Journal of Trace and Microprobe Techniques, 1988. **5**: p. 327-341.
109. Lamberty, A., Van Borm, W., und Quevauviller, P., *Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001. **370**: p. 811-818.
110. Van Borm, W., Lamberty, A., und Quevauviller, P., *Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 1. Interlaboratory study*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1999. **365**: p. 361-363.
111. Nakano, K., Motomura, K., Matsuno, K., und Nakamura, T., *Development of calibrating standards for X-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics - applications to AAS method and ICP-AES method*. X-sen Bunseki no Shinpo, 2004. **35**: p. 101-112.
112. Nakano, K. und Nakamura, T., *Preparation of calibrating standards for X-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics*. X-Ray Spectrometry, 2003. **32**: p. 452-457.
113. Nakano, K. und Nakamura, T., *Preparation of the calibrating standard materials for the determination of trace elements in plastics*. Rigaku Janaru, 2005. **36**: p. 16-19.
114. Nakano, K., Nakamura, T., Nakai, I., Kawase, A., Imai, M., Hasegawa, M., Ishibashi, Y., Inamoto, I., Sudou, K., Kozaki, M., Tsuruta, A., Ono, A., Kakita, K., und Sakata, M., *Preparation and certification of the new reference materials; plastics (disk form, JSAC 0621 - 0625) for determination of mercury using X-ray fluorescent analysis*. Analytical Sciences, 2006. **22**: p. 1265-1268.

115. Glascock, M.D. *Overview of Neutron Activation Analysis* 2004 [cited 28.03.2008]; Available from: http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html.
116. Kronenberger, A., Krebs, W.-J., und Kratz, K.L., *Spurensuche mit Neutronen*. Umwelt Technologie Aktuell, 2000. **6**: p. 1146 - 1149.
117. Crompton, T.R., *Identification of additives in polyolefins and polystyrenes*. European Polymer Journal, 1968. **4**: p. 473-496.
118. Bevington, J.C., *Uses of isotopic methods in polymer chemistry*. Chemistry & Industry (London, United Kingdom), 1967: p. 1821-1826.
119. Yule, H.P., *Reactor neutron activation analysis. Instrumental sensitivities in six matrix materials*. Anal. Chem., 1966. **38**: p. 818-821.
120. Draskovic, R.J., Kukoc, A., und Draskovic, R.S., *Determination of microcomponents in polyethylene and Teflon by the method of radioactivation analysis*. Isotopenpraxis, 1969. **5**: p. 256-258.
121. Nomura, D.H., Mateus, S.F., Saiki, M., und Bode, P., *Characterization of inorganic components in plastic materials*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000. **244**: p. 61-65.
122. Landsberger, S. und Chichester, D.L., *Characterization of household plastics for heavy metals using neutron activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1995. **192**: p. 289-297.
123. Parry, S.J., *Neutron activation analysis of recycled paper and board in contact with food*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001. **248**: p. 143-147.
124. Bode, P., *The use of INAA for the determination of trace elements, in particular cadmium, in plastics in relation to the enforcement of pollution standards*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1993. **167**: p. 361-367.
125. Hogewoning, S.J. und Bode, P., *Sampling studies of plastics and its recycling process using normal and large sample INAA*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000. **244**: p. 531-535.
126. Lee, K.-Y., Shim, S.-K., Yoon, Y.-Y., Chung, Y.-S., und Lee, G.-H., *An accurate and sensitive analysis of trace and ultratrace metallic impurities in plastics by NAA*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999. **241**: p. 129-134.
127. Thompson, D., Parry, S.J., und Benzing, R., *Evaluation of nuclear effects in the analysis of plastics by neutron activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1994. **187**: p. 255-263.
128. Horn, I. und Gunther, D., *The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS*. Applied Surface Science, 2003. **207**: p. 144-157.
129. Durrant, S.F., *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**: p. 1385-1403.
130. Gray, A.L., *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1985. **110**: p. 551-556.
131. Russo, R.E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J., und Mao, S.S., *Laser ablation in analytical chemistry - a review*. Talanta, 2002. **57**: p. 425-451.

132. Vogel, W., *Simplified sample preparation for ICP. Part 2*. LaborPraxis, 2000. **24**: p. 90-92.
133. Jackson, S.E. und Guenther, D., *The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003. **18**: p. 205-212.
134. Rodushkin, I., Axelsson, M.D., Malinovsky, D., und Baxter, D.C., *Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 2. Implications for multi-element analyses*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. **17**: p. 1231-1239.
135. Bleiner, D. und Gunther, D., *Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001. **16**: p. 449-456.
136. Kuhn, H.-R. und Guenther, D., *Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. **19**: p. 1158-1164.
137. Kuhn, H.-R., Guillon, M., und Guenther, D., *Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. **378**: p. 1069-1074.
138. Weis, P., Beck, H.P., und Guenther, D., *Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses using LA-ICP-MS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005. **381**: p. 212-224.
139. Koch, J., Feldmann, I., Jakubowski, N., und Niemax, K., *Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP*. Spectrochimica Acta, Part B, 2002. **57**: p. 975-985.
140. Russo, R.E., Mao, X.L., Borisov, O.V., und Liu, H., *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000. **15**: p. 1115-1120.
141. Mank, A.J.G. und Mason, P.R.D., *A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**: p. 1143-1153.
142. Eggins, S.M., Kinsley, L.P.J., und Shelley, J.M.G., *Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS*. Applied Surface Science, 1998. **127-129**: p. 278-286.
143. Bleiner, D., Plotnikov, A., Vogt, C., Wetzig, K., und Gunther, D., *Depth profile analysis of various titanium based coatings on steel and tungsten carbide using laser ablation inductively coupled plasma - "time of flight" mass spectrometry*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000. **368**: p. 221-226.
144. Arrowsmith, P. und Hughes, S.K., *Entrainment and transport of laser ablated plumes for subsequent elemental analysis*. Applied Spectroscopy, 1988. **42**: p. 1231-1239.
145. Koch, J., von Bohlen, A., Hergenroeder, R., und Niemax, K., *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. **19**: p. 267-272.

146. Figg, D.J., Cross, J.B., und Brink, C., *More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry on glass samples*. Applied Surface Science, 1998. **127-129**: p. 287-291.
147. Goodall, P., Johnson, S.G., und Wood, E., *Laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry of a uranium-zirconium alloy: ablation properties and analytical behavior*. Spectrochimica Acta, Part B, 1995. **50**: p. 1823-1835.
148. Chan, G.C.Y., Chan, W., Mao, X., und Russo, R.E., *Investigation of matrix effect on dry inductively coupled plasma conditions using laser ablation sampling*. Spectrochimica Acta, Part B, 2000. **55**: p. 221-235.
149. Guenther, D., Cousin, H., Magyar, B., und Leopold, I., *Calibration studies on dried aerosols for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997. **12**: p. 165-170.
150. Kanicky, V., Otruba, V., und Mermet, J.-M., *Use of internal standardization to compensate for a wide range of absorbance in the analysis of glasses by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Applied Spectroscopy, 1998. **52**: p. 638-642.
151. Van Heuzen, A.A. und Morsink, J.B.W., *Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). II. Matching with a pressed pellet*. Spectrochimica Acta, Part B, 1991. **46**: p. 1819-1828.
152. Bellotto, V.R. und Miekeley, N., *Improvements in calibration procedures for the quantitative determination of trace elements in carbonate material (mussel shells) by laser ablation ICP-MS*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000. **367**: p. 635-640.
153. Kanicky, V. und Mermet, J.-M., *Selection of internal standards for analysis of silicate rocks and limestones by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (LA-ICP-AES)*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996. **355**: p. 887-888.
154. Boue-Bigne, F., Masters, B.J., Crighton, J.S., und Sharp, B.L., *A calibration strategy for LA-ICP-MS analysis employing aqueous standards having modified absorption coefficients*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**: p. 1665-1672.
155. Aeschliman, D.B., Bajic, S.J., Baldwin, D.P., und Houk, R.S., *Spatially-resolved analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: trace elemental quantification without matrix-matched solid standards*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003. **18**: p. 872-877.
156. Leach, J.J., Allen, L.A., Aeschliman, D.B., und Houk, R.S., *Calibration of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Standard Additions with Dried Solution Aerosols*. Analytical Chemistry, 1999. **71**: p. 440-445.
157. Craig, C.-A., Jarvis, K.E., und Clarke, L.J., *An assessment of calibration strategies for the quantitative and semi-quantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000. **15**: p. 1001-1008.
158. Borisov, O.V., Mao, X.L., Fernandez, A., Caetano, M., und Russo, R.E., *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration*

- behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys. Spectrochimica Acta, Part B, 1999. 54: p. 1351-1365.*
159. Fairman, B., Hinds, M.W., Nelms, S.M., Penny, D.M., und Goodall, P., *Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. 14: p. 1937-1969.*
 160. Guenther, D. und Hattendorf, B., *Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. TrAC, Trends in Analytical Chemistry, 2005. 24: p. 255-265.*
 161. Deconinck, I., Latkoczy, C., Guenther, D., Govaert, F., und Vanhaecke, F., *Capabilities of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for (trace) element analysis of car paints for forensic purposes. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. 21: p. 279-287.*
 162. Wolf, R.E., Thomas, C., und Bohlke, A., *Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS. Applied Surface Science, 1998. 127-129: p. 299-303.*
 163. Fordham, P.J., Gramshaw, J.W., Castle, L., Crews, H.M., Thompson, D., Parry, S.J., und McCurdy, E., *Determination of trace elements in food contact polymers by semi-quantitative inductively coupled plasma mass spectrometry. Performance evaluation using alternative multi-element techniques and inhouse polymer reference materials. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1995. 10: p. 303-309.*
 164. Dobney, A.M., Mank, A.J.G., Grobecker, K.H., Conneely, P., und de Koster, C.G., *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool for studying heterogeneity within polymers. Analytica Chimica Acta, 2000. 423: p. 9-19.*
 165. Sellner, H., Hametner, K., Gunther, D., und Seebach, D., *Manganese distribution in polystyrene beads prepared by copolymerization with cross-linking dendritic salens using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Catalysis, 2003. 215: p. 87-93.*
 166. Hemmerlin, M. und Mermet, J.M., *Determination of elements in polymers by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effect of the laser beam wavelength, energy and masking on the ablation threshold and efficiency. Spectrochimica Acta, Part B, 1996. 51: p. 579-589.*
 167. Hemmerlin, M., Mermet, J.M., Bertucci, M., und Zydowicz, P., *Determination of additives in PVC material by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectrochimica Acta, Part B, 1997. 52: p. 421-430.*
 168. Hemmerlin, M., Somas, D., Dubuisson, C., Loisy, F., Poussel, E., und Mermet, J.M., *Bulk analysis by IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000. 368: p. 31-36.*
 169. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., und Vanhaecke, F., *Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers. Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. 60B: p. 1472-1481.*
 170. Todoli, J.L. und Mermet, J.M., *Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectrochimica Acta, Part B, 1998. 53: p. 1645-1656.*

171. Pauwels, J. und Lamberty, A., *CRMs for the 21st century: new demands and challenges*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001. **370**: p. 111-114.
172. Pauwels, J., Lamberty, A., De Bievre, P., Grobecker, K.H., und Bauspiess, C., *Certified reference materials for the determination of cadmium in polyethylene*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1994. **349**: p. 409-411.
173. IRMM. *Certified Reference Materials for RoHS testing*. 2008 [cited 07.04.2008]; Available from: <http://www.mg.gov.pl/>.
174. *Amount of substance, Advanced materials, Japan, NMIJ (National Metrology Institute of Japan)*. [cited 07.04.2008]; Available from: http://kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/JP/QM_JP_9.pdf.
175. Kurfuerst, U., Pauwels, J., Grobecker, K.H., Stoeppler, M., und Muntau, H., *Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials - determination and statistical evaluation*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1993. **345**: p. 112-120.
176. Hemmerlin, M. und Mermet, J.M., *Determination of elements in polymers by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effect of the laser beam wavelength, energy and masking on the ablation threshold and efficiency*. Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy, 1996. **51B**: p. 579-589.
177. Kempenaers, L., De Koster, C., Van Borm, W., und Janssens, K., *Micro-heterogeneity study of trace elements in BCR CRM 680 by means of synchrotron micro-XRF*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001. **369**: p. 733-737.
178. Danzer, K., *Comparison of sampling procedures for investigation of chemical homogeneity of solids by spark emission spectrography*. Spectrochimica Acta Part B, 1984. **39**: p. 949-954.
179. Danzer, K., Doerffel, K., Ehrhardt, H., Geissler, M., Ehrlich, G., und Gadow, P., *Investigations of the chemical homogeneity of solids*. Analytica Chimica Acta, 1979. **105**: p. 1-7.
180. Danzer, K. und Kuchler, L., *Homogenitätskriterien für Festkörper analytische Untersuchungen*. Talanta, 1977. **24**: p. 561-565.
181. Danzer, K. und Marx, G., *Application of two-dimensional variance analysis for the investigation of homogeneity of solids*. Analytica Chimica Acta, 1979. **110**: p. 145-151.
182. Danzer, K., Schubert, M., und Liebich, V., *Information theory in analytical chemistry. III. Distribution-analytical investigations*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1991. **341**: p. 511-518.
183. Danzer, K. und Singer, R., *Application of pattern recognition methods for the investigation of chemical homogeneity of solids*. Mikrochimica Acta, 1985. **1**: p. 219-226.
184. Parczewski, A., Danzer, K., und Singer, R., *Investigation of the homogeneity of solids with a linear regression model*. Analytica Chimica Acta, 1986. **191**: p. 461-466.
185. Kempenaers, L., Bings, N.H., Jeffries, T.E., Vekemans, B., und Janssens, K., *The use of LA-ICP-MS for the characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in BCR CRM 680*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001. **16**: p. 1006-1011.

186. Kempenaers, L., Vincze, L., und Janssens, K., *The use of synchrotron micro-XRF for characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in low-Z reference materials*. Spectrochimica Acta Part B, 2000. **55**: p. 651-669.
187. Pauwels, J., Kurfuerst, U., Grobecker, K.H., und Quevauviller, P., *Microhomogeneity study of BCR candidate reference material CRM-422 - cod muscle*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1993. **345**: p. 478-481.
188. *Leitfaden für die Entwicklung von BAM Referenzmaterialien*. 2003, Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung.
189. *ISO Guide 35 Reference Materials - General and statistical principles for certification*. 2006, ISO.
190. Gunther, D. und Heinrich, C.A., *Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**: p. 1363-1368.
191. Longerich, H.P., Günther, D., und Jackson, S.E., *Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996. **355**: p. 538-542.
192. Gunther, D., Horn, I., und Hattendorf, B., *Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000. **368**: p. 4-14.
193. Gunther, D. und Hattendorf, B., *Elemental fractionation in LA-ICP-MS*. Short Course Series - Mineralogical Association of Canada, 2001. **29**: p. 83-91.
194. Shapiro, S.S. und Wilk, M.B., *An analysis of variance test for normality (complete samples)*. Biometrika, 1965. **52**: p. 20.
195. Kempenaers, L., Janssens, K., Jochum, K.P., Vincze, L., Vekemans, B., Somogyi, A., Drakopoulos, M., und Adams, F., *Micro-heterogeneity study of trace elements in USGS, MPI-DING and NIST glass reference materials by means of synchrotron micro-XRF*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003. **18**: p. 350-357.
196. Kempenaers, L., Janssens, K., Vincze, L., Vekemans, B., Somogyi, A., Drakopoulos, M., Simionovici, A., und Adams, F., *A Monte Carlo Model for Studying the Microheterogeneity of Trace Elements in Reference Materials by Means of Synchrotron Microscopic X-ray Fluorescence*. Analytical Chemistry, 2002. **74**: p. 5017-5026.
197. Erko, A., Schaefer, F., Firsov, A., Peatman, W.B., Eberhardt, W., und Signorato, R., *The BESSY X-ray microfocus beamline project*. Spectrochimica Acta, Part B, 2004. **59**: p. 1543-1548.
198. Gerner, W., Hentschel, M.P., Müller, B.R., Riesemeier, H., Krumrey, M., Ulm, G., Diete, W., Klein, U., und Frahm, R., *BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, 2001. **467-468**: p. 703-706.
199. Anon, *Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II*. X-Ray Spectrometry, 2005. **34**: p. 173.
200. Riesemeier, H., Ecker, K., Goerner, W., Mueller, B.R., Radtke, M., und Krumrey, M., *Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II*. X-Ray Spectrometry, 2005. **34**: p. 160-163.
201. Mao, X.L., Chan, W.T., Shannon, M.A., und Russo, R.E., *Plasma shielding during picosecond laser sampling of solid materials by ablation in helium*

- versus argon atmosphere*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**: p. 4915-4922.
202. Mao, X.L., Borisov, O.V., und Russo, R.E., *Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment*. Spectrochimica Acta, Part B, 1998. **53**: p. 731-739.
 203. Welz, B. und Sperling, M., *Atomabsorptionsspektrometrie*. 1997, Weinheim: Wiley-VCH.
 204. Elias, H.-G., *Makromoleküle Band 1. Grundlagen: Struktur - Synthesen - Eigenschaften*. 1990, Basel, New York: Hüthig & Wepf Verlag.
 205. Franck, A. und Biederblick, K., *Kunststoff Kompendium*. Vol. 2. 1988, Würzburg: Vogel Buchverlag.
 206. Shevchenko, O.V., Voloshanovskii, I.S., und Berbat, T.I., *Radical polymerization in the presence of vinyl-substituted transition metal b-diketonates*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006. **79**: p. 660-664.

6.4 Zusammenfassung

Die LA-ICP-MS ist eine leistungsfähige Methode zur Elementanalytik von festen Proben. Sie ist daher vielversprechend für die Produkt- und Prozesskontrolle bei polymeren Werkstoffen. Für quantitative Analysen müssen LA-ICP-MS Verfahren mit entsprechenden Proben kalibriert werden. Solche Kalibriermaterialien müssen die Analyten in bekannter Konzentration enthalten. Die Matrixeffekte in der LA-ICP-MS machen weiterhin die Bereitstellung von Kalibriermaterialien mit zu der Probe möglichst ähnlicher Zusammensetzung erforderlich. Auf Grund der hohen lateralen Auflösung der LA-ICP-MS werden darüber hinaus Kalibrierproben mit ausreichender Homogenität benötigt. Solche Kalibriermaterialien waren für polymere Proben nur in geringem Umfang zugänglich. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Verfahren zur Herstellung von Kalibriermaterialien mit unterschiedlichen polymeren Matrices entwickelt und verwendet.

Die Extrusion wurde als etabliertes Verfahren zur Einarbeitung von Substanzen in Polymere für die Herstellung von polymeren Kalibrierproben verwendet. Die Einflüsse der Prozessparameter auf die Homogenität der resultierenden Proben, wurden untersucht. Anhand verschiedener Verbindungen von Br und Pb wurde gezeigt, dass bei Verwendung organischer Elementverbindungen signifikant homogenere Materialien erhalten werden als dies beim Einsatz von anorganischen Verbindungen der Fall war.

Es wurden 10 unterschiedliche polymere Kalibriermaterialien für die Produktkontrolle von Elektroartikeln im Zuge der RoHS-Direktive hergestellt. Die Elemente Br und Pb wurden als organische Verbindungen und Cd, Cr und Hg als Oxide in ABS eingearbeitet. Die Massenanteile lagen für Br, Cr, Hg und Pb zwischen 0 und 1500 µg/g und für Cd bei 0 - 150 µg/g. Je Probenart wurden 150 kg Material hergestellt.

Die Mikrohomogenitäten dieser Materialien wurden exemplarisch für ein Material mittels LA-ICP-MS charakterisiert. Es wurde die Masse bestimmt, welche mindestens zu beproben war, um eine homogenitätsabhängige Standardabweichung von <5% zu erreichen. Diese Mengen lagen zwischen 0,12 µg für Br und 27,6 µg für Hg. Diese Ergebnisse konnten mittels Sy-µ-RFA am BESSY II in Berlin bestätigt werden. Proben aus vier weiteren Chargen wiesen bei Messungen mit Sy-µ-RFA ähnliche Homogenitäten auf.

Die Materialien wurden zur Kalibrierung in der LA-ICP-MS verwendet. Für die resultierenden linearen Regressionen wurden Korrelationskoeffizienten zwischen 0,9944 und 0,9997 erhalten. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens lagen zwischen 2,3 µg/g für Cr und 27 µg/g für Br. Die Proben sind für die Überwachung der RoHS-Direktive gut geeignet und wurden als Kandidatenmaterial zur weiteren Zertifizierung an die Bundesanstalt für Materialprüfung übergeben.

Alternativ zur Einarbeitung von Elementverbindungen in polymere Schmelzen mittels Extrusion, wurde ein Knetkammverfahren entwickelt und charakterisiert. Es wurden Kalibrierproben mit den Elementen B, Br, Cu, Ni, In, Pd und Sn in den Polymeren HIPS, LDPE und PMMA hergestellt. Im Vergleich zur Extrusion wurden schlechtere mikroskopische Homogenitäten erhalten. Die Proben konnten dennoch zur Kalibrierung in der LA-ICP-MS, sowie für die RFA verwendet werden. Für die WD-RFA wurden Korrelationskoeffizienten von 0,9912 für Cu in LDPE bis zu 0,9999 für Sn in HIPS bestimmt. In der LA-ICP-MS wurden Korrelationskoeffizienten von bis zu 0,9994 erreicht.

Die mit unterschiedlichen polymeren Matrices hergestellten Kalibriermaterialien wurden abschließend für eine Studie verwendet, in der die Matrixabhängigkeit in der Kalibrierung bei der LA-ICP-MS für polymere Proben untersucht wurde. Es zeigte sich, dass die Empfindlichkeiten der Methode bei unterschiedlichen Polymeren den Ablationsraten der Polymere entsprechen. Für diese Matrixeffekte konnte durch Bezug der Empfindlichkeiten auf die Ablationsraten bzw. durch Bezug der Empfindlichkeiten auf das Signal für ^{13}C teilweise korrigiert werden.

In einer Studie wurde die Anwendbarkeit der matrixangepassten Kalibrierung bei der Bestimmung von Br in realen Proben von OLED Materialien erprobt. Die bestimmten Wiederfindungsraten spiegelten den zuvor beschriebenen Matrixeffekt wieder. Für Kalibrierungen gegen HIPS wurde ein mittlerer Wert für $w_{\text{IST}}/w_{\text{Soll}}$ von $109 \pm 9,3\%$, für PMMA von $61 \pm 5,6\%$ und für LDPE von $125 \pm 10,2\%$ erhalten.

6.5 Summary

The LA-ICP-MS is a powerful method for the analysis of solid samples. Its use is therefore promising for the product and process control of polymers. Quantitative analysis with the aid of LA-ICP-MS needs the calibration with appropriate calibration materials. Such materials must contain the analytes with known concentrations. Furthermore, the matrix effects in LA-ICP-MS require the composition of calibration materials and sample to be as similar as possible. Calibration sample with sufficient homogeneity are required due to the high lateral resolution of LA-ICP-MS. A few such samples were available for polymers. Therefore, different methods for the production of such materials with different polymer matrices were developed and applied.

As an established procedure to work substances into polymers, the extrusion was used for the production of polymer calibration samples. The influence of the process parameters on the homogeneity of the produced samples was investigated.

It could be shown for different Br and Pb containing substances that materials with significantly better Homogeneity were obtained using organic compounds as it was the case for inorganic substances.

10 different polymer calibration materials were produced for the process control in regard to the RoHS directive. The elements Br and Pb were worked in ABS as organic substances and Cd, Cr and Hg were worked in as oxides. For Br, Cr, Hg and Pb the mass fractions were between 0 and 1500 µg/g and for Cd between 0 and 150 µg/g. 150 kg were produced of each sample.

The microhomogeneity of these samples was exemplarily investigated for one material with the aid of LA-ICP-MS. The minimal mass was determined, which has to be sampled in order to achieve a standard deviation based on homogeneity, of >5%. These amounts were between 0.12 µg for Br and 27.6 µg for Hg. These results could be verified with the aid of Sy-µ-XRF at BESSY II in Berlin. Samples of 4 other charges showed comparable homogeneities with Sy-µ-XRF.

These materials were used for the calibration of LA-ICP-MS. Linear regressions with correlation coefficients between 0.9944 and 0.9997 were obtained. The limits of detections were between 2.3 µg/g for Cr and 27 µg/g for Br. The samples are well dedicated for the control of the RoHS directive and were handed over as candidate reference materials to the Federal Institute for Materials Research and Testing.

Furthermore, a procedure for the production of calibration materials with the aid of a kneader was developed and characterized alternatively to the incorporation of compounds into the polymer melts with the aid of extrusion. Calibration samples containing the elements B, Br, Cu, Ni, In, Pd and Sn in the polymers HIPS, LDPE and PMMA were produced. The

distributions of the elements in these samples were less homogeneous, as it was the case for extrusion. The samples could still be used for the calibration in LA-ICP-MS and XRF. Correlation coefficients between 0.9912 for Cu in LDPE up to 0.9999 for Sn in HIPS were determined for XRF. Correlation coefficients up to 0.9994 were determined in LA-ICP-MS.

The different produced polymer calibration materials were finally used in a study, where the dependence of the calibration in LA-ICP-MS on the matrix was investigated. It was found, that the sensitivity complies with the ablation rates of the polymers. These matrix effects could be partially corrected by dividing the intensities with the ablation rates or with the signal of ^{13}C .

The applicability of calibrations with adapted matrices was investigated for Br in real OLED samples. The determined recovery rates mirrored the described matrix effect. Recovery rate for calibrations based on HIPS of $109 \pm 9.3\%$, on PMMA of $61 \pm 5.6\%$ and on LDPE of $125 \pm 10.2\%$ were determined.