

**Matrixunabhängige Elementbestimmung in Polymeren  
mittels Massenspektrometrie mit Induktiv Gekoppeltem  
Plasma nach Laserablation**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
Dr. rer. nat.

vorgelegt von

M.Sc. Daniel Deiting  
geboren am 03. Januar 1985 in Ibbenbüren

Gutachter: Prof. Dr. Matthias Otto, Freiberg  
Prof. Dr. Martin Kreyenschmidt, Steinfurt

Tag der Verleihung: 23.06.2017



In zwanzig Jahren wirst Du mehr enttäuscht sein über die Dinge, die Du nicht getan hast, als über die Dinge, die Du getan hast.

Also wirf die Leinen los. Verlasse den sicheren Hafen. Erfasse die Passatwinde mit Deinen Segeln.

Erforsche.

Träume.

Entdecke.

-Mark Twain-



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Matthias Otto für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit sowie für die Möglichkeit und Freiheit die Arbeit nach meinen Vorstellungen gestalten zu dürfen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Martin Kreyenschmidt für die interessante Aufgabenstellung sowie das dadurch in mich gesetzte Vertrauen und die gute Unterstützung und Betreuung der Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank geht an Stephanie Hanning, die stets ein offenes Ohr für alle Anliegen hatte und mich immer unterstützte. Durch ihre hervorragende Anleitung hat sie mir eine effiziente und zielgerichtete Arbeitsweise vermittelt.

Besonders möchte ich mich bei Georg Wacker bedanken, der insbesondere während der ersten Zeit der Arbeit mit moralischer Unterstützung, aufbauenden Worten und einer stets positiven Interpretation der Analyseergebnisse während der zahlreichen Diskussionen zur Seite stand.

Herzlicher Dank gebührt Claudia Brüggemann die mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand und auf die ich mich immer verlassen konnte.

Stellvertretend für den Arbeitskreis „Instrumentelle Analytik“ möchte ich mich bei Saskia Mann, Oliver Robers, Tobias Bomkamp, Silke Festring und Patrick Heindirk bedanken. Sie sorgten nicht nur für ein gutes Arbeitsklima und viele heitere Momente sondern wurden auch zu Freunden.

Weiterhin danke ich den Partnern und Mitarbeitern des „MaxLaP-Projektes“, insbesondere Fabian Börno, Norbert Jakobowski, Sabine Mann, Peter Slowak, Daniel Hüging und Stephan Schuhmacher.

Ganz herzlich danke ich den Mitarbeitern der Fachgruppe Bionik der westfälischen Hochschule, Tobias Seidl, Julia Deiters und Oliver Hagedorn für die Möglichkeit die Messungen mit dem konfokalen Mikroskop bei ihnen vor Ort durchführen zu können und für die dabei geleistete Unterstützung. Ohne diese Möglichkeit hätte die Arbeit in ihrer Form nicht realisiert werden können.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Marita und Andreas Deiting. Sie haben mich von Beginn ermutigt und unterstützt den eingeschlagenen Weg weiterzugehen. Außerdem bedanke ich mich bei meinem Bruder André und meinen Großeltern Margarita und Josef Deiting sowie Hermine und Bernhard Kreling. Alle haben mich während der gesamten Zeit unterstützt und begleitet.



# Zusammenfassung

Die Analyse von organischen Polymeren mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation unterliegt starken Matrixeffekten. Mögliche Korrekturmodelle sollten basierend auf der tatsächlich ablatierten Elementmasse sowie der Signalintensität des Kohlenstoffisotops C-13 ( $^{13}\text{C}$ -Korrektur) entworfen werden. Damit die  $^{13}\text{C}$ -Korrektur erfolgreich verlaufen kann, ist ein direkter Zusammenhang zwischen ablatiertem Kohlenstoff und gemessenem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS Signal erforderlich. Dies wurde überprüft, indem unter Anwendung der konfokalen Mikroskopie das Ablationskratervolumen bestimmt und der ablatierte Kohlenstoff berechnet wurde. Dieser Zusammenhang konnte sowohl für undotierte, wie auch für elementdotierte Polymere und die Verwendung verschiedener Ablationsgase (Helium, Argon und Sauerstoff) ermittelt werden. Eigens hergestellte polymere elementdotierte Standardmaterialien wurden hinsichtlich der Matrixeffekte charakterisiert. Als größter Einflussfaktor stellte sich die unterschiedliche Ablationsrate bei der Ablation verschiedener Polymere heraus. Unter Anwendung der tatsächlich ablatierten Elementmasse sowie unter Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -Korrektur konnte die Matrixabhängigkeit deutlich verringert werden.

## Summary

The analysis of organic polymers with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry suffers from several matrix related effects. To correct these effects a correction method based on the signal of the carbon isotope C-13 ( $^{13}\text{C}$  correction) should be developed. The most important requirement for the realisation is the direct correlation between ablated carbon and  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS signal. This could be demonstrated by determining the ablation crater volumes by confocal microscopy and the calculation of the ablated carbon based on the ablation crater volume. The correlation could be shown for virgin and elemental spiked polymers applying different ablation gases (helium, argon, oxygen). Specially produced polymeric elemental spiked standard materials were used to characterize matrix effects. The most important influence was determined to be the different ablation rate of different polymers. The matrix dependency of the method could be significantly reduced applying both methods, actual ablated elemental mass and  $^{13}\text{C}$ -correction model.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ableitung der Aufgabenstellung</b> .....	<b>7</b>
2.1	Elementanalytik in Kunststoffen mittels LA-ICP-MS.....	7
2.2	Lösungsansatz.....	13
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b> .....	<b>17</b>
3.1	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	17
3.1.1	Das Probeneinführungssystem.....	18
3.1.2	Das Plasma.....	19
3.1.3	Interface und Ionenoptik.....	20
3.1.4	Die Reaktionszelle.....	20
3.1.5	Der Massenanalysator.....	21
3.1.6	Der Detektor.....	23
3.2	Laserablation.....	24
3.2.1	Festkörperlaser - Grundlagen.....	25
3.2.2	Laserablation - Ablationsmechanismus.....	27
3.3	Konfokale Mikroskopie.....	29
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>30</b>
4.1	Geräte und Chemikalien.....	30
4.1.1	Geräte.....	30
4.1.2	Chemikalien.....	35
4.2	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation von undotierten Polymeren und polymeren Kalibriermaterialien.....	39
4.3	Charakterisierung der verwendeten Ablationszelle.....	41
4.4	Bestimmung von Ablationsraten.....	43

4.5	Zusammenhang zwischen Kohlenstoffanteil der Proben und Kohlenstoffmesssignal des ICP-MS.....	45 -
4.6	Herstellungsverfahren polymerer Kalibriermaterialien.....	46 -
4.7	Charakterisierung der hergestellten Kalibriermaterialien.....	51 -
4.7.1	Konzentrationsbestimmungen in den hergestellten Masterbatchen.....	51 -
4.7.2	Homogenitätsstudien an den hergestellten Kalibriermaterialien .....	52 -
4.7.3	Beispielhafte Konzentrationsbestimmungen in den polymeren Kalibriermaterialien.....	53 -
4.8	Kalibrierung mit ICP-MS nach Laserablation.....	54 -
4.8.1	Kalibrierung unter Standardbedingungen .....	54 -
4.8.2	Bestimmung der tatsächlichen Menge des ablatierten Elementes.....	57 -
4.8.3	Entwurf und Anwendung von Korrekturfaktoren .....	57 -
4.8.4	Vergleich von Kalibrierreihen unterschiedlicher Polymere beziehungsweise Elementverbindungen .....	58 -
<b>5</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>59 -</b>
5.1	Charakterisierung der Ablationszelle.....	59 -
5.1.1	Nicht modifizierte Ablationszelle .....	59 -
5.1.2	Modifizierte Ablationszelle .....	62 -
5.2	Charakterisierung undotierter Polymere.....	65 -
5.3	Zusammenhang zwischen Kohlenstoffanteil der Proben und Kohlenstoffmesssignal des ICP-MS.....	66 -
5.3.1	Grundlegende Untersuchungen zur Ablationskraterform unter Standardbedingungen.....	66 -
5.3.2	Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem <sup>13</sup> C-ICP-MS-Signal unter Standardbedingungen (He, 715 V).....	73 -
5.3.3	Grundlegende Untersuchungen zur Ablationskraterform unter Verwendung alternativer Ablationsgase .....	77 -
5.3.4	Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem <sup>13</sup> C-ICP-MS Signal unter Verwendung alternativer Ablationsgase.....	82 -

5.3.5	Grundlegende Untersuchungen zu der Ablationskraterform unter Verwendung des 193 nm Lasers.....	- 86 -
5.3.6	Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem <sup>13</sup> C-ICP-MS Signal bei Verwendung des 193 nm Lasers .....	- 87 -
5.3.7	Einfluss von Dotierungen.....	- 88 -
5.3.8	Einfluss der molaren Masse.....	- 95 -
5.3.9	Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem <sup>13</sup> C-ICP-MS-Signal mit dotierten Polymeren .....	- 98 -
5.4	Kalibrierung der LA-ICP-MS .....	- 100 -
5.4.1	Homogenitätsstudien an polymeren in-house Standardmaterialien.....	- 100 -
5.4.2	Bestimmung der Elementgehalte in polymeren Standardmaterialien ..	- 109 -
5.4.3	Kalibrierung der LA-ICP-MS unter Verwendung von Originalmesswerten ....	- 111 -
5.4.4	Einfluss von alternativen Ablationsgasen auf die Kalibrierung.....	- 121 -
5.4.5	Verwendung von Korrekturmodellen.....	- 123 -
5.4.6	Einfluss der Elementverbindungen .....	- 144 -
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>- 147 -</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>- 151 -</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....</b>	<b>- 154 -</b>
<b>9</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>- 156 -</b>
<b>10</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>- 162 -</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>- 167 -</b>
<b>12</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>- 179 -</b>
12.1	Konzentrationen in den hergestellten polymeren Kalibriermaterialien.....	- 179 -
12.1.1	MaxLaP-Standards.....	- 179 -
12.1.2	DH_BH Standards.....	- 181 -
12.1.3	DIAPOEM Standards.....	- 182 -

12.2	Tabellarische Auflistung der Messwerte zu den Korrelationen zwischen $^{13}\text{C}$ -Integral und ablatiertem Kohlenstoff .....	- 183 -
12.3	Ermittelte Elementkonzentrationen in den hergestellten Masterbatchen.-	187 -
12.4	Ermittelte Elementkonzentrationen in den hergestellten MaxLaP Standardmaterialien.....	- 189 -

## 1 Einleitung

Polymere und Kunststoffe finden sich in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens, wie zum Beispiel im Auto, im Haushalt, im Sport oder in der Unterhaltungselektronik. Die europäische Kunststoffproduktion ist mit 57 Millionen Tonnen pro Jahr nach China die zweitgrößte der Welt. In den circa 60.000 kunststoffverarbeitenden Betrieben in Europa sind ungefähr 1,45 Millionen Menschen beschäftigt [1]. Allein in Deutschland wurde im Jahr 2015 in 2.853 Betrieben mit 316.000 Beschäftigten ein Jahresumsatz von 59,8 Milliarden Euro erwirtschaftet. Die Produktion in dem Jahr belief sich dabei auf 13,6 Millionen Tonnen [2].

Ein wesentlicher Grund für die starke Kunststoffindustrie resultiert aus der universellen Verwendbarkeit dieses Werkstoffes für nahezu alle Anwendungsbereiche. Die umfassende Einsatzbreite ergibt sich zum einen aus der Vielfalt unterschiedlicher Polymertypen, zum anderen aus der Möglichkeit, die Eigenschaften der Polymere durch gezielte Additivierung an die gewünschten Anforderungsprofile zu adaptieren.

Additive werden dabei sowohl zur Einstellung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften genutzt, wie zum Beispiel Weichmacher, die die Elastizität modifizieren, als auch für die Anpassung sicherheitsrelevanter Anforderungen, wie Brandschutz und Leitfähigkeit. Weitere Zusatzstoffe dienen lediglich dazu, das Produkt preiswerter zu gestalten, indem kostengünstige Zusatzstoffe wie Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) oder Sand ( $\text{SiO}_2$ ) als Füllstoffe anstelle des teureren Kunststoffes eingesetzt werden. Neben den bewusst zugesetzten Additiven, die zur Einstellung der Eigenschaften dienen, lassen sich in Kunststoffen häufig auch Rückstände von produktionsbedingten Verfahrensschritten wie beispielsweise Katalysatorrückstände, Restmonomere oder Abrieb der Verarbeitungsmaschinen (Extruder, Spritzguss) nachweisen.

Die Kunststoffadditive sind in den letzten 15 bis 20 Jahren zunehmend in den Fokus toxikologischer Studien getreten, wobei zahlreiche neue Erkenntnisse zu potentiell gesundheitsschädigenden Eigenschaften diverser Produkte erst erkannt wurden. Zahlreiche dieser Stoffe unterliegen daher heute engen gesetzlichen Beschränkungen [3]. Dabei handelt es sich nicht nur um organische Moleküle wie zum Beispiel Phthalate, die beispielsweise als Weichmacher in Spielzeug auf Polyvinylchloridbasis eingesetzt werden, sondern auch um anorganische Additive, deren Einsatz von der Art des Kunststoffes abhängt. So finden anorganische Additive in Thermoplasten Anwendung,

um die Festigkeit und Deformationsstabilität sowie den Anteil der Kristallinität in teilkristallinen Thermoplasten zu regeln. In verzweigten Elastomeren werden häufig anorganische Additive eingesetzt, um die mechanische Festigkeit zu erhöhen [3]. Darüber hinaus wird eine Vielzahl anorganischer Pigmente -wie beispielsweise Titandioxid (weiß), Ultramarin (blau) oder Eisenoxid (gelb, rot, schwarz)- für das gezielte Einfärben von Kunststoffen genutzt.

Die Grenzwerte von Additiven und Zuschlagstoffen werden von der deutschen Bundesregierung und dem europäischen Parlament in unterschiedlichen Verordnungen und Direktiven, z. B. in der Verpackungsverordnung 94/62/EG, der Bedarfsgegenständeverordnung BedGgstV, der Spielzeugrichtlinie 2009/48/EG sowie der RoHS-Direktive 2002/95/EG (Restriction of Hazardous Substances) festgelegt [4-7].

Aufgrund der sich extrem schnell entwickelnden vielfältigen neuen Anwendungsmöglichkeiten von Kunststoffen nimmt gleichzeitig der erforderliche Kontrollaufwand zur Einhaltung der Verordnungen und Direktiven stark zu. Die Notwendigkeit der Kontrollen zeigt sich immer dann, wenn in kommerziellen Produkten grenzüberschreitende Werte für Additive gefunden werden. Dabei fallen neben organischen Additiven wie Weichmachern häufig Schwermetalle negativ auf [8-10].

Nicht nur die Überwachung der Kunststoffe hinsichtlich einzuhaltender Grenzwerte sondern auch die Produktionskontrolle in den kunststoffverarbeitenden Unternehmen ist von großer Bedeutung. So ist beispielsweise die Überwachung der richtigen Additivierung erforderlich, um sicherzustellen, dass das Produkt die gewünschten Eigenschaften und somit die erforderliche Qualität aufweist.

### **Elementanalytik in Feststoffen**

Aufgrund der bereits erwähnten neuen und zunehmenden gesetzlichen Anforderungen wird bei gleichzeitig kontinuierlich wachsendem Probenaufkommen eine schnelle, richtige und kostengünstige Kunststoffanalyse immer wichtiger. Bislang erfordert zum Beispiel die Elementanalytik von Kunststoffen einen in der Regel aufwändigen, nasschemischen Aufschluss, bei dem die Feststoffproben in eine wässrige Form überführt werden. Die sich anschließende Analyse wird in der Regel mit der Flammen- oder Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (GF-/F-AAS) oder mit der optischen Emissions- bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES/-MS) durchgeführt.

Je nach Art der Probe handelt es sich bei dem notwendigen Aufschluss um einen offenen Säureaufschluss, einen Mikrowellenaufschluss oder um einen Aufschluss mittels Hochdruckverascher (HPA). Diese Verfahren sind zwar für eine Vielzahl an Proben etabliert, weisen jedoch auch einige Nachteile auf. Zum einen erfordert der Aufschluss in Abhängigkeit von der Probe eine lange Aufschlussdauer von bis zu mehreren Stunden weiterhin besteht die Gefahr, dass der Kunststoff Additive enthält, die nur schwer aufzuschließen sind. So lassen sich Substanzen wie zum Beispiel Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) nur in einer Mischung aus Flusssäure mit anderen Säuren aufschließen [11]. Neben dem zeitlichen Aspekt birgt ein nasschemischer Aufschluss auch immer die Gefahr der Kontamination oder des Analytverlustes [12]. Die Notwendigkeit des Einsatzes hochreiner Aufschlussäuren bei gleichzeitig hohem personellem Arbeitsaufwand sowie die Entsorgung der Aufschlusslösungen sind weiterhin Kostentreiber für diese Analysen. Speziell bei hohem Probendurchsatz stellen diese Parameter einen nicht zu vernachlässigenden finanziellen Aspekt dar.

### **Direktbestimmungsverfahren und Methoden mit Feststoffaufgabesystemen**

Eine schnelle Analytik von Elementen in Kunststoffen, bei der nicht die Gefahr des Analytverlustes bzw. der Kontamination besteht, und bei der gleichzeitig die Probenvorbereitungszeit auf ein Minimum reduziert werden kann, verfügt über ein enormes Wachstumspotential im gesetzlichen und industriellen Umfeld.

In der Instrumentellen Analytik existiert bereits heute eine Vielzahl an möglichen Direktbestimmungsverfahren bzw. an Methoden mit Feststoffaufgabesystemen. Sowohl die Laserablation und die elektrothermische Verdampfung [13-17], jeweils mit nachgeschaltetem induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP bzw. ETV-ICP), als auch die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [18-24] und die Solid-Sampling-Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (SS-GF-AAS) [25-28] sind Analysetechniken, mit denen Elemente in Feststoffen direkt bestimmt werden können. Vorteilhaft sind diese Techniken, da sie durch Vermeidung eines Aufschlusses mit einer sehr geringen Probenvorbereitung der Feststoffe einhergehen.

Ein weiterer Vorteil bei der SS-GF-AAS und der ETV-ICP ist die Möglichkeit, auch geringe Probenmaterialien analysieren zu können. Dies ist insbesondere beim Vorhandensein von geringen Probenmengen wichtig. So werden bei der SS-GF-AAS in der Regel nur 20 – 400  $\mu\text{g}$  zur Analyse des Feststoffes benötigt [26], die ETV-ICP erfordert nur etwa 5 bis 10 mg Probenmaterial [13]. Beide Techniken bieten weiterhin den Vorteil, dass die Matrix

der Probe durch ein geeignetes Temperaturprogramm im Vorfeld der eigentlichen Messung entfernt werden kann, wodurch auch Proben mit einer komplexen Matrix mit einem verhältnismäßig geringen Aufwand analysiert werden können. Weiterhin sind durch die Abtrennung der störenden Matrix bei der SS-GF-AAS und insbesondere bei der ETV-ICP-MS sehr niedrige Nachweisgrenzen bei der direkten Feststoffanalyse realisierbar.

Trotz der genannten Vorteile können insbesondere bei geringen Probenmengen und heterogenem Material auch deutliche Nachteile resultieren. Um eine repräsentative Probenmenge eines heterogenen Materials zu messen, kann es zu einem in der Routine nicht verhältnismäßigem Messaufwand kommen. Weiterhin konnten Börno et al. zeigen, dass trotz Matrixabtrennung vor der Messung mittels ETV-ICP-OES Matrixeffekte von Polymeren eintreten, wodurch eine weitere aufwändige Probenvorbereitung erforderlich ist [13].

Neben potentiell auftretenden Matrixeffekten stellt die Notwendigkeit des Einsatzes von Modifiern einen weiteren Nachteil in der ETV-ICP dar. Durch den Modifier besteht die Gefahr des Analytverlustes bzw. einer geringeren Intensität des Messsignals und einer damit verbundenen schlechteren Nachweisgrenze [13].

Die SS-GF-AAS bringt den Nachteil einer sequentiellen Methode mit sich. Die Bestimmung mehrerer Elemente innerhalb einer Probe erfordert jeweils eine neue Messung, wodurch, je nach Anzahl der zu analysierenden Elemente, ein unverhältnismäßig hoher Arbeitsaufwand entstehen kann [29].

Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung der SS-GF-AAS sowie der ETV-ICP ist der Informationsverlust hinsichtlich der örtlichen Verteilung der Elemente.

Die Möglichkeit, orts aufgelöste Elementanalysen durchzuführen, bieten ortsauflösende RFA ( $\mu$ -RFA-Techniken). Nachteilig sind in diesem Fall jedoch die von den Anregungsbedingungen abhängigen Nachweisgrenzen. So können zum Teil die in den verschiedenen Verordnungen und Direktiven regulierten Elemente wie beispielsweise Cadmium und Antimon mit diesen Systemen nicht mit der benötigten Empfindlichkeit bestimmt werden.

Weiterhin handelt es sich bei der  $\mu$ -RFA um ein nicht-quantitatives Verfahren, wodurch nahezu keine Aussagen über die tatsächlichen Konzentrationen getroffen werden können. Die Bestimmung nahezu aller im Sinne von Verordnungen und Direktiven kritischen Elemente kann jedoch von nicht ortsauflösenden RFA-Geräten durchgeführt werden. Dazu bedarf es allerdings leistungsstarker wellenlängendispersiver Geräte (WD-

RFA), die wiederum den Nachteil einer längeren Analysendauer aufweisen, da nicht das komplette Spektrum, sondern sequentiell im Vorfeld festgelegte Bragg-Winkel gemessen werden. Somit kann die Analysenzeit einer Probe mit einer großen Anzahl an Elementen mehr als eine Stunde betragen. Zwar können energiedispersive RFA-Geräte (ED-RFA) simultan komplette Spektren aufnehmen, die geringere Leistung dieser Geräte führt jedoch dazu, dass die erforderlichen Nachweisgrenzen nicht für alle Elemente erzielt werden können.

Elementanalysen mittels RFA sind, ebenso wie die anderen Methoden SS-GF-AAS, LA-ICP-OES bzw.-MS bzw. ETV-ICP-OES bzw.-MS, Relativverfahren, die zur quantitativen Analyse einer Kalibrierung bedürfen. Während bei der SS-GF-AAS und der ETV-ICP-OES bzw.-MS durch geeignete Wahl des Temperaturprogramms die Matrix häufig abgetrennt und somit matrixfrei gemessen werden kann, weisen die RFA Methoden einen nicht zu vernachlässigenden Matrixeffekt auf. Entsprechend ist bei der RFA eine Kalibrierung mit matrixangepassten Standards notwendig. Dieser Matrixeffekt macht sich insofern bemerkbar, als dass eine unterschiedliche Empfindlichkeit bezüglich der Elementsignale bei der Messung verschiedener Matrices auftritt und eine matrixunabhängige Kalibrierung somit zu erheblichen Minder- bzw. Mehrbefunden führen kann. Dieser Effekt kann bereits auftreten, wenn die Probe verschiedene Morphologien aufweist. Die Analyse eines Polymers als Granulat oder als fester Probenkörper bzw. bei Vorliegen unterschiedlicher Schichtdicken des festen Probenkörpers resultiert ebenfalls in unterschiedlichen Empfindlichkeiten bei gleicher Elementkonzentration [20, 21].

Trotz der dargestellten Herausforderungen ermöglicht im speziellen die WD-RFA im Bereich der Elementanalysen niedrige Nachweisgrenzen und weist ein enormes Potential im Bereich der Elementanalytik in Kunststoffen auf. Folglich wird in diesem Umfeld u. a. an polymerbasierten Feststoffen geforscht [18, 19, 24, 30].

### **Direkte Feststoffanalytik mittels LA-ICP**

Die Laserablation mit optischer Emissionsspektroskopie bzw. Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-OES bzw. LA-ICP-MS) stellt ein weiteres ortsauflösendes Direktbestimmungsverfahren von Spurenelementen in Feststoffen dar. Die erste Verwendung der Laserablation als Probeneinführungssystem fand 1981 durch Thompson et. al. [31] im Bereich der ICP-OES, 1984 gefolgt von Gray et. al. [32] für die ICP-MS statt.

Beide Kopplungen bieten die Möglichkeit, verschiedenste anorganische und organische Feststoffe und Pulver mit geringster Probenvorbereitung auf die Elementzusammensetzung zu analysieren. Aufgrund des geringen Durchmessers des Laserstrahls von 10 - 200 µm ermöglichen diese Systeme zusätzlich die Durchführung orts aufgelöster Analysen [33], wodurch Proben auch hinsichtlich Homogenität der Elementverteilung analysiert werden können [34-37].

Seit den ersten Anwendungen in den achtziger Jahren fand eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Verfahren statt, sodass die Laserablation mit induktiv gekoppeltem Plasma mittlerweile in vielen Bereichen Anwendung findet.

Angesichts des Vorteils, orts aufgelöste Multielementanalysen mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen direkt aus dem Feststoff heraus durchführen zu können, wird insbesondere in den Bereichen glasartiger [38-42], metallischer [40, 43], geologischer [38, 44], biologischer [45-52] und polymerer Proben [53-58] viel Forschungsarbeit auf dem Gebiet der LA-ICP betrieben.

Neben der klassischen Identifizierung von Elementen in diversen Matrices findet die LA-ICP zunehmend häufiger in Spezialgebieten wie der Isotopenmessung [59], der Bestimmung der Häufigkeiten von Seltenerdmetallen [60], der Clusteranalyse im forensischen Bereich [61, 62] oder den bildgebenden Analysen [45, 46, 49, 51, 63-66] Anwendung.

Der Einsatz der LA-ICP-MS ermöglicht es zusätzlich, typische Nachteile der konventionellen Analyse organischer Flüssigkeiten mit der ICP-MS zu eliminieren [67].

Das Potential, das die LA-ICP im Bereich verschiedener Fragestellungen mit sich bringt, wird durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten deutlich. Insbesondere mit der orts aufgelösten Analyse potentiell schädlicher Elementspuren und der Verfolgung ihrer Migration wird die Leistungsfähigkeit dieser Methode hervorgehoben [34, 37, 45-47, 49, 50, 64, 68].

## 2 Ableitung der Aufgabenstellung

### 2.1 Elementanalytik in Kunststoffen mittels LA-ICP-MS

Obwohl die LA-ICP-MS viele Vorteile im Bereich der Analytik von Elementspuren in Kunststoffen aufweist, hat sich diese Technik bisher nicht als Routinemethode zur Kontrolle von Kunststoffen durchgesetzt. Der Grund dafür liegt in der starken Matrixabhängigkeit dieses Analyseverfahrens; nicht nur bei der Ablation von Polymeren, sondern auch bei anderen organischen sowie anorganischen Proben. Diese Matrixabhängigkeit lässt einen routinemäßigen Einsatz der Laserablation bis heute nicht zu.

Eines der Resultate, das aus der starken Matrixabhängigkeit bei der Laserablation von Polymeren hervorgeht, ist ein zum Teil signifikanter Unterschied in den Ablationsraten, d. h. der Menge an ausgetragenem Material pro Laserschuss, in Abhängigkeit von der Polymerstruktur [69-71].

Folglich ergeben sich unter identischen Ablationsbedingungen bei gleicher Konzentration eines Elementes in unterschiedlichen Kunststoffmatrices (Abbildung 1) verschiedene Signalintensitäten. Demzufolge ist es nicht möglich, durch Kalibrierung des LA-ICP-MS-Systems mit einem polymeren Standardsatz ein quantitativ richtiges Ergebnis für andere Polymertypen zu erhalten.

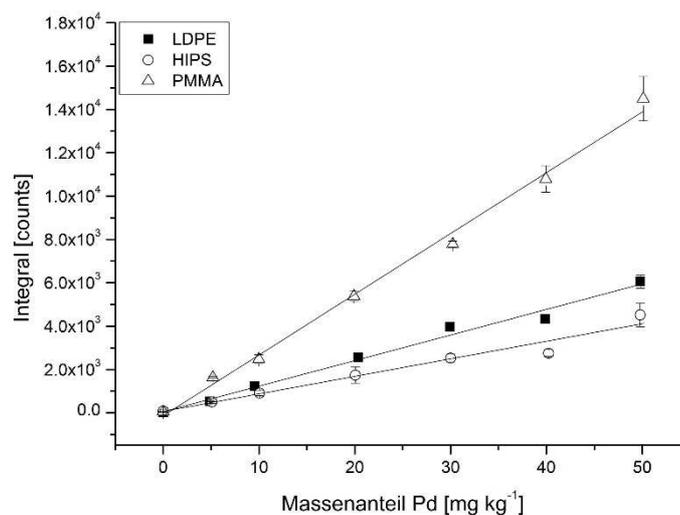


Abbildung 1: Beispiel für die Matrixabhängigkeit der LA-ICP-MS - integriertes Palladiummesssignal aufgetragen gegenüber der Konzentration [mg kg<sup>-1</sup>] für drei verschiedene polymere Matrices

Somit ist die Verwendung von matrixangepassten Standardmaterialien in der LA-ICP-MS unabdingbar, wenn quantitative Analysen von Polymeren, aber auch von Proben mit anderen Matrices, durchgeführt werden müssen [38, 42, 44, 47, 57, 72].

Zwar sind einige zertifizierte Referenzmaterialien kommerziell erhältlich, die überwiegende Anzahl basiert jedoch auf einer Glasmatrix. Für die Kunststoffanalyse steht lediglich eine geringe Anzahl an zertifizierten Referenzmaterialien zur Verfügung.

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung bietet Standardmaterialien auf Basis von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) unter dem Namen BAM-H001 bis BAM-H010 an. In diesen sind die Gehalte von Brom, Blei, Chrom, Quecksilber und Cadmium zertifiziert [21]. Das National Institute of Standards and Technology (NIST) hat Standardmaterialien auf Basis von Polyethylen (LDPE und HDPE) mit zertifizierten Gehalten an Natrium, Phosphor, Schwefel, Calcium und Zink entwickelt. Vertrieben werden diese unter dem Namen NIST SRM 2855 [73]. Beim Community Bureau of Reference in Geel (Belgien) sind unter dem Namen BCR-680 und BCR-681 [74, 75] ebenfalls Referenzmaterialien auf PE-Basis mit zertifizierten Gehalten an Arsen, Brom, Cadmium, Chlor, Blei, Quecksilber und Schwefel erhältlich. Darüber hinaus werden durch diese Institution Referenzmaterialien für den Cadmiumgehalt in PVC vertrieben. Basierend auf den Referenzmaterialien BCR-680 und BCR-681 existieren VDA-Standardmaterialien, die über aufgestockte Cd-Werte verfügen. In diesen ist lediglich der Cd-Gehalt zertifiziert [56]. Des Weiteren sind beim National Metrology Institute of Japan ABS und Polypropylen (PP) mit für Blei, Cadmium, Chrom und zum Teil Quecksilber zertifizierten Werten erhältlich [76].

Die auf dem Markt erhältlichen zertifizierten Referenzmaterialien decken nicht ansatzweise die Bandbreite der in der Industrie verwendeten organischen Polymere ab. Neben der geringen Anzahl an verfügbaren Polymerstandardmaterialien ist darüber hinaus das Angebot an eingearbeiteten, typischen Additiven und Füllstoffen stark limitiert. Selbst wenn das zu analysierende Element in dem passenden Kunststoff eingearbeitet ist, kann es in Abhängigkeit davon, ob es in anorganischer oder organischer Form in das Polymer eingearbeitet wurde, zu unterschiedlichen Messergebnissen kommen. Die Elementspezies bestimmter Elemente kann unter Umständen auch das Verhalten anderer Elemente bei der Laserablation beeinflussen [77-79].

Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Proben fehlen geeignete Standardmaterialien in vielen Anwendungsgebieten. Während bei Proben, die fein gemahlen werden können, schnell und einfach Standardmaterialien unter Verwendung von wässrigen Standards

hergestellt werden können [72], ist dies bei anderen Proben nicht immer der Fall. Außerdem gehen bei einem Mahlvorgang zwangsläufig eventuell wichtige Informationen über die Elementverteilung verloren. Dadurch ist der große Vorteil der orts aufgelösten Analytik mit sehr guten Nachweisgrenzen nicht mehr gegeben.

Um die Verwendung matrixangepasster Kalibriermaterialien zu umgehen, wurden verschiedene Kalibrierstrategien entwickelt. Eine Ansatzmöglichkeit beruht auf dem Verfahren der semiquantitativen Analyse [56, 58, 72]. Für eine genaue und richtige Analyse ist dieses Verfahren jedoch mit Abweichungen im Ergebnis im Bereich von 15 bis 50 % nicht ausreichend. Die Anwendung matrixunabhängiger Kalibrierungen ist für Hauptbestandteile metallischer Proben und Glasproben unter Verwendung spezieller Laserablationseinheiten umsetzbar [39]. Weiterhin wurde die Verwendung von flüssigen Standards [40, 49, 54, 80] oder der Isotopenverdünnungsanalyse [81, 82] in der Laserablation untersucht. Diese Verfahren bieten jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen die Möglichkeit, richtige Ergebnisse zu erzielen. Weiterhin bedarf es zum Teil ebenfalls einer aufwändigen Probenvorbereitung, wodurch orts aufgelöste Informationen verloren gehen können. Andere Kalibrierstrategien summierten alle erhaltenen Signale zu einer 100 %-Methode auf [41, 83, 84]. Dies führte zumindest für die Bestimmung von Hauptbestandteilen zu guten Ergebnissen, Unsicherheiten der 100 %-Methode kommen jedoch durch mit der LA-ICP-MS bzw. LA-ICP-OES nicht messbare Elemente bzw. Verbindungen wie Wasser und CO<sub>2</sub> zustande. Unkonventionellere Analysen befassten sich mit der Messung der Abschwächung der Signalintensitäten der Plasma/Matrix-Ionen. Dieser Ansatz konnte jedoch nicht erfolgreich eingesetzt werden [84] und ist im Routinebetrieb nicht praktikabel umsetzbar. Eine häufig diskutierte Kalibrierstrategie ist die Verwendung eines internen Standards. Voraussetzung, die ein Element erfüllen muss, um als interner Standard verwendet werden zu können, ist (i) eine homogene Verteilung des Elementes in der Matrix, (ii) eine bekannte oder mit einer anderen Methode messbare Konzentration und (iii) die Möglichkeit, jeden Einfluss, der bei der Messung auftritt, korrigieren zu können. Unter der Voraussetzung, dass (i) und (ii) gegeben sind, muss der interne Standard identische Ablations-, Transport-, und Verdampfungseigenschaften aufweisen wie der zu bestimmende Analyt [85].

Die Quantifizierung mittels internem Standard wurde in verschiedenen Proben wie Gläsern [38, 41, 42] sowie biologischen [46, 50, 52] und polymeren [53-56, 77, 86] Proben

angewendet. Dabei wurde die Eignung verschiedener Elemente wie Calcium [67, 87-90], Gold [91], Magnesium [92] oder Titan [93] als interne Standards analysiert.

Die Verwendung von Kohlenstoff als interner Standard in der Analyse von organischen Polymeren und biologischen Proben ist ein in der Literatur kontrovers diskutiertes Thema. Die Verwendung des  $^{13}\text{C}$ -Signals als interner Standard ermöglicht es, in verschiedenen biologischen Proben zum Beispiel den Wassergehalt [45] oder Variationen in der ablatierten Masse und der Transporteffizienz [63, 94] zu korrigieren. Die Anwendung auf organische Polymere konnte auch zum Teil den Elementgehalt in einigen Proben sehr gut wiedergeben, in anderen jedoch nicht. Die Quantifizierung von Silber wurde unter Verwendung der  $^{13}\text{C}$ -Korrektur in vier Polymeren durchgeführt. Eine Probe wurde durch nasschemischen Aufschluss charakterisiert und als Standard verwendet. Die Ergebnisse für weitere Proben gleicher Matrix lagen innerhalb eines sehr guten Bereiches der erwarteten Silbergehalte. Die Ergebnisse für Polymere mit variierenden Matrices (ABS und NBR) waren ebenfalls zum Teil sehr gut, lediglich die Ergebnisse für Polyoxymethylen (POM) lagen um einen Faktor von bis zu vier zu hoch [55]. Trotz dieser positiven Ergebnisse führte der Großteil der Analysen und Forschungsarbeiten hingegen zu dem Ergebnis, dass Kohlenstoff als interner Standard nicht geeignet ist [53, 57, 61, 68, 72, 77, 95, 96].

Der Hauptgrund, der die Verwendung des  $^{13}\text{C}$ -Signals als internen Standard unterbindet, liegt in der sogenannten elementaren Fraktionierung. Als elementare Fraktionierung wird die unterschiedliche Zusammensetzung des bei der Laserablation entstehenden und im Plasma zersetzten Aerosols im Vergleich zur Zusammensetzung des zu analysierenden Materials beschrieben.

Die elementare Fraktionierung tritt dabei an verschiedenen Stellen im gesamten Ablations- und Analyseverfahren auf. Während der Ablation hängt die elementare Fraktionierung stark von der verwendeten Laserwellenlänge ab [97, 98]. Sie tritt aber sowohl während des Transportes als auch im Plasma selbst auf [99]. Die elementare Fraktionierung ist bei niedriger Wellenlänge geringer, da die Energie der Photonen größer ist und es daher zu effizienterem Bindungsbruch kommt. Dies ist dadurch begründet, dass das durch die Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem sich ausdehnenden Ablationsplasma auftretende plasma shielding durch die geringere Wellenlänge effizienter unterdrückt werden kann, da die Absorption des Laserstrahls durch das entstehende Plasma bei geringeren Wellenlängen niedriger ist.

Die elementare Fraktionierung ist dabei nicht ausschließlich von der Laserwellenlänge, sondern auch von dem zu analysierenden Material [98-101], dem Trägergas [102, 103], dem Verhältnis aus Tiefe und Durchmesser des Ablationskraters [104, 105] und dem Masseneintrag in das Plasma [97, 101] abhängig. Unterschiedliche Molekulargewichte desselben Polymers führen zu unterschiedlichen Ablationsraten und tragen folglich auch zur elementaren Fraktionierung bei [106]. Die Fraktionierung ist innerhalb der ersten Laserschüsse stärker ausgeprägt als bei weiteren Laserschüssen [39, 107].

Bei der Ablation von kohlenstoffhaltigen Proben macht sich die elementare Fraktionierung unter anderem durch die bei der Laserablation gebildeten Ablationsprodukte bemerkbar. Verbindungen mit geringerem Schmelzpunkt und niedriger Ionisationsenergie finden sich angereichert in der Gasphase wieder. So wird Kohlenstoff in Form gasförmiger Ablationsprodukte oder in Partikeln mit einer Größe von kleiner 0,3  $\mu\text{m}$  transportiert [79], während die Partikelgröße anderer Elemente von diversen Faktoren abhängt.

Die Partikelgröße hat jedoch unmittelbaren Einfluss auf die Transporteigenschaften und somit auch auf die Signalintensität. Kleine Partikelgrößenverteilungen, wie sie beispielsweise bei der Ablation von Metallen mit einem Femtosekundenlaser (fs-Laser) detektiert wurden, weisen bessere Transporteigenschaften auf, als größere Partikelgrößenverteilungen [108]. Größere Partikel im Bereich von einigen Mikrometern gelangen entweder gar nicht in das Plasma oder werden dort mit einer geringeren Effizienz ionisiert [109]. Die kritische Größe, ab der die Partikel das Plasma nicht mehr erreichen, liegt bei fünf Mikrometern [110]. Weniger flüchtige Elemente reichern sich jedoch in größeren Partikeln an, was in vielen Proben bestimmt werden konnte [95, 111-113]. Eine kleinere Partikelgrößenverteilung führt somit dazu, dass das ablatierte Material zu einem überwiegenden Anteil das Plasma erreicht und dort effizienter zersetzt und ionisiert werden kann.

Neben der Pulsdauer des verwendeten Lasers tragen auch die Matrix der Probe [114], die bei der Ablation entstehende Temperatur [115], die verwendete Ablationsmethode [116], das Trägergas [102], die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases [117] und die verwendete Laserwellenlänge [109, 116, 118, 119] erhebliche zur Partikelgrößenverteilung bei.

Ein weiterer Einfluss auf das Ablationsverhalten, die entstehenden Ablationsprodukte und das anschließend generierte ICP-MS-Signal ist dem Ablationsgas zuzuschreiben. In der LA-ICP-MS wird häufig Helium als Ablationsgas verwendet. Helium bietet gegenüber

Argon die Vorteile der höheren Wärmeleitfähigkeit und des größeren Ionisationspotentials, was zu einer besseren Anregung und Ionisation der Analyten führt [120]. Im Vergleich zu Argon zeigt die Verwendung der Edelgase Helium und Neon eine verbesserte Effizienz der Laserablation. Die Verwendung der Edelgase Krypton und Xenon ist die Effizienz betreffend eher von Nachteil.

Die durch den Ablationsvorgang entstehenden Ablationsprodukte können miteinander und mit dem Transportgas reagieren, wodurch neue Ablationsprodukte entstehen können. Folglich können die Ablationsprodukte durch Variation der Transportgase beeinflusst werden [113, 121].

Aufgrund des enormen Potentials der Kopplung der Laserablation mit der optischen Emissions- bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma wurden enorme Anstrengungen seitens der Forschung unternommen, die aus der elementaren Fraktionierung resultierenden Matrixeffekte zu analysieren und zu reduzieren.

Im Fokus standen dabei zum einen der Einfluss der Proben [122-125], aber auch des Trägergases [113, 121, 126-128], des Transportschlauches [129], der Injektorposition [119] oder der Ablationszelle [130]. Zur Reduzierung der beim Transport des Aerosols auftretenden elementaren Fraktionierung wurden Untersuchungen durchgeführt, die Probe direkt in der Plasmafackel zu ablatieren [131] oder das bei der Ablation entstehende Aerosol durch eine Kopplung zu einer elektrothermischen Verdampfungseinheit zu beeinflussen. Dieser Ansatz konnte allerdings aufgrund auftretender Kondensation und einer damit verbundenen Signalerniedrigung nicht erfolgreich umgesetzt werden [115].

Trotz intensiver Forschungen ist es aktuell noch nicht möglich, matrixunabhängige Kalibrierungen durchzuführen. Zur Berücksichtigung der auftretenden Matrixeffekte im Bereich der Laserablation von Polymeren werden deshalb in der Regel in-house hergestellte Standards zur Quantifizierung verwendet, oder es wird auf ein semiquantitatives Auswerteverfahren zurückgegriffen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die starke Matrixabhängigkeit der Elementanalytik speziell in organischen Polymeren, aber auch in anderen organischen Proben zu verringern. Das Gesamtziel war die Entwicklung eines schnellen, orts aufgelösten und quantitativen analytischen Verfahrens zur Bestimmung von Spurenelementen in Kunststoffen und biologischen Geweben.

## 2.2 Lösungsansatz

Die starke Matrixabhängigkeit der LA-ICP-MS bei der Analyse organischer Polymere sollte innerhalb dieser Arbeit durch eine Korrektur der auftretenden Matrixeffekte unter Verwendung von Kohlenstoff als internem Standard reduziert werden. Trotz der Nachteile, die Kohlenstoff als interner Standard mit sich bringt, ist davon auszugehen, dass zumindest einige matrixbedingte Effekte durch Verwendung von Kohlenstoff als internem Standard korrigierbar sind. Dazu war es erforderlich, den Einfluss von Kohlenstoff auf das ICP-MS-Signal detaillierter zu studieren.

In der publizierten Literatur ist bis dato nicht beschrieben, ob ein direkter Zusammenhang zwischen dem bei der Laserablation freigesetztem Kohlenstoff und dem gemessenen  $^{13}\text{C}$ -Signal des ICP-MS besteht. Folglich musste zu Beginn der Arbeit zunächst dieser Sachverhalt geklärt werden, da ansonsten eine Korrektur über das Kohlenstoffsignal nicht erfolgreich durchgeführt werden kann. Da es jedoch bereits bei Kunststoffen gleicher Polymerklasse zu einem nicht zu vernachlässigendem Unterschied bezüglich der Ablationsrate kommt [69-71], war es erforderlich, über die bei der Ablation entstehenden Ablationskrater den effektiv ablatierten Kohlenstoff zu bestimmen. Da diese Daten aus den LA-ICP-MS-Messungen nicht abgeleitet werden können, mussten die Ablationskrater mit einer alternativen Technik charakterisiert werden. Eine genaue Messung der Ablationskrater war notwendig, da bei der Laserablation von Kunststoffen trotz des fokussierten Laserstrahls auch Krater mit einem nicht ausgeprägten zylindrischen Profil entstehen.

Insbesondere der verwendete Laser (excimer Laser oder Nd:YAG Laser) [132] oder die Laserfluence [133] können die Struktur des Ablationskraters beeinflussen. Im Gegensatz zu den kegelförmigen Ablationskratern in Glasproben [105] wurden in Polymeren in Abhängigkeit von ihrer kristallinen und amorphen Struktur sowohl ebene als auch zerfurchte Krater bis hin zu einem Kraterboden, der eine körnige Struktur aufweist, bestimmt [134]. Der Anstieg der Ablationskratertiefe verläuft in der Regel linear [69, 134-137], jedoch wurden auch nichtlineare Anstiege [138, 139], insbesondere bei niedrigen Laserschusszahlen kleiner als 20, bestimmt [139]. Eine einfache Bestimmung des tiefsten Kraterpunktes und eine anschließende Berechnung des Volumens unter Berücksichtigung eines zylindrischen Ablationskraters kann somit nicht zur Bestimmung der Ablationsrate genutzt werden.

Zur richtigen Bestimmung der Ablationsrate wurden in der Literatur verschiedene Methoden, zum Beispiel die Verwendung eines Profilometers [70, 114, 140-142], eines Polarisationsmikroskops [143], einer Quarz-Kristall-Mikrowaage [70, 138, 144, 145], eines Interferometers [136, 146-148], der optischen Mikroskopie [118] oder Laserinterferometrie [149] sowie durch Wiegen der Probe vor und nach der Ablation [56, 134, 137] verfolgt.

Dabei stellte sich heraus, dass nicht nur die Struktur des Ablationskraters, sondern auch die Ablationsrate von vielen Faktoren wie der Laserwellenlänge [96, 97, 132, 136, 147, 150], der Laserfluence [138, 139, 151-153], der Matrix [97, 114, 136, 143, 146] oder der Molmasse von Polymeren [106] abhängt. Kontrovers ist die Abhängigkeit vom transportgas, die teilweise bestimmt wurde [145], aber nicht immer bestätigt werden konnte [118, 143].

Folglich musste ein Verfahren gefunden werden, mit dem der bei der Ablation von organischen Polymeren freiwerdende Kohlenstoff zuverlässig bestimmt werden kann. Unter Anwendung konstanter Laserablationsbedingungen erwies sich die konfokale Mikroskopie als geeignetes Verfahren zur Charakterisierung der Ablationskrater. Aus dem gemessenen Ablationskratervolumen konnte unter Zuhilfenahme der Dichte und des Kohlenstoffanteils der einzelnen Polymere der bei der Laserablation freigesetzte Kohlenstoff bestimmt werden. Aufgrund des unterschiedlichen Ablationsverhaltens der verschiedenen Polymere konnte das Kohlenstoffmesssignal nicht direkt gegenüber dem ablatierten Kohlenstoff aufgetragen werden, sondern musste zuvor integriert werden.

Eine auf dem Kohlenstoffsignal basierende Korrektur für die spätere Anwendung sollte primär für handelsübliche, dotierte Polymere realisiert werden. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Additiven wurde die Korrelation zwischen Kohlenstoffsignal und ablatiertem Kohlenstoff für zweiundzwanzig undotierte Polymere und elf dotierte Polymere durchgeführt. Die Proben wurden dabei mit industriell typischen Additiven wie beispielsweise  $\text{TiO}_2$  als UV-Absorber,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  als Katalysator bzw. Synergist, Decabrombiphenylether als Flammenschutzmittel oder  $\text{CaCO}_3$  als Füllstoff dotiert.

Ein bei der Laserablation kritischer Faktor ist die Entstehung unterschiedlicher Ablationsprodukte mit unterschiedlicher Partikelgröße [95, 111-113]. Ein Ansatz zur Verringerung dieses Einflussfaktors kann die Verwendung unterschiedlicher Ablationsgase sein. Frühere Studien haben bereits einen zum Teil erheblichen Einfluss des Ablationsgases auf die Partikelgröße, den Partikeltransport, die Partikelablagerung sowie die Nachweisgrenze aufzeigen können [36, 105, 128, 154]. Die unmittelbar bei der

Laserablation entstehenden Ablationsprodukte enthalten hochreaktive Spezies [121, 155], sodass deren Beeinflussung durch das Ablationsgas möglich ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich zur Verwendung von Helium als Ablationsgas der Zusammenhang zwischen Kohlenstoffsignal und ablatiertem Kohlenstoff für die Ablationsgase Argon und Sauerstoff ermittelt. Insbesondere Sauerstoff sollte aufgrund der Reaktivität die Oxidation der bei der Ablation entstehenden Produkte erhöhen [156]. Ein Ansatzpunkt innerhalb dieser Arbeit lag in der gezielten Manipulation der Ablationsprodukte. Durch eine mit Sauerstoff forcierte Oxidation sollte die elementare Fraktionierung durch Angleichung der Partikelgröße und somit des Partikeltransportes und der Ionisationseffizienz verringert werden.

Unabhängig von dem verwendeten Ablationsgas wirken sich die unterschiedlichen Ablationsraten unmittelbar auf die ICP-MS-Signale der in den Proben enthaltenen Analyten aus. Der unterschiedliche Massenabtrag sorgt selbst bei identischer Additivierung aufgrund der geänderten unterschiedlichen quantitativen Anzahl an Analyten im Plasma für ein variierendes Elementsignal. Entsprechend musste eine mögliche Korrektur ebenfalls für elementdotierte Proben bestimmt werden. Dazu wurden verschiedene polymere Multielementstandardsätze hergestellt und analysiert. Die gemessenen Elementsignale sollten unter Verwendung des Kohlenstoffsignals korrigiert werden. Hierfür musste im Vorfeld ermittelt werden, ob eine identische Empfindlichkeit bezogen auf die Ablationsrate vorliegt.

Ein Ansatz, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, bestand darin, die mit der LA-ICP-MS gemessenen Intensitäten nicht über die Elementkonzentration im Standard, sondern über die absolut ablatierte Masse der untersuchten Elemente aufzutragen. Zu diesem Zweck wurden die Volumina der Ablationskrater ebenfalls mittels konfokalem Mikroskop bestimmt. Die Elementkonzentration in den Proben wurde durch nasschemischen Aufschluss und anschließender ICP-MS- bzw. ICP-OES-Analyse bestimmt. Unter Kenntnis der Dichte des Polymers und des Ablationskratervolumens konnte die Gesamtmasse des ablatierten Materials und anschließend die ablatierte Masse des untersuchten Elementes errechnet werden.

Nur unter der Voraussetzung, dass für unterschiedliche Polymere eine identische Empfindlichkeit bezogen auf das Ablationskratervolumen vorliegt, kann eine Korrektur durch das Kohlenstoffsignal erfolgreich verlaufen. Dazu bedarf es eines direkten Zusammenhangs unterschiedlicher Polymere zwischen dem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und

dem ablatierten Kohlenstoff auf der einen Seite und dem ICP-MS-Elementsignal und der tatsächlich ablatierten Elementmasse auf der anderen Seite.

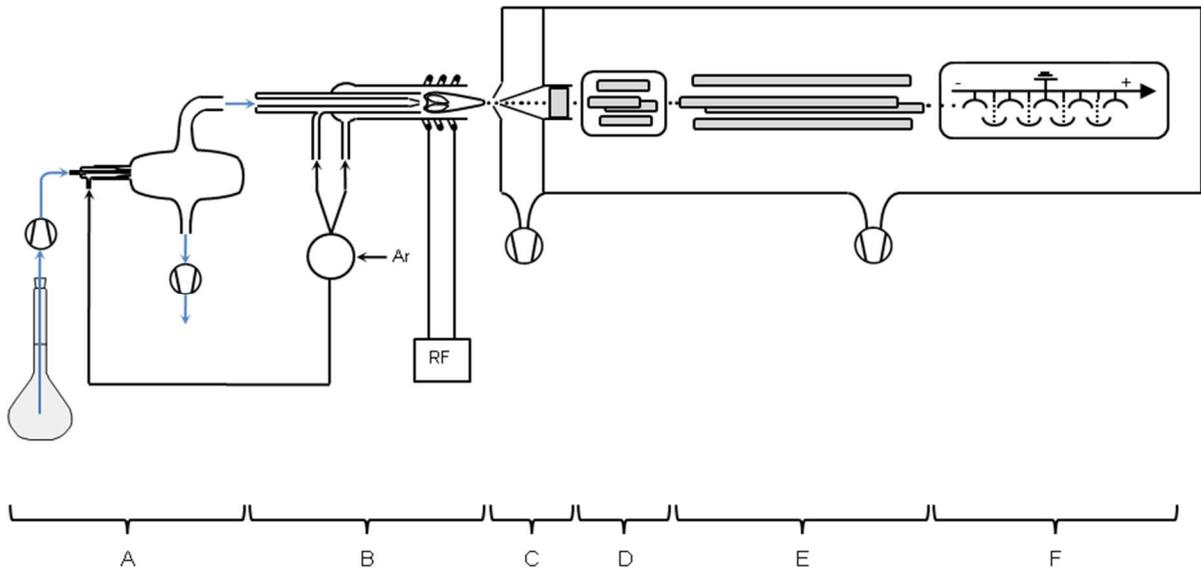
Zur Überprüfung dieses Zusammenhangs wurde zusätzlich zur Kalibrierung des LA-ICP-MS mittels der tatsächlich ablatierten Elementmasse, die matrixunabhängige Kalibrierung basierend auf der Korrektur unter Verwendung des Kohlenstoffsignals durchgeführt. Dazu wurde unter Verwendung der Kohlenstoffgehalte und der gemessenen Kohlenstoffintensitäten ein Korrekturfaktor ermittelt, mit dem die erhaltenen Elementsignale korrigiert wurden. Diese korrigierten Elementsignale wurden gegenüber der Elementkonzentration der jeweiligen Standards aufgetragen und statistisch ausgewertet.

### **3 Theoretischer Teil**

#### **3.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist heutzutage die vielseitigste Technik für die Elementanalytik von Flüssigkeiten. Proben unterschiedlichsten Ursprungs und Zusammensetzung können sehr empfindlich auf den Gehalt an Elementen nahezu des gesamten Periodensystems analysiert werden. Die Analyten können dabei durch die verwendeten Detektoren in einem breiten dynamischen Messbereich (ppt-ppm) nachgewiesen werden.

In kommerziellen ICP-MS-Geräten (Abbildung 2) gelangen die Proben durch das Probeneinführungssystem in das Argonplasma, in dem die Analyten ionisiert werden. Durch die Interfaceregion werden die Analytionen von Atmosphärendruck in das Hochvakuum überführt. Der dadurch auftretende Raum-Ladungs-Effekt wird durch die anschließende Ionenoptik korrigiert. Die Optik schirmt auch den Detektor von Photonen und Neutralteilchen ab, die den nach der Optik anschließenden Massenfilter ungehindert passieren würden. Je nach Art des Massenspektrometers kann nun eine Reaktions- oder Kollisionszelle folgen, in der mit Hilfe von reaktiven Gasen oder Stoßgasen störende Interferenzen vermindert werden können [157]. Danach gelangen die Ionen in den Massenfilter, wobei heute am häufigsten ein Quadrupol eingesetzt wird. Nach Passieren des Massenfilters treffen die Ionen auf den Detektor, im Fall von Quadrupol-Geräten ist dies gewöhnlich ein diskreter Dynodendetektor. Dabei werden proportional zu den auftreffenden Ionen Elektronen freigesetzt, die wiederum eine Kaskade von Sekundärelektronen emittieren. Das so entstehende elektrische Signal wird zur Auswertung verwendet.



**Abbildung 2:** schematischer Aufbau eines ELAN DRCII ICP-MS von Perkin Elmer mit Probeneinführungssystem (A), Plasmatorch (B), Interfaceregion und Ionoptik (C), Reaktionszelle (D), Massenfilter (E) und Detektor (F)

Neben dem Quadrupol werden auch hochauflösende, einfach und doppelt fokussierende Sektorfeldgeräte in kommerziellen und forschenden Laboren genutzt. Der time of flight Analysator ist ein weiterer Massenfilter, dessen Einsatzfelder in Kopplung mit der ICP hauptsächlich in der Forschung zu finden sind.

### 3.1.1 Das Probeneinführungssystem

Das Probeneinführungssystem hat die Aufgabe, die Probe so in das Plasma einzutragen, dass die Stabilität des Plasmas möglichst wenig beeinflusst wird und die für die Einführung nötige Veränderung der Probe keine Auswirkung auf die Signalintensität nimmt. Bei Verwendung geläufiger Probeneinführungssysteme gelangen bei einer Fördermenge von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  lediglich zwei Prozent der Probe in das Plasma.

Bei der klassischen Form der Probeneinführung in die ICP liegt die Probe für die Analyse in der Regel flüssig vor und muss idealerweise in kleinste Tröpfchen überführt werden. Je kleiner die Tröpfchengröße, desto effizienter verlaufen die Vorgänge vom Trocknen bis hin zur Ionisierung im Plasma. Im Zerstäuber wird die Flüssigkeit in ein Aerosol überführt. Aufgrund des Venturi-Effekts ist der Meinhard-Zerstäuber selbstansaugend [158].

Die Menge an Probe, die in das Plasma eingetragen wird, darf nicht zu groß sein. Bei zu großer Probenmenge erlischt das Plasma, da es dann nicht mehr die benötigte Energie aufbringen kann, um die im Plasma vorgehenden Prozesse aufrecht zu erhalten. Dabei hängt die Menge des in das Plasma eingetragenen Aerosols maßgeblich von den

physikalischen Eigenschaften wie Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte der Probe ab. Die Zerstäuberkammer dient dazu, Tropfen oberhalb einer kritischen Größe aus dem Aerosolstrom zu entfernen, da diese das Plasma destabilisieren. Wird der Trägergasstrom, der das Aerosol befördert, umgelenkt, können ihm nur kleine Tropfen folgen, große prallen aufgrund der Trägheit an die Wandung und fließen nach unten ab. Findet die Probenaufgabe mittels Laserablation statt, werden kein Zerstäuber und keine Zerstäuberkammer benötigt. Der für die Flüssigaufgabe wichtige Zerstäubergasstrom wird in diesem Fall hinter der Ablationskammer zu dem Ablationsgasfluss gegeben und unterstützt somit den Transport des in der Ablationskammer entstandenen Aerosols in das Plasma des ICP-MS [158].

### **3.1.2 Das Plasma**

Das Plasma wird innerhalb der Plasmafackel gebildet. Die Fackel besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, durch die Argon normalerweise mit 8-20 L/min fließt. Der äußere Gasfluss (~ 15 L/min) unterhält das Plasma und sorgt außerdem für Kühlung der Fackel und schützt sie so vor dem Schmelzen. Der Injektionsgasfluss (~ 1 L/min) transportiert das Aerosol in das Plasma. Ein weiterer Gasfluss (0,5 - 1,0 L/min) in der Mitte der Fackel wird häufig zur Plasmabildung und -stabilisierung benötigt. Das obere Ende der Fackel ist von einer Induktionsspule umgeben.

Die Magnetspule ist mit einem Hochfrequenzgenerator verbunden, der entweder mit 27 oder 40 MHz arbeitet. Durch den Hochfrequenzstrom in der Induktionsspule wird ein elektromagnetisches Feld erzeugt, das einen Strom in den Argongasfluss induziert. Durch einen Zündfunken (meistens ein Hochspannungs- oder Tesla-Funke) werden Ladungsträger (Elektronen und Argonionen) erzeugt, die nach Beschleunigung das eigentliche Plasma bilden. Die Elektronen werden im elektromagnetischen Feld gehalten und auf Kreisbahnen gelenkt. Dieser Prozess wird als induktive Kopplung bezeichnet. Durch ihre geringere Masse werden die Elektronen auf größere Geschwindigkeiten beschleunigt als die Ionen.

Durch die Kollisionen zwischen den stark beschleunigten Elektronen und den neutralen Argonatomen entsteht eine Kettenreaktion, bei der es erneut zur Bildung von Elektronen und Ionen kommt. Diese ist für die hohen Temperaturen im Plasma verantwortlich, die je nach Zone zwischen 6.000 und 10.000 K liegen [159]. Die typisch blaue Farbe des Plasmas resultiert aus der Überlagerung des Linienspektrums der Argonatome mit dem kontinuierlichen Spektrum der Elektron-Argon-Rekombination.

Da der stärkste Strom in den äußeren Bereichen des Plasmas induziert wird, kommt es zur Bildung der charakteristischen Toroidform des Plasmas, aufgrund dessen eine effiziente Einführung des Aerosols in den zentralen Kanal des Plasmas möglich ist [33, 158].

Das Plasma hat die Aufgabe, die Analyten in Ionen zu überführen. Dabei muss das Aerosol komplett desolvatisiert, verdampft, dissoziiert, atomisiert und danach ionisiert werden. Der Grad der Ionisation bestimmt unter anderem Empfindlichkeit und Anfälligkeit für Matrixeffekte und ist in erster Linie eine Funktion des ersten Ionisierungspotentials in Abhängigkeit von dem Ionisierungspotential des Argons.

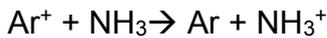
### **3.1.3 Interface und Ionenoptik**

Der geringere Druck hinter dem Skimmerkonus führt zum Auftreten des Raum-Ladungs-Effektes. Durch den Unterdruck diffundieren die Elektronen aus dem Ionenstrom, der im Plasma gebildet wird. Durch die Abstoßung der Ionen untereinander kommt ein positiv geladener Ionenstrahl zustande, dessen Zentrum durch Ionen mit großem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis dominiert wird. Aufgrund dieses Effektes und der Notwendigkeit der Abtrennung von Photonen und Neutralteilchen durch einen Photonenstop wird eine Ionenlinse, die die Ionen refokussiert, benötigt. Die dazu benötigte Spannung an der Linse ist linear abhängig vom Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und kann folglich mit wenigen Elementen kalibriert werden. Durch die Auto-Lens-Funktion stimmt die Software die Linsenspannung automatisch mit der im Quadrupol zu analysierenden Masse ab.

### **3.1.4 Die Reaktionszelle**

In der ICP-MS kommt es durch die im Plasma vorgehenden Prozesse zu isobaren und polyatomaren Interferenzen. Die polyatomaren Interferenzen werden durch Rekombinationsreaktionen innerhalb des Plasmas hervorgerufen. In Verbindung mit der Einheitsauflösung des Quadrupols sind die Interferenzen Ursache von schlechteren Nachweisgrenzen und einer geringeren quantitativen Genauigkeit. Durch Verwendung der Reaktionszelle ist es in Abhängigkeit von den verwendeten Reaktionsgasen möglich, diese Interferenzen durch gezielte chemische Reaktionen zu einer Verbindung mit einer anderen Masse als die des Analyten oder zum Zerfall in die einzelnen Elemente bzw. Ionen zum Teil zu beseitigen.

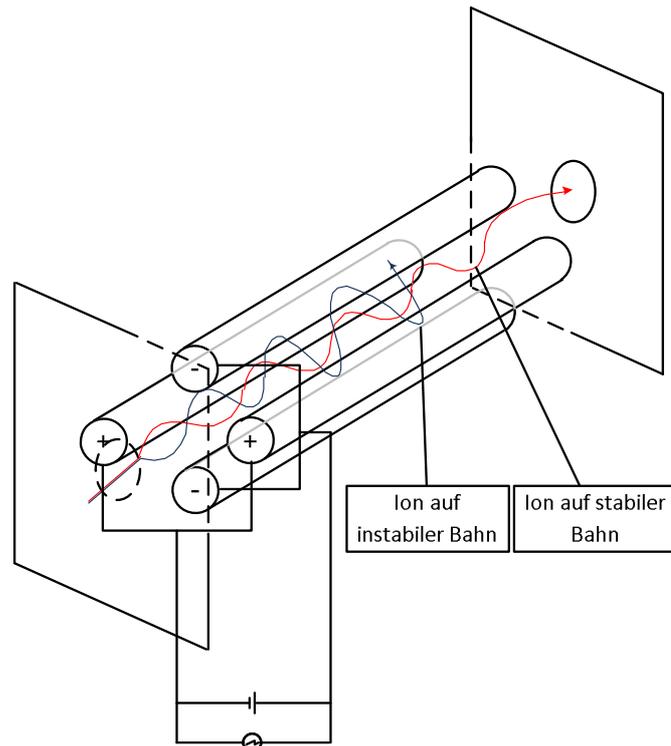
Bei Verwendung von Ammoniak als Reaktionsgas können nur Interferenzen beseitigt werden, deren Ionisationspotentiale (IP) oberhalb von 10.16 eV liegen, da dann eine exotherme Reaktion stattfindet. Beispielsweise führt die Reaktion von Argon (IP: 15.76 eV) und NH<sub>3</sub> (IP:10.16 eV) zu einem Enthalpiegewinn in Höhe von 5.6 eV, die Reaktion von Ca (IP: 6.11 eV) und NH<sub>3</sub> erfordert hingegen 4.0 eV und findet daher nicht statt.



### 3.1.5 Der Massenanalysator

Der derzeit am häufigsten eingesetzte Massenfilter ist der Quadrupol, da er mit einer einfachen Handhabbarkeit und vergleichsweise geringen Herstellungskosten zwei große Vorteile aufweist. Die Nachteile eines solchen Gerätes sind die eher runde Form des Massepeaks sowie die geringe Auflösung, die in kommerziell erhältlichen Geräten zurzeit nicht mehr als 0,5 amu beträgt. [33]

Der Quadrupol besteht aus vier Stäben. Grundlegend für die Funktionsweise ist ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld, das an diese Stäbe angelegt wird. Um die erforderlichen Verteilungen des elektrischen Feldes generieren zu können, sollten die Stäbe im optimalen Fall eine hyperbolische Form aufweisen. Zur einfacheren Herstellung und Handhabung werden heutzutage im Allgemeinen zylindrische Stäbe eingesetzt, deren Potentialverteilung für die meisten Zwecke nah genug an dem hyperbolischer Stäbe liegt (Abbildung 3). Die jeweils gegenüberliegenden Stäbe sind elektrisch verbunden. [33, 159]



**Abbildung 3: Quadrupol-Massenfilter mit hyperbolischen Stäben**

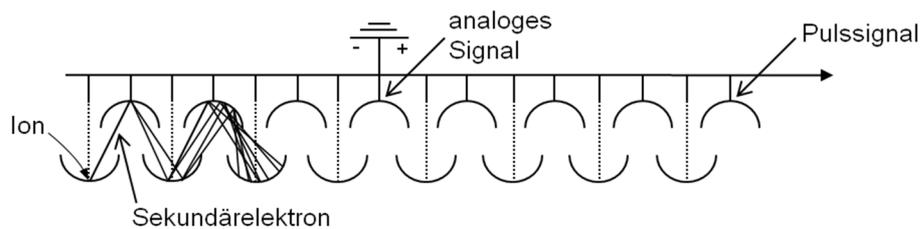
An die Stäbe werden sowohl eine Hochfrequenzspannung als auch eine Gleichspannung angelegt. Erst durch die Überlagerung beider Spannungen können sowohl Ionen mit einem niedrigen als auch Ionen mit einem hohen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ -Verhältnis) auf eine oszillierende Flugbahn zwischen den Stäben gezwungen werden. Dabei liegt es an der Einstellung der Differenz der Hochfrequenzspannung zwischen den Stäben ( $V_0$ ), der Gleichspannung ( $U$ ) und der Frequenz ( $\omega$ ) der Potentialänderung an den Stäben, welches  $m/z$ -Verhältnis den Quadrupol passieren kann. Bei der korrekten Wahl von  $V_0$ ,  $U$  und  $\omega$  ist es nur einem schmalen Bereich an Ionen möglich, den Quadrupol auf stabilen Bahnen zu passieren, ohne an den Stäben neutralisiert zu werden. Diese Stabilitätsregionen werden durch die Mathieu-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} - [a + 2q \cos(2\xi)]u = 0 \quad (1)$$

Die Lösungen der Mathieu-Gleichungen fallen in zwei Kategorien. Die stabilen Trajektorien beschreiben den Weg der Ionen durch den Quadrupol, ohne die Stäbe zu berühren, die instabilen Trajektorien beschreiben den Weg der Ionen, wenn sie einen Stab berühren und somit aus dem System ausgeschieden werden.

### 3.1.6 Der Detektor

Der Detektor hat die Aufgabe, die Anzahl an Ionen, die den Massenfilter verlassen, zu bestimmen. Dabei werden die auf den Detektor treffenden Ionen in elektrische Impulse umgewandelt, die gezählt und zur Quantifizierung herangezogen werden. Während früher für geringe Ionenströme Elektronenmultiplier und für hohe Ionenströme Faraday Cups zum Einsatz kamen, werden heute in der Regel Diskrete Dual Stage Dynoden Detektoren verwendet (Abbildung 4).



**Abbildung 4: Diskreter Dual Stage Dynoden Detektor**

Um den Untergrund zu verringern und damit das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verbessern, ist der Detektor in einer off-axis Anordnung eingebaut. Trifft ein Ion auf die erste Dynode, so wird ein sekundäres Elektron freigesetzt. Aufgrund des am Detektor anliegenden Potentialgefälles wird das Elektron auf die nächste Dynode beschleunigt, auf der es weitere Sekundärelektronen freisetzt. Dieser Prozess setzt sich auf den weiteren Dynoden fort, wodurch eine Kaskade an Sekundärelektronen entsteht.

Die Besonderheit bei heutigen Detektoren ist deren großer dynamischer Bereich, der durch die Möglichkeit, kleine und große Ionenströme in einem Scan zu detektieren, zustande kommt. Realisiert wird dies durch Messung des Ionensignals an der mittleren Dynode. Überschreitet das Signal eine bestimmte Grenze, so wird es hier abgegriffen und analog ausgewertet. Wird die Schwelle nicht überschritten, so wird die Kaskade durch den Rest der Dynoden geleitet und als Pulssignal ausgewertet.

Durch entsprechende Kalibrierung des Detektors können beide Signale so aufeinander abgestimmt werden, dass im Grenzbereich identische Signale für den analogen als auch für den Pulsbereich erhalten werden. Durch Kombination des Pulsmodus für kleine Konzentrationen und des analogen Modus für hohe Konzentrationen kann ein dynamischer Bereich von neun Größenordnungen realisiert werden. [160]

### 3.2 Laserablation

Kommerzielle Laserablationssysteme bestehen in der Regel aus dem Laserkopf, einem optischen System inklusive Linse, einer Kamera sowie einer Ablationszelle, die mit einem für das Laserlicht durchlässigen Glas ausgestattet ist. (Abbildung 5).

Das im Laserkopf entstehende Laserlicht zeichnet sich dabei durch geringe spektrale Linienbreite, starke Bündelung, hohe Strahlintensität oder -energie und Eignung zur Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse aus. Dabei kommen verschiedenste Varianten von Lasern zum Einsatz. Diese werden häufig in folgende Kategorien eingeteilt:[161]:

- Festkörperlaser
- Flüssigkeitslaser
- Gaslaser
- Freie-Elektronen-Laser

Der Laserstrahl wird optisch umgelenkt, um anschließend mittels eines Linsensystems auf die feste Probe fokussiert zu werden. Die Probe befindet sich in der Ablationszelle, durch die das Ablationsgas geleitet wird. Im Anschluss an die Ablationszelle werden die Ablationsprodukte mit dem Zerstäubergasfluss in das ICP transportiert, um dort ionisiert und anschließend mittels Quadrupol separiert und analysiert zu werden.

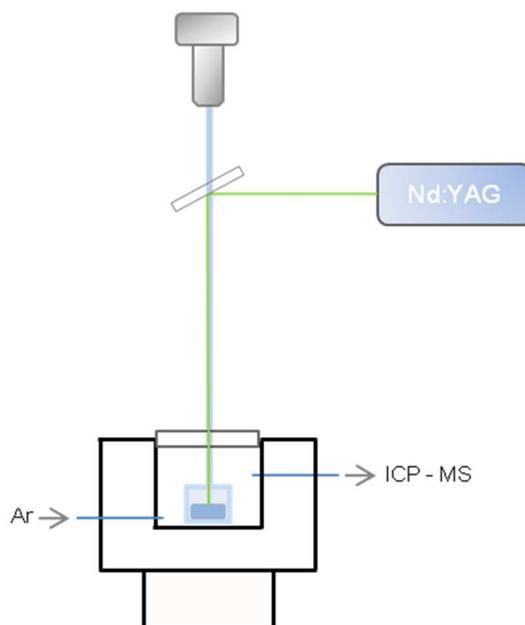


Abbildung 5: schematischer Aufbau der Laserablationseinheit LSX-213 der Firma Cetac

### 3.2.1 Festkörperlaser - Grundlagen

Der in dieser Arbeit verwendete Laser ist ein Nd:YAG-Laser der Firma Cetac, der durch Quintuplung der Frequenz Pulse mit einer Wellenlänge von 213 nm aussendet. Der Nd:YAG - Laser ist heutzutage der wichtigste Festkörperlaser. Die Strahlung wird durch die in das Wirtsmaterial Yttrium-Aluminium-Granat (YAG -  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) eingebauten Neodym ( $\text{Nd}^{3+}$ )-Ionen erzeugt. Bei der Dotierung mit  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen werden etwa 0,7 % der  $\text{Y}^{3+}$ - durch  $\text{Nd}^{3+}$  -Ionen ersetzt. Der YAG-Wirtskörper zeichnet sich dabei durch eine hohe Verstärkung und geeignete mechanische und thermische Eigenschaften aus. [161]

$\text{Nd}^{3+}$ -Ionen weisen die Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}] 4d^{10}4f^3 5s^25p^6$  auf und besitzen somit nicht aufgefüllte innere Schalen. Hier finden die durch die äußeren Elektronen des Kristallgitters abgeschirmten, optischen Übergänge statt. Durch die Abschirmung sind die Energiezustände innerhalb des Kristallgitters nahezu identisch mit denen der freien Ionen. Eine geringe zusätzliche Aufspaltung kommt durch das elektrische Kristallfeld zustande.

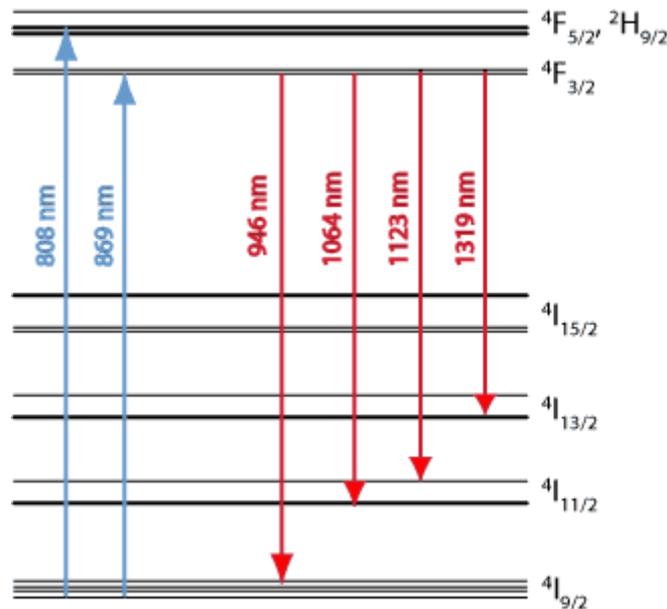


Abbildung 6: Energieschema für  $\text{Nd}^{3+}$ [162]

Im Energieschema für  $\text{Nd}^{3+}$  (Abbildung 6) ist die intensivste Linie diejenige bei 1064 nm zwischen den  $4F_{3/2}$ - und  $4I_{11/2}$ -Niveaus. Zur Anregung der Elektronen in die oberen Energiebänder ist eine Wellenlänge von 808 bzw. 869 nm nötig (Abbildung 6; blaue Pfeile). Dabei ist der Absorptionskoeffizient bei 808 nm erheblich größer als der bei 869 nm. Der Übergang vom  $4F_{5/2}$ -Niveau in den oberen Laserzustand sowie die

Entvölkerung des unteren  $4I_{11/2}$ -Laserzustandes werden durch Anregung von Gitterschwingungen (Phononen) verursacht.

Im Grundzustand befinden sich alle Atome im Zustand der niedrigsten Energie. Trifft ein Photon mit einer bestimmten Energie auf das Atom, so kann es in einen höheren Energiezustand übergehen. Dabei wird der einfallenden Welle diese Energie entzogen, da bei Emission das Lichtquant in jede beliebige Raumrichtung abgestrahlt werden kann. Es kommt zur Absorption.

Fällt das Atom von dem höheren Energiezustand in den Grundzustand zurück, kann dies durch Emission eines Lichtquants geschehen. Dies kann nicht nur spontan, sondern auch von außen durch eine Lichtwelle induziert erfolgen. In diesem Fall wird das entstehende Photon in Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle abgegeben, wobei dann beide Wellen gleiche Frequenz und Phase besitzen. Die Lichtverstärkung durch induzierte Emission (engl. **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation [LASER]) ist der grundlegende Mechanismus, auf dem die Funktion des Lasers beruht. Die induzierte Emission kann nur auftreten, wenn die Atomdichte im angeregten Zustand größer ist als die Atomdichte im Grundzustand, andernfalls überwiegt die Absorption.

Mehr Atome im angeregten als im Grundzustand zu haben wird als Inversion bezeichnet und ist die größte Herausforderung bei der Konstruktion eines Lasers. Gemäß Boltzmann-Verteilung ist dies durch thermische Anregung nicht möglich. Um Inversion erzeugen zu können, werden beim Nd:YAG-Laser Blitzröhren eingesetzt. Diese müssen eine hohe Strahlungsdichte im Spektralbereich von 800 – 900 nm besitzen, die zur Anregung des oberen Laserniveaus führt (vgl. Abbildung 6). Dabei handelt es sich um eine mit Xenon (0,6 – 2 bar) gefüllte Gasentladungslampe.

Um die speziellen Laserstrahleigenschaften sowie das Überwiegen der induzierten Emissionsprozesse zu sichern, müssen die Laserphotonen mehrfach durch das verstärkende Material geleitet werden. Ein einfaches Durchleiten ist nicht ausreichend, um das Licht genügend zu verstärken. Da auch dem Verlängern des verstärkenden Materials Grenzen gesetzt sind, kommt es zur spezifischen Anordnung von verstärkendem Material und Spiegeln. Durch die Spiegel erhöht sich die Lichtintensität, bis ein Gleichgewichtswert eingestellt ist. Ausgekoppelt wird der Laser dadurch, dass einer der beiden Spiegel teildurchlässig ist. Diese Anordnung wird als Resonator bezeichnet.

Der Nd:YAG-Laser wird üblicherweise im Q-Switch-Modus, auch als Güteschaltung bezeichnet, betrieben. In diesem Fall wird bei gleicher Pumpenergie der Blitzröhre die

Spitzenleistung erhöht, indem die Emissionsdauer des Lasers verkürzt wird. Während der Güteschaltung wird der Resonator entweder durch Unterbrechen des Strahlenganges oder durch Erhöhung der internen Verluste zugeschaltet. Ein Laserbetrieb ist dann nicht mehr möglich und die Besetzungsdichte im oberen Laserniveau steigt. Wird der Resonator wieder geöffnet, baut sich eine große Anzahl an Photonen auf, die wiederum die Besetzungsdichte des oberen Laserniveaus verringert. Ein kurzer Puls mit hoher Energie wird emittiert. [161, 163]

### **3.2.2 Laserablation - Ablationsmechanismus**

Wird der Laserstrahl durch das optische System auf die zu analysierende Probe fokussiert, treten Probe und Laserstrahl in Wechselwirkung und ein bestimmter Anteil der Probe wird in gasförmige und/oder feste Ablationsprodukte überführt, die mittels Trägergasstrom in das ICP überführt werden.

Der genaue Mechanismus der Ablation konnte bis heute nicht endgültig geklärt werden. Bereits 1985 wurden ein photothermisches und ein photochemisches Modell vorgestellt. Wann welches Modell oder eine Kombination von beiden Modellen auftritt, hängt von den Charakteristika der individuellen Materialien ab, was durch zahlreiche weitere Projekte bestätigt wurde [140, 153, 164-170].

Tritt die Ablation unter photothermischen Bedingungen ein, wird die Energie des Laserstrahls durch die Elektronen der Moleküle absorbiert, die dadurch angeregt werden. Durch die anschließende Relaxation kommt es zur Anregung von Vibrationen. Darauf folgt eine thermische Zersetzung durch Temperaturerhöhung des Materials. Erreichen die Vibrationen einen bestimmten Schwellenwert, kommt es zur Photofragmentierung, die Bindungen im Polymer werden gebrochen. Durch Druckerhöhung, hervorgerufen durch ein höheres Volumen der entstehenden Fragmente, setzt die Ablation ein. Bei der Freisetzung der Ablationsprodukte kommt es zum sichtbaren Schmelzen und Verkohlen des Materials.

Im Gegensatz dazu werden die Bindungen während des photochemischen Prozesses direkt durch Wechselwirkung mit dem energiereichen ultravioletten Strahl des Lasers gebrochen. Die dabei entstehenden Radikale und molekularen Ablationsprodukte führen zu einer Temperatur- und Druckerhöhung, wodurch es zur Ablation kommt. Der Prozess zeichnet sich durch eine geringere thermische und mechanische Belastung des umgebenden Materials aus, sichtbar durch klarere Krater. Die ablatierten Fragmente sind durch photolytische Spaltung und chemische Reaktionen zumeist gasförmig.

Der tatsächliche Mechanismus ist von mehreren Bedingungen wie beispielsweise der Art und Synthese des Kunststoffes abhängig. Mittels radikalischer Polymerisation hergestellte Polymere zersetzen sich während der Ablation in Monomere; durch Polykondensation hergestellte Polymere weisen keine Zersetzung in Monomere auf.

Durch Analyse der Ablationsprodukte [106, 171-173], wobei sich zum Beispiel Abhängigkeiten von der molaren Masse zeigten [106, 173], wurde versucht, den genauen Ablationsmechanismus in diversen Proben [168, 171-174] zu klären.

Aufgrund unterschiedlicher Einflüsse und der schlechten umfassenden real-time Probenahme ist der genaue Ablationsmechanismus in den meisten Fällen nicht bekannt. Durch verschiedene Experimente mit photochemisch aktiven Gruppen konnte ebenfalls kein eindeutiger Hinweis auf den richtigen Mechanismus erlangt werden. Es wird davon ausgegangen, dass beide Mechanismen bei der Ablation von Polymeren involviert sind und deren Rate durch das Polymer beeinflusst wird. [169]

### 3.3 Konfokale Mikroskopie

Die konfokale Mikroskopie stellt ein Verfahren dar, mit dem dreidimensionale Bilder von einem Objekt erstellt werden können. Die Probe wird bei dieser Methode schichtweise mit Schrittweiten von 48 nm gemessen, um ein einheitliches Bild aus den einzelnen Schichtmessungen erstellen zu können.

Das Messprinzip der Geräte beruht auf einer Konfokaltechnik, die mit einer sogenannten *Multi-Pinhole-Disk* ausgestattet ist. Konfokale Messsysteme besitzen einen speziellen Strahlengang, bei dem die Fokuslagen von Beleuchtung und Abbildung aufeinander ausgerichtet sind. Die Lichtstrahlen, die von der Oberfläche reflektiert werden, werden optisch gefiltert. Scharfe Bereiche erscheinen hell, unscharfe dunkel, dadurch lassen sich für jeden einzelnen Bildpunkt anhand seiner maximalen Helligkeit die Fokuslage und somit die absolute Höhe bestimmen.

Die Anwendung ist dort angesiedelt, wo hochgenaue Messungen und Analysen von Oberflächen notwendig sind. Mit einer geeigneten Software lassen sich dreidimensionale Bilder erzeugen. Aus den Messwerten können verschiedene Parameter der Probe bestimmt werden, wie z. B. in der dreidimensionalen Anwendung Rauheit, Form und Topografie sowie Langwelligkeit, Ebenheit und Verschleiß.

Diese Technologie kann somit zur Bestimmung der Ablationskrater in Bezug auf Tiefe und Form oder zur Ermittlung etwaiger Ablagerungen auf der Oberfläche eingesetzt werden. [175]

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Geräte und Chemikalien

#### 4.1.1 Geräte

##### Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Mehrzahl der Messungen mit einem ELAN DRC II der Firma PerkinElmer Sciex (Rodgau, Deutschland) durchgeführt. Dieses Gerät wurde sowohl für die Analyse von flüssigen Proben als auch für die Analyse von festen Proben mittels Laserablation eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Aufgabesysteme war eine Anpassung der Parameter Zerstäubergasfluss, AutoLens-Funktion und Cell-Path-Voltage an das jeweilige Aufgabesystem notwendig. Die in der Arbeit verwendeten unterschiedlichen Ablationsgase führten dazu, dass diese Parameter nicht nur beim Wechsel von Flüssig- zu Feststoffaufgabe angepasst werden mussten, sondern auch für die verwendeten unterschiedlichen Ablationsgase. Außerdem wurde der Einfluss der unterschiedlichen Gase auf die Parameter Hochfrequenz- (RF-) Leistung und Laserfrequenz analysiert. Da sich keine signifikante Änderung bei Variation der Parameterwerte ergab, wurden diese konstant gehalten. Die verwendeten generellen Parameter und Einstellungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: ICP-MS (ELAN DRC II) Parameter für Flüssig- und Feststoffaufgabe

ICP-MS Parameter	Einstellung
Zerstäubergasfluss (Flüssigaufgabe)	ca. 1 L min <sup>-1</sup> (wurde regelmäßig optimiert)
Zerstäubergasfluss (Laserablation)	Ablationsgas He: ca. 1,3 L min <sup>-1</sup> Ablationsgas Ar: ca. 1,2 L min <sup>-1</sup> Ablationsgas O <sub>2</sub> : ca. 0,7 L min <sup>-1</sup> (wurden regelmäßig optimiert)
Hilfsgasfluss	1 L min <sup>-1</sup>
Plasmagasfluss	15 L min <sup>-1</sup>
ICP RF-Leistung	1250 W
Dwell time pro amu	50 ms

Der Einfluss einer kürzeren Wellenlänge des Lasers wurde unter Verwendung eines iCAP Q ICP-MS (Thermo Scientific, Bremen, Deutschland) durchgeführt. Die entsprechenden Parameter für diese Studie sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Diese wurden vor Beginn der Analyse optimiert. Die durchgeführten Experimente waren reine LA-ICP-MS-Messungen.

**Tabelle 2: ICP-MS (iCAP Q) Parameter für Feststoffaufgabe**

<b>ICP-MS-Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Zerstäubergasfluss	0,626 L min <sup>-1</sup>
Hilfsgasfluss	0,8 L min <sup>-1</sup>
Plasmagasfluss	14 L min <sup>-1</sup>
ICP RF-Leistung	1.550 W
Dwell time pro amu	10 ms

### **Laserablation**

Der überwiegende Teil der Messungen innerhalb dieser Arbeit wurde mit einem LSX-213 Laserablationssystem der Firma Cetac (Omaha, USA) durchgeführt, das mit einer Laserwellenlänge von 213 nm arbeitet. Die generellen Laserparameter können Tabelle 3 entnommen werden. Die Proben wurden entweder direkt als Granulate oder als gepresste Proben in die Ablationskammer eingeführt. Um den Maßen der Ablationszelle zu entsprechen, war ein Zerkleinern der gepressten Proben auf Maße von circa 5 x 5 mm erforderlich.

**Tabelle 3: Laserparameter (LSX-213) für die durchgeführten Untersuchungen**

<b>Laser Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Ablationsmodus	Punktmessung
Energieniveau	715 V
Laserpulsenergie	0,6 mJ
Pulsdauer	< 4 ns
Frequenz	20 Hz

Das Energieniveau des Lasers wurde konstant bei 715 V gehalten, was einer Laserpulsenergie von 0,6 mJ entsprach. Die Verwendung des Maximums von 815 V

(3,8 mJ) führte zu einer sehr starken Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Partikeln auf der Unterseite des Ablationsfensters.

Zusätzlich zu den Standardmessungen wurden Messungen mit einem weiteren LA-System durchgeführt. Der Einfluss der Laserwellenlänge wurde an einem Analyte G2 (Teledyne CETAC Technologies, Omaha, USA) mit einer Wellenlänge von 193 nm bestimmt (Tabelle 4). Bei dieser Messung wurde der Laser mit dem iCAP Q ICP-MS von Thermo Scientific gekoppelt. Als Ablationsgas wurde in diesen Untersuchungen nur Helium verwendet.

**Tabelle 4: Laserparameter (Analyte G2) für die mit kürzerer Wellenlänge durchgeführten Untersuchungen**

<b>Laser Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Ablationsmodus	Punktmessung
Optische Energie	40 %
Pulsdauer	< 4 ns
Frequenz	20 Hz

### **Konfokale Mikroskopie**

Das „proof of concept“, d. h. die Prüfung, ob die Messungen mit dem konfokalen Mikroskop den Anforderungen entsprachen, fand bei einem Gerätehersteller (NanoFocus AG, Oberhausen, Deutschland) statt. Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit der Westfälischen Hochschule, Bocholt, am Fachbereich Maschinenbau unter definierten Einstellungen (Tabelle 5) durchgeführt. Bei dem verwendeten konfokalen Mikroskop handelt es sich um ein  $\mu$ -surf basic (NanoFocus AG, Oberhausen, Deutschland) mit der Auswertesoftware  *$\mu$ soft analysis*, mit der die Ablationskratervolumina sowie die maximale Tiefe der Ablationskrater automatisch ermittelt werden können. Außerdem kann mit diesem System der prozentuale Anteil an abgelagertem, kondensiertem Material auf der Oberfläche in Bezug auf das Ablationskratervolumen gemessen werden.

**Tabelle 5: Parameter der  $\mu$ -surf-Messungen**

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Vergrößerung	50-fach
Höhenauflösung	48 nm
Verstärkung	6 db
Belichtung	25 ms

### **Rasterelektronenmikroskop (benchtop)**

Die Qualität der aus den Messwerten gewonnenen  $\mu$ surf-Darstellungen wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskop (TM 3000, Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan) überprüft. Die REM-Aufnahmen wurden unter definierten Einstellungen durchgeführt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Parameter der REM-Messungen

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Anregungsspannung	5 kV
Vergrößerung	600-fach
Modus	Topo

### **Ortsauflösende Röntgenfluoreszenzanalyse**

Zur Bestimmung der mikroskopischen Homogenität der hergestellten Kunststoffstandards diente das ortsaufösende Röntgenfluoreszenzspektrometer ( $\mu$ -RFA) M4 der Firma Bruker Nano, Berlin, Deutschland. Das Gerät verfügt über eine Röntgenröhre mit Rhodiumanode (50 kV, 600  $\mu$ A). Mittels einer Polykapillarohtik wird die Anregungsstrahlung auf einen Messpunkt von 25  $\mu$ m (Mo-K $\alpha$ ) fokussiert. Die Signalerfassung erfolgt mit einem Silizium-Drift-Detektor. Die zerstörungsfreien Messungen von Linienscans mit jeweils 1.250 Messpunkten wurden pro Standard 100-mal mit einer Messzeit von 50 ms pro Messpunkt durchgeführt.

### **Elementaranalysator**

Zur Charakterisierung von Polymeren auf den C-, H-, und N- Gehalt wurde ein Elementaranalysator Vario EL cube (Fa. Elementar, Hanau, Deutschland) verwendet.

### **Warmeinbettpresse**

Sowohl die Laserablation als auch die Messungen mit dem konfokalen Mikroskop und die  $\mu$ -RFA-Messungen erfordern zur Minimierung der Messfehler ebene Oberflächen der zu analysierenden Proben. Dazu wurden aus den Polymeren unter Zuhilfenahme einer hydraulischen Warmeinbettpresse (SimpliMet 3000, Fa. Buehler, Düsseldorf, Deutschland) definierte Probekörper hergestellt.

### **Planeten-Kugelmühle**

Ein wichtiges Kriterium für eine homogene Verteilung der einzuarbeitenden Elementverbindungen stellt die Partikelgröße dar. Zur Realisierung einer möglichst

geringen Partikelgröße wurden die einzuarbeitenden Elementverbindungen in der Planeten-Kugelmühle PM 100 der Firma Retsch GmbH (Haan, Deutschland) zerkleinert. Die Drehzahl ist von 100 bis 650 pro Minute einstellbar. Die minimal erzielbare minimale Korngröße liegt bei  $< 1 \mu\text{m}$ , bei Kolloidvermahlung  $< 0,1 \mu\text{m}$ .

### **Extruder**

Zur Einarbeitung der Elementverbindungen wurde der Extruder Teach-Line ZK 25 T der Firma Dr. Collin GmbH (Ebersberg, Deutschland) verwendet. Pro Stunde können bis zu 5 kg Polymer extrudiert werden. Die maximale Umdrehungszahl der Schnecken liegt bei 200 pro Minute.

Bei der Extrusion wird das Polymer kontinuierlich in den Extruder gefördert und gelangt durch zwei gegenläufige Schneckenwellen in einen beheizten Zylinder. Der Zylinder ist in fünf Heizzonen unterteilt, die angepasst an das Schmelz- und Viskositätsverhalten der jeweiligen Polymere eingestellt werden. Zusätzlich zu den Temperaturen kann die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schneckenwellen variiert werden.

Durch eine geeignete Wahl der Parameter wird das Polymer innerhalb des Extruders plastifiziert, wodurch eine Einarbeitung der Elementverbindungen möglich wird. Der Aufbau der Schneckenwellen hat eine Verengung des Schneckengangs zur Folge, sodass der Staudruck steigt und es zu einer Vermischung der Komponenten kommt.

### **Plastograph**

Eine Möglichkeit, Additive in kleinerem Maßstab als mit dem Extruder in Kunststoffe einzuarbeiten, ist durch den Plastograph der Firma Brabender (Duisburg, Deutschland) gegeben. Mit der zugehörigen Software können die Knetdauer und Drehzahl der Knetschaufeln eingestellt werden. Die Probenkammertemperatur wird durch ein externes Ölbad gesteuert. Durch die Schaufelbewegungen der Knetter, die in der beheizten Kammer platziert sind, wird das Granulat plastifiziert und gemischt.

### **Hochdruckverascher**

Die hergestellten Masterbatche, die nicht mittels NAA auf den Elementgehalt analysiert werden konnten, sowie anderweitig hergestellte polymere Untersuchungskörper wurden mittels Hochdruckverascher HPA-S der Firma Anton Paar, Graz, Österreich, unter definierten Bedingungen aufgeschlossen, um sie der Analyse mittels ICP-MS mit Flüssigaufgabe zugänglich zu machen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Temperaturprogramm für den Aufschluss von polymeren Probekörpern mittels Hochdruckverascher HPA-S

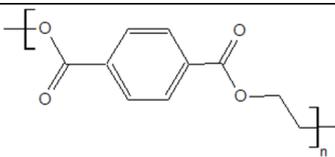
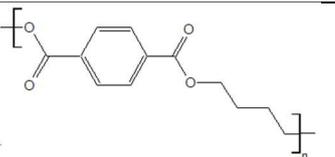
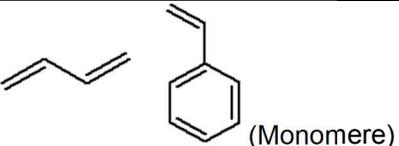
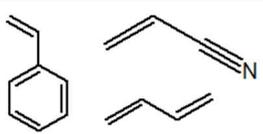
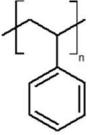
Zeit [min]	Temperatur [°C]
45	20 → 150
30	150 → 320
60	320

#### 4.1.2 Chemikalien

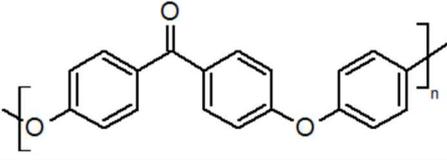
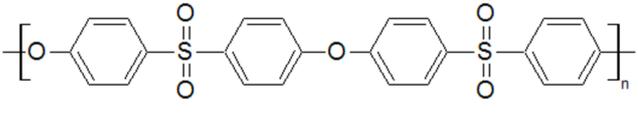
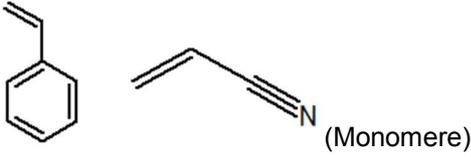
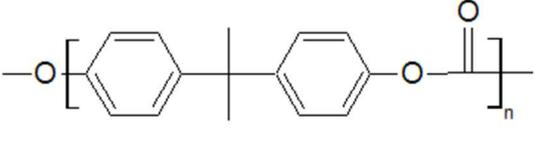
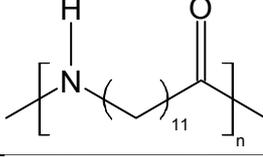
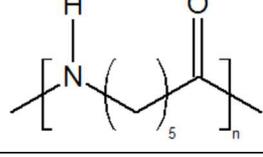
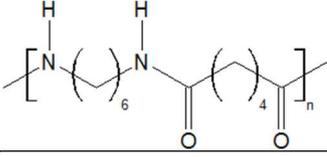
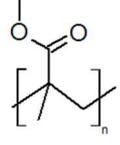
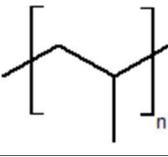
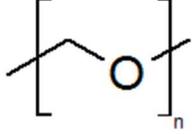
##### Undotierte Polymere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche undotierte Polymere eingesetzt (Tabelle 8). Dabei wurden mit Polyolefinen, Polyamiden, Polyestern, Polyethern, Polyacetalen, styrolhaltigen Polymeren und Polysulfonen verschiedene Polymerklassen abgedeckt. Bei sämtlichen verwendeten Polymeren handelte es sich um Thermoplaste.

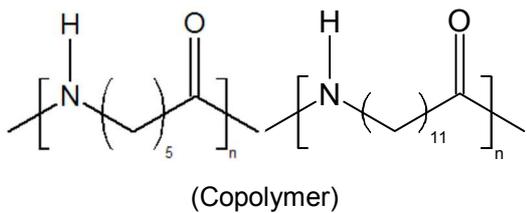
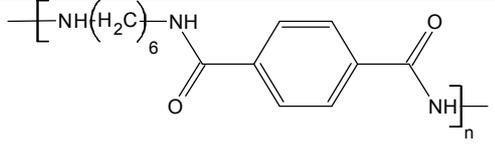
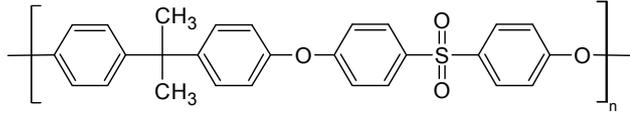
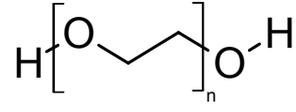
Tabelle 8: Im Rahmen der Arbeit verwendete undotierte Polymere

Polymer	Strukturformel
PET (Polyethylenterephthalat)	
PBT (Polybutylenterephthalat)	
HIPS (High-Impact-Polystyrol)	 (Monomere)
ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol)	 (Monomere)
PS (Polystyrol)	

Experimenteller Teil

<p>PEEK (Polyetheretherketon)</p>	
<p>PES (Polyethersulfon)</p>	
<p>SAN (Styrol-Acrylnitril)</p>	 <p>(Monomere)</p>
<p>PC (Polycarbonat)</p>	
<p>PA12 (Polyamid 12)</p>	
<p>PA6 (Polyamid 6)</p>	
<p>PA 66 (Polyamid 66)</p>	
<p>LD-/HD-PE (Low-/ High-Density-Polyethylen)</p>	
<p>PMMA (Polymethylmethacrylat)</p>	
<p>PP (Polypropylen)</p>	
<p>POM (Polyoxymethylen)</p>	

## Experimenteller Teil

PA6/12 (Polyamid 6/12)	 <p style="text-align: center;">(Copolymer)</p>
PPA (Polyphthalamid)	
PSU (Polysulfon)	
PEG (Polyethylenglykol)	

Polyethylenglykol ist für die Gaschromatografie in verschiedenen Molmassen erhältlich. Bei der Verarbeitung von Polymeren kann es durch das Plastifizieren der Proben bei hohen Temperaturen zu einem thermisch bedingten Molmassenabbau kommen. Zur Bestimmung des Einflusses der molaren Masse auf den Zusammenhang zwischen ablatiertem Kohlenstoff und  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Intensität wurden Polyethylenglykole unterschiedlicher molarer Masse analysiert.

**Tabelle 9: Verwendete Polymere zur Untersuchung des Einflusses der molaren Masse auf die Korrelation von integriertem  $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff**

Polymer	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]
PEG	1.000
PEG	4.000
PEG	20.000
PEG	100.000
PEG	900.000

### Dotierte Polymere

Die im Rahmen der Analysen der undotierten Polymere erzielten Ergebnisse sollten auf dotierte Polymere übertragen werden. Dazu wurden ausgewählte Polymere mit verschiedenen Elementen dotiert und den identischen Analysen unterzogen wie die

undotierten Polymere (Tabelle 10). Dotiert wurden Standardpolymere, die auch in der Praxis Anwendung finden. Um den generellen Einfluss der massenmäßigen Dotierung der Polymere überprüfen zu können, wurde ausgehend von der LDPE-Probe mit 15 % Titandotierung eine Kalibrierreihe erstellt (Tabelle 11).

**Tabelle 10: Verwendete Polymere zur Untersuchung des Einflusses von Additiven auf die Korrelation von integriertem  $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff**

Bezeichnung	Polymer	Dotierung	Verbindung
MB 215	LDPE	1,0% Zn	ZnO
MB 289	LDPE	15 % Ti	TiO <sub>2</sub>
MB 290	LDPE	15 % Ca	CaO
MB 358	LDPE	1,7 % Sr	SrCO <sub>3</sub>
MB 529	HDPE	5 % Ti	TiO <sub>2</sub>
MB 476	PP	1,0 % Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MB 393	ABS	0,75 % Irganox	Irganox, Naugard
MB 436	ABS	0,3 % Ca; 4 % Sb; 10% Br	CaCO <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Decabrombiphenylether
MB 440	ABS	0,4 % Ti; 2,5 % Sb	TiO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MB 538	PS	5 % Ti	TiO <sub>2</sub>
MB 420	PC	1 % Ba	BaCO <sub>3</sub>

**Tabelle 11: Kalibrierreihe Titan als TiO<sub>2</sub> in LDPE eingearbeitet zur Bestimmung des Einflusses der Additivkonzentration auf die Korrelation von integriertem  $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff**

Polymer	Dotierung
LDPE	2,5 % Ti
LDPE	5,0 % Ti
LDPE	7,5 % Ti
LDPE	10,0 % Ti
LDPE	12,5 % Ti
LDPE	14,3 % Ti

### Polymere Kalibriermaterialien

Die nativen Polymertypen LDPE, ABS und PMMA wurden weiterhin zur Herstellung polymerer Kalibriermaterialien mit unterschiedlichen Elementverbindungen dotiert. Es wurden die in Tabelle 12 aufgelisteten Elementverbindungen eingesetzt.

In der Literatur wird eine Abhängigkeit der elementaren Fraktionierung von der eingearbeiteten Verbindung beschrieben [95-97]. Zur Überprüfung dieses Befundes wurden in dieser Arbeit daher einige ausgewählte Elemente sowohl als organische als auch als anorganische Verbindung eingearbeitet.

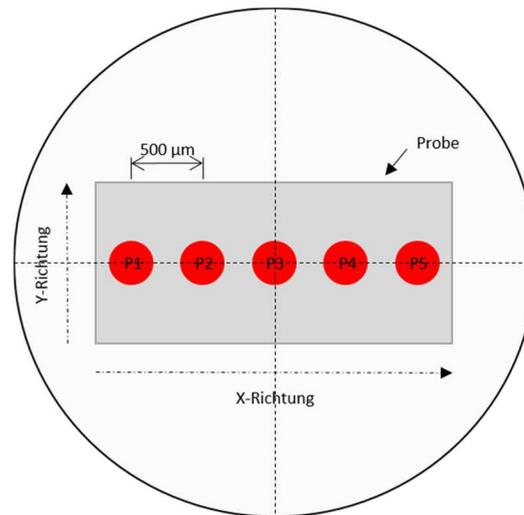
Tabelle 12: eingearbeitete Elementverbindungen

Element	anorganische Verbindung	organische Verbindung
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(III)-(Acetylacetonat) <sub>3</sub>
Cd	CdO	Cd(II)-Acetat
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(III)-(Acetylacetonat) <sub>3</sub>
Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb(III)-Acetat
Cu	CuO	Cu(II)bis(2-ethylhexanoat)
Br		Decabrombiphenylether
In		In(II)-Acetat
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Pb		Pb-Stearat

## 4.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation von undotierten Polymeren und polymeren Kalibriermaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Experimente durchgeführt, um zum einen auftretenden Matrixeffekte beschreiben und zum anderen diese korrigieren zu können. Dazu war es notwendig, die gewählten Parameter in Bezug auf die Laserablation und die ICP-MS-Messung konstant zu halten. Neben den Einstellungen der Geräte, wie sie in Abschnitt 4.1 in Tabelle 1 und Tabelle 3 aufgeführt sind, war auch eine konstante Probenhandhabung erforderlich.

In allen durchgeführten Messungen wurden die Proben an identischen Positionen innerhalb der Ablationskammer positioniert (Abbildung 7) und jeweils an fünf Ablationsspotspots ablatiert. Der dritte Punkt (P3) befand sich immer im Zentrum der Ablationszelle, die Punkte eins und zwei wurden mit einem Abstand von 500 µm zueinander auf der linken Seite der Y-Achse versetzt positioniert, die Ablationspunkte vier und fünf entsprechend auf der rechten Seite der Y-Achse.



**Abbildung 7: Schematische Darstellung der Verteilung der Ablationspunkte auf den Proben; P1-P5 bezeichnet Position 1 bis Position 5; Darstellung dient nur der Illustration, das Format ist nicht übertragbar**

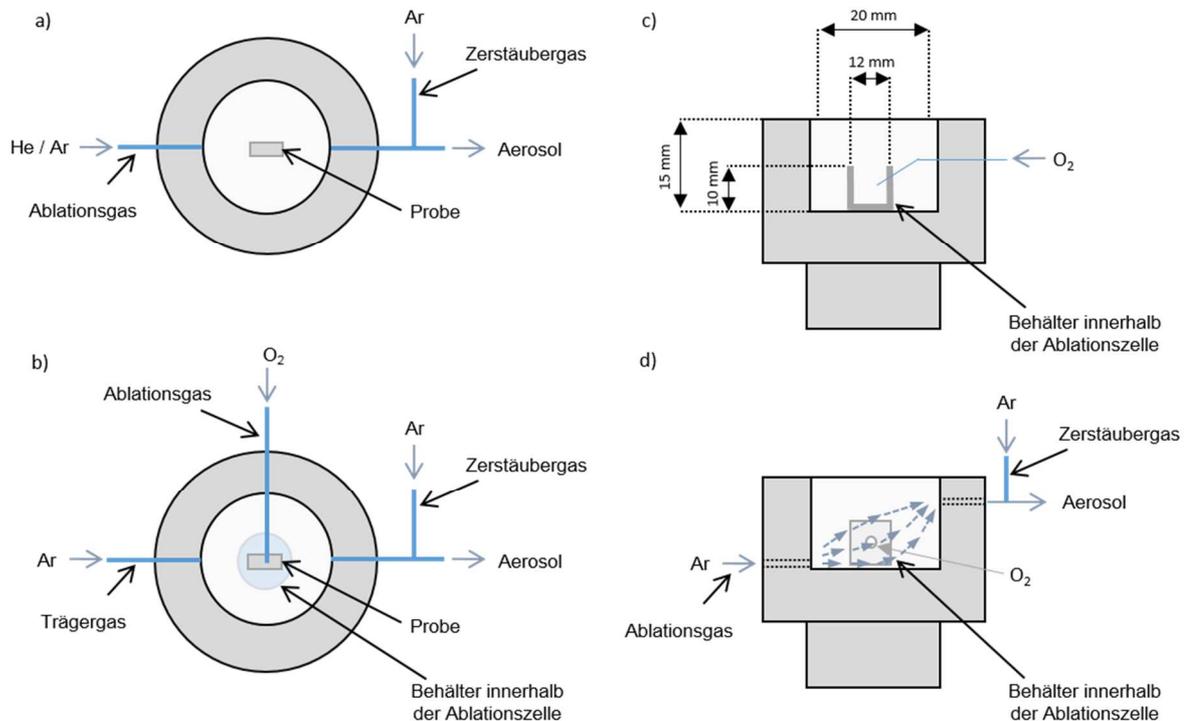
Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden diverse Parameter wie Anzahl der Laserschüsse pro Punkt und Ablationsgas variiert. Als standardmäßiges Ablationsgas wurde Helium verwendet. Sofern in den nachfolgenden Abschnitten nicht anders beschrieben, wurden die Versuchsreihen mit Helium als Ablationsgas durchgeführt. Die zusammengefassten Einstellungen sind in Tabelle 13 dargestellt. Die Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas erforderte angepasste Rahmenbedingungen. Die reine Verwendung von Sauerstoff kann sich negativ auf die Plasmastabilität auswirken. Damit Sauerstoff dennoch als Ablationsgas verwendet werden konnte, wurde die Ablationszelle angepasst. Der Anteil an Sauerstoff an dem Gesamtgasfluss betrug dabei konstant 25 %. So war es möglich, in einer Sauerstoffatmosphäre zu ablatieren, das Plasma durch Verdünnen des Aerosols jedoch nicht zu destabilisieren.

**Tabelle 13: Einstellungen experimenteller Laserparameter**

<b>Laserparameter</b>	<b>Einstellung</b>
Schuss pro Punkt	100 / 50
Punkte pro Messung	5
Spotgröße	200 µm
Ablationsgasfluss	200 mL min <sup>-1</sup>
Ablationsgase	He Ar Ar/O <sub>2</sub> (75 % / 25 %)

### 4.3 Charakterisierung der verwendeten Ablationszelle

Die in dieser Arbeit verwendete Ablationszelle ist eine Weiterentwicklung der Ablationszelle, die in vorherigen Arbeiten an der FH Münster entwickelt und verwendet wurde<sup>1</sup>.



**Abbildung 8: Schematische Darstellung der verwendeten Ablationszelle; (a) Standardmodus der Ablationszelle, d. h. ohne zusätzlichen Behälter (b) Ausrüstung der Zelle mit zusätzlichem Behälter für die Messungen mit O<sub>2</sub> als Ablationsgas – Aufsicht (c) Seitenansicht zu (b) mit Maßen (d) Darstellung des Argongasstroms bei Verwendung von O<sub>2</sub> als Ablationsgas**

Bei der verwendeten Ablationszelle handelt es sich um einen zylindrischen Hohlkörper mit einem Volumen von 4,8 cm<sup>3</sup> (Abbildung 8 (a)). Bei dem in Tabelle 13 aufgeführten Ablationsgasgemisch Ar/O<sub>2</sub> dient primär Sauerstoff als Ablationsgas. Die Angabe als Ablationsgasgemisch ist auf die Verwendung einer speziellen Ablationszelle zurückzuführen. Da ein zu hoher Anteil an Sauerstoff im Gasstrom zum Erlöschen des Plasmas führen kann [159], war es erforderlich, die verwendete Ablationszelle weiter zu konfigurieren, um geringe Sauerstoffflüsse zu ermöglichen. Dazu wurde die Ablationszelle mit einem weiteren zylindrischen Behälter mit einem Volumen von 1,1 cm<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Christoph Simons; Polymer basierte Materialien zur matrixangepassten Kalibrierung der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma; Dissertation 2008 FH Münster, Universität Hamburg

versehen<sup>2</sup>. In diesen inneren Behälter wurde die Probe bei der Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas platziert (Abbildung 8 (b) und (c)).

Die Ablationszelle besitzt zwei Gaseinlässe und einen Gasauslass. Bei Verwendung von reinem Helium oder reinem Argon als Ablationsgas wurde nur der Gaszufluss genutzt, der dem Gasauslass gegenüber positioniert ist. Die Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas hingegen erforderte die Verwendung beider Gaszuflüsse. Hierbei wurde Sauerstoff direkt in die innere Zelle geleitet, durch den zweiten Gaszufluss strömte Argon, um das bei der Ablation entstehende Aerosol außerhalb der inneren Zelle zu verdünnen. Das Ziel der Verwendung von Sauerstoff war eine Beeinflussung der Ablationsprodukte zur Verringerung der elementaren Fraktionierung und einer Verbesserung der Transporteffizienz bei gleichzeitig möglichst geringer Beeinflussung der ICP-MS-Performance. In vorherigen Arbeiten<sup>3</sup> wurde Sauerstoff mit Argon vor der Laserablation gemischt. Die Überführung des ablatierten Materials in gasförmige Ablationsprodukte wurde durch Messen der CO<sub>2</sub>-Ausbeute mit einem NDIR-Detektor eines TOC-Analysators (TOC 5000, Shimadzu, Kyoto, Japan) bestimmt. Die Gaszusammensetzung aus Argon und Sauerstoff wurde variiert, um die höchstmögliche Ausbeute zu ermitteln. Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung von reinem Sauerstoff zu den höchsten CO<sub>2</sub>-Ausbeuten führt. Die Verwendung von reinem Sauerstoff bei der Laserablation mit anschließender ICP-MS-Messung resultierte jedoch in einer stark verringerten Performance mit negativ beeinflussten Empfindlichkeiten. Um eine hohe Ausbeute an gasförmigen Ablationsprodukten mit einer guten ICP-MS-Performance zu gewährleisten, wurde daher mit der variierten Ablationszelle gearbeitet. Dadurch fand die Laserablation in einer Sauerstoffatmosphäre statt, die ICP-MS-Performance wurde durch die Verdünnung mit Argon außerhalb des inneren Behälters aber innerhalb der eigentlichen Ablationszelle weniger beeinflusst (Abbildung 8 (d)). Dies führte zu einer Ablation in Sauerstoffatmosphäre mit geringen Sauerstoffflüssen.

Innerhalb dieser Arbeit wurden die verwendeten unterschiedlichen Ausführungen der Ablationszelle hinsichtlich der Signalstabilität an verschiedenen Ablationsorten, der Reproduzierbarkeit an definierten Ablationsstellen und der Auswaschzeiten charakterisiert.

---

<sup>2</sup> Thomas Kosinski; interne Laborarbeit 2012; FH Münster

<sup>3</sup> Wojciech Ogieglo; Investigation of interactions between ultraviolet laser beam and polymer matrices with a use of Total Organic Carbon Analyzer and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Masterarbeit 2009; FH Münster

Zur Charakterisierung der nicht modifizierten Ablationszelle wurde Helium als Ablationsgas verwendet, zur Charakterisierung der modifizierten Ablationszelle wurde Sauerstoff unter den in Abschnitt 4.2 dargestellten Bedingungen eingesetzt.

Zur Bestimmung der Signalstabilität wurden auf einer undotierten PMMA-Probe 132 Ablationspunkte mit jeweils 50 Laserschüssen ablatiert. Für die mit dem zusätzlichen Behälter modifizierte Ablationszelle wurden auf einer undotierten PMMA-Probe 77 Ablationspunkte mit jeweils 50 Laserschüssen ablatiert. PMMA wurde in diesem Fall als Polymer ausgewählt, da für diese Probe eine sichere Bestimmung der Ablationskratervolumina mittels konfokalem Mikroskop ermöglicht werden konnte. Zwischen den einzelnen Ablationsspots lagen in X- und Y-Richtung jeweils 500  $\mu\text{m}$ , wodurch für die nicht modifizierte Ablationszelle eine Fläche von insgesamt 33,00  $\text{mm}^2$  betrachtet wurde; die entsprechende Fläche für die modifizierte Ablationszelle lag bei 19,25  $\text{mm}^2$ . Zur Auswertung wurden die erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signalintensitäten integriert und ausgewertet. Die Signalverläufe wurden weiterhin zur Bestimmung der Auswaschzeiten der beiden Versionen der Ablationszellen verwendet. Dazu wurde die Zeit bestimmt, die benötigt wurde, bis die Signalintensität auf 50 % beziehungsweise 5 % des Messmittelwertes gesunken war.

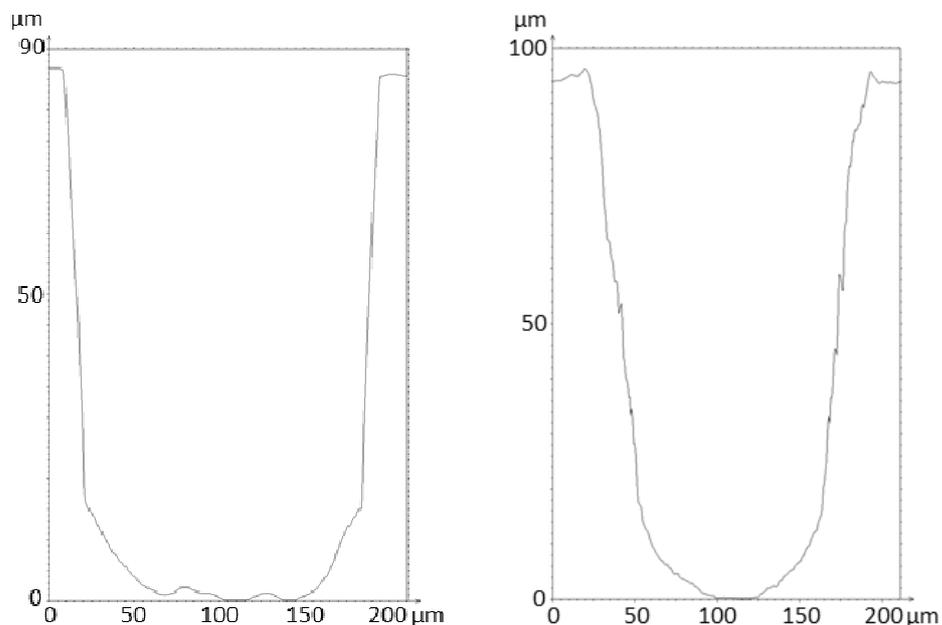
Aus den Werten der Signalstabilität wurde für beide Versionen der Ablationszelle eine Fläche von 2,5  $\text{mm}^2$  definiert, innerhalb derer sämtliche weitere Ablationen durchgeführt wurden. Die Reproduzierbarkeit des Messsignals innerhalb dieser Fläche wurde analysiert, indem eine undotierte PMMA-Probe in insgesamt zehn Messzyklen an fünf Stellen mit jeweils 50 Laserschüssen innerhalb dieser Fläche ablatiert wurde. Nach jedem Messzyklus wurde die nächste Analyse ohne zusätzliche Verzögerungszeit gestartet. Zur statistischen Auswertung wurden die ermittelten Messwerte einer Analyse der Varianzen (ANOVA / 95,9,40) unterzogen.

#### **4.4 Bestimmung von Ablationsraten**

Ziel dieser Arbeit war es, ein allgemeingültiges Korrekturverfahren auf Basis des  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Messsignals zu entwickeln. Zur Erreichung dieses Ziels ist es unabdingbar, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem ablatierten Kohlenstoff und dem gemessenen  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS Signal besteht. Da das Verfahren nicht nur mit LDPE- und ABS-Proben angewendet werden sollte, wurden in dieser Projektphase insgesamt 20 undotierte

Polymere (Tabelle 8, exklusive PEG) zur Bestimmung des Zusammenhangs des ablatierten Kohlenstoffs mit dem gemessenen  $^{13}\text{C}$ -Signal eingesetzt.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhanges war es erforderlich, den während der Laserablation abgetragenen Kohlenstoff zu bestimmen. Hierfür musste eine Messmethode angewendet werden, mit der Ablationskrater genau vermessen werden können, um so das Volumen der bei der Ablation entstehenden Krater zu bestimmen. Bei der Ablation unterschiedlicher Kunststoffe bilden sich unterschiedliche Kraterformen aus. Während die Ablation einiger Polymere zu einem zylindrischen Ablationskrater führt, kommt es bei der Ablation anderer Polymertypen zu einem konischen Ablationskrater (Abbildung 9). Als leistungsstarke Messmethode für diese Untersuchungen erwies sich die konfokale Mikroskopie mit einer LED- Lichtquelle.



**Abbildung 9: zylindrischer Ablationskrater von PA 12 (links) und konischer Ablationskrater von LDPE (rechts)**

Zu Beginn der Arbeit wurden sämtliche Proben mit 100 Laserschüssen pro Messpunkt ablatiert. Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass nicht alle Ablationskratertiefen mit dem verwendeten Setup fehlerfrei ausgemessen werden konnten. Als problematisch erwiesen sich die Ablationskrater der Polyolefine sowie von POM mit einer Laserschusszahl von mehr als 50. Daraufhin wurden im Laufe der Untersuchungen die Laserschusszahlen angepasst. Die Polyolefine sowie POM wurden mit einer Laserschusszahl von 50 pro Ablationspunkt ablatiert, wohingegen die übrigen Polymere mit einer Laserschusszahl von 100 pro Ablationspunkt ablatiert wurden.

#### 4.5 Zusammenhang zwischen Kohlenstoffanteil der Proben und Kohlenstoffmesssignal des ICP-MS

Aus den Ablationskratervolumen kann mit Hilfe der Dichte der Polymere und der Kohlenstoffgehalte direkt der ablatierte Kohlenstoff berechnet werden. Im Rahmen des Projektes war es notwendig, die Dichten und Kohlenstoffgehalte der Proben zu bestimmen (Tabelle 25). Die aus den-ICP-MS-Messungen (Kohlenstoffintensität) und der konfokalen Mikroskopie (Kratervolumen) erhaltenen Werte wurden zur Erstellung einer Korrelation zwischen  $^{13}\text{C}$ -Integral und ablatiertem Kohlenstoff genutzt. Dazu wurde unter Verwendung des Volumens ( $V$ ), der Dichte ( $\rho$ ) und des Kohlenstoffanteils ( $w_c$ ) die absolute Masse an ablatiertem Kohlenstoff ( $m_c$ ) berechnet (Gl. (2)). Die Dichten der einzelnen Polymere wurden für die Granulate mit einem Pyknometer bestimmt, der Kohlenstoffanteil durch Elementaranalysen.

$$m_c [\mu\text{g}] = V [\text{cm}^3] \cdot \rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot 10^6 \cdot w_c \quad (2)$$

Die  $^{13}\text{C}$ -Signalverläufe weisen abhängig vom Polymer mehr oder weniger starke Tendenzen zu abfallenden Intensitäten auf. Dies ist durch eine geringere Abtragsmenge bei fortschreitender Ablation zu begründen, was sich in der Struktur des Ablationskraters bemerkbar macht (vergleiche Abbildung 9). Deshalb wurden die erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -Signalintensitäten zur Minimierung des Fehlers integriert.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die Laserablationen an ausgewählten Polymeren mit variierender Laserschusszahl (50, 100, 200) pro Probe durchgeführt. Die erhaltenen und integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signale wurden gegenüber der Anzahl an Laserschüssen aufgetragen. Ebenso wurden die ermittelten Ablationskratervolumen aus diesen Messungen mit der Anzahl an Laserschüssen korreliert. Die hierbei verwendeten Polymere ABS, PS, PC, PET, PA12, PA6/12, POM, PEEK, PES und PSU deckten nahezu alle verwendeten Polymerklassen ab.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, dass die Ablationskrater in Abhängigkeit von der Ablationskraterform einiger Polymere für eine hohe Anzahl an Laserschüssen (mehr als 100) zu tief für eine vertrauenswürdige Messung waren. Für Polymere mit einem stark kegelförmig ausgeprägten Ablationskrater konnten mit dem zur Verfügung stehenden Messaufbau Ablationskrater mit einer Tiefe von mehr als 100  $\mu\text{m}$  nicht ausgewertet werden. Die aus dem Ablationskrater ausdringende Lichtintensität war

zu schwach für reproduzierbare und richtige Messungen. Aufgrund eines notwendigen Wechsels des Laserkopfes am Laser der Fachhochschule Münster wurde die Energie des Laserstrahls deutlich erhöht, sodass für einige wenige Polymere (LLD- /LD-/HD-PE, PP, POM und PMMA) nur mit einer Laserschussanzahl von 50 gearbeitet werden konnte. Die Untersuchungen wurden unter Verwendung variierender Ablationsgase vorgenommen (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 3). Da Helium im Vergleich zu anderen Ablationsgasen in der Regel Vorteilen in den Bereichen Partikelbildung, Partikeltransport, Ablagerungen und Nachweisgrenze [36, 105, 128, 154] aufweist, wird die Verwendung von Helium als Ablationsgas als "Standardbedingung" im Rahmen dieser Arbeit definiert. Nicht alle Polymere konnten mit alternativen Lasersystemen analysiert werden. Die Untersuchungen mit dem 193 nm Laser konnten nur an ausgewählten Polymeren (HIPS, ABS, SAN, PC, LDPE, HDPE, PP, POM, PA6/12 sowie PSU) durchgeführt werden.

#### **4.6 Herstellungsverfahren polymerer Kalibriermaterialien**

Für die LA-ICP-MS sind sehr wenige Standardmaterialien erhältlich. Dies betrifft sowohl das Basispolymer, wie auch die eingearbeiteten Elemente. Folglich war es erforderlich, für die Fragestellungen dieser Arbeit eigene Polymerstandards herzustellen. Dazu wurden zunächst Masterbatche mit jeweils einem Element durch Extrusion hergestellt und mittels ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss bzw. NAA charakterisiert. Verschiedene Masterbatche eines Polymers wurden im Anschluss mittels Knetkammer zu polymeren Multielement-Kalibriermaterialien weiterverarbeitet.

Für die Herstellung von Masterbatchen wurde ein Doppelschneckenextruder TEACH-LINE ZK 25 T der Fa. Dr. Collin GmbH verwendet, der über fünf Temperierzonen verfügt. Geregelt wird die Anlage über eine eingebaute Steuerungsanlage. Neben dem Drehmoment zur Steuerung der Extrusionsparameter werden Massedruck und Masse-temperatur überwacht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Masterbatche mit einzelnen Elementen mit einem Zielmassenanteil von  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  hergestellt. Zuerst war es erforderlich die Partikelgrößen der Elementverbindungen vor der Einarbeitung mit einer Planetenkugelmühle zu verringern, um eine möglichst homogene Verteilung in dem Kunststoff zu erlangen. Anschließend konnte die eigentliche Einarbeitung stattfinden, in dem undotiertes Polymer in den Extruder gegeben und plastifiziert wurde. Die vorzerkleinerten

Elementverbindungen wurden dem plastifizierten Kunststoff durch einen Entgasungstrichter zugeführt und so in den Kunststoff eingearbeitet. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Polymere mussten die Extrusionsparameter für jedes Polymer angepasst werden (Tabelle 14). Die Schmelze verlässt den Extruder durch eine einzelne Düse. Nach Verlassen des Extruders erfolgt die Kühlung des Kunststoffstranges in einer Kühlrinne, der im Anschluss granuliert wird. Um eine homogene Einarbeitung der Elementverbindungen in den Kunststoff zu gewährleisten, wurden insgesamt fünf Extrusionsdurchgänge gefahren.

**Tabelle 14: Einstellungen der Extrusionsparameter zur Herstellung von Masterbatches verschiedener Polymere**

<b>Polymer</b>	<b>T<sub>1</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>2</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>3</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>4</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>5</sub> [°C]</b>	<b>Drehzahl [min<sup>-1</sup>]</b>
ABS	185	200	210	210	220	120
LDPE	185	195	195	195	195	200
PMMA	165	170	175	180	185	115

Aus den hergestellten und charakterisierten Einzelementmasterbatches wurden durch exaktes Abwiegen und Mischen spezifischer Masterbathe mit undotierten Polymeren Mehrelementstandards mit Elementmassenanteilen im Bereich von 5 bis 50 mg kg<sup>-1</sup> und einer Gesamtmasse von circa 15 Gramm hergestellt. In den für diese Arbeit hergestellten polymeren Kalibriermaterialien wurden die Konzentrationen der Elemente in einzelnen Standards so gewählt, dass die Gesamtdotierung in jedem Standard ähnlich war (Tabelle 38 bis Tabelle 46).

Nachdem die Einzelementmasterbathe mit den undotierten Polymeren abgewogen wurden, wurde das komplette Material in eine Knetkammer gegeben (Abbildung 10). Die Knetkammer ist ein geschlossenes System mit zwei gegenläufig drehenden Knetschaufeln, das mit einem externen Ölbad temperiert wird. Das geschlossene System erlaubt es, die verschiedenen Einzelementstandards quantitativ zu Mehrelementstandards zu mischen. Für jedes Polymer muss die optimale Temperatur über das Ölbad eingestellt werden. Oberhalb der Glasübergangstemperatur plastifiziert das Material innerhalb der Kammer und durch die gegenläufige Drehung der Knetschaufeln werden die unterschiedlichen Bestandteile gemischt. Nach einer definierten Zeit kann die plastifizierte und homogenisierte Masse entnommen werden. Die Zeit, die zur homogenen Verarbeitung erforderlich ist, muss experimentell bestimmt werden. Im

Rahmen dieser Arbeit erwies sich eine Verarbeitungszeit von fünf Minuten als optimal (Tabelle 15).

Nach Erkalten der Kunststoffmasse werden unter Zuhilfenahme einer Einbettpresse runde Scheiben mit einem Durchmesser von vier Zentimetern und mit in Abhängigkeit von der eingesetzten Masse variabler Höhe hergestellt, die nun als Standards verwendet werden können.

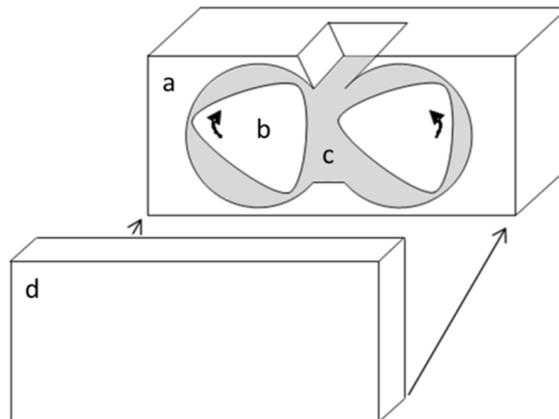


Abbildung 10: Schema der Knetkammer mit beheiztem Gehäuse (a), Knetschaufeln (b), Polymerschmelze (c) und abnehmbarer Front (d); die Polymergranulate werden über die obere Öffnung eingefüllt.

Tabelle 15: Einstellungen der Knetkammerparameter zur Herstellung von Multielementstandards verschiedener Polymere

Polymer	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]
ABS	175	5	45
LDPE	140	5	45
PMMA	210	5	45

Da durch den kleinen Durchmesser des Laserstrahls von maximal 200 µm während der Ablation nur eine sehr geringe Menge der Probe ablatiert und der Messung zugeführt wird, ist eine homogene Elementverteilung bei der Herstellung polymerer Standardmaterialien für die LA-ICP-MS unerlässlich.

Für die Beurteilung der Anwendbarkeit der Methode zur Herstellung homogener Standardmaterialien wurden Homogenitätsstudien an speziell für diesen Zweck hergestellten Standardmaterialien durchgeführt. Dies liegt darin begründet, dass die Homogenitätsstudien sowohl mittels LA-ICP-MS als auch mit µ-RFA durchgeführt wurden. Damit beide Verfahren die Elemente mit gleicher Genauigkeit bestimmen konnten, wurden spezielle Elemente ausgewählt (Tabelle 16). In den innerhalb dieser

Arbeit verwendeten weiteren Standardreihen wurden die Elemente vorwiegend unter Berücksichtigung der Anforderungen der LA-ICP-MS erstellt, weshalb die für die Homogenitätsstudien hergestellten Standardmaterialien keine weitere Verwendung innerhalb dieser Arbeit fanden.

Von den Elementen, mit denen die Homogenitätsstudien durchgeführt wurden, wurden zu Beginn Masterbatche auf ABS-Basis mittels Extrusion hergestellt. Da es sich bei dem Extrusionsverfahren nicht um ein quantitatives Einarbeitungsverfahren handelt, wurden bis auf den ABS-Masterbatch mit Blei alle hergestellten Masterbatche mittels Neutronenaktivierungsanalyse bezüglich des tatsächlichen Elementgehaltes charakterisiert. Die Bestimmung des Bleigehaltes im entsprechenden Masterbatch erfolgte mittels ICP-MS nach säureunterstütztem Hochdruckaufschluss, da Blei mittels NAA nicht charakterisiert werden kann. Aus diesen Masterbatchen wurden Proben für die Homogenitätsstudien hergestellt. Der angestrebte Massenanteil der Elemente in diesen Proben lag bei  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Tabelle 16: eingearbeitete Verbindungen in die Standards für die Homogenitätsstudien**

<b>Element</b>	<b>eingearbeitete Verbindung</b>
Mn	MnO <sub>2</sub>
Pb	Pb(II)-Stearat
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Ni	NiO

Ein wichtiger Punkt bei der Herstellung der polymeren Standardmaterialien ist die Verarbeitungsdauer innerhalb der Knetkammer. Diese ist so zu wählen, dass eine ausreichende Verteilung der Elemente in der polymeren Matrix erfolgen kann. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass ein möglichst geringer Kettenabbau der Matrix einsetzt. Je länger die polymere Matrix auf einer hohen Temperatur gehalten wird, desto größer ist der Kettenabbau und demzufolge die Veränderung der Matrix. Zur Beurteilung der für eine ausreichende Homogenität der Elemente innerhalb der Proben notwendigen Knetzeit wurden Knetzeiten von drei, fünf, sieben und neun Minuten gewählt.

Neben der Verarbeitungsdauer sollte ebenfalls der Einfluss des Elementgehaltes auf die Homogenität überprüft werden. Daher wurden darüber hinaus Proben mit erhöhten

Massenanteilen der Elemente hergestellt und mit einer Knetdauer von fünf Minuten verarbeitet (Tabelle 17).

**Tabelle 17: Massenanteile [mg kg<sup>-1</sup>] in hergestellten Knetkammerproben zur Beurteilung des Einflusses des Massenanteils der Elemente auf die Homogenität**

<b>Probe</b>	<b>As [mg kg<sup>-1</sup>]</b>	<b>Co [mg kg<sup>-1</sup>]</b>	<b>Mn [mg kg<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ni [mg kg<sup>-1</sup>]</b>	<b>Pb [mg kg<sup>-1</sup>]</b>
1	100	105	98	100	97
2	201	207	204	199	198
3	398	425	402	402	401
4	250	763	751	749	763
5	146	1009	1003	1002	1006

Innerhalb der ersten Projektphase dieser Arbeit wurden Standardmaterialien basierend auf LDPE und ABS mit der Bezeichnung MaxLaP hergestellt, in die die Elemente Eisen, Kupfer, Chrom, Antimon, Cadmium und Brom eingearbeitet wurden. Bis auf Brom wurden die Kunststoffe sowohl mit den oxidischen als auch organometallischen Verbindungen der Elemente dotiert. Brom wurde nur als organische Verbindung eingearbeitet. Aus den unterschiedlichen Verbindungen wurden für jedes Polymer insgesamt drei Standardsätze hergestellt. Ein Standardsatz beider Polymere enthielt sämtliche Elemente als oxidische Verbindungen (AS - Tabelle 38 und Tabelle 41), ein weiterer enthielt nur organometallische Verbindungen (OS - Tabelle 39 und Tabelle 42). Weiterhin wurde für beide Polymere je ein Standardsatz hergestellt, der die Elemente Eisen, Cadmium und Kupfer als oxidische Verbindung und Chrom, Antimon und Brom als (metall)organische Verbindung (GS - Tabelle 40 und Tabelle 43) enthielt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden angepasste Standardmaterialien mit der Bezeichnung DH\_BA hergestellt. Diese basierten auf LDPE, ABS und PMMA und enthielten ausgewählte Elemente als organische Verbindungen. Es zeigte sich, dass Elemente mit niedrigeren Schmelz- bzw. Siedepunkten (bspw. Cadmium und Antimon) besser matrixunabhängig gemessen werden konnten als Elemente mit hohen Schmelz- bzw. Siedepunkten (bspw. Eisen, Chrom und Kupfer). Folglich wurden Elemente für die weiteren Kalibrierreihen diesen Kriterien entsprechend ausgewählt. Die metallorganischen Verbindungen wurden verwendet, da sie im Vorfeld eine homogenere Einarbeitung in die Polymere gestatteten. Insgesamt wurden weitere drei Standardreihen

mit jeweils sechs Standards und fünf Elementen für die weiterführenden Studien produziert (Tabelle 44 bis Tabelle 46).

Weiterhin fanden Standardmaterialien Anwendung, die bereits im erfolgreich abgeschlossenen Projekt DIAPOEM (Förderkennzeichen: 1753x05; Mittelgeber: Bundesministerium für Bildung und Forschung) entwickelt und angewendet wurden. Dabei handelt es sich ebenfalls um drei Standardreihen basierend auf LDPE, PMMA und HIPS mit jeweils sechs Einzelstandards und sieben Elementen (Tabelle 47 bis Tabelle 49). Die eingearbeiteten Elementverbindungen in diesen Standards sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

**Tabelle 18: eingearbeitete Verbindungen in DIAPOEM-Standards (Förderkennzeichen: 1753x05)**

<b>Element</b>	<b>eingearbeitete Verbindung</b>
Sn	Sn(III)-Acetat
Ni	Ni(II)-(Acetylacetonat) <sub>2</sub>
Cu	Cu(II)-Acetat
In	In(III)-Acetat
Pd	Pd(II)-Acetat
B	K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Br	Decabrombiphenylether

## **4.7 Charakterisierung der hergestellten Kalibriermaterialien**

### **4.7.1 Konzentrationsbestimmungen in den hergestellten Masterbatches**

Die Herstellung der Einzelementmasterbatche mittels Extrusion erfolgt nicht quantitativ, was eine nachträgliche Bestimmung der tatsächlichen Konzentrationen der in diesen Masterbatches eingearbeiteten Elemente erforderlich machte. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Masterbatches wurde entweder durch Neutronenaktivierungsanalyse oder durch Messungen mittels ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss durchgeführt. Der Aufschluss wurde mittels Hochdruckverascher HPA-S unter definierten Bedingungen durchgeführt (Tabelle 7).

Für die ICP-MS-Analyse wurden 0,05 g des Masterbatches in Aufschlussgefäße eingewogen und mit 5 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt. Zur Überprüfung der Messung wurde die Wiederfindungsrate der jeweiligen Elemente bestimmt. Dies erfolgte durch Einwiegen von 0,005 g der eingearbeiteten Verbindung, Auffüllen auf 0,05 g mit

Granulat des nicht additivierten Kunststoffs und Versetzen mit 5 mL konzentrierter Salpetersäure. Ein weiteres Aufschlussgefäß enthielt ausschließlich 5 mL Salpetersäure (65 %, suprapur), um mögliche Interferenzen oder Kontaminationen durch den Aufschluss erkennen zu können. Nach dem Aufschluss wurden die Proben mit destilliertem Wasser auf 50 mL aufgefüllt und anschließend so verdünnt, dass die theoretische Konzentration des zu untersuchenden Elementes bei  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  lag. Die Quantifizierung erfolgte anschließend durch externe Kalibrierung unter definierten ICP-MS-Bedingungen (Tabelle 20).

#### 4.7.2 Homogenitätsstudien an den hergestellten Kalibriermaterialien

Zur Bestimmung der ausreichenden Verarbeitungszeit zur Herstellung homogener Kalibriermaterialien wurden die mit unterschiedlichen Knetzeiten hergestellten Proben mittels LA-ICP-MS und  $\mu$ -RFA analysiert. Zur Beurteilung der erhaltenen Daten wurden diese Messungen ebenfalls an den kommerziell erwerblichen zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) BAM-H010 sowie BCR-680 und BCR-681 durchgeführt. Der Unterschied zwischen den für diese Arbeit hergestellten Proben und den CRM bestand darin, dass die CRM nur durch Extrusion hergestellt wurden.

Bei den LA-ICP-MS-Messungen wurde jede Probe mit sieben Linienmessungen mit jeweils 5 mm Länge unter definierten Laser- und ICP-MS-Parametern beprobt (Tabelle 19 und Tabelle 20). Aus den sieben Einzelmessungen wurde für jedes Element die relative Standardabweichung bestimmt. Aus den sieben relativen Standardabweichungen wurde ein Mittelwert mit Standardabweichung gebildet. Diese wurden für die Proben mit unterschiedlichen Verarbeitungszeiten mittels ANOVA statistisch verglichen.

Tabelle 19: Laserparameter für die Homogenitätsstudien an den hergestellten Knetkammerproben

Laserparameter	Einstellung
Ablationsmodus	Linienmessung
Laserpulsenergie	0,6 mJ
Pulsfrequenz	20 Hz
Spotgröße	200 $\mu\text{m}$
Länge der Ablationslinie	$\sim 10 \text{ mm}$
Scanrate	$20 \mu\text{m sec}^{-1}$
Ablationsgasfluss	$200 \text{ mL min}^{-1}$

Tabelle 20: ICP-MS Parameter für die Homogenitätsstudien an den hergestellten Knetkammerproben

ICP-MS Parameter	Einstellung
Zerstäubergasfluss	
- Flüssigaufgabe	1,05 L min <sup>-1</sup>
- Laserablation	1,41 L min <sup>-1</sup>
Hilfsgasfluss	1,0 L min <sup>-1</sup>
Plasmagasfluss	15 L min <sup>-1</sup>
ICP RF Leistung	1250 W
Dwell time pro amu	50 ms

Für die orts aufgelösten RFA-Messungen wurden Linienmessungen mit circa 1.250 Messpunkten mit einem Durchmesser von 25 µm (Mo-Kα) des Röntgenstrahls und einer Auflösung von 25 µm durchgeführt. Jede Probe wurde mit 100 Messzyklen und einer Messzeit von 50 ms pro Messpunkt und –zyklus gemessen. Der Instrumentenfehler ( $F$ ) wurde für jede Messung aus den Nettointensitäten ( $I$ ) berechnet (Gl. (3)).

$$F = \frac{\sqrt{I}}{I} \cdot 100\% \quad (3)$$

#### 4.7.3 Beispielhafte Konzentrationsbestimmungen in den polymeren Kalibriermaterialien

Die Herstellung von polymeren Kalibriermaterialien findet in einem geschlossenen System statt. Da die Elemente bereits durch Extrusion in die Polymere eingearbeitet wurden, ist ein Verlust der Elemente durch die Weiterverarbeitung unwahrscheinlich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Herstellung der Kalibriermaterialien durch das Knetkammerverfahren quantitativ erfolgt. Zur Absicherung dieser Annahme wurden die für die Homogenitätsstudien hergestellten Kalibriermaterialien beispielhaft nach nasschemischem Aufschluss, wie unter 4.7.1 beschrieben, analysiert. Um Messfehler ausschließen zu können, wurde zusätzlich die Wiederfindungsrate bestimmt. Dazu wurden die zuvor charakterisierten Masterbatche analysiert. Die Ergebnisse wurden mit den Sollgehalten aus den NAA bzw. ursprünglich durchgeführten ICP-MS-Messungen verglichen.

## 4.8 Kalibrierung mit ICP-MS nach Laserablation

### 4.8.1 Kalibrierung unter Standardbedingungen

Mit der LA-ICP-MS wurden die Intensitäten von den in Abschnitt 4.6 aufgeführten und in die Standards eingearbeiteten Elemente bestimmt, um anhand der rechnerischen beziehungsweise nach nasschemischem Aufschluss bestimmten Konzentrationen Kalibrierreihen für jedes der Elemente in jedem der verwendeten Polymere erstellen zu können. Von jedem der Standards wurde hierfür eine fünffache Messung unter definierten Bedingungen durchgeführt (Tabelle 21).

Für die Messung der Elemente in den Standards wurden Isotope mit einem möglichst hohen natürlichen Vorkommen und ohne Überlagerungen durch andere, möglicherweise im Polymer vorhandene Elemente gewählt (Tabelle 22 bis Tabelle 24). Darüber hinaus wurde gleichzeitig die Intensität von Kohlenstoff gemessen. Dies diente zum einen zur Beurteilung des Ablationsverlaufs, zum anderen, um Kohlenstoff als Matrixelement für Korrekturversuche zu nutzen.

Tabelle 21: Laser- und ICP-MS-Parameter für die Kalibrierung des ICP-MS nach Laserablation

Laserparameter	Einstellung
Ablationsmodus	Punktmessung
Laserpulsenergie	0,6 mJ
Pulsfrequenz	20 Hz
Spotgröße	200 µm
Anzahl Laserschüsse pro Ablationspunkt	100
Ablationsgasfluss	200 mL min <sup>-1</sup>
ICP-MS-Parameter	Einstellung
Zerstäubergasfluss	1,26 L min <sup>-1</sup>
Hilfsgasfluss	1,0 L min <sup>-1</sup>
Plasmagasfluss	15 L min <sup>-1</sup>
ICP-RF-Leistung	1250 W
Dwell time pro amu	50 ms

Tabelle 22: Für die LA-ICP-MS-Messung der MaxLaP-Standards gewählte Isotope

<b>Element</b>	<b>Isotop</b>
Kohlenstoff	C-13
Antimon	Sb-121
Cadmium	Cd-111
Eisen	Fe-56; Fe-57
Chrom	Cr-52; Cr-53
Kupfer	Cu-63
Brom	Br-79

Tabelle 23: Für die LA-ICP-MS-Messung der DH\_BA-Standards gewählte Isotope

<b>Element</b>	<b>Isotop</b>
Kohlenstoff	C-13
Antimon	Sb-121
Cadmium	Cd-111
Blei	Pb-208
Indium	In-115
Arsen	As-75

Tabelle 24: Für die LA-ICP-MS-Messung der DIAPOEM-Standards gewählte Isotope

<b>Element</b>	<b>Isotop</b>
Kohlenstoff	C-13
Kupfer	Cu-63
Nickel	Ni-58
Zinn	Sn-120
Indium	In-115
Palladium	Pd-106
Bor	B-11
Brom	Br-79

Die Ablationen der Proben wurden immer an identischen Positionen innerhalb der Ablationszelle durchgeführt, um einen Einfluss der Positionierung der Proben in der Ablationskammer auf die Menge des abgetragenen Materials zu vermeiden. Außerdem wurde vor jeder Messung durch Anpassung der Höhe der Probenkammer (z-Richtung) eine neue Fokussierung durchgeführt.

Für jeden Standard wurde ein Gasblindwert aufgenommen, bevor die Ablation an den fünf Positionen durchgeführt wurde. Zwischen den einzelnen Ablationen wurde zur Spülung der Probenkammer eine Pause von 25 s eingestellt. Die Dauer der verwendeten ICP-MS-Methode wurde so gewählt, dass sie etwa 3 s vor der Ablation begann und 20 s nach der Ablation endete.

Die aus den Messungen erhaltenen Signalverläufe wurden integriert, das Integral der Gasblanks wurde davon abgezogen und dieser Wert der Konzentration gegenüber aufgetragen.

Die Fünffachmessungen der Standards wurden mittels Ausreißertest nach Grubbs (95 %;  $N$ ) überprüft (Gl. (4)). Dieser Test betrachtet alle Daten einer Messreihe, da die Prüfgröße aus dem Mittelwert und der Standardabweichung nach Gleichung

$$PG = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} \quad (4)$$

berechnet wird. Darin sind  $x^*$  der ausreißerverdächtige Wert,  $\bar{x}$  der Mittelwert und  $s$  die Standardabweichung. Ist die Prüfgröße (PG) kleiner als der tabellierte Wert mit einer bestimmten statistischen Sicherheit, so ist der Wert nach Grubbs kein Ausreißer.

Im Anschluss an den Ausreißertest auf die Einzelwerte der Standards wurden die Kalibriergeraden mit dem F-Test auf Ausreißer überprüft (99 %; 1;  $N-3$  / Gl. (5)). Dazu wurden die Residuen graphisch der Konzentration gegenüber aufgetragen. Der Wert mit der höchsten Residue ist der ausreißerverdächtige Wert. Durch den F-Test wird überprüft, ob durch Entfernen des ausreißerverdächtigen Wertes die Summe der verbleibenden Residuen signifikant verringert wird. Die Prüfgröße wird gemäß folgender Gleichung berechnet:

$$PG = \frac{(N - 2)s_y^2(1) - (N - 3)s_y^2(2)}{s_y^2(2)} \quad (5)$$

In der Gleichung bezeichnet  $N$  die Anzahl der Kalibrierpunkte,  $s_y$  die Reststandardabweichung. Ist die Prüfgröße kleiner als der tabellierte F-Wert für eine bestimmte statistische Sicherheit, so liegt kein Ausreißer vor.

#### 4.8.2 Bestimmung der tatsächlichen Menge des ablatierten Elementes

Eine Kalibrierung mittels LA-ICP-MS erfordert unter anderem aufgrund unterschiedlicher Ablationsraten eine Matrixanpassung. Sind sowohl Massenanteil des Elementes ( $w_{EI}$ ), als auch das ablatierte Volumen ( $V$ ) und Dichte ( $\rho$ ) der Standards bekannt, kann die tatsächlich ablatierte Menge an Element ( $m_{EL}$ ) berechnet werden (Gl (6)).

$$m_{EL} [\text{mg}] = V [\text{cm}^3] \cdot \rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot c_{EI} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right] \cdot 10^{-3} \cdot \quad (6)$$

Zur Ermittlung des Volumens der erzeugten Ablationskrater wurde die konfokale Mikroskopie eingesetzt. Für die Messung wurde für jeden Krater ein Messbereich zwischen dem unteren und oberen Ende des Kraters eingestellt. Das verwendete Mikroskop erstellt von diesem Bereich automatisch Abbildungen der verschiedenen Fokussierungsebenen mit einem Höhenabstand von 48 nm. Mithilfe der Software wurden für jeden Krater ein Tiefenprofil sowie das zugehörige Volumen bestimmt. Da in einigen Fällen die Oberfläche der Probenkörper nicht waagrecht war, wurde sie vor der Bestimmung des Volumens rechnerisch angepasst. Für den ersten Messpunkt jedes Probenkörpers wurden zusätzlich ein dreidimensionales Bild und ein Querschnittprofil des Kraters erstellt.

Die für die Berechnung der ablatierten Massen verwendeten Dichten der Polymere wurden unter Verwendung eines Pyknometers ermittelt.

Die zuvor bestimmten integrierten Signalintensitäten wurden nach Abzug des integrierten Gasblanks der tatsächlich ablatierten Menge an Element gegenüber aufgetragen.

#### 4.8.3 Entwurf und Anwendung von Korrekturfaktoren

Die Bestimmung der ablatierten Masse ist aufwändig und routinemäßig nicht praktikabel, weshalb eine Korrektur über Korrekturfaktoren für einen routinemäßigen Einsatz erforderlich ist.

Dazu sollte eine Korrektur über das Verhältnis aus  $^{13}\text{C}$ -Integral und Kohlenstoffanteil der Kalibriergeraden durchgeführt werden. Die Integrale der Elementsignale der LDPE-Kalibriergeraden eines jeden gemessenen Standardsatzes wurden als Bezugskalibrierung verwendet. Die anderen Polymerkalibrierungen in den jeweiligen Standardsätzen wurden anschließend mit den so ermittelten Faktoren ( $f$ ) korrigiert (Gl. (7)). Zur

Bestimmung der Faktoren wurden die Daten der korrespondierenden Proben angewandt, z.B. blank (LDPE) mit blank (ABS), Standard 1 (LDPE) mit Standard 1 (ABS), etc.

$$f = \frac{{}^{13}\text{C Integral (LDPE)} \cdot C - \text{Anteil (ABS)}}{{}^{13}\text{C Integral (ABS)} \cdot C - \text{Anteil (LDPE)}} \quad (7)$$

Die mittels Korrekturfaktor erhaltenen Kalibrierreihen wurden der Elementkonzentration in den Proben gegenüber aufgetragen. Der Kohlenstoffanteil wurde mittels Elementaranalyse bestimmt.

#### **4.8.4 Vergleich von Kalibrierreihen unterschiedlicher Polymere beziehungsweise Elementverbindungen**

Die Beurteilung der Vergleichbarkeit von Kalibrierreihen unterschiedlicher Polymere beziehungsweise verschiedener Elementverbindungen wurde statistisch durch einen Mittelwert t-Test (99 %; 10) durchgeführt.

Zum Vergleich der Kalibriergeraden wurden aus den erhaltenen Kalibrierreihen die mittleren Empfindlichkeiten [counts (mg kg<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>] bestimmt, indem das zuvor auf Ausreißer getestete integrierte Messsignal durch die jeweilige Konzentration des Elementes im Standard dividiert wurde. Somit wurden für jedes Element maximal fünf Werte pro Standard für die Empfindlichkeit erhalten. Diese Werte wurden gegeneinander ausgewertet. Eine ANOVA-Auswertung wäre auch in diesem Fall möglich. Tritt beim Vergleich von mehr als zwei Messreihen ein negatives Ergebnis auf, ist jedoch ein Mittelwert t-Test unumgänglich, um die Messreihe zu identifizieren, die für das negative Ergebnis verantwortlich ist.

Der Vergleich der Empfindlichkeiten zwischen anorganischen und organischen Elementverbindungen wurde unter Verwendung der MaxLaP-Standardreihe wie oben beschrieben durchgeführt. Zur besseren grafischen Darstellung wurden die Empfindlichkeiten für die organische MaxLaP-Standardreihe auf eins normiert und die Empfindlichkeit der anorganischen MaxLaP-Standardreihe darauf bezogen.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Charakterisierung der Ablationszelle

#### 5.1.1 Nicht modifizierte Ablationszelle

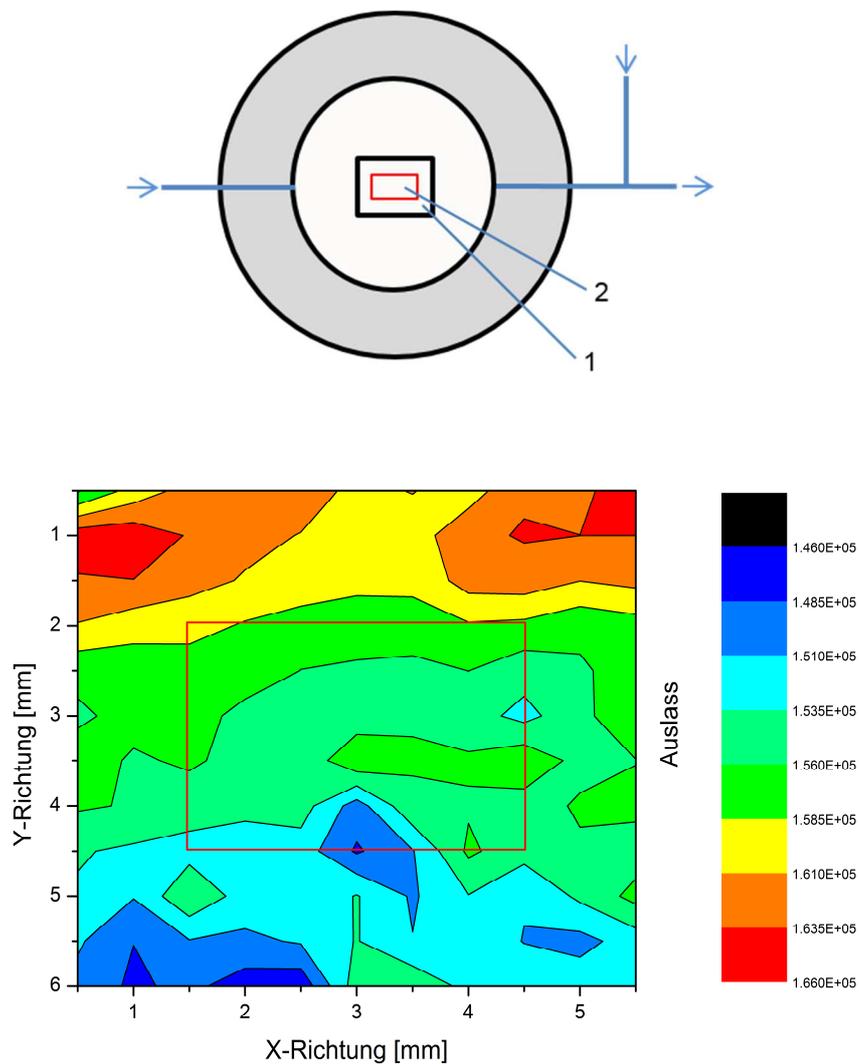
Zur Erhöhung der Signalintensitäten und der Verbesserung der allgemeinen Leistungsfähigkeit der LA-ICP-MS wurde für die Laserablation in einer vorherigen Arbeit<sup>1</sup> eine in-house Ablationszelle entwickelt. Diese wurde bezüglich der Signalintensitäten, jedoch nicht auf Signalstabilität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie die Auswaschzeiten charakterisiert. Für die Beurteilung und Absicherung der erhaltenen Messwerte und für die Entwicklung eines erfolgreichen Korrekturverfahrens sind dies jedoch wichtige Parameter. Daher wurden diese Parameter im Rahmen dieser Arbeit überprüft.

Abbildung 11 und Abbildung 14 visualisieren die Signalstabilitäten der verwendeten Ablationszellen. Der obere Teil der Abbildung gibt die Positionierung der Probe und den betrachteten Bereich (1) wieder. Die Ergebnisse des betrachteten Bereiches sind farblich im unteren Bereich der Abbildungen aufgeführt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Ablationen in einem engen Bereich der Ablationszelle durchgeführt, um den Einfluss der Positionierung der Probe möglichst gering zu halten. Dieser Bereich ist mit einem roten Rahmen (2) sowohl im oberen als auch im unteren Bereich der Abbildungen gekennzeichnet.

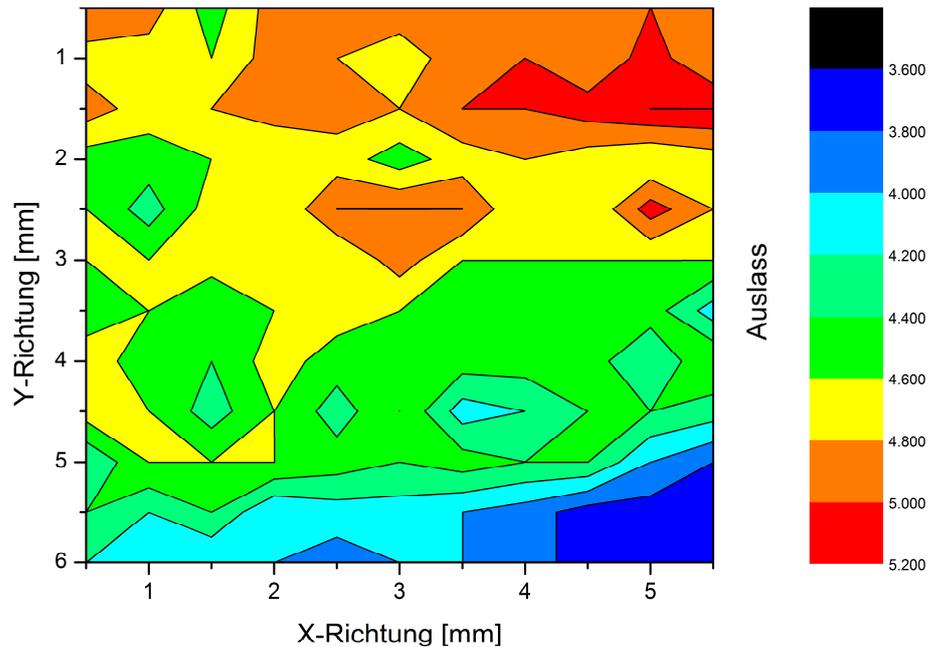
Die relative Standardabweichung die aus den Messwerten von 132 Ablationen resultiert, lag für den gesamten betrachteten Bereich der nicht modifizierten Ablationszelle bei 3 %. Darüber hinaus konnte Konstanz der Messwerte in X- und Y-Richtung ermittelt werden (Abbildung 11). In X-Richtung, die der Flussrichtung des Ablationsgases entspricht, schwanken die Messwerte zwischen 0,6 und 2 %. In Y-Richtung werden Unterschiede zwischen von 2 bis 3 % beobachtet. Trotz der in den einzelnen Richtungen konstanten Messwerte lag die relative Standardabweichung zwischen dem höchsten und niedrigsten Messwert bei 11 %. Die weiteren Ablationen wurden innerhalb eines eng gefassten Bereiches der Ablationszelle (rote Begrenzung) durchgeführt. Innerhalb dieses Bereiches lagen die relative Standardabweichung aller relevanten Messpunkte bei 1 % und die

relative Standardabweichung zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Messwert bei 6 %.

Neben konstanten Messwerten ist die Zeit, die zum Austrag des Probenmaterials aus der Zelle benötigt wird, ein wichtiger Faktor. Nur kurze sogenannte Auswaschzeiten ermöglichen ortsauflösende Messungen, ohne dass es zu einer Vermischung von ablatiertem Material verschiedener Messpunkte kommt. Die aus den oben zugrundeliegenden gesamten Messwerten bestimmten Auswaschzeiten lagen bei  $1,0 \pm 0,3$  s für die Abnahme auf 50 % des Messmittelwertes und bei  $4,5 \pm 0,4$  s für die Abnahme auf 5 % des Messmittelwertes (Abbildung 12).



**Abbildung 11: Oben: schematische Darstellung der betrachteten Fläche (1) mit Darstellung der Fläche für weitergehende Analysen (2) der nicht modifizierten Ablationszelle; unten: Darstellung integrierter <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signalintensitäten für 132 Ablationsorte mit jeweils 50 Laserschüssen; die rote Fläche entspricht derjenigen, in der die weiteren Analysen dieser Arbeit durchgeführt wurden**



**Abbildung 12: Darstellung der Auswaschzeiten für eine Reduzierung des Messsignals auf 5 % des Messmittelwertes**

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messwerte wurde eine PMMA-Probe innerhalb von zehn Messzyklen jeweils fünfmal mit 50 Laserschüssen (innerhalb der roten Begrenzung in Abbildung 11) beprobt. Die Standardabweichungen innerhalb der Messzyklen lagen zwischen 1 und 3 % und für alle zehn Messzyklen bei 2 % (Abbildung 13). Die Auswertung mittels Analyse der Varianzen ergab unter den gewählten Parametern keine signifikante Abweichung der Mittelwerte.

Obwohl die Ablationszelle eine nicht vernachlässigbare relative Standardabweichung über einen großen Bereich der Ablationszelle aufweist, ist sie doch für die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen geeignet. Die Ablationen wurden auf einen engen Bereich begrenzt, wodurch eine ausreichende Signalstabilität gewährleistet werden kann. Die Möglichkeit, direkt nach Zellöffnung eine reproduzierbare Signalintensität zu erhalten, erlaubt die Messung vieler Proben in kurzer Zeit. Die niedrigen Auswaschzeiten ermöglichen zudem schnelle orts aufgelöste Analysen, wodurch lokale Inhomogenitäten identifiziert werden können.

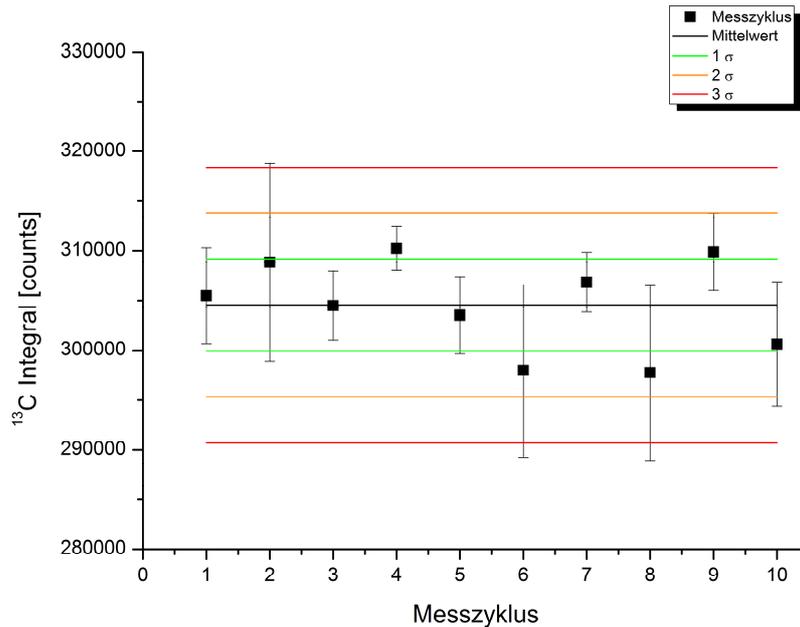


Abbildung 13: Bestimmung der Reproduzierbarkeit der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität bei wiederholter Ablation von PMMA in Heliumatmosphäre mit den jeweiligen Messmittelwerten der zehn Messzyklen und den dazugehörigen Standardabweichungen aus fünf Einzelmessungen, dargestellt als Fehlerbalken, dem Mittelwert aus den zehn Mittelwerten der Messzyklen und den dazugehörigen  $1\sigma$ -,  $2\sigma$ - und  $3\sigma$ - Abweichungen

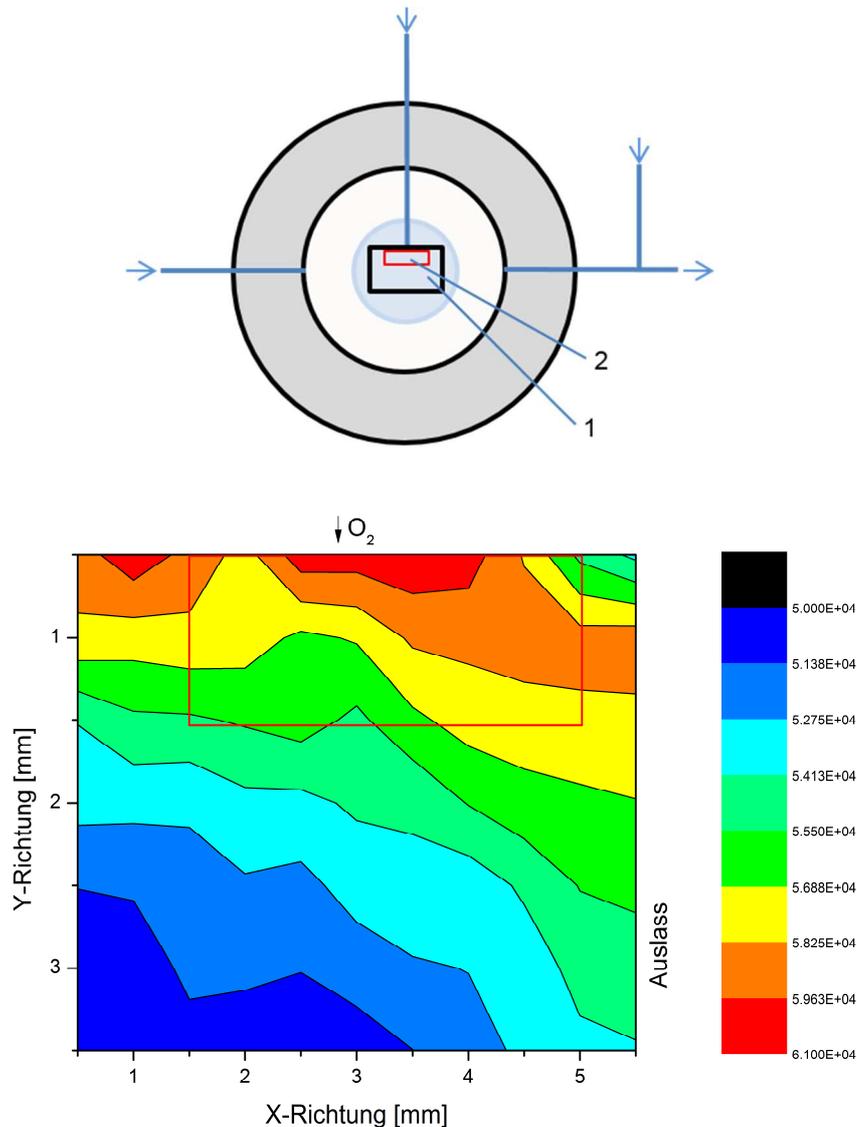
### 5.1.2 Modifizierte Ablationszelle

Zur Bestimmung der Signalstabilität bei Verwendung der modifizierten Ablationszelle wurden insgesamt 77 Ablationen unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Aus diesen Messwerten wurde ersichtlich, dass der Ort der Ablation für die modifizierte Ablationszelle einen erheblich größeren Einfluss auf die Signalintensität besitzt als dies für die nicht modifizierte Ablationszelle der Fall war. Die höchsten Messwerte wurden in der Nähe des Ortes der Sauerstoffzugabe gemessen. Durch Auftragen der Messwerte wird ersichtlich, dass in Richtung des Sauerstoffflusses die Signalintensitäten am stabilsten sind (Abbildung 14).

Argon besitzt im Vergleich zu Sauerstoff eine höhere Dichte. Da Argon um den inneren Behälter strömt, ist ein Eindringen von Sauerstoff in den inneren Behälter möglich. Am Ort der Sauerstoffzugabe wird das Argon durch den Sauerstofffluss verdrängt. Im Bereich unten links neben dem Ort der Sauerstoffzugabe ist der Sauerstofffluss am geringsten, wobei von diesen Positionen auch die geringsten  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signalintensitäten erhalten werden.

Die relative Standardabweichung zwischen allen Messpunkten lag bei 5 %, zwischen dem höchsten und geringsten Messwert lag ein Unterschied von 17 %.

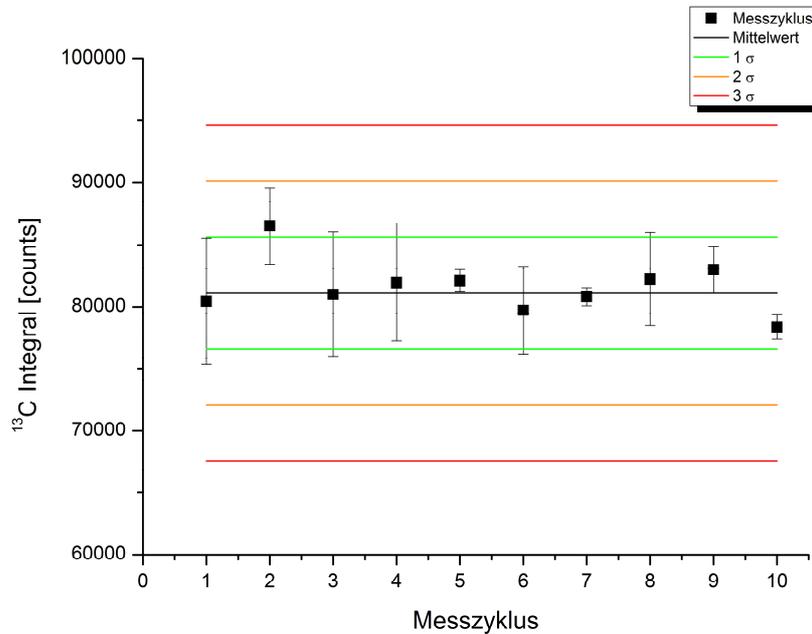
Bei weiteren Analysen wurde nahe der Sauerstoffzugabe ablatiert (Markierung rotes Rechteck in Abbildung 14). Innerhalb dieses Bereichs lagen die relative Standardabweichung bei 3 % und die Abweichung zwischen höchstem und niedrigstem Messwert bei 9 %.



**Abbildung 14:** Oben: schematische Darstellung der betrachteten Fläche (1) mit Darstellung der Fläche für weitergehende Analysen (2) der mit einem zusätzlichen Behälter modifizierten Ablationszelle; unten: Darstellung integrierter  $^{13}C$ -ICP-MS-Signalintensitäten für 77 Ablationsorte mit jeweils 50 Laserschüssen; die rote Fläche entspricht derjenigen, in der die weiteren Analysen dieser Arbeit durchgeführt wurden

Die aus den Messwerten bestimmte Auswaschzeit betrug  $2,4 \pm 0,2$  s für die Abnahme auf 50 % des Messmittelwertes. Durch die Installation eines zusätzlichen Behälters muss das Aerosol über die Behälterwand transportiert werden. Dadurch resultieren im Vergleich zur nicht modifizierten Ablationszelle deutlich höhere Auswaschzeiten. Die Abnahme auf 5 % des Messmittelwertes betrug mehr als zehn Sekunden.

Die Reproduzierbarkeit von zehn Messzyklen mit jeweils fünfmal 50 Laserschüssen resultierte in einer relativen Standardabweichung von 3 %. Innerhalb der einzelnen Messzyklen lagen die relativen Standardabweichungen zwischen 1 und 6 %. Die Analyse der Varianzen ergab auch für die gewählten Parameter der modifizierten Ablationszelle keine signifikanten Abweichungen der Mittelwerte.



**Abbildung 15: Bestimmung der Reproduzierbarkeit der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität bei wiederholter Ablation von PMMA in Sauerstoffatmosphäre für die mit einem weiteren Behälter modifizierten Ablationszelle mit den jeweiligen Messmittelwerten der zehn Messzyklen und den dazugehörigen Standardabweichungen aus fünf Einzelmessungen, dargestellt als Fehlerbalken, dem Mittelwert aus den zehn Mittelwerten der Messzyklen und den dazugehörigen 1  $\sigma$ -, 2  $\sigma$ - und 3  $\sigma$ -Abweichungen**

Die modifizierte Ablationszelle weist im Vergleich zur nicht modifizierten Ablationszelle schlechtere Kenngrößen im Bereich Signalstabilität und Auswaschzeiten auf. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte ist auch für die modifizierte Ablationszelle gegeben, sodass die Anwendung der modifizierten Ablationszelle im Rahmen dieser Arbeit möglich war. Da innerhalb dieser Arbeit keine örtlich hoch aufgelösten Analysen durchgeführt werden mussten, war die längere Auswaschzeit zu vernachlässigen. Durch die Eingrenzung des Ablationsortes kann die Reproduzierbarkeit auf einem konstanten und reproduzierbaren Level gehalten werden.

## 5.2 Charakterisierung undotierter Polymere

Grundlegende Untersuchungen über den Einfluss der Art des Ablationsgases und der Laserwellenlänge wurden an undotierten nativen Polymeren durchgeführt. Die untersuchten Polymere beinhalteten aliphatische, aromatische, sauerstoffhaltige, stickstoffhaltige, schwefelhaltige und chlorhaltige Repetitionseinheiten. Die verwendeten Polymere wurden hinsichtlich ihrer Dichte sowie der C-, H- und N-Gehalte charakterisiert (Tabelle 25).

Tabelle 25: Eingesetzte Rohpolymere mit Angaben zu Dichte sowie C-, H- und N-Gehalt

Polymer	Dichte		Elementaranalyse					
	kg/dm <sup>3</sup>	± (%)	C - %	± (%)	H - %	± (%)	N - %	± (%)
PET	1.4018	0.97%	61.49	0.28	4.21	0.02	0.00	0.00
PBT	1.2746		64.72	0.13	5.46	0.01	0.00	0.00
HIPS	1.0190	0.22%	89.67	0.41	8.09	0.02	0.02	0.00
ABS	1.0529	0.91%	84.39	0.15	7.63	0.01	5.23	0.00
PS	1.0397	0.18%	90.11	0.14	7.63	0.02	0.01	0.01
PEEK	1.2931	0.54%	79.20	0.47	4.14	0.04	0.00	0.00
PES	1.3618	0.20%	61.07	0.46	3.47	0.04	0.00	0.00
SAN	1.0354	1.76%	84.36	0.11	7.22	0.03	5.55	0.01
PC	1.1837	2.31%	73.14	0.47	5.49	0.04	0.01	0.00
PA12	1.0111	0.44%	71.86	0.20	11.75	0.03	6.88	0.09
PA6	1.1552	0.01%	62.07	0.72	9.63	0.21	12.19	0.23
PA66	1.1320	0.87%	63.01	0.17	9.74	0.04	12.04	0.02
LDPE	0.8733	0.18%	85.60	0.09	14.30	0.07	0.02	0.01
HDPE	0.9050	1.42%	85.67	0.15	14.54	0.03	0.02	0.02
PMMA	1.1955	0.18%	58.66	0.09	7.89	0.01	0.00	0.00
PP	0.8481	1.25%	85.28	0.14	14.46	0.00	0.02	0.01
POM	1.3245	0.13%	39.78	0.02	6.68	0.00	0.05	0.00
PA6/12	1.0638	0.08%	68.35	0.40	11.08	0.04	8.80	0.04
PPA	1.1497	0.16%	64.57	0.58	8.15	0.19	11.48	0.33
PSU	1.2031	1.06%	72.88	0.82	4.88	0.03	0.15	0.13

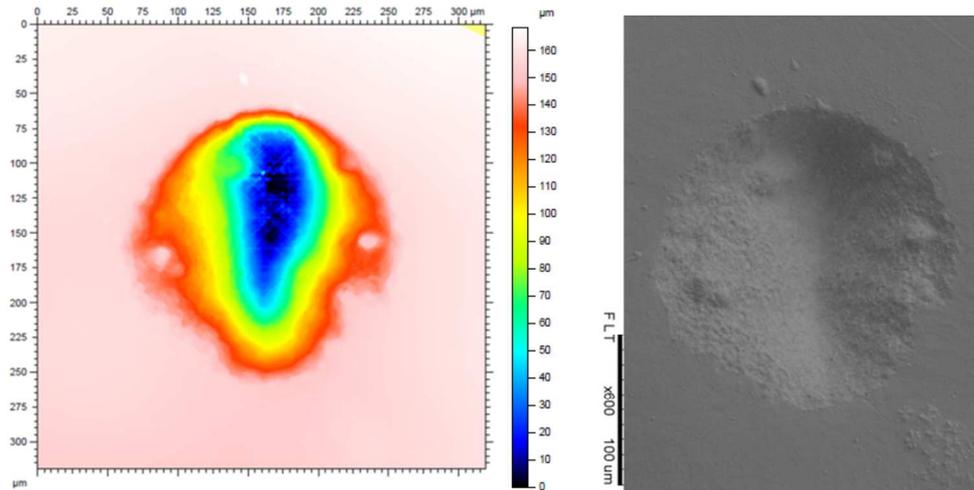
### **5.3 Zusammenhang zwischen Kohlenstoffanteil der Proben und Kohlenstoffmesssignal des ICP-MS**

#### **5.3.1 Grundlegende Untersuchungen zur Ablationskraterform unter Standardbedingungen**

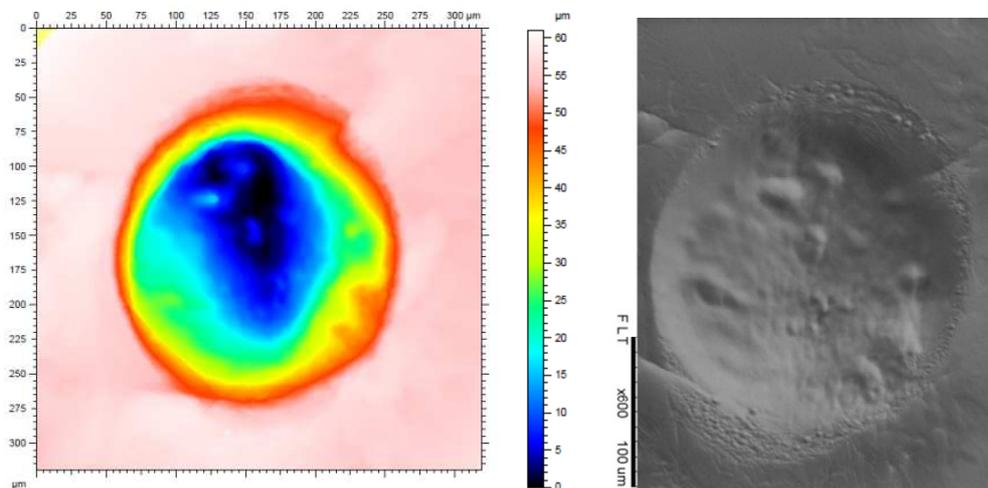
Zur Bestimmung des durch die Laserablation abgetragenen Kohlenstoffs war es erforderlich, die Struktur der entstandenen Ablationskrater genau definieren zu können. Die häufig prognostizierte zylindrische Kraterform konnte nicht bestätigt werden. Folglich wären sämtliche Ergebnisse unter Anwendung dieser Annahme fehlerbehaftet gewesen. Die tatsächlichen Kraterformen wurden mittels konfokaler Mikroskopie für sämtliche relevante LA-ICP-MS-Untersuchungen bestimmt. Die durchgeführten konfokalen mikroskopischen Untersuchungen werden in Darstellungen zusammengefasst, die topographischen Abbildungen gleichen. Die unterschiedlichen Tiefen der Ablationskrater werden mit unterschiedlichen Farben dargestellt, sodass eine Höhenzuordnung möglich ist.

Zur Überprüfung der Güte der Abbildungen, die mit dem konfokalen Mikroskop erzielt wurden, wurden exemplarisch einige Ablationskrater sowohl mit dem konfokalen Mikroskop als auch mit einem REM ausgemessen und gegenübergestellt. Der Vergleich der  $\mu$ -surf- mit den REM-Messungen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung der Abbildungen aus den  $\mu$ -surf-Messungen mit den Ablationskraterstrukturen, die mit dem REM ermittelt wurden. In der POM-Probe (Abbildung 16) konnte der schmale Kanal in der Mitte des Ablationskraters ebenso dargestellt werden wie die nicht runde Struktur des Kraters.

Der in der REM-Aufnahme sichtbare strukturierte Kraterboden der PES-Probe konnte mit den Daten der konfokalen Mikroskopie ebenfalls gut wiedergegeben werden (Abbildung 17).



**Abbildung 16: Vergleichende Darstellung der Probe POM, 200 Laserschüsse; links:  $\mu$ -surf, rechts: REM**



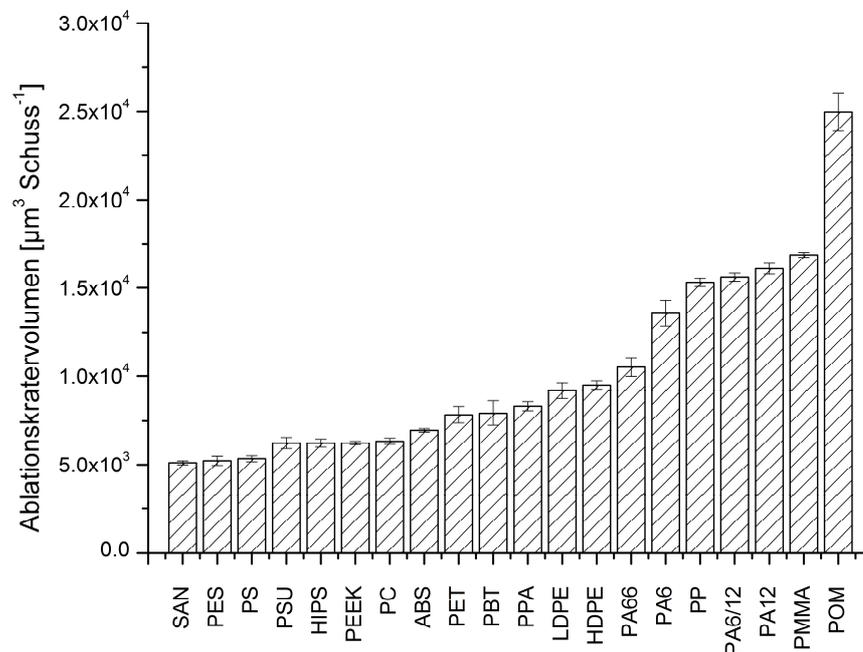
**Abbildung 17: Vergleichende Darstellung der Probe PES, 200 Laserschüsse; links:  $\mu$ -surf, rechts: REM**

Werden die Ablationskrater der beiden verschiedenen Polymere untereinander verglichen, wird ersichtlich, dass sich beide Ablationskrater deutlich voneinander unterscheiden. Dies ist in der unterschiedlichen Struktur des Ablationskraters, aber auch an der Tiefe des Ablationskraters erkennbar. Die Probe POM weist eine Tiefe von bis zu circa 160  $\mu\text{m}$  auf, wobei die Probe PES bei identischen Ablationsbedingungen eine maximale Tiefe von circa 60  $\mu\text{m}$  aufweist.

Der beobachtete Unterschied der Ablationskraterverläufe wurde für nahezu alle Polymere bestimmt. Aus den  $\mu$ -surf Messungen sämtlicher in der Arbeit verwendeten undotierten Polymere ergab, dass die Unterschiede der Verläufe der Ablationskrater grob in Klassen eingeteilt werden können. Die Polymere, die über Ablationskrater mit einem ausgeprägten zylindrischem Verlauf und einem sehr flachen Boden verfügen, sind die Polyamide und PMMA. Die Polyolefine sowie POM hingegen weisen einen stärkeren

konischen Verlauf der Ablationskrater auf. Bei den styrolhaltigen Polymeren sowie Polyethern und Polyestern, mit Ausnahme von PMMA und POM, werden Ablationskrater beobachtet, die zwischen den beiden anderen Klassen liegen. Die Krater weisen annähernd zylindrisch verlaufende Kraterwände mit konisch zulaufendem Boden auf.

Die variierenden Ablationskratervolumen ergeben sich aus dem unterschiedlichen Aufbau und den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften der Polymere. Dies bedingt jedoch nicht nur die unterschiedlichen Ablationskraterformen, sondern auch sehr unterschiedliche Ablationskratervolumen bei ansonsten konstanten Ablationsbedingungen (Abbildung 18). Die Ablation der in dieser Arbeit verwendeten Polymere mit 100 Laserschüssen und Helium als Ablationsgas ergab einen Unterschied zwischen dem geringsten und dem größten Ablationskratervolumen von einem Faktor größer vier.



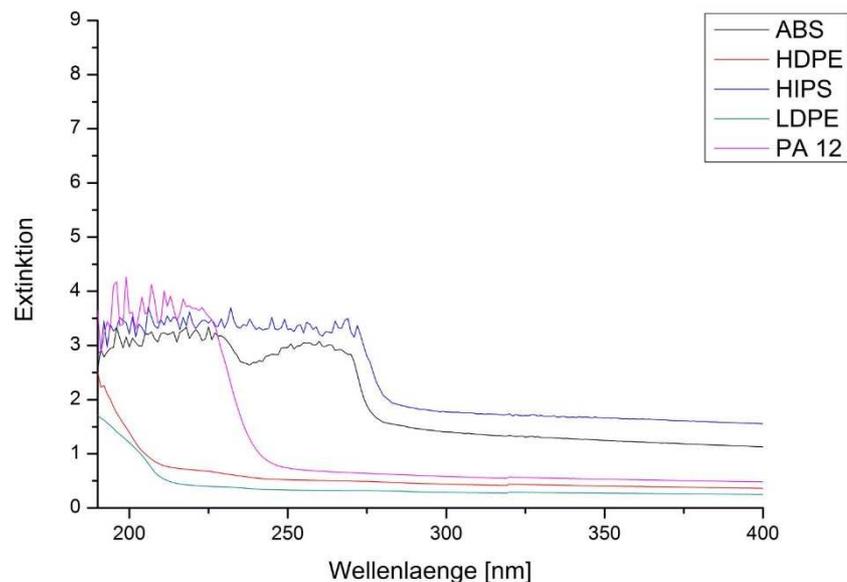
**Abbildung 18: Ablationskratervolumen von 20 undotierten Polymeren, ablatiert mit 100 Laserschüssen und He als Ablationsgas**

Aus den Analysen zu den Kraterformen und den Ablationskratervolumen der verschiedenen undotierten Polymere geht hervor, dass die aus der Polymerstruktur resultierenden Eigenschaften wie UV-Absorption oder Glasübergangstemperatur einen erheblichen Einfluss auf die Bildung der Ablationskrater und somit auf die Ablationseffizienz haben. Die Polyolefine sowie POM sind diejenigen Polymere, deren Ablationskrater am stärksten von einer zylindrischen Ablationskraterform abweichen. Insbesondere der Aufbau der Polyolefine unterscheidet sich grundlegend von dem der weiteren in dieser Arbeit verwendeten Polymere. Polyolefine bestehen lediglich aus

Kohlenstoff und Wasserstoff, während die anderen Polymertypen zusätzliche Elemente wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sowie Strukturelemente wie beispielsweise aromatische Gruppen, Ester- oder Etherfunktionen beinhalten. POM hingegen enthält neben Kohlen- und Wasserstoff zusätzlich Sauerstoff.

Es ist eindeutig ersichtlich, dass Gruppen identischer Polymere eine vergleichbare Ablationseffizienz mit vergleichbaren Ablationskratervolumen aufweisen. Zwar zeigt sich keine signifikante Grenze, die geringsten Ablationskratervolumen wurden jedoch für Polymere mit aromatischen Systemen bestimmt.

Ursächlich für die unterschiedlichen Ablationskratervolumen ist auf der einen Seite die unterschiedliche UV-Absorption der Polymere. Polyolefine, beispielsweise LDPE und HDPE, weisen undotiert eine vergleichsweise geringe Absorption bei 213 nm auf (Abbildung 19). Das Vorhandensein von  $\pi$ -Elektronen in der Polymerstruktur wie beispielsweise in ABS, HIPS oder PA12 führt zu einer deutlich stärkeren Absorption.



**Abbildung 19: UV/VIS Spektren von 10  $\mu$ m Mikrotomschnitten von LDPE, HDPE, ABS, HIPS und PA 12 im Bereich von 190 nm bis 400 nm mit 1 nm Schrittweiten**

Generell weisen Proben mit einer stärkeren UV-Absorption eine geringere Eindringtiefe der Laserstrahlung und somit einen kleineren Ablationskrater auf [176, 177]. Liegt eine geringere UV-Absorption wie bei den Polyolefinen vor, kann die Energie des Laserstrahls tiefer in die Probe eindringen, was zu einem stärkeren Aufheizen des Probenmaterials führt. Die höhere Temperatur wiederum führt zu einem höheren Anteil an Bindungsbrüchen und somit zu einem erhöhten Ausstoß an Material.

Die unterschiedliche UV-Absorption der Polymere mit oder ohne  $\pi$ -Elektronen ist jedoch nicht ausschließlich für die Ablationskratervolumen verantwortlich. Dies ist bei der Betrachtung der Ergebnisse für PA 12 ersichtlich. PA 12 weist den drittgrößten Ablationskrater auf, besitzt jedoch durch die Amid-Bindung  $\pi$ -Elektronen, die zu einer erhöhten UV-Absorption beitragen.

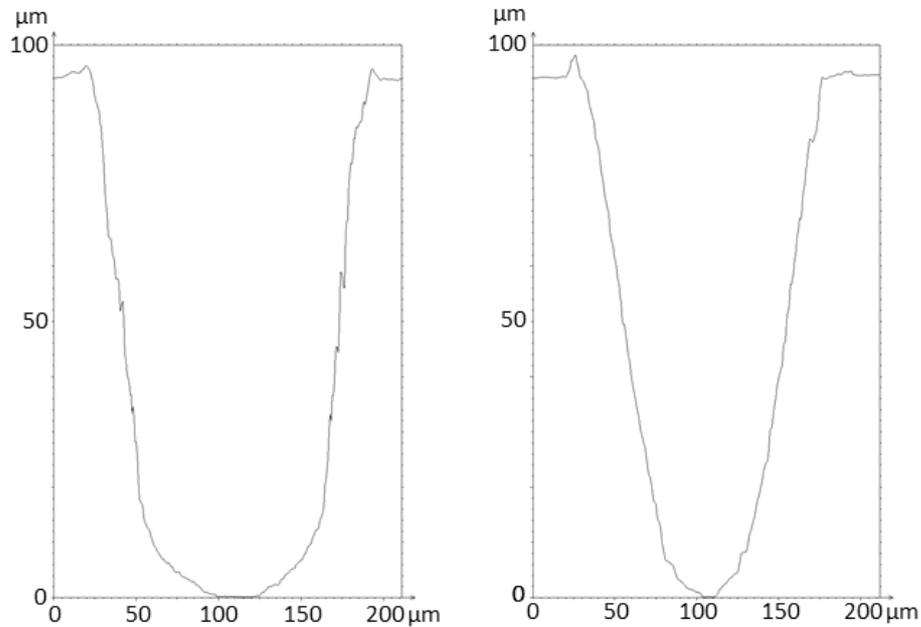
Im Fall der Laserablation von Polymeren müssen neben der UV-Absorption noch thermische Eigenschaften und die entstehenden Ablationsprodukte berücksichtigt werden. Für Polyestercarbonatproben mit variierenden Estergruppen wurden trotz steigender UV-Absorption größere Ablationskrater detektiert. Dies konnte auf eine Erhöhung des Anteils an gasförmigen Ablationsprodukten zurückgeführt werden [178].

Neben der UV-Absorption und den entstehenden Ablationsprodukten ist auch die Glasübergangstemperatur der Polymere ein Faktor, der die Ablationsrate beeinflusst. Bevor die Ablation beginnt, muss eine Energiebarriere, die sogenannte Ablationsthreshold, überwunden werden. Diese Energie, die zum Start der Ablation benötigt wird, nimmt mit sinkender Glasktemperatur ab [170]. Zusätzlich zu den verschiedenen Strukturen weisen die Polymere zum Teil deutliche Unterschiede in der Glasübergangstemperatur auf. Die Glasübergangstemperaturen der Polyolefine und POM liegen mit Werten von  $-100\text{ °C}$  (LDPE) bis  $-10\text{ °C}$  (PP) deutlich niedriger als diejenigen der anderen untersuchten Polymere. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere mit aromatischen Systemen liegen zwischen  $47\text{ °C}$  (PBT) und  $225\text{ °C}$  (PES) und die für Polyamide liegen im Bereich von  $37\text{ °C}$  (PA12) und  $50\text{-}60\text{ °C}$  (PA 6/PA 66). Materialien mit niedrigen Glasübergangstemperaturen weisen im Vergleich zu denen mit höheren Glasübergangstemperaturen eine höhere Beweglichkeit der Polymerketten auf. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Polymerketten wird weniger Energie benötigt, um diese in Schwingung zu versetzen, die Bindungen zu brechen und die Ablation zu starten. Da weniger Energie aufgebracht werden muss, um die Ketten in Schwingung zu versetzen, steht mehr Energie für die eigentliche Ablation zur Verfügung. Entsprechend erfordert die Bildung vergleichbarer Ablationskrater in Summe weniger Energie für Polymere mit niedrigeren Glasübergangstemperaturen.

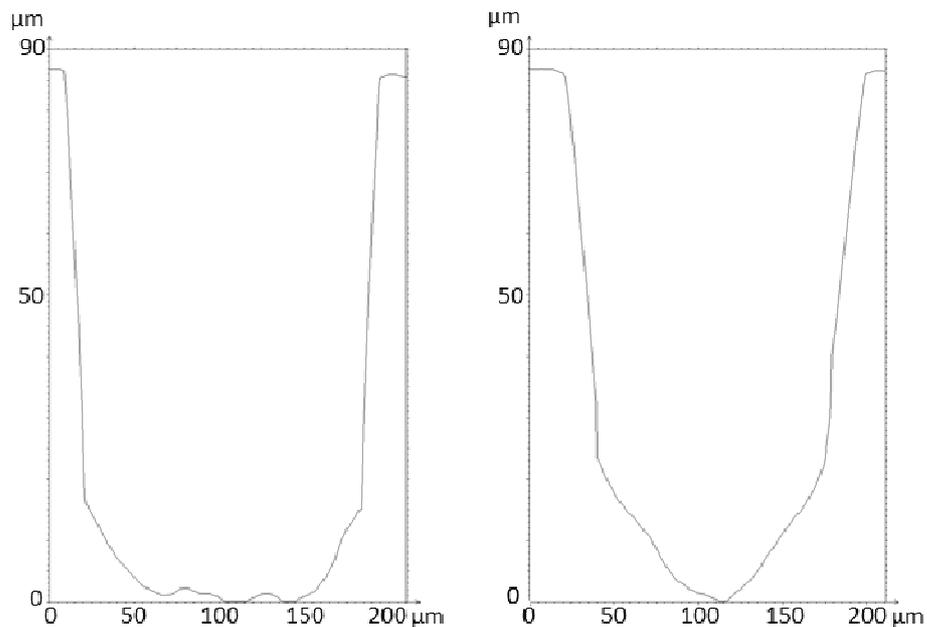
Dass nicht eine der Einflussgrößen separat betrachtet werden kann, sondern alle Einflussgrößen zusammen für die entstehenden Ablationskrater verantwortlich sind, wird anhand von ABS, PA 12 und LDPE deutlich. ABS und PA 12 weisen eine bei  $213\text{ nm}$  nahezu identische Intensität der UV-Absorption auf, PA 12 weist aber ein um den Faktor 3,5 größeres Ablationskratervolumen auf. Die Glasübergangstemperatur von PA 12 liegt

bei 37 °C, die von ABS bei 110 °C. Da bei der Ablation von PA 12 weniger Energie benötigt wird, um einen gleich großen Ablationskrater wie bei ABS zu erzeugen, führt die Ablation von PA 12 unter identischen Ablationsbedingungen zu einem größeren Ablationskrater. Obwohl die Ablation von LDPE aufgrund der noch geringeren Glasübergangstemperatur noch weniger Energie benötigt als die Ablation von PA 12, ist das Ablationskratervolumen von PA 12 circa doppelt so groß wie für LDPE. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die vermehrte Entstehung gasförmiger Ablationsprodukte zurückzuführen. Die Zersetzung von Polyamiden bei hohen Temperaturen resultiert in der Freisetzung gasförmiger Komponenten wie CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O [179, 180]. Die Analyse entstehender Ablationsprodukte ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit und bedarf weiterer und tiefergehender Analysen.

Die Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen beeinflussen jedoch nicht nur die Ablationskratervolumen. Im Fall der Polyolefine und POM führt dieser Unterschied bei der Laserablation in einem höheren Maße zum Schmelzen der Probe, insbesondere am Kraterrand und am Kraterboden. Das am Kraterrand geschmolzene Material kann in den Ablationskrater zurückfließen, sodass ein konisches Profil entsteht. Für viele Polymere wird eine längliche, kanalförmige Struktur des Ablationskraterbodens beobachtet, die sich in Strömungsrichtung des Ablationsgases ausbildet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Struktur auf das Schmelzen der Probe zurückzuführen ist. Dabei wird mehr Material in Strömungsrichtung vom Ablationsgas mitgerissen, wodurch eine längliche, kanalförmige Struktur des Kraterbodens erzeugt wird. Dies führt dazu, dass die Ablationskrater unterschiedliche Formen in Längs- und Querrichtung ausbilden (Abbildung 20). Polymere mit höheren Glasübergangstemperaturen, die weniger stark zum Schmelzen neigen, zeigen dies deutlich weniger ausgeprägt. Bei PA 12 zum Beispiel verläuft der obere Teil des Kraters identisch in X- und Y-Richtung. Erst im unteren Bereich des Kraters kommen Strömungseffekte des Ablationsgases hinzu. In Richtung des Ablationsgasstroms ist die Struktur zylindrisch, quer zur Ablationsgasflussrichtung ebenfalls eher konisch ausgebildet (Abbildung 21).



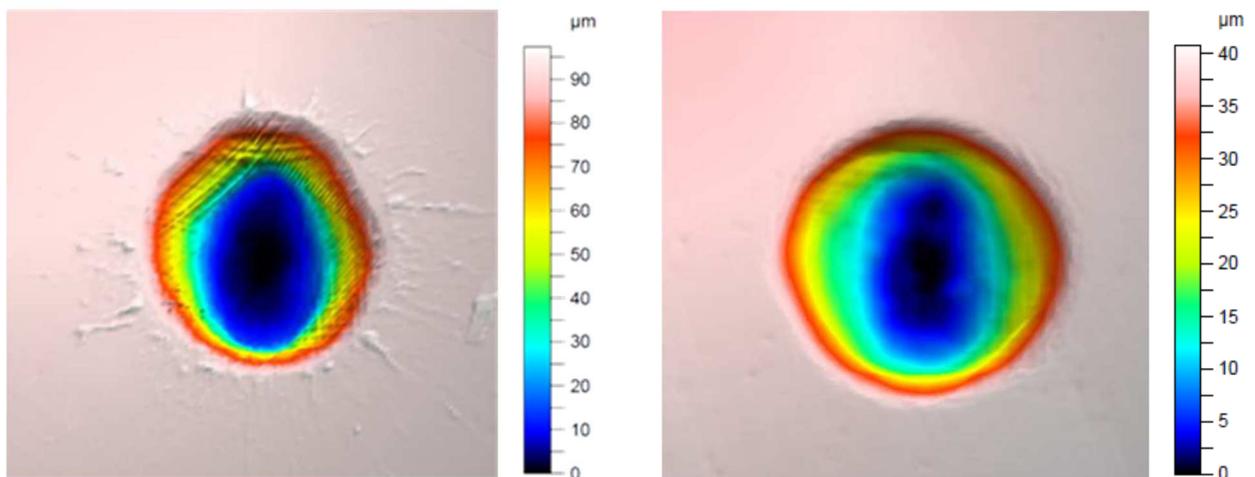
**Abbildung 20: Profilschnitte eines LDPE Ablationskraters; links: Längsrichtung (Strömungsrichtung des Ablationsgases); rechts: Querrichtung (90 ° zur Strömungsrichtung des Ablationsgases)**



**Abbildung 21: Profilschnitte eines PA 12 Ablationskraters; links: Längsrichtung (Strömungsrichtung des Ablationsgases); rechts: Querrichtung (90 ° zur Strömungsrichtung des Ablationsgases)**

Das unterschiedliche Ablationsverhalten insbesondere von Polyolefinen und POM wird auch bei Analyse der umgebenden Oberfläche um den Ablationskrater ersichtlich. Die Messung mittels konfokalem Mikroskop ermöglicht nicht nur die Bestimmung der Ablationskratervolumen der Proben, sondern auch die Bestimmung von abgelagertem Material auf der Oberfläche der Proben. Lediglich die Untersuchung der Proben LDPE,

HDPE, PP und POM ergab signifikante Ablagerungen von geschmolzenem Material auf der Oberfläche (Abbildung 22). Diese Tatsache unterstützt die Hypothese der Entstehung der konischen Ablationskrater dieser Proben durch Schmelzen und Zurückfließen von Material in den Krater. Unter den angewendeten Bedingungen entsprach das Materialvolumen auf der Oberfläche ungefähr zwei Prozent des Ablationskratervolumens. Auf den Oberflächen der Polymere mit aromatischen Gruppen konnten keine Ablagerungen von geschmolzenem Material nachgewiesen werden, jedoch befand sich eine Schicht aus schwarzen Partikeln um den Ablationskrater. Diese schwarzen Ablagerungen waren bei den Polyolefinen und POM nicht vorhanden.



**Abbildung 22:** links: dreidimensionale Darstellung eines LDPE-Ablationskraters mit Ablagerungen auf der Oberfläche; rechts: dreidimensionale Darstellung eines PS Ablationskraters ohne Ablagerungen auf der Oberfläche; jeweils resultierend aus der Ablation mit 100 Laserschüssen

### 5.3.2 Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal unter Standardbedingungen (He, 715 V)

Eine erste Aussage über einen möglichen Zusammenhang zwischen dem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und dem Ablationskratervolumen wurde durch Variation der Anzahl der Laserschüsse erhalten. Die integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signale wurden ebenso wie die dazugehörigen Ablationskratervolumen der Schusszahl gegenüber aufgetragen. Die Ablationskratervolumen von PMMA, POM und PP waren bei 200 Laserschüssen so tief, dass keine Messung mittels konfokalem Mikroskop durchgeführt werden konnte. Zur weiteren Analyse wurden lediglich die übrigen Polymere herangezogen. Die Auswertung der Kratervolumen und deren Korrelation mit dem  $^{13}\text{C}$ -Integral lieferte Ergebnisse, die

diejenigen der Korrelation zwischen  $^{13}\text{C}$ -Integral und Schusszahl bestätigten. Wenn die Korrelation zwischen Fläche und Schusszahl polynomisch verlief, traf dies auch auf die Korrelation Volumen - Schusszahl zu (Abbildung 23). Ebenso verhielt es sich, wenn der Zusammenhang zwischen Fläche und Schusszahl linear verläuft, dann war auch die Korrelation zwischen Volumen und Schusszahl linear (Abbildung 24). In den Untersuchungen zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Polymerstruktur auf die Art des Anstiegs der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität und der Ablationskratervolumen. Polymere mit einem ausgeprägten konischen Ablationskrater lieferten polynomische Anstiege der  $^{13}\text{C}$ -Signale und der Ablationskratervolumina, wohingegen Polymere, die bei der Ablation einen zylindrischen Krater formten, einen linearen Anstieg der  $^{13}\text{C}$ -Signale und der Ablationskratervolumina verursachten.

Dies kann durch den verringerten Materialabtrag bei fortschreitender Ablation der Polymere mit konischem Ablationskrater erklärt werden. Wird im Laufe der Ablation weniger Material ausgetragen, wird auch weniger Material im ICP-MS ionisiert und eine geringere Signalintensität gemessen.

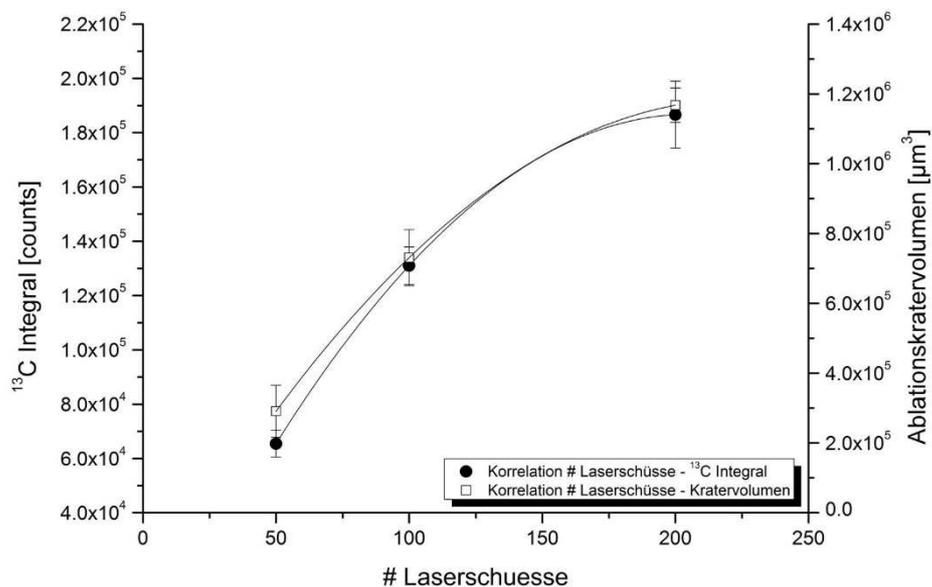
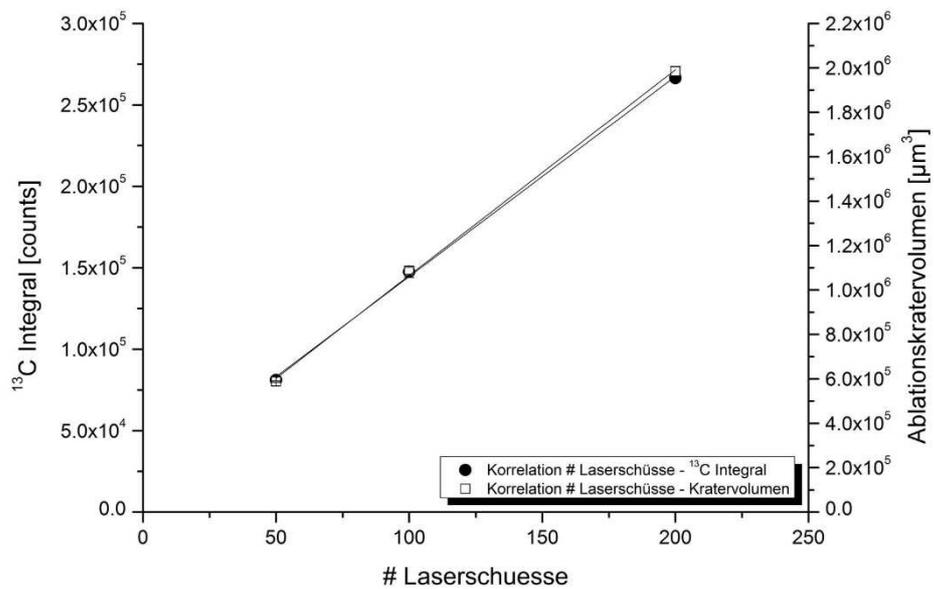


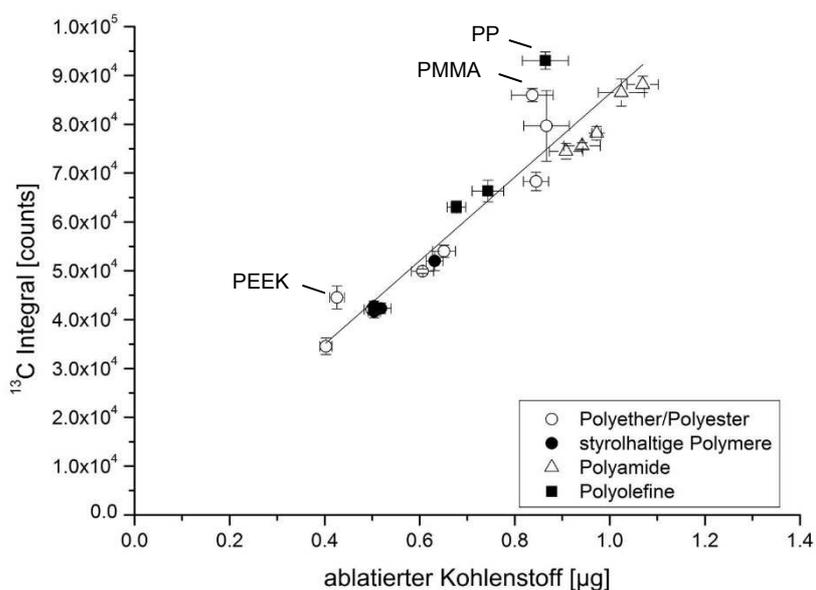
Abbildung 23: Darstellung der Funktionen bezüglich  $^{13}\text{C}$ -Fläche (primäre Y-Achse) und Ablationskratervolumen (sekundäre Y-Achse) über Anzahl der Laserschüsse für PET



**Abbildung 24:** Darstellung der Funktionen bezüglich <sup>13</sup>C-Fläche (primäre Y-Achse) und Ablationskratervolumen (sekundäre Y-Achse) über Anzahl der Laserschüsse für PA6/12

Aus den Messwerten der Untersuchungen mit 50, 100 und 200 Laserschüssen wurden erste Korrelationen zwischen dem abgetragenen Kohlenstoff und dem integrierten <sup>13</sup>C-ICP-MS Signal erstellt. Dabei ergaben sich Bestimmtheitsmaße in Höhe von  $R^2 = 0,896$  (50 Laserschüsse),  $R^2 = 0,833$  (100 Laserschüsse) und  $R^2 = 0,930$  (200 Laserschüsse). Da aus den diesen Messungen mit zehn undotierten Polymeren auswertbare Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde die Messreihe auf alle undotierten Polymere erweitert. In den Messungen mit zehn undotierten Polymeren konnten die Polymere mit 100 Laserschüssen gut ausgewertet werden, daher wurden im nächsten Schritt in einer Messreihe alle Polymeren mit jeweils 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt analysiert. Das aus der Korrelation der integrierten <sup>13</sup>C-Messwerte und des ablatierten Kohlenstoffs resultierende Bestimmtheitsmaß lag bei  $R^2 = 0,885$  (Abbildung 25).

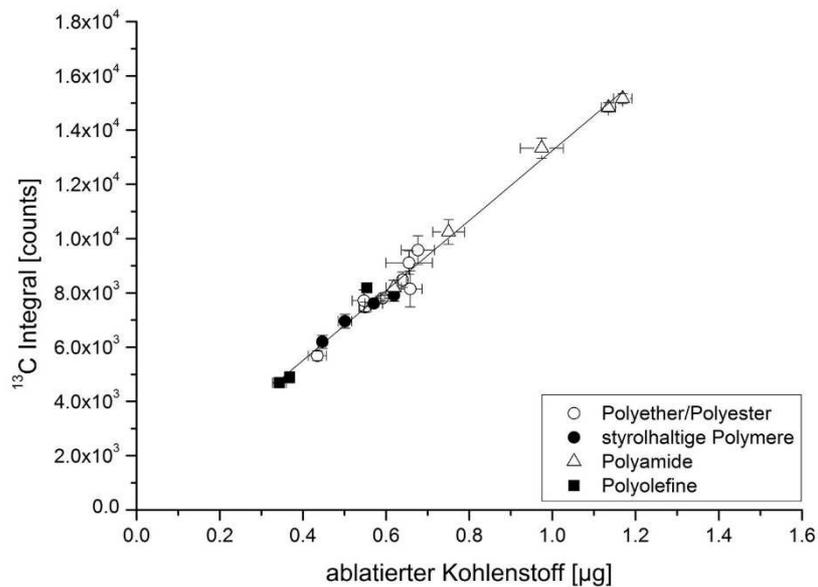
Die Korrelation weist auf einen Zusammenhang zwischen dem ablatierten Kohlenstoff und dem gemessenen ICP-MS-Signal hin. Trotzdem ist eine Verringerung der Korrelation durch bestimmte Effekte nicht auszuschließen, was im Bestimmtheitsmaß ausgedrückt wird. Die größten Abweichungen von der Korrelation wurden für PMMA, PP und PEEK ermittelt. Insbesondere die tiefen kegelförmigen Ablationskrater, die bei der Ablation von Polymeren wie den Polyolefinen und POM gebildet werden, bergen bei der Bestimmung des ablatierten Kohlenstoffs eine Fehlerquelle.



**Abbildung 25:** Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,885$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 50 entnommen werden

Aufgrund der großen Abtragsmenge bei der Laserablation mit 100 Laserschüssen und den damit insbesondere bei nicht aromatischen Polymeren verbundenen Unsicherheiten bei der Bestimmung des ablatierten Kohlenstoffs wurde eine weitere Messreihe mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt für alle Polymere durchgeführt. Hierfür wurde ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,882$  ermittelt, welches dem für 100 Laserschüsse entsprach.

Aufgrund der unterschiedlichen Ablationsrate waren die aus 50 Laserschüssen resultierenden Ablationskrater nicht sehr tief und die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signalintensitäten ebenfalls gering. Dies galt insbesondere für die Polymere mit aromatischen Gruppen. Um für diese Polymere einen größeren Ablationskrater und höhere Intensitäten zu erhalten, wurden in einer weiteren Versuchsreihe bis auf POM, PMMA, LDPE, HDPE und PP die Polymere erneut mit 100 Laserschüssen ablatiert. Die Polymere POM, PMMA, LDPE, HDPE und PP jedoch nur mit 50 Laserschüssen. So wurden für alle Polymere Ablationskrater erhalten, die mittels konfokalem Mikroskop vermessen werden konnten. Auch die ICP-MS-Signalintensitäten konnten entsprechend ausgewertet werden. Das aus der Korrelation zwischen integriertem  $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff erhaltene Bestimmtheitsmaß betrug  $R^2 = 0,987$  (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Lineare Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,987$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 51 entnommen werden

Generell lässt sich festhalten, dass unabhängig von der Form und Größe der entstehenden Ablationskrater eine Korrelation zwischen dem ablatierten Kohlenstoff und dem dazugehörigen gemessenen <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal besteht. Wenn die Ablationsbedingungen so angepasst werden, dass sowohl die Ablationskrater als auch die Messsignale möglichst fehlerfrei ausgewertet werden können, existiert ein direkter Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoff in den Proben und den Messsignalen. Dies ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Polymere der Fall. Aufgrund dessen ist die Korrektur von auftretenden, negativ auswirkenden Transport- oder Ablationseffekten zumindest für undotierte Polymere möglich.

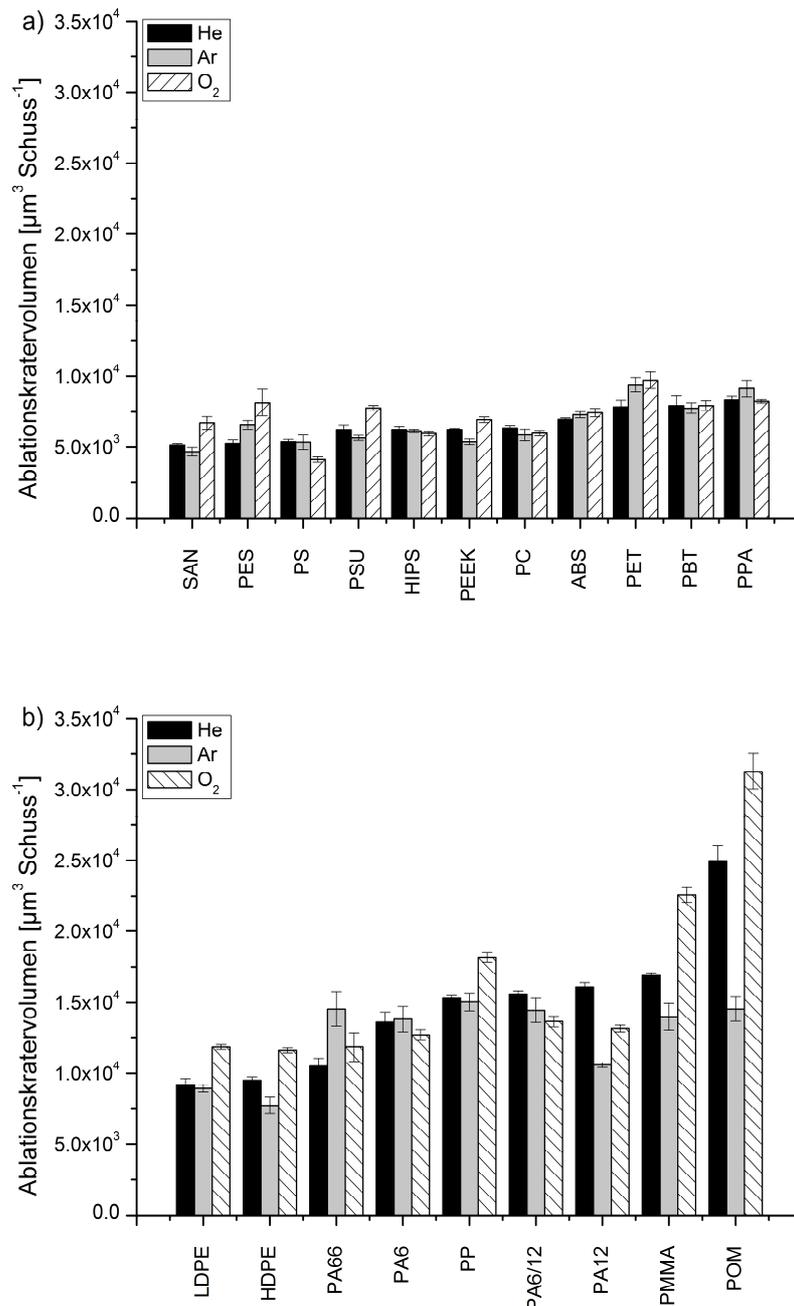
### 5.3.3 Grundlegende Untersuchungen zur Ablationskraterform unter Verwendung alternativer Ablationsgase

Die Verwendung alternativer Ablationsgase kann einen direkten Einfluss auf die Ablationsprodukte und somit auf die gemessenen Signalintensitäten haben. Das ablatierte Material enthält hochreaktive Spezies [121, 155], wobei feste Ablationsprodukte erst in der post-Ablationsphase und nicht am Polymer-Laserstrahl Interface gebildet werden [181]. Dies bestätigte sich auch in Messungen, die zeigten, dass die Art

der kohlenstoffhaltigen Ablationsprodukte sowohl von der Probe als auch vom verwendeten Ablationsgas abhängt [95, 120, 136].

Ein großer Nachteil der LA-ICP-MS ist die Bildung unterschiedlicher Ablationsprodukte. Während einige Elemente einer Probe als gasförmiges Produkt in das ICP-MS transportiert werden, können andere Elemente partikelförmige Ablationsprodukte bilden und somit eine stark unterschiedliche Transport- und Ionisationseffizienz aufweisen. Die Möglichkeit durch Verwendung alternativer Ablationsgase Einfluss auf die gebildeten Ablationsprodukte zu nehmen, könnte diesen Nachteil verringern. Daher wurde der Einfluss von Sauerstoff auf die Messungen bestimmt. Durch die Verwendung von Sauerstoff wird die Reaktion der Ablationsprodukte mit dem Sauerstoff forciert [156], wodurch die Bildung fester kohlenstoffhaltiger Ablationsprodukte unterdrückt werden sollte. Dies wiederum sollte zu einer besseren Transport- und Ionisationseffizienz führen. Da ein zu hoher Anteil an Sauerstoff im Plasma zum Erlöschen des Plasmas führen kann [159], war es erforderlich, die verwendete Ablationszelle so zu konfigurieren, dass keine oder nur geringe Einflüsse des Sauerstoffs auf das Plasma eintreten. Dazu wurde die Ablationszelle wie in Abschnitt 4.3 beschrieben umgestaltet und mit einem weiteren zylindrischen Behälter mit einem Volumen von 1,1 cm<sup>3</sup> versehen.

Die Verwendung variierender Ablationsgase zeigte in zuvor an Glas, Metallproben und Calciumfluorid durchgeführten Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung der Ablationskrater [143]. Eine generelle Aussage für Polymere ist aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Struktur jedoch nicht möglich. Die Eigenschaften der Ablationsgase können dadurch einen Einfluss auf das Ablationsverhalten der Polymere besitzen. Die Unterschiede der verwendeten Ablationsgase liegen in der thermischen Leitfähigkeit, der molaren Masse, der Viskosität sowie dem Ionisationspotential. Aufgrund der Kombination der stark unterschiedlichen Polymerstrukturen, die sich in variierenden Materialeigenschaften widerspiegeln, mit den verschiedenen Eigenschaften der Ablationsgase war eine einheitliche Änderung des Abtragverhaltens bei Variation der Ablationsgase sehr unwahrscheinlich. Solch ein einheitliches Verhalten der Polymere in Bezug auf den Materialabtrag bei der Laserablation konnte dementsprechend auch nicht beobachtet werden (Abbildung 27). Demzufolge war eine detaillierte Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Ablationsgas notwendig.



**Abbildung 27: Ablationskratervolumen von 20 undotierten Polymeren ablatiert mit 50 (Polyolefine, POM, PMMA) bzw. 100 Laserschüssen mit alternativen Ablationsgasen; a) Polymere mit aromatischen Gruppen, b) Polymere ohne aromatische Gruppen**

Trotz der verschiedenen Eigenschaften der Ablationsgase unterschieden sich die Ablationskratervolumen bei Verwendung von Argon oder Sauerstoff im Vergleich zur Verwendung von Helium als Ablationsgas in den meisten Proben nur im Bereich von zwanzig Prozent oder weniger. Dabei blieben die Unterschiede zwischen den Polymeren mit und ohne aromatischem System, wie sie bei der Ablation mit Helium als Ablationsgas beschrieben wurden, bestehen. Die geringsten Ablationskratervolumen wurden für die

Proben mit aromatischem System gemessen, wohingegen die Polymere ohne aromatisches System größere Ablationskratervolumen aufwiesen.

Die größten Unterschiede der Ablationskratervolumen bei Verwendung alternativer Ablationsgase im Vergleich zu Helium wurden für PMMA und PES bestimmt. Bei der Verwendung von Sauerstoff wurde im Vergleich zur Verwendung von Helium als Ablationsgas in der Gruppe der aromatischen Polymere ein um 56 % größeres Ablationskratervolumen für PES und in der Gruppe der nicht aromatischen Polymere ein um 34 % größeres Ablationskratervolumen für PMMA detektiert. Da während der Ablation hochreaktive Radikale gebildet werden, können durch die Reaktion mit Sauerstoff aus diesen leicht flüchtige Verbindungen entstehen, die schnell und effizient aus dem Ablationskrater entfernt werden können. Insbesondere bei PMMA ist dies eine Erklärung für das deutlich größere Ablationskratervolumen bei der Ablation in Sauerstoffatmosphäre. Die Sauerstoffatome des PMMA sind in der Polymerstruktur als Esterfunktion in einer Seitenkette eingebaut, wodurch eine Zersetzung unter Freisetzung von CO<sub>2</sub> möglich ist. Von Gupta et al. wurde ein möglicher Photodegradationsmechanismus beschrieben [182].

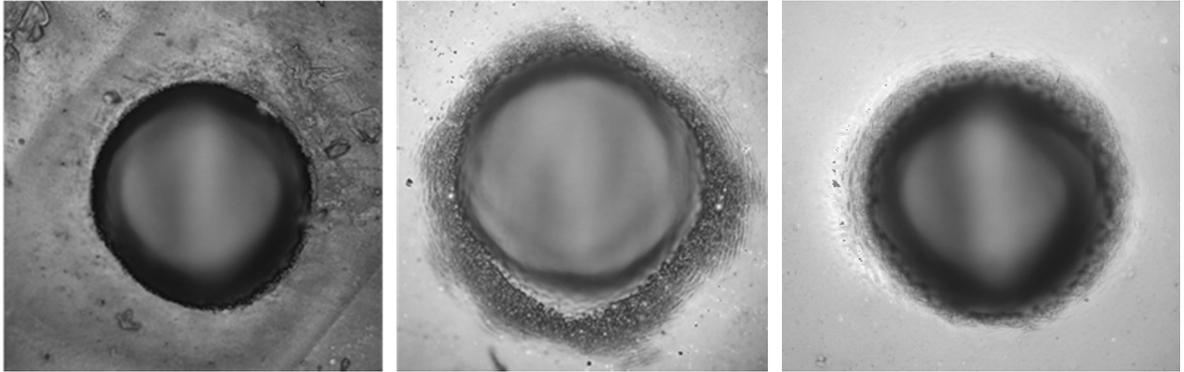
Die Zufuhr von Sauerstoff kann diesen Prozess zusätzlich beschleunigen, wodurch ein Ablationskrater mit entsprechend größerem Volumen gebildet wird. Generell ist eine Reaktion des zugeführten Sauerstoffs mit dem ablatierten Material sehr wahrscheinlich. Durchgeführte Partikelmessungen<sup>4</sup> zeigen eine deutliche Partikelgrößenreduktion bei der Ablation von Polymeren unter Verwendung von Sauerstoff gegenüber der Verwendung von Helium oder Argon als Ablationsgas auf.

Helium wird bei der Laserablation in der Regel Argon als Ablationsgas vorgezogen, da die Verwendung von Argon zur Bildung größerer Partikel führt [118]. Dies kann zu einer schlechteren Transport- und Ionisationseffizienz führen und somit einen erheblichen Beitrag zur elementaren Fraktionierung liefern. Entsprechende Ergebnisse konnte ebenfalls in den durchgeführten Partikelmessungen erzielt werden.

Mit diesem Wissen lassen sich die Ablagerungen auf der Oberfläche der Polymere um den Ablationskrater herum erklären. Bei der Ablation in Argonatmosphäre wurden schwarze Ablagerungen gefunden. Unter Verwendung von Helium oder Sauerstoff als Ablationsgas wurden deutlich weniger schwarze Ablagerungen gefunden, sie konnten jedoch auch hier nicht komplett vermieden werden (Abbildung 28).

---

<sup>4</sup> Fabian Börno; Analyse von Kunststoffadditiven mittels Laserablation gekoppelt mit induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie; Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin 2016



**Abbildung 28: Darstellung eines HIPS-Ablationskraters resultierend aus 100 Laserschüssen; links: Ablation unter Argon, Mitte: Ablation unter Helium, rechts: Ablation unter Sauerstoff**

Argon weist im Vergleich zu Helium eine höhere Dichte sowie eine geringere thermische Leitfähigkeit auf. Beide Effekte begünstigen die Bildung größerer Ablationsprodukte bei der Ablation in Argonatmosphäre. Die größere Dichte führt dazu, dass die Ablationsprodukte nicht so weit aus dem Ablationskrater in die umgebende Atmosphäre abgegeben werden können [105]. Durch die geringere thermische Leitfähigkeit von Argon wird die während des Ablationsprozesses entstehende thermische Energie weniger effizient abgeführt, wodurch es zu einem längeren Kondensationsprozess und der Bildung größerer Ablationskrater kommt [118]. Die verringerte Ablagerung von schwarzen Partikeln um die Ablationskrater bei der Ablation unter Sauerstoff ist auf die Reaktion von Sauerstoff mit den Ablationsprodukten und die damit verbundene Entstehung kleinerer beziehungsweise gasförmiger Ablationsprodukte zurückzuführen. Die Ablagerungen von geschmolzenem Material wurden bei der Ablation in Heliumatmosphäre nur auf den Oberflächen der Polyolefine sowie von POM detektiert. Dieselben Beobachtungen wurden ebenso bei der Ablation unter Argon und Sauerstoff gemacht. Mit den durchgeführten Partikelstudien<sup>4</sup> wurde nachgewiesen, dass es bei Verwendung von Sauerstoff zur Bildung kleinerer bzw. gasförmiger Ablationsprodukte kommt. Insofern ist davon auszugehen, dass es sich bei dem auf der Oberfläche detektierten Material nicht um Kondensationsprodukte, sondern um aus dem Krater gespritztes, geschmolzenes Material handelt.

#### **5.3.4 Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem <sup>13</sup>C-ICP-MS Signal unter Verwendung alternativer Ablationsgase**

Da ein Einfluss des Ablationsgases auf die entstehenden Ablationskrater besteht, wurde analysiert, wie sich dieser Zusammenhang auf die Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal auswirkt. Die undotierten Polymere wurden zu diesem Zweck unter Verwendung von Argon und Sauerstoff als Ablationsgas jeweils fünfmal mit 100 Laserschüssen ablatiert. Der ablatierte Kohlenstoff wurde erneut mit den zugehörigen Messsignalen korreliert.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde auch bei der Verwendung alternativer Ablationsgase mit angepasster Schusszahl (50 Laserschüsse für die Polyolefine sowie POM, 100 Laserschüsse für die übrigen Polymere) gearbeitet. Da es bei der Untersuchung des Einflusses einzelner Prozessparameter jedoch wichtig ist, die übrigen Prozessparameter konstant zu halten, werden im Folgenden nur die Ergebnisse mit 100 Laserschüssen diskutiert. Da die Experimente mit den angepassten Laserschusszahlen für verschiedene Ablationsgase zeitlich voneinander getrennt durchgeführt wurden, konnte nicht sichergestellt werden, dass andere Parameter wie bspw. ICP-MS Performance konstant waren.

Werden die Korrelationen zwischen ablatiertem Kohlenstoff und <sup>13</sup>C-ICP-MS-Intensität verglichen, kam es zwar im Detail zu Unterschieden, in der Größenordnung aber zu ähnlichen Ergebnissen wie bei der Verwendung von Helium als Ablationsgas. Die Korrelation für Argon als Ablationsgas ergab ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,869$  (Abbildung 29). Ein identisches Bestimmtheitsmaß wurde für die Ablation mit 100 Laserschüssen unter Heliumatmosphäre erhalten. Bei der Ablation unter Sauerstoffatmosphäre lag das Bestimmtheitsmaß bei  $R^2 = 0,953$  (Abbildung 30). Diese Korrelation war höher und somit besser als die vergleichbare Korrelation unter Heliumatmosphäre. Die Ablation in der Sauerstoffatmosphäre führte jedoch bei POM und PP zu sehr tiefen Ablationskratern, die nicht mit dem konfokalen Mikroskop analysiert werden konnten.

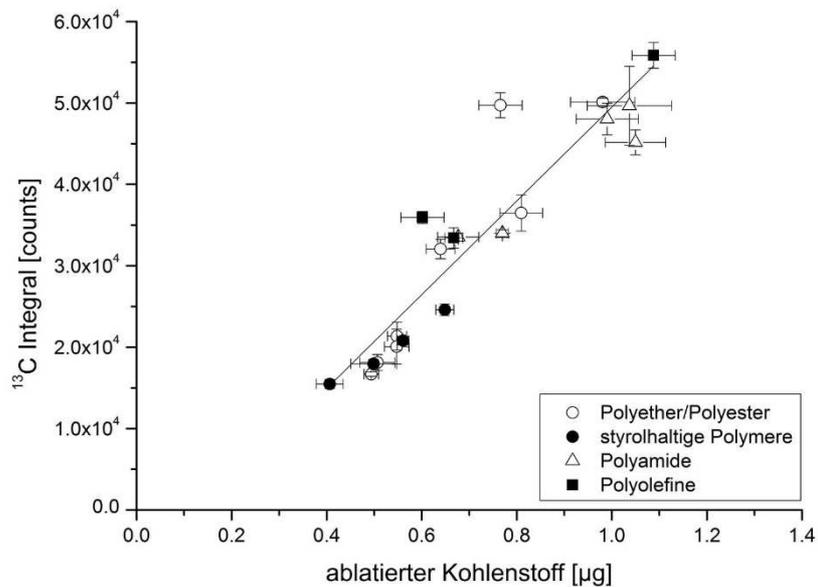


Abbildung 29: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$  Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in Ar-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,869$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 52 entnommen werden

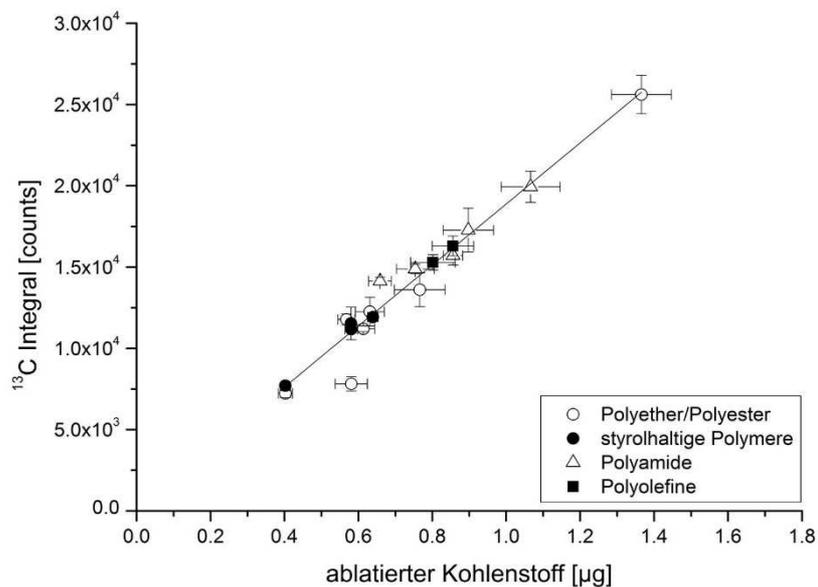


Abbildung 30: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$  Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 18 Polymere in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre mit 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,953$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 53 entnommen werden

Wenn die Polymere POM und PP, die bei der Ablation in Sauerstoffatmosphäre nicht gemessen werden konnten, aufgrund der besseren Vergleichbarkeit aus den Korrelationen „Ablation unter Heliumatmosphäre“ und „Ablation unter Argonatmosphäre“ entfernt werden, ergeben sich für beide Korrelationen Verbesserungen im

Bestimmtheitsmaß. Das Bestimmtheitsmaß der Korrelation „Ablation unter Heliumatmosphäre“ konnte von  $R^2 = 0,885$  auf  $R^2 = 0,927$  und das Bestimmtheitsmaß der Korrelation „Ablation unter Argonatmosphäre“ konnte von  $R^2 = 0,869$  auf  $R^2 = 0,901$  verbessert werden. Insbesondere das Bestimmtheitsmaß „Ablation unter Heliumatmosphäre“ ist somit ähnlich hoch wie das der Korrelation „Ablation unter Sauerstoffatmosphäre“.

Diese Ergebnisse deuten ebenfalls darauf hin, dass die Messung der Ablationskrater von POM und PP, die mit 100 Laserschüssen unter Helium- und Argonatmosphäre erzeugt wurden, fehlerbehaftet sind. Weiterhin kann die Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes dadurch zustande gekommen sein, dass zumindest mit POM eine Probe aus der Korrelation entfernt wurde, die bei der Ablation große Ablationspartikel bildet. Große Ablationsprodukte weisen eine schlechtere Transport- und Ionisationseffizienz auf, wodurch die Korrelationen verschlechtert werden können.

Die Experimente wurden aufgrund der zum Teil sehr tiefen beziehungsweise nicht auswertbaren Ablationskrater, die unter Sauerstoffatmosphäre erhalten wurden, wiederholt. Dabei wurden die Polymere LD-/HD-PE, PP, PMMA und POM erneut mit 50 Laserschüssen, die übrigen Polymere mit 100 Laserschüssen pro Ablationsort ablatiert (Abbildung 31). Das daraus resultierende Bestimmtheitsmaß lag bei  $R^2 = 0,956$  und ist somit identisch zu dem zuvor erhaltenen Bestimmtheitsmaß.

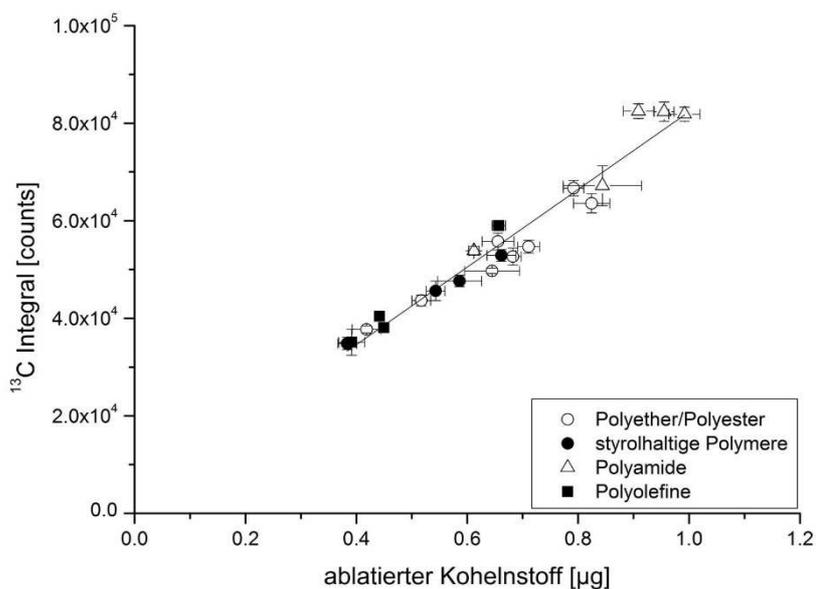


Abbildung 31: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,956$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 54 entnommen werden

Auffällig sind die unterschiedlichen Signalintensitäten, die sowohl für die unterschiedlichen Ablationsgase als auch für identische Ablationsgase in verschiedenen Testreihen erhalten wurden. Insbesondere über einen Zeitraum von mehreren Monaten und Jahren beeinflussen getauschte Hardwarekomponenten zusätzlich die Messergebnisse. Speziell die Parameter Zerstäubergasfluss und AutoLens-Funktion haben einen signifikanten Einfluss auf die Signalintensität und sind sorgfältig zu optimieren. Dabei kann nicht eine identische Optimierungsdatei für verschiedene Ablationsgase verwendet werden, jedes Ablationsgas bedarf einer eigenen Optimierungsdatei. Auch die zur Optimierung des Flüssigaufgabesystems genutzte Lösung kann nicht verwendet werden, für die Laserablation ist ein fester Standard zu nutzen. Trotz durchgeführter Optimierungen war es im Rahmen dieser Arbeit nicht immer möglich, identische Signalintensitäten bei ähnlichen Messreihen zu erhalten.

Die Ergebnisse aus den Messreihen mit 100 Laserschüssen für die unterschiedlichen Ablationsgase (Abbildung 25, Abbildung 29 und Abbildung 30) wurden in unmittelbarer zeitlicher Abfolge nacheinander erstellt und sind somit hinsichtlich der Hardwarebedingungen nahezu identisch. Ein Vergleich der integrierten  $^{13}\text{C}$ -Intensitäten ergibt in der Regel die höchsten Signalintensitäten bei der Verwendung von Helium als Ablationsgas, die geringsten Signalintensitäten hingegen für die Ablation in Sauerstoffatmosphäre. Dies wurde auch in weiteren Versuchsreihen beobachtet.

Dass die Signalintensitäten bei der Ablation in Argon nicht so hoch waren wie diejenigen bei der Ablation in Helium, lässt sich durch die größeren Ablationspartikel erklären, die bei der Ablation unter Argonatmosphäre entstehen. Größere Ablationspartikel weisen eine schlechtere Transport- und Ionisationseffizienz auf und haben somit einen negativen Einfluss auf die Signalintensität, da weniger Material in das Plasma transportiert und hier weniger stark ionisiert wird. Entsprechend fallen die Intensitäten niedriger aus.

Unter Verwendung von Sauerstoff entstehen kleinere beziehungsweise gasförmige Ablationsprodukte. Diese weisen zwar eine bessere Transporteffizienz auf, unterliegen aber im Plasma einer früheren Ionisierung. Diese frühere Ionisierung kann sich aufgrund der erhöhten Massendiskriminierung wiederum negativ auf die Intensität auswirken.

### 5.3.5 Grundlegende Untersuchungen zu der Ablationskraterform unter Verwendung des 193 nm Lasers

Die Verwendung eines anderen Laserablationssystems mit einer Wellenlänge von 193 nm hat Auswirkungen auf die sich ausbildenden Kraterformen unterschiedlicher Polymertypen. Unter den gewählten Ablationsbedingungen wurde für sämtliche ablatierte Kunststoffe eine ebene, zylindrische Form des Ablationskraters beobachtet. Die entstandenen Ablationskrater ähnelten in ihrer Form denjenigen des mit voller Leistung betriebenen 213 nm Lasers. Auch beim Einsatz des 193 nm Lasers konnten schwarze Ablagerungen auf dem Ablationsfenster detektiert werden. Die Ablationskratervolumen hingegen waren in der Größenordnung ähnlich denen unter Verwendung des 213 nm Lasers (Abbildung 32). Auffällig war jedoch, dass die Ablationskratervolumen bei dem 193 nm Laser weniger stark voneinander abwichen als bei dem 213 nm Laser. Dies kann darin begründet liegen, dass Photonen bei kürzerer Wellenlänge energiereicher sind und es somit zu einem effektiveren Bindungsbruch kommt und dass andere Parameter wie UV-Absorption oder Glasübergangstemperatur eine geringere Rolle spielen.

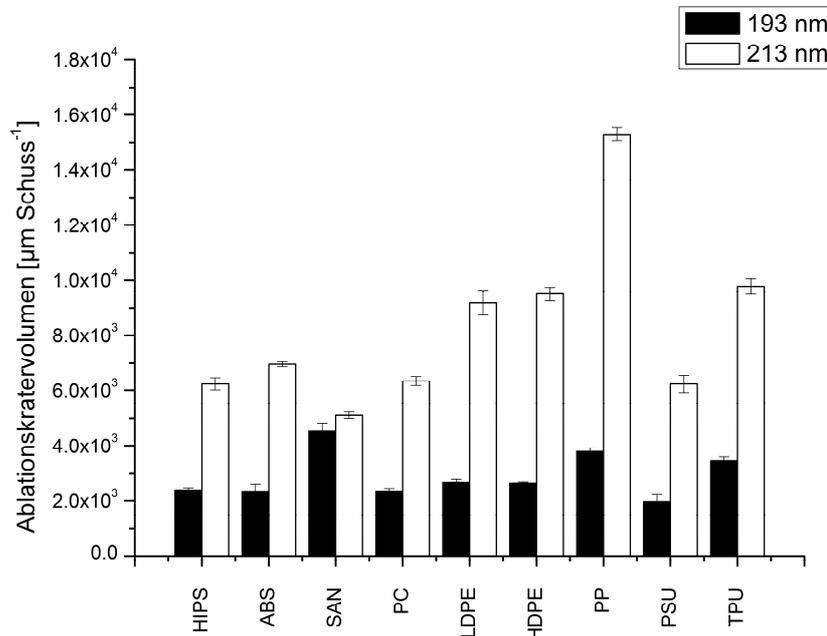


Abbildung 32: Ablationskratervolumen pro Laserschuss für verschiedene Laserwellenlängen; schwarz: 193 nm, weiß: 213 nm

### **5.3.6 Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem $^{13}\text{C}$ -ICP-MS Signal bei Verwendung des 193 nm Lasers**

Die Verwendung eines Lasers mit 193 nm Wellenlänge bringt bei der Ablation von undotierten Polymeren keinen signifikanten Vorteil. Für die Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und gemessenem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal ergab sich mit  $R^2 = 0,943$  ein Bestimmtheitsmaß, das dem des 213 nm Lasers unter Standardbedingungen entsprach (Abbildung 33). Wird LDPE aus der Korrelation entfernt, resultierte ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,989$ .

Bei Betrachtung der integrierten  $^{13}\text{C}$ -Intensitäten wird deutlich, dass diese bei dieser Versuchsanordnung um mehrere Größenordnungen höher liegen als bei den übrigen Experimenten. Dies ist jedoch nicht auf die Verwendung des alternativen Lasersystems zurückzuführen, sondern darauf, dass bei diesen Untersuchungen zusätzlich ein ICP-MS mit modernster Technik und deutlich optimierter Empfindlichkeit eingesetzt wurde. Da die Ablationskratervolumen bei der Ablation mit dem 193 nm Laser vergleichbar zu denen der Ablation mit dem 213 nm Laser waren, ist davon auszugehen, dass in beiden Fällen eine ähnliche Menge an Probe ablatiert wurde. Weiterhin werden bei der Ablation von Polymeren mit einem 213 nm Laser bereits gasförmige Ablationsprodukte bzw. kleine Partikel gebildet, wodurch eine Verbesserung in der Transport- und Ionisationseffizienz bei Verwendung eines 193 nm Lasers unwahrscheinlich ist. Die verbesserte Intensität ist somit sehr wahrscheinlich nahezu vollständig auf das ICP-MS-System zurückzuführen.

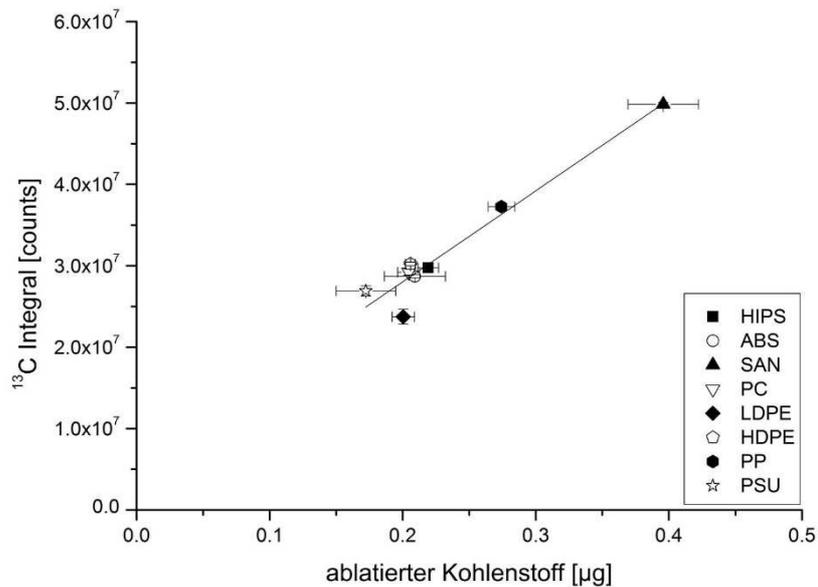


Abbildung 33: Lineare Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C-Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 8 Polymere unter Verwendung eines 193 nm Lasers in He-Atmosphäre mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,943$

### 5.3.7 Einfluss von Dotierungen

Für eine erfolgreiche Korrektur matrixbedingter Effekte in der Laserablation ist nicht nur der Zusammenhang zwischen <sup>13</sup>C-Intensität und ablatiertem Kohlenstoff der undotierten Proben wichtig, vielmehr muss dieser Zusammenhang auch für dotierte Proben zutreffen. Aufgrund der mit den undotierten Polymeren erzielten Ergebnisse wurde die Analyse des Zusammenhanges zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal auf elementdotierte Polymere ausgeweitet. Insgesamt kamen zu diesem Zweck elf Polymere zum Einsatz, die mit unterschiedlichen Elementen und Elementverbindungen in verschiedenen Konzentrationen in die Polymere eingearbeitet wurden. Im Folgenden werden die in Tabelle 10 angegebenen Bezeichnungen verwendet, die zur besseren Übersicht an dieser Stelle noch einmal abgebildet ist.

Aufgrund der bisherigen Erfahrungen wurden LDPE-, HDPE- und PP-Proben mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt ablatiert, die übrigen dotierten Polymertypen ABS, PS und PC mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt.

**Tabelle 10: Verwendete Polymere zur Untersuchung des Einflusses von Additiven auf die Korrelation von integrierem <sup>13</sup>C-Signal und ablatiertem Kohlenstoff**

<b>Bezeichnung</b>	<b>Polymer</b>	<b>Dotierung</b>	<b>Verbindung</b>
MB 215	LDPE	1,0% Zn	ZnO
MB 289	LDPE	15 % Ti	TiO <sub>2</sub>
MB 290	LDPE	15 % Ca	CaO
MB 358	LDPE	1,7 % Sr	SrCO <sub>3</sub>
MB 529	HDPE	5 % Ti	TiO <sub>2</sub>
MB 476	PP	1,0 % Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MB 393	ABS	0,75 % Irganox	Irganox, Naugard
MB 436	ABS	0,3 % Ca; 4 % Sb; 10% Br	CaCO <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Decabrombiphenylether
MB 440	ABS	0,4 % Ti; 2,5 % Sb	TiO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MB 538	PS	5 % Ti	TiO <sub>2</sub>
MB 420	PC	1 % Ba	BaCO <sub>3</sub>

Die Dotierung von Polymeren mit Elementverbindungen hat sowohl einen direkten Einfluss auf das Ablationskratervolumen als auch auf das detektierte <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal. Dabei ist ein Unterschied zwischen aromatischen und nicht aromatischen Polymeren nicht erkennbar. Während in der Kategorie der Polyolefine die dotierten LDPE-Proben ein größeres Ablationskratervolumen aufweisen, ergibt sich für HDPE ein ähnliches, für PP jedoch ein kleineres Ablationskratervolumen als für die undotierten Proben. Die Ablation von dotierten ABS-Proben resultierte in geringeren Ablationskratervolumen als für undotiertes ABS. Für PS ergab sich ein größeres Ablationskratervolumen für die dotierte Probe, für PC war das Ablationskratervolumen statistisch gleich (Abbildung 34).

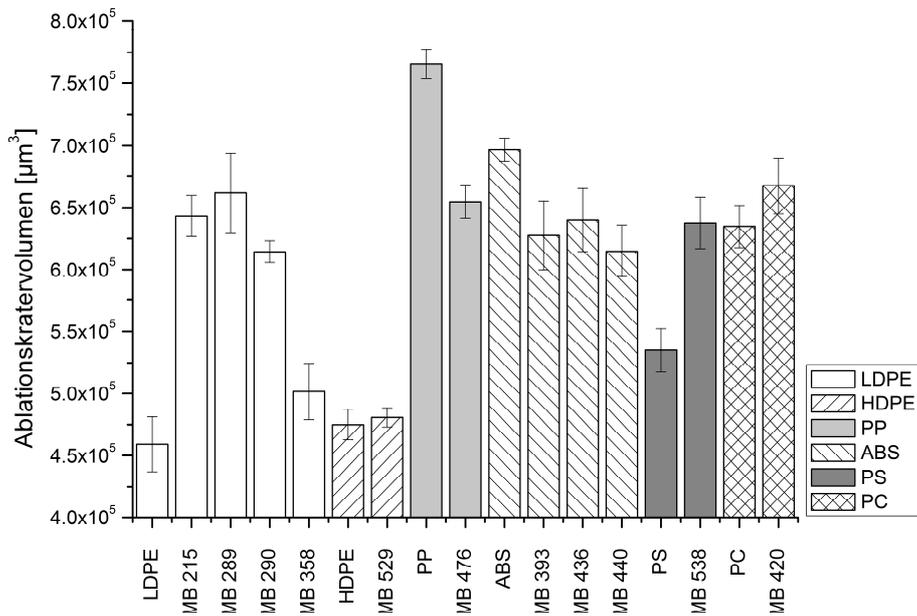


Abbildung 34: Ablationskratervolumen von dotierten und undotierten Proben im Vergleich

Zur Klärung der beobachteten Ergebnisse wurden von den Proben UV/VIS-Spektren aufgenommen, um eine mögliche Erklärung für die Ergebnisse über die Absorption zu erhalten (Abbildung 35).

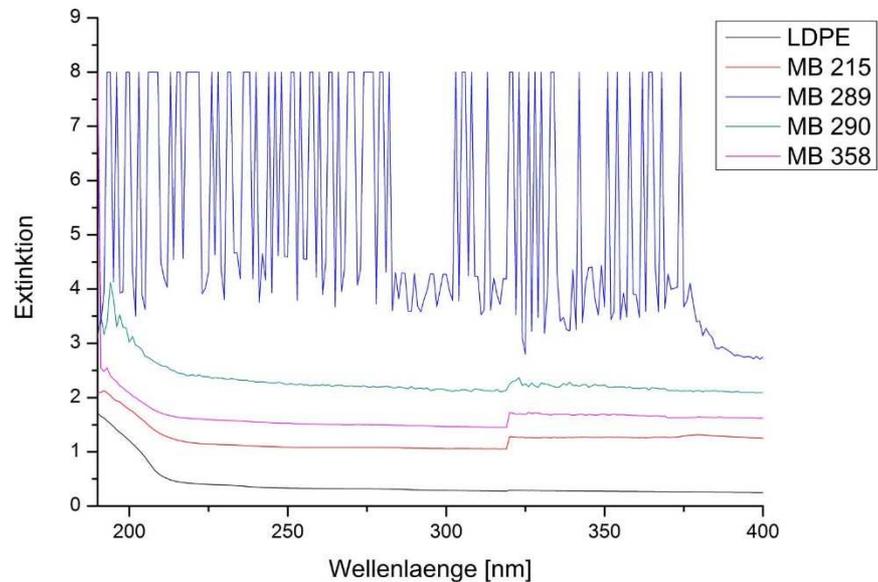
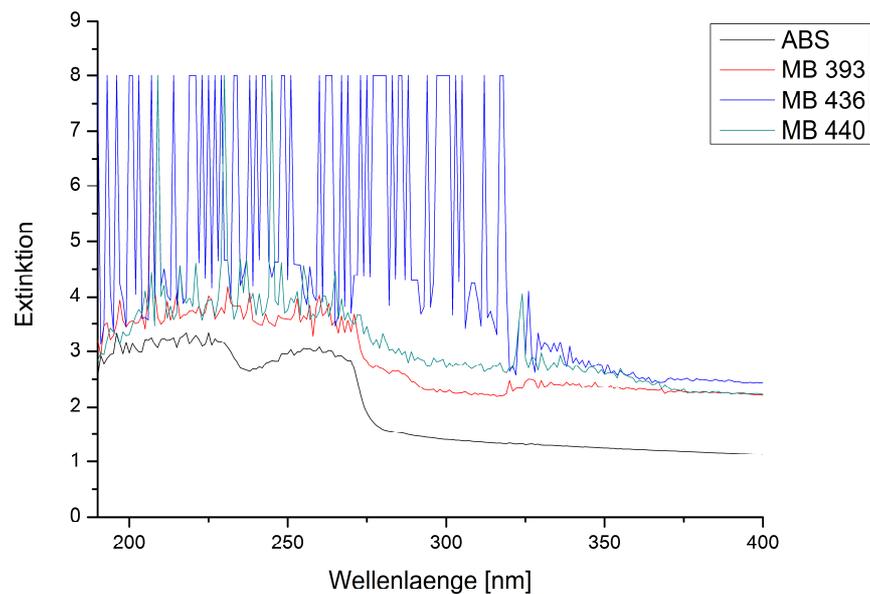


Abbildung 35: UV/VIS-Spektren im Bereich von 190 bis 400 nm von undotierten und dotierten LDPE-Proben im Vergleich

Erwartungsgemäß wurde die Absorption der dotierten LDPE-Proben im Vergleich zu den undotierten LDPE deutlich erhöht. Aus den Spektren ist ebenfalls zu entnehmen, dass es mit steigender Dotierung zu einer stärkeren Absorption kommt. Die Probe MB 289 wurde mit dem UV-Absorber  $\text{TiO}_2$  dotiert. Die Absorption dieser Probe ist so groß, dass keine genaue Aussage über die Absorption getroffen werden kann. Lediglich die Aussage, dass diese Probe die größte Absorption der untersuchten Proben aufweist, kann getätigt werden.

Aufgrund von Literaturdaten war wegen der UV-Absorption ein von der tatsächlichen Ablationskratervolumenänderung abweichendes Ergebnis erwartet worden. Die Dotierung von Lithiumtetraboratproben führte mit steigender UV-Absorption zu geringeren Ablationskratern [177]. Die Dotierung mit UV absorbierenden Additiven hatte für LDPE jedoch einen gegenteiligen Effekt. Das Ablationskratervolumen war für die dotierten Polymere größer als für undotiertes LDPE. Wie bereits zuvor beschrieben, sind bei der Laserablation von Kunststoffen jedoch nicht nur die UV-Absorption, sondern auch weitere Faktoren zu berücksichtigen. Die Dotierung von ABS hatte aufgrund der bereits starken Absorption von undotiertem ABS einen geringeren Einfluss als es bei LDPE der Fall war. Dennoch konnte auch in diesem Fall eine größere Absorption für höher dotierte Polymere bestimmt werden. Die Probe MB 436 weist die höchste Dotierung auf und zeigte die intensivste Absorption. Im Gegensatz zu den LDPE-Proben führten die stärkeren Absorptionen der dotierten ABS-Proben zu geringeren Ablationskratervolumen als bei undotiertem ABS (Abbildung 36).

Die stärkere Absorption bewirkt eine höhere Ablationsrate in Polymeren ohne aromatische Ringstrukturen. Die durch die Additive absorbierte Energie kann wieder an das Polymer abgegeben werden, wodurch ein effektiverer Bindungsbruch entstehen kann, was zu höheren Ablationskratervolumen führt. Polymere mit aromatischen Systemen hingegen können die Energie, die von dem Additiv auf das Polymer übertragen wird, besser verteilen und im Molekül stabilisieren. Bei einer hohen Dotierung ist zu berücksichtigen, dass die Ablationsrate der partikulär dotierten Elementverbindungen ebenfalls einen Einfluss auf die Ablationsrate der Probe hat. Besitzt das Additiv eine geringere Ablationseffizienz als das Polymer, resultiert dies auch in einem geringen Ablationskratervolumen.

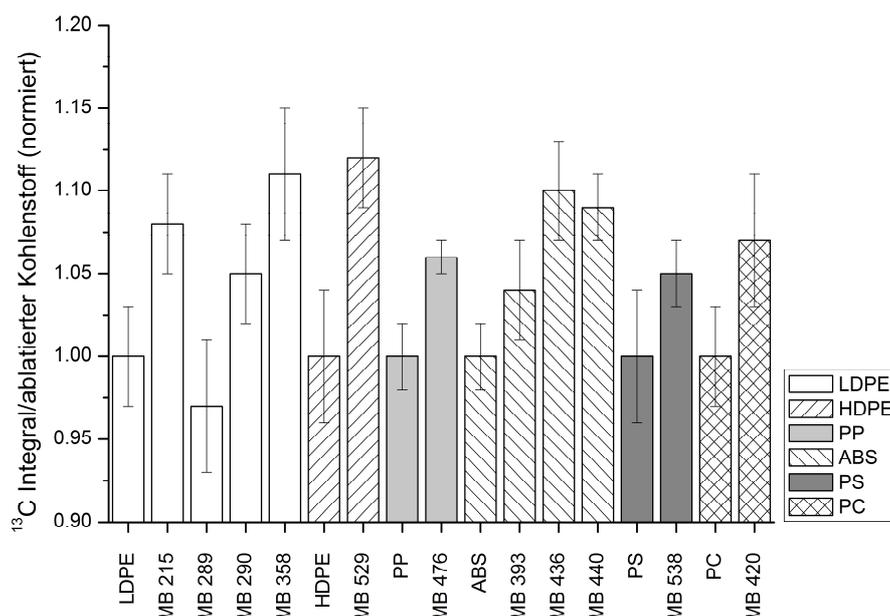


**Abbildung 36: UV/VIS-Spektren im Bereich von 190 bis 400 nm von undotierten und dotierten ABS-Proben im Vergleich**

Da die verschiedenen Additive sehr unterschiedliche Einflüsse auf das Ablationskratervolumen haben, war eine detailliertere Betrachtung dieser Einflüsse auf das  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal notwendig. Die Ergebnisse der variierenden Ablationskratervolumen wurden für die integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signale in den meisten Fällen bestätigt. Die integrierten  $^{13}\text{C}$ -Intensitäten waren für die undotierten LDPE- und PS-Proben geringer als für die entsprechenden Proben der elementdotierten Proben. Für die entsprechend dotierten bzw. undotierten ABS- und PP-Proben verhielt es sich umgekehrt. Für HDPE und PC wurden  $^{13}\text{C}$ -Intensitäten bestimmt, die für die dotierten Polymere um circa zehn Prozent höher lagen als die der undotierten Polymere.

Aufgrund der unterschiedlichen Dotierung und der daraus resultierenden geänderten Kohlenstoffgehalte kann anhand des reinen  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signals keine Aussage über eine mögliche Korrektur getroffen werden. Zwar ist eine Berechnung des Kohlenstoffgehaltes in den Modellproben möglich, in realen Proben mit unbekannter Dotierung entfällt diese Möglichkeit jedoch.

Zur Beurteilung des Einflusses der Dotierung auf eine mögliche Korrektur wurde ein Verhältnis aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff gebildet. Wenn kein Einfluss der Dotierung besteht, muss das Verhältnis der dotierten Proben mit dem der undotierten Proben übereinstimmen. Zur besseren Übersicht wurden die Verhältnisse der dotierten Proben auf das Verhältnis der undotierten Proben normiert (Abbildung 37).



**Abbildung 37: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der jeweiligen Proben, normiert auf die zugehörigen undotierten Polymere**

Das Verhältnis war für die meisten Proben innerhalb einer Abweichung von fünf Prozent, es wurden jedoch auch Abweichungen von bis zu zwölf Prozent im Vergleich zu den undotierten Polymeren bestimmt. Bis auf eine Ausnahme (MB 289 – LDPE mit 15 % Ti) wurden für alle dotierten Proben größere Verhältnisse im Vergleich zu den undotierten Proben ermittelt.

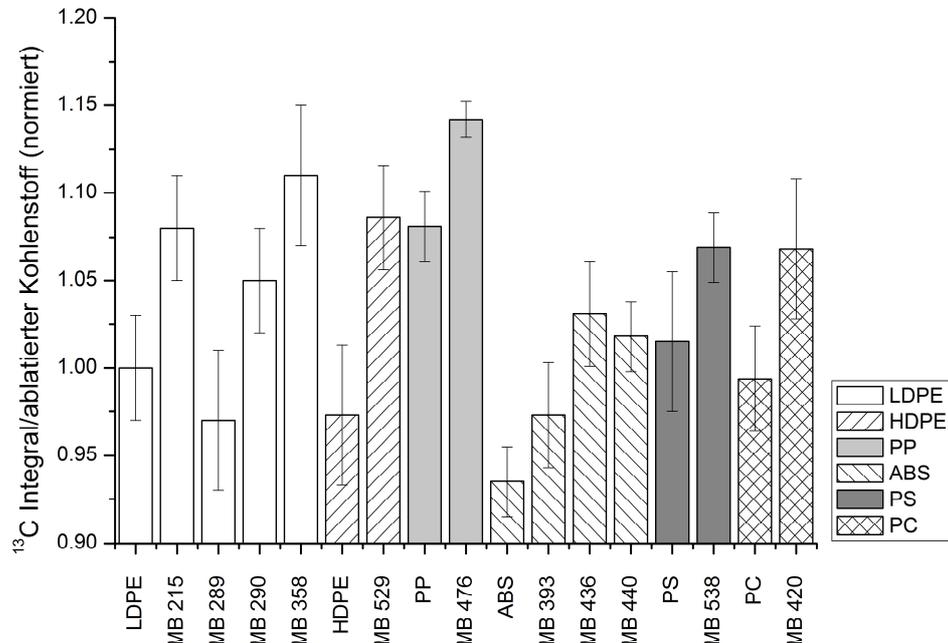
Ein größeres Verhältnis bedeutet eine höhere Empfindlichkeit bei der Messung des Kohlenstoffsignals. Tritt eine erhöhte Empfindlichkeit auf, kann dies auf elementare Fraktionierung zurückzuführen sein.

Da die Polymere einen unterschiedlichen Additivierungsgrad aufweisen und nicht mit identischen Additiven dotiert wurden, ist ein Bezug zu den einzelnen Additiven nicht möglich. Jedoch scheint der Additivierungsgrad eine untergeordnete Rolle zu spielen. LDPE wurden zum einen mit 1,0 % Zink (MB 215) und zum anderen mit 15 % Calcium (MB 290) dotiert, die Empfindlichkeiten waren jedoch ähnlich.

Ein Einfluss auf die Empfindlichkeit kann aus den entstehenden Ablationsprodukten und deren Größe entstehen. Dieser Einfluss konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht analysiert werden, da die notwendige Technik nicht zur Verfügung stand.

Zur Realisierung einer allgemeingültigen, matrixunabhängigen Korrektur ist es notwendig, dass die Verhältnisse nicht nur innerhalb der identischen Kunststoffe identisch sind, sondern dass dies auch für mehrere unterschiedliche Kunststoffe gegeben

ist. Aus diesem Grunde wurden die Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und dem ablatierten Kohlenstoff der undotierten und dotierten Proben auf die undotierte LDPE-Probe bezogen (Abbildung 38).



**Abbildung 38: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der jeweiligen Proben, normiert auf die undotierte LDPE-Probe**

Basierend auf der zuvor erhaltenen guten Korrelation zwischen integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und ablatiertem Kohlenstoff der undotierten Proben, ergab dieser Bezug nur eine geringe Änderung der Verhältnisse. Mit Ausnahme von zwei Proben wurden Verhältnisse im Bereich von zehn Prozent oder weniger ermittelt. Dabei lagen die undotierten Polymere in einem näheren Bereich zu LDPE als die dotierten Polymere. Fast alle dotierten Proben zeigten eine gesteigerte Empfindlichkeit den undotierten Polymeren gegenüber. Dabei war die Steigerung unabhängig vom Grad der Dotierung, wie für die LDPE-Proben gezeigt werden konnte.

Inwieweit der Dotierungsgrad Einfluss auf die Verhältnisse und somit auf die Empfindlichkeit hat, wurde mit LDPE als Basispolymer überprüft. Zu diesem Zweck wurde eine Konzentrationsreihe mit ansteigenden Titangehalten (Tabelle 11) erstellt und die Ergebnisse wurden analysiert. Die Normierung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und ablatiertem Kohlenstoff zeigt keine Abhängigkeit vom Dotierungsgrad der Polymere (Abbildung 39). Im Vergleich zu den zuvor dargestellten Untersuchungen ist der Einfluss der Dotierung geringer geworden.

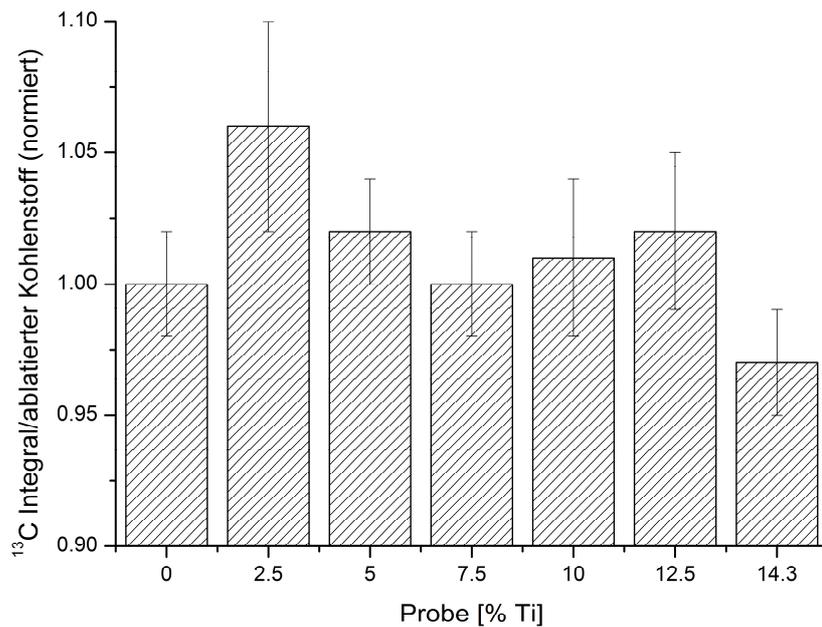


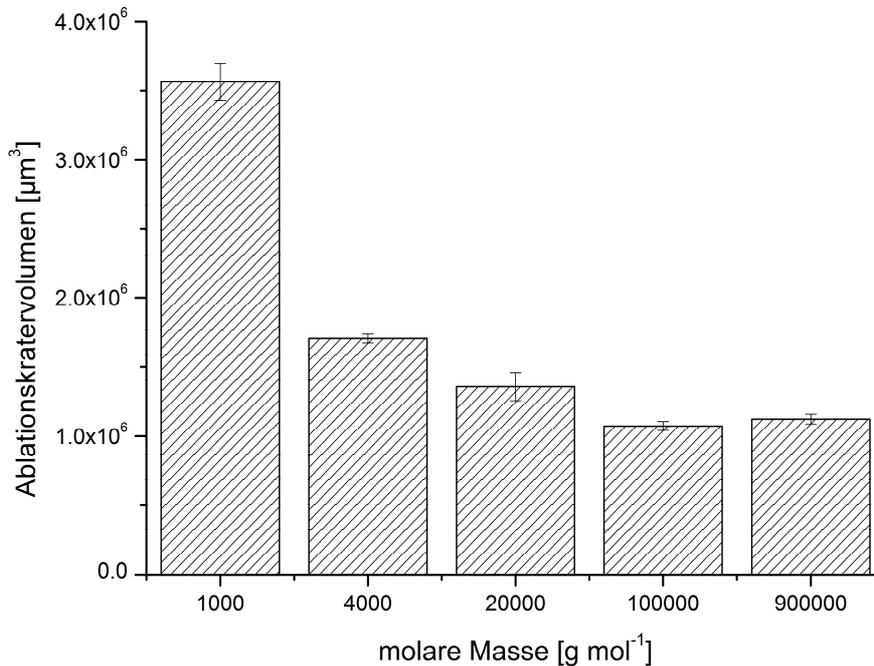
Abbildung 39: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der mit Titan dotierten LDPE-Proben, normiert auf die undotierte LDPE-Probe

### 5.3.8 Einfluss der molaren Masse

Die Additive hatten in den Untersuchungen einen eindeutigen, aber nicht einheitlichen Einfluss auf das Ablationskratervolumen und die Empfindlichkeit der Kohlenstoffmessung gezeigt. Bei der Dotierung ist es erforderlich, das Basispolymer zu erwärmen, um es zu plastifizieren. Je nach Temperatur und Dauer der Temperaturbelastung kann es somit bei der Verarbeitung von Polymerprodukten zu einem Kettenabbau und somit zu einer Verringerung der molaren Masse des Polymers kommen.

Da eine Analyse der molaren Masse der verwendeten Proben gerätetechnisch nicht zu realisieren war, wurde der Einfluss der molaren Masse auf die Korrelation zwischen integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und ablatiertem Kohlenstoff mittels Polyethylenglykol untersucht. Polyethylenglykol ist für die Gaschromatografie in unterschiedlichen molaren Massen zu erhalten. In dieser Studie kamen fünf Proben mit molaren Massen von 1.000 bis 900.000  $\text{g mol}^{-1}$  zum Einsatz (Tabelle 9).

Bei der Analyse stellte sich heraus, dass die molare Masse einen sehr starken Einfluss auf die Ablationskrater nimmt. Insbesondere die Ablationskratervolumen des Polymers mit geringer molarer Masse waren sehr groß (Abbildung 40).

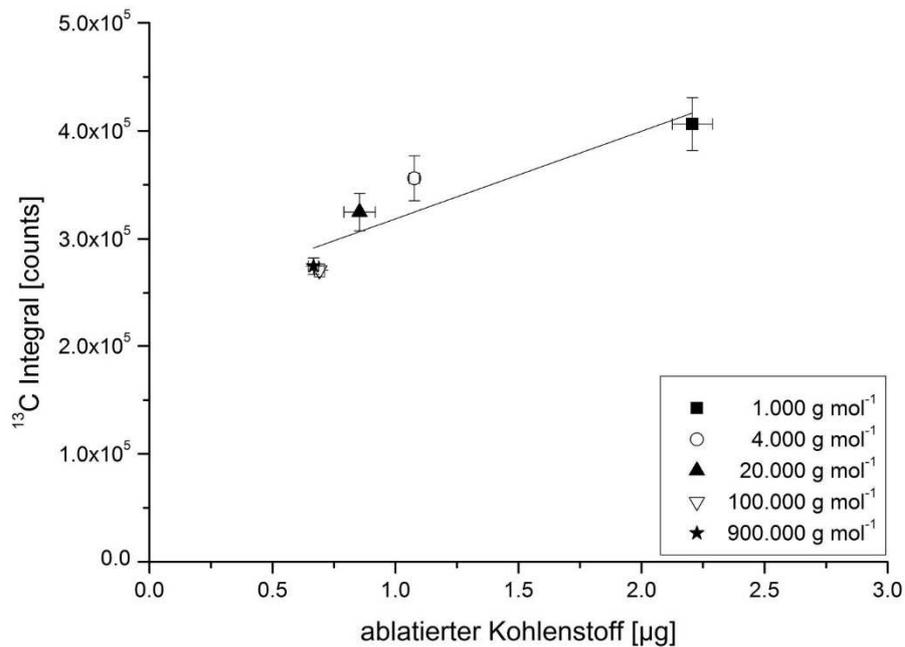


**Abbildung 40: Ablationskratervolumen unterschiedlicher Polyethylenglykolproben erzeugt mit 50 Laserschüssen**

Die Abnahme des Ablationskratervolumens war von der Probe mit einer molaren Masse von 1.000 g mol<sup>-1</sup> zu der Probe mit einer molaren Masse von 4.000 g mol<sup>-1</sup> am größten. Bei weiterer Zunahme der molaren Masse war die Abnahme des Ablationskratervolumens nicht mehr so stark ausgebildet und die Ablationskratervolumen der Proben mit 100.000 g mol<sup>-1</sup> und 900.000 g mol<sup>-1</sup> waren sogar nahezu identisch.

Je geringer die molare Masse, desto weniger Energie wird benötigt, um die feste Probe in kleine oder gasförmige Ablationsprodukte zu überführen. Da weniger Energie für diesen Prozess verwendet werden muss, kann mit gleicher Energie mehr Material ablatiert werden, sodass ein tieferer Ablationskrater entsteht.

Wird das <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal dem ablatierten Kohlenstoff gegenüber aufgetragen, weicht die Probe mit einer molaren Masse von 1.000 g mol<sup>-1</sup> stark von der Korrelation ab (Abbildung 41). Aufgrund der hohen Abtragsrate kommt es zu sehr tiefen Ablationskratern. Die Abweichung von der Korrelation kann verschiedenen Ursprungs sein. Bei Betrachtung der Korrelation wird deutlich, dass die Empfindlichkeit für diese Probe geringer ist als die der anderen Proben.



**Abbildung 41: Lineare Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C-Signals und des ablatierten Kohlenstoffs der PEG-Polymere in He-Atmosphäre mit 50 Laserschüssen mit  $R^2 = 0,831$**

Dies wird auch bei Betrachtung des Verhältnisses aus <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal und ablatiertem Kohlenstoff deutlich (Abbildung 42). Entweder kommt es aufgrund des tiefen Ablationskraters zu ungenauen Volumenmessungen oder das Plasma des ICP wird durch die hohe Probenfracht überladen. Durch die aus der hohen Probenmenge resultierende Abkühlung des Plasmas könnten niedrigere Intensitäten erzielt werden. Bei höheren molaren Massen ist dieser Effekt deutlich geringer ausgeprägt. Für höhere molare Massen besteht eine eindeutigere Korrelation zwischen gemessenem <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal und dem ablatierten Kohlenstoff. Da die Polymere in der Regel sehr viel höhere molare Massen als  $1.000 \text{ g mol}^{-1}$  aufweisen, kann geschlossen werden, dass, selbst wenn sich die molare Masse bei der Verarbeitung der Polymere verringert, die Korrelation weiterhin gegeben ist und diese Größe nicht signifikant zur elementaren Fraktionierung beiträgt.

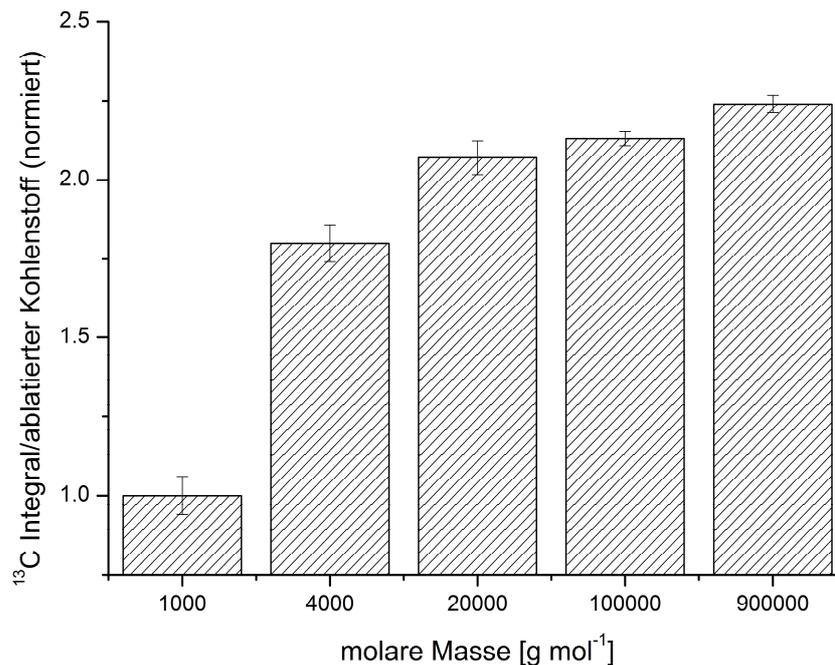


Abbildung 42: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der PEG-Proben, normiert auf die PEG-Probe mit  $1000 \text{ g mol}^{-1}$

### 5.3.9 Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal mit dotierten Polymeren

Aus den Untersuchungen zu den dotierten Polymeren und Polymeren mit variierender molarer Masse geht hervor, dass mit Ausnahme von Proben sehr geringer molarer Masse keine gravierende Abweichung der Empfindlichkeiten existiert. Werden aus den Daten der in Abschnitt 5.3.7 analysierten Proben Korrelationen aus dem integrierten  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS Signal und dem ablatierten Kohlenstoff erstellt, so ergibt sich für die dotierten Polymere ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,913$  (Abbildung 43). Werden diese elementdotierten Polymere mit in die Korrelation der undotierten Polymere (Abbildung 26) eingebunden, ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,978$  (Abbildung 44).

Somit konnte gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen dem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und dem bei der Laserablation freigesetzten Kohlenstoff nicht nur für undotierte, sondern auch für elementdotierte Proben, unabhängig von ihrem Dotierungsgrad, besteht. Diese Erkenntnis dient als Grundlage zur Entwicklung eines auf dem Matrixelement Kohlenstoff basierenden, universell anwendbaren Korrekturverfahrens.

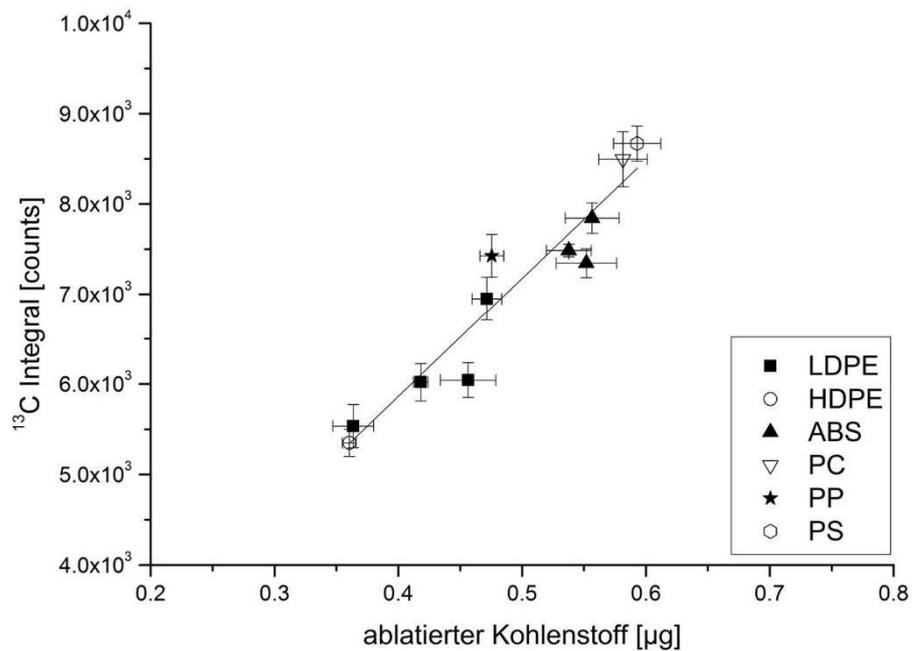


Abbildung 43: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für elf elementdotierte Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen,  $R^2 = 0,913$

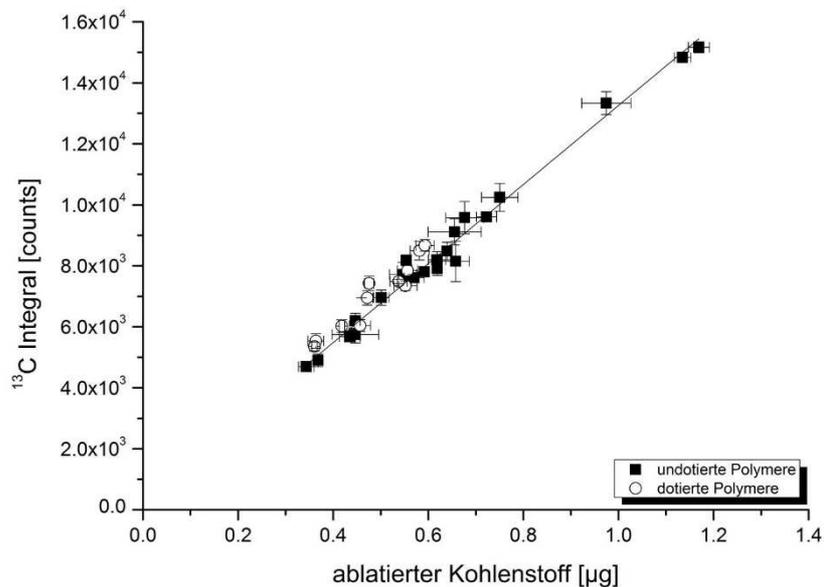


Abbildung 44: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 undotierte Polymere und elf elementdotierte Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen,  $R^2 = 0,978$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 55 entnommen werden

## 5.4 Kalibrierung der LA-ICP-MS

### 5.4.1 Homogenitätsstudien an polymeren in-house Standardmaterialien

#### Einfluss der Verarbeitungsdauer

Wenn polymere Standardmaterialien in Verbindung mit ortsauflösenden Verfahren eingesetzt werden sollen, ist eine homogene Elementverteilung Voraussetzung. Aus diesem Grund ist eine entsprechende Verarbeitungszeit bei der Herstellung der Standardmaterialien mittels Knetkammermethode notwendig. Da sich die polymere Matrix jedoch bei längerer Temperaturbelastung abbaut, ist die Verarbeitungszeit so zu wählen, dass es zu einer homogenen Verteilung kommt, die Matrix aber nicht zu stark belastet wird. Aus diesem Grunde wurden Standardmaterialien mit unterschiedlichen Knetzeiten hergestellt und mittels LA-ICP-MS und  $\mu$ -RFA analysiert.

Aus den erhaltenen LA-ICP-MS-Messungen wurde von jeder der sieben Einzelmessungen die relative Standardabweichung der Signalverläufe gebildet. Aus den sieben Einzelmessungen wurde der Mittelwert der relativen Standardabweichungen mit Standardabweichungen berechnet. Beispielhaft soll dies für Arsen in der Probe mit einer Knetzeit von drei Minuten dargestellt werden. Die Signale der Einzelmessungen sind in Abbildung 45 dargestellt, die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken eingezeichnet. Zur besseren Visualisierung wurden die Signalverläufe mit einem Versatz in der Y-Achse dargestellt.

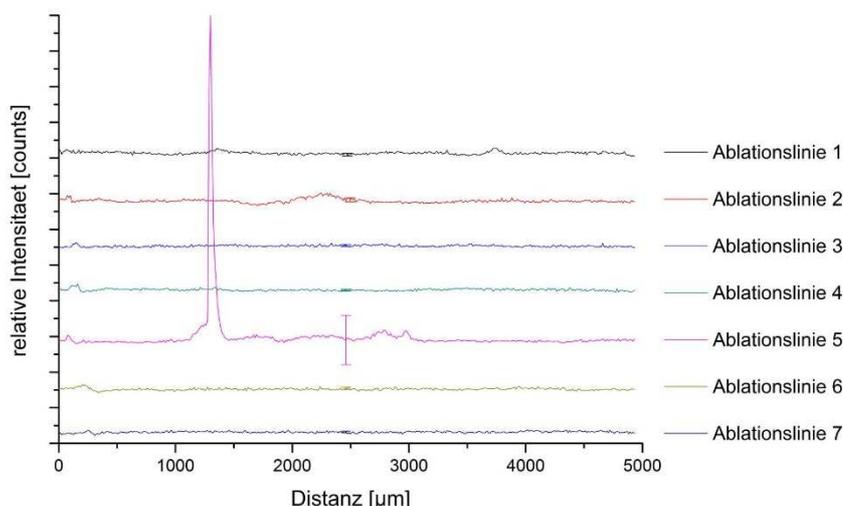


Abbildung 45: relative Signalverläufe für  $^{75}\text{As}$  der sieben Einzelablationen der Probe mit drei Minuten Knetzeit; Standardabweichung dargestellt als Fehlerbalken

In Tabelle 26 sind die Signalmittelwerte mit Standardabweichung und relativer Standardabweichung der Einzelmessungen dargestellt. Die mittlere relative Standardabweichung beträgt 27 % mit einer Standardabweichung von 51 %.

**Tabelle 26: Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung [RSD] für das <sup>75</sup>As-Signal der sieben Einzelablationen der Probe mit einer Knetzeit von drei Minuten**

Ablationslinie	Signalmittelwert [counts]	Standardabweichung [counts]	RSD [%]
Linie 1	2183	193	9
Linie 2	1986	272	14
Linie 3	1568	128	8
Linie 4	1720	151	9
Linie 5	2280	3475	152
Linie 6	1604	147	9
Linie 7	1583	122	8
Mittelwert der relativen Standardabweichungen [%]			27
Standardabweichung der relativen Standardabweichungen [%]			51

Die Auswertung der LA-ICP-MS-Ergebnisse der Proben zeigt einen Einfluss der Verarbeitungsdauer und der Elemente auf die Homogenität innerhalb der Proben (Abbildung 46). Für Nickel, Mangan und Cobalt wurde lediglich ein geringer Einfluss der Knetzeit auf die Homogenität detektiert. Die relativen Standardabweichungen dieser Elemente waren in allen Proben sehr hoch. Für Nickel wurden Werte zwischen 450 und 550 %, für Cobalt in der Größenordnung von 400 % und für Mangan bis zu 250 % ermittelt. Eine Erhöhung der Knetzeit konnte diese Werte nicht verbessern.

Im Gegensatz dazu wurde ein Einfluss der Verarbeitungszeit auf die Homogenität insbesondere von Arsen ermittelt. Die relativen Standardabweichungen für Arsen lagen in der Probe mit einer Knetzeit von drei Minuten bei 27 % ± 51 %. Dieser Wert konnte in der Probe mit einer Verarbeitungszeit von fünf Minuten auf 11 % ± 2 % deutlich gesenkt werden. Die Standardabweichung resultierte bei einer Verarbeitungsdauer von drei Minuten aus einem sehr hohen Wert in Ablationslinie fünf, obwohl bei den anderen Messungen homogenere Verteilungen detektiert wurden. Dies deutet daraufhin, dass örtliche Inhomogenitäten vorliegen und eine Knetzeit von drei Minuten für eine homogene Verteilung nicht ausreichen. Die relativen Standardabweichungen in den Proben mit noch

längerer Knetzeit lagen ebenfalls im Bereich von 10 %. Ein statistischer Unterschied zwischen den Proben mit fünf, sieben und neun Minuten wurde nicht festgestellt. Obwohl es bei erhöhten Verarbeitungsdauern innerhalb der Knetkammer zu keiner Verbesserung der Werte für Blei, Nickel, Cobalt und Mangan kam, zeigt das Ergebnis von Arsen die Notwendigkeit einer erhöhten Knetzeit. Eine Verarbeitungsdauer von drei Minuten ist nicht für alle Elemente ausreichend, um die Polymere zu plastifizieren und für eine ausreichend homogene Verteilung der Elemente im Material zu sorgen.

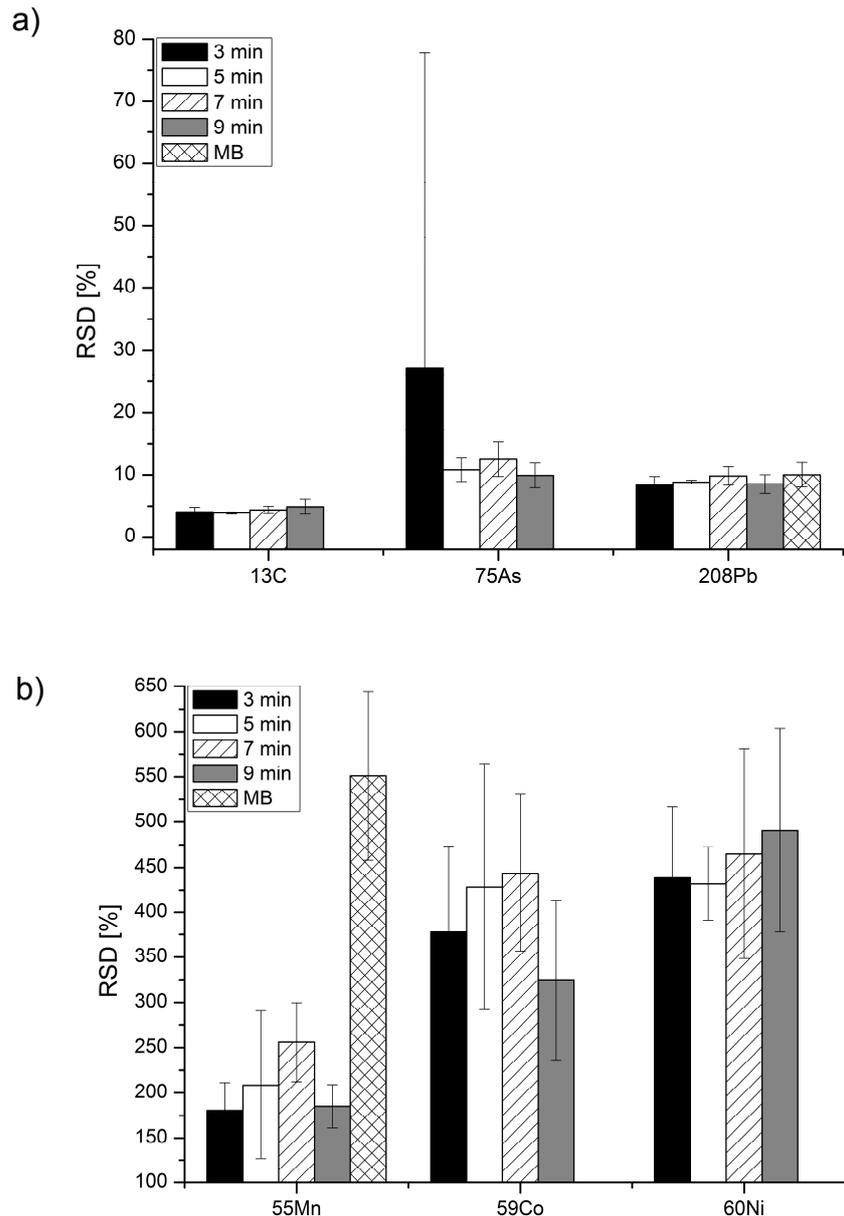


Abbildung 46: Mittelwerte der relativen Standardabweichungen für a) Kohlenstoff, Arsen, und Blei sowie b) Mangan, Cobalt und Nickel; die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der sieben einzelnen relativen Standardabweichungen dar; für Blei und Mangan zusätzliche Angabe der Werte der Ausgangsmasterbathe

Aufgrund der sehr hohen Standardabweichungen der Elemente Nickel, Cobalt und Mangan sollte die unterschiedliche Homogenität der verschiedenen Elemente in den in-house Proben weiter untersucht werden. Dazu wurden exemplarisch die Ausgangsmasterbatche von Blei und Mangan auf die gleiche Weise wie die hergestellten Standardproben mittels LA-ICP-MS analysiert.

Es wurden ähnliche Homogenitäten zu denen in den mittels Knetkammermethode hergestellten in-house Standards ermittelt. Die relative Standardabweichung für den Bleimasterbatch lag bei  $10 \% \pm 2 \%$  und für den Manganmasterbatch bei  $551 \% \pm 93 \%$  (Abbildung 46).

Die Homogenität der Elemente in den hergestellten Standardmaterialien hängt somit direkt mit der Homogenität der Elemente in den jeweils verwendeten Masterbatchen zusammen. Für Blei wurde sowohl in dem Masterbatch als auch in den in-house Standards eine homogene Elementverteilung detektiert, wohingegen bei Mangan in allen untersuchten Proben eine inhomogene Elementverteilung bestimmt wurde.

Folglich ist direkt bei der Herstellung der Masterbatche auf eine homogene Elementverteilung zu achten. In der Regel wird für organische Elementverbindungen eine bessere Homogenität erhalten. Dies ist jedoch, wie am Beispiel Arsen ersichtlich, nicht immer der Fall. Arsen, welches als Arsenoxid eingearbeitet wurde, weist eine ähnliche Homogenität zu Blei auf, das als Stearat eingearbeitet wurde. Ob eine Elementverbindung zur Herstellung von Masterbatchen mit homogener Elementverteilung geeignet ist, muss experimentell überprüft werden. Es gilt weiterhin zu überprüfen, ob eine Vorbehandlung durch gezieltes Mahlen der Elementverbindungen die Verteilung in dem polymeren Material begünstigen kann.

Zu den LA-ICP-MS-Messwerten ähnliche Ergebnisse wurden für die  $\mu$ -RFA-Messungen an den in-house hergestellten Standardmaterialien erhalten. Für Arsen wurde lediglich in der Probe mit einer Knetzeit von drei Minuten eine Inhomogenität im Bereich des Messpunktes 875 detektiert. Ansonsten wurde eine homogene Verteilung beobachtet (Abbildung 47). Bei einer Verarbeitungsdauer von mehr als fünf Minuten konnte keine weitere Verbesserung erzielt werden. Für Cobalt wurde hingegen auch bei hohen Verarbeitungsdauern keine homogene Einarbeitung erzielt (Abbildung 48).

Werden die Elementsignale der Probe mit einer Verarbeitungsdauer von fünf Minuten betrachtet, ergibt sich ebenfalls ein mit dem LA-ICP-MS-Messungen ähnliches Bild (Abbildung 49). Arsen und Blei liegen am homogensten verteilt in der polymeren Matrix

vor. Die Messwerte von Mangan schwanken bereits deutlich oberhalb und unterhalb des Instrumentenfehlers. Für Cobalt und Nickel wurden starke Inhomogenitäten detektiert.

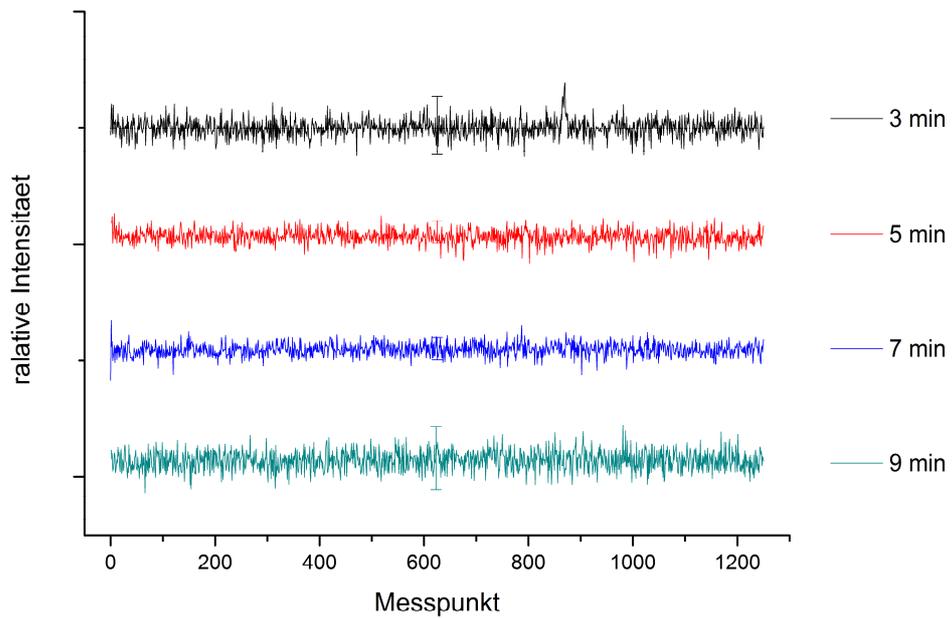


Abbildung 47:  $\mu$ -RFA-Signalverläufe für Arsen für die Proben mit unterschiedlicher Verarbeitungsdauer; Instrumentenfehler ist als Fehlerbalken angegeben

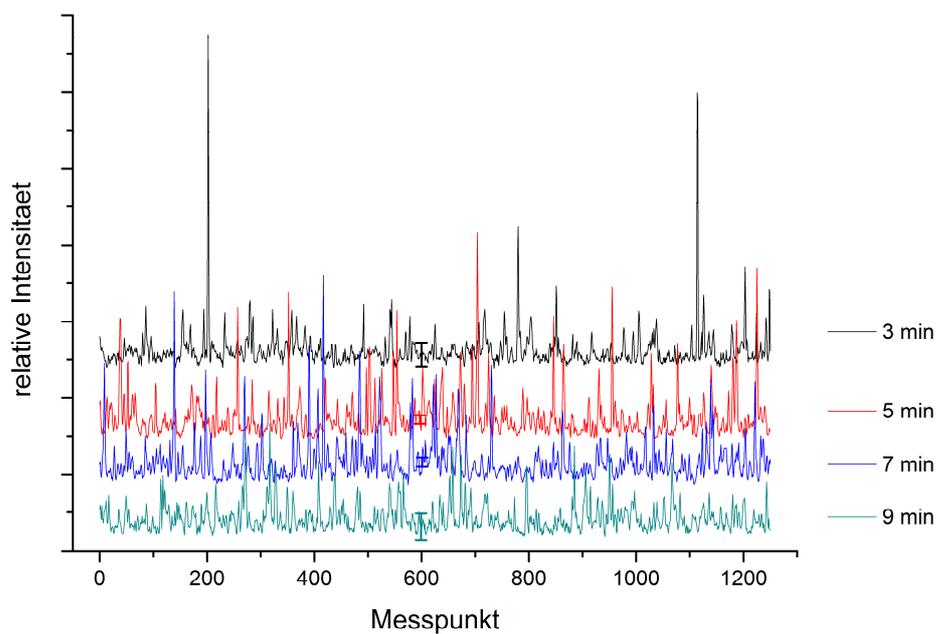
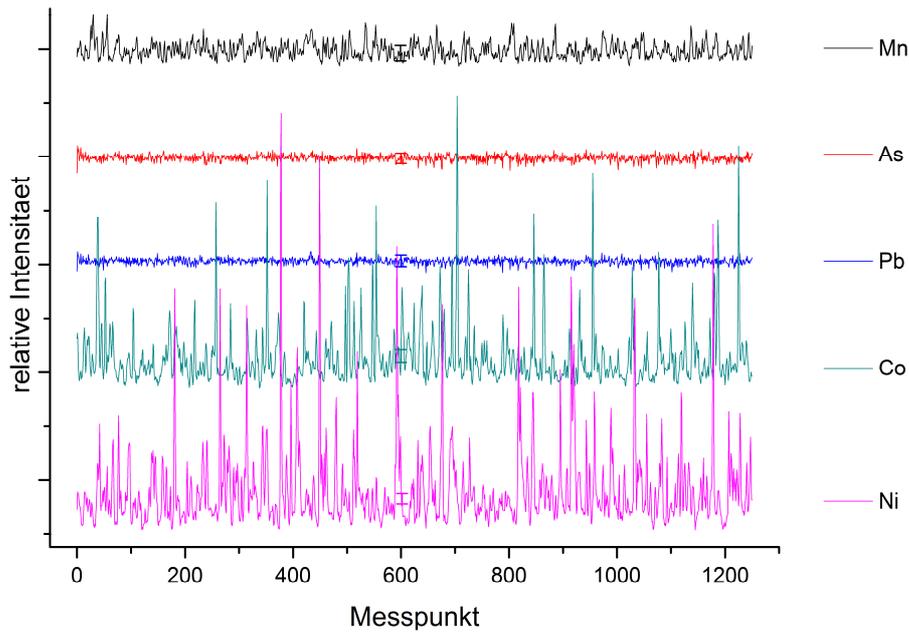


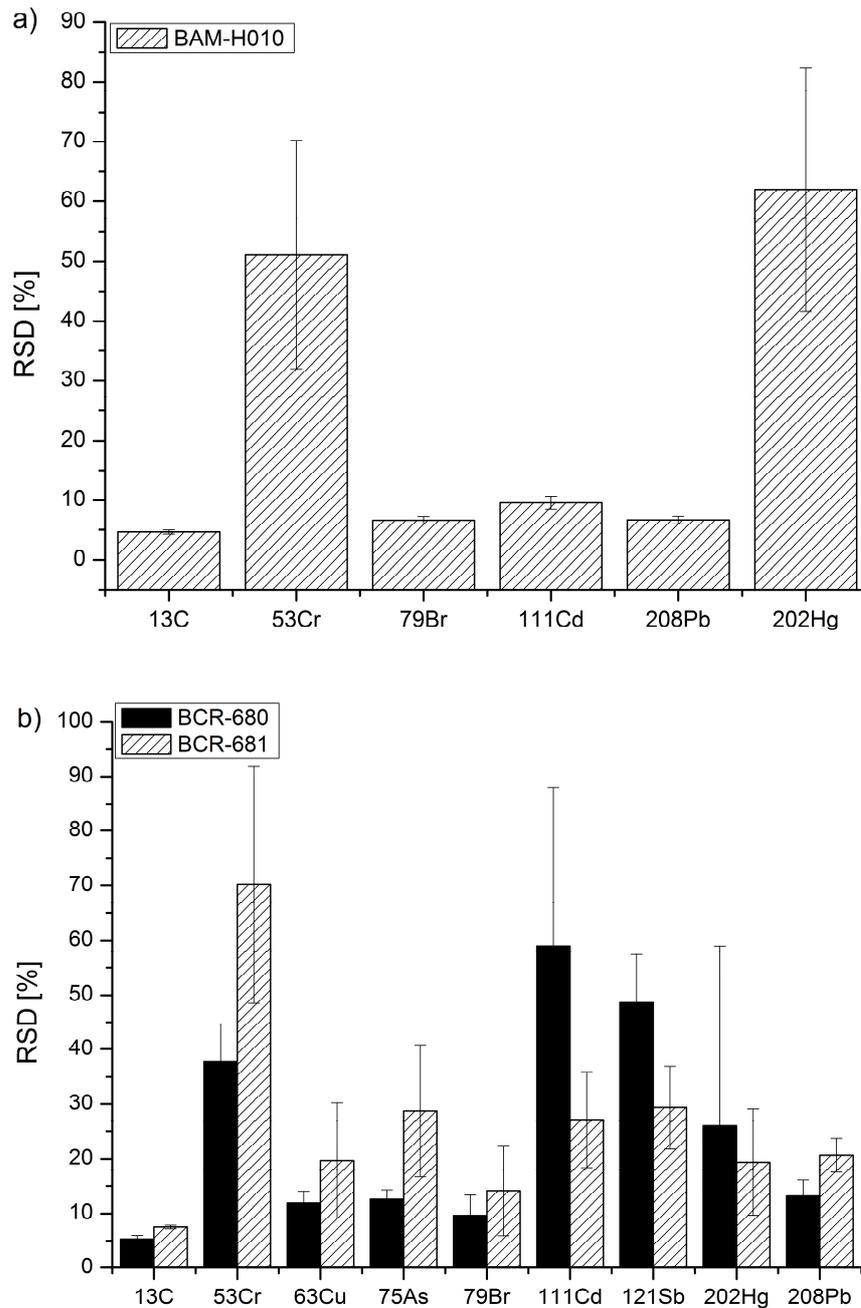
Abbildung 48:  $\mu$ -RFA-Signalverläufe für Cobalt für die Proben mit unterschiedlicher Verarbeitungsdauer; Instrumentenfehler ist als Fehlerbalken angegeben



**Abbildung 49: µ-RFA-Signalverläufe aller Elemente in der Probe mit einer Verarbeitungsdauer von fünf Minuten; Instrumentenfehler ist als Fehlerbalken angegeben**

Zur Beurteilung der Güte der hergestellten in-house Standardmaterialien wurden die durchgeführten LA-ICP-MS-Analysen auch an zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die ermittelten Werte ähnlich zu denen der kommerziell erwerblichen zertifizierten Referenzmaterialien BAM-H010, BCR-680 und BCR-681 (Abbildung 50) waren.

Für Blei und Arsen konnten Resultate erzielt werden, die denen der BAM-H010-Probe entsprachen und besser als die Werte der BCR-680 und BCR-681 Proben waren. Die Ergebnisse für Antimon waren in den Referenzmaterialien zwar besser, wiesen aber dennoch Werte zwischen 30 und 60 % auf. Auch andere Elemente wie Quecksilber, Chrom und Cadmium zeigten relative Standardabweichungen zwischen 30 und 70 % in den Referenzmaterialien.



**Abbildung 50: Mittelwerte der relativen Standardabweichungen der Elemente der zertifizierten Referenzmaterialien a) BAM-H010; b) BCR-680 und BCR-681; die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der sieben einzelnen relativen Standardabweichungen dar**

Somit konnte gezeigt werden, dass in-house Standardmaterialien mit einer vergleichbaren Homogenität mittels Knetkammermethode hergestellt werden können wie sie für zertifizierte Referenzmaterialien erzielt werden. Diese Proben können folglich in Bezug auf die Homogenität für LA-ICP-MS- oder RFA-Messungen verwendet werden.

### Einfluss der Elementgehalte

Neben der Verarbeitungsdauer sollte der Einfluss des Massenanteils der Elemente in den hergestellten Knetkammerproben auf die Homogenität beurteilt werden.

In den LA-ICP-MS-Messungen konnte kein negativer Einfluss höherer Massenanteile in den Proben auf die Ergebnisse beobachtet werden. Für die Elemente Mangan, Cobalt und Nickel wurden in Proben mit einem höheren Massenanteil geringere RSD-Werte ermittelt. Trotzdem lagen diese noch immer zwischen 80 und 250 %. Für Arsen und Blei lagen die Werte konstant im Bereich von 10 %. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass zumindest Massenanteile von bis zu  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  keine negativen Einflüsse auf die Elementverteilungen innerhalb der Standardmaterialien besitzen.

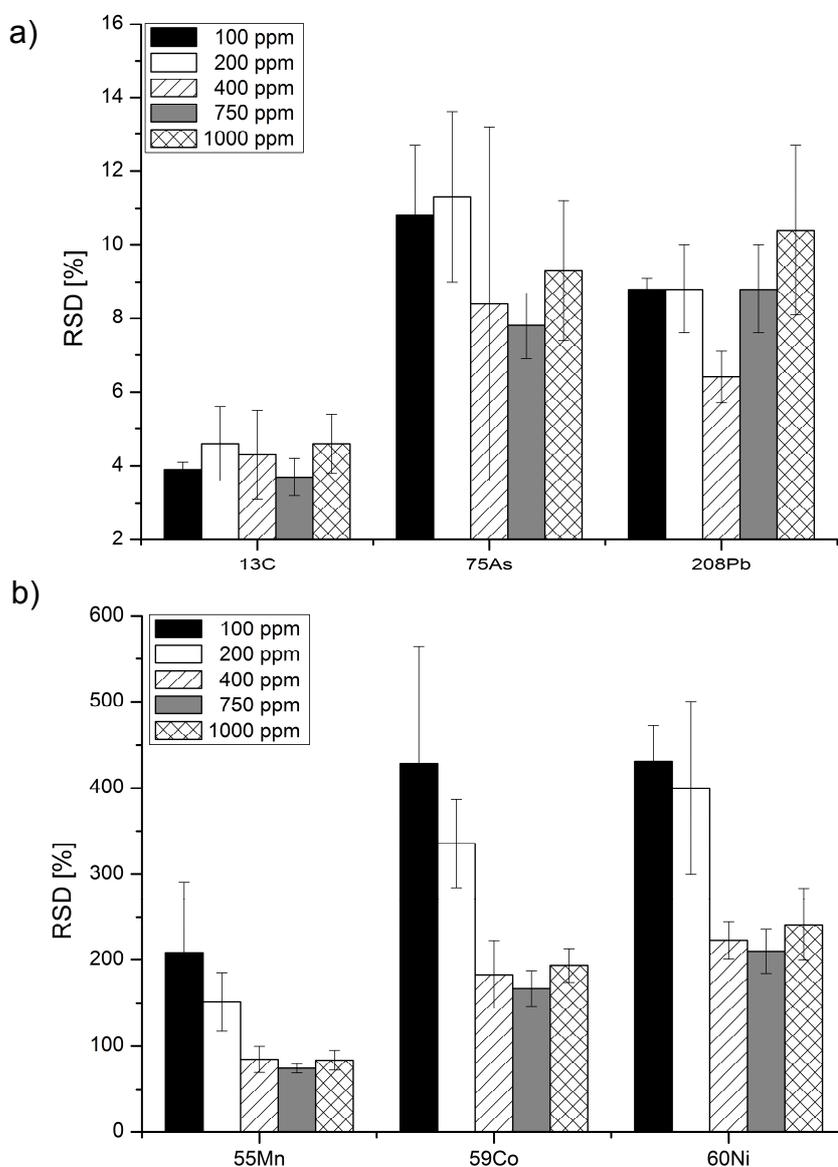


Abbildung 51: Mittelwerte der relativen Standardabweichungen in Proben mit höheren Massenanteilen der Elemente für a) Kohlenstoff, Arsen und Blei sowie b) Mangan, Cobalt und Nickel; die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der sieben einzelnen relativen Standardabweichungen dar; die Massenanteile für Arsen können Tabelle 17 entnommen werden

Um zu beurteilen, inwieweit die hergestellten Standardmaterialien zur Kalibrierung der LA-ICP-MS geeignet sind, wurden die Standards unter definierten Bedingungen (Tabelle 21) ablatiert und analysiert. Abweichend von den Angaben in Tabelle 21 wurden die Proben mit 500 Laserschüssen ablatiert.

Die Ergebnisse der Kalibrierung sind abhängig von den Elementen und deren homogener Verteilung in der polymeren Matrix. Alle Elemente konnten mittels LA-ICP-MS kalibriert werden (Abbildung 52). Kalibrierungen mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 \geq 0,99$  wurden für die Elemente Arsen, Blei und Mangan erhalten. Die Elemente Cobalt und Nickel mit geringerer Homogenität wiesen schlechtere Bestimmtheitsmaße von  $R^2 = 0,79$  (Co) und  $R^2 = 0,90$  (Ni) auf (Tabelle 27). Obwohl alle Elemente kalibriert werden konnten, ist die Güte von der Verteilung der Elemente anhängig. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, ist eine homogene Elementverteilung notwendig. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass generell die Herstellung von Kalibriermaterialien für die LA-ICP-MS mittels Knetkammermethode möglich ist.

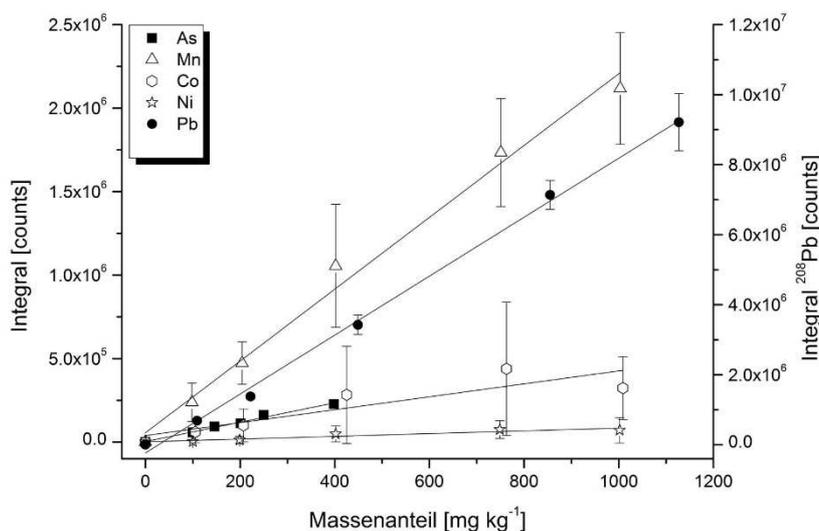


Abbildung 52: lineare LA-ICP-MS-Korrelation der Elementintegrale und den Massenanteilen für die zu Homogenitätsstudien hergestellten Standardmaterialien; Pb ist auf der sekundären Y-Achse dargestellt; Fehlerbalken geben die Standardabweichung der fünf Einzelmessungen wieder

Tabelle 27: erhaltene Bestimmtheitsmaße für die LA-ICP-MS-Kalibrierung mit den für die Homogenitätsstudie hergestellten Standardmaterialien

Element	Mn	Co	As	Pb	Ni
$R^2$	0,990	0,792	0,989	0,998	0,898

#### 5.4.2 Bestimmung der Elementgehalte in polymeren Standardmaterialien

Bedingt durch die Herstellungsmethode ist eine quantitative Einarbeitung der Elemente in der Knetkammer unter Verwendung von charakterisierten Masterbatchen möglich. Die Ausgangsmaterialien werden in eine geschlossene Kammer gegeben, aus der kein Material hinausdringen kann. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Einarbeitung quantitativ erfolgt. Zur Überprüfung der quantitativen Einarbeitung wurden die für die Homogenitätsstudien hergestellten in-house Standards und die Proben zur Bestimmung der Wiederfindungsrate nasschemisch aufgeschlossen und mittels ICP-MS hinsichtlich der jeweiligen Elementgehalte analysiert (Tabelle 28). Die eingesetzten Masterbatche wurden zuvor entweder mittels NAA oder ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss auf den Elementgehalt analysiert (Tabelle 56 bis Tabelle 58).

**Tabelle 28: Vergleich der Soll- und Istkonzentrationen in den Standards der Homogenitätsstudien mit Angabe der Wiederfindungsraten**

Element	Sollkonzentration		Istkonzentration		Wiederfindungsrate %
	mg/kg	± mg/kg	mg/kg	± mg/kg	
Mn	98	7	99	2,1	106
Pb	109	2	107	0,9	100
As	100	7	94	1,0	109
Co	105	7	104	0,7	106
Ni	100	7	131	40,2	95

Die Ergebnisse zeigen, dass eine quantitative Einarbeitung durch das Knetkammerverfahren möglich ist. Bei nähergehender Betrachtung fällt auf, dass für Nickel eine Abweichung von 31 % von dem Sollwert ermittelt wurde. Allerdings ist diese Messung mit einer Standardabweichung von 40 % fehlerbelastet.

Ursächlich hierfür kann die inhomogene Elementverteilung in den Proben sein. Dies wird nicht nur durch die Abweichung des Ist- vom Sollwert, sondern auch durch die Standardabweichung ausgedrückt.

Die durchgeführten Bestimmungen der Wiederfindungsrate (Tabelle 28) zeigen Werte im Bereich von ± 10 %, sodass von einer gelungenen Analyse ohne negative Einflüsse während des Aufschlusses oder der Messung ausgegangen werden kann.

Neben der Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Standards der Homogenitätsstudien wurden auch die im Projekt hergestellten MaxLaP-Standards unter

verschiedenen Bedingungen gegencharakterisiert. Zum einen wurden die Standards mit NAA am Helmholtz-Zentrum Berlin charakterisiert, zum anderen durch einen Projektpartner nach nasschemischem Aufschluss und anschließender ICP-MS- Analyse an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin [13] (Tabelle 59 bis Tabelle 64).

Die Ungenauigkeit der Quantifizierung der Elemente mit NAA beträgt methodenbedingt sieben Prozent. Diese sieben Prozent Ungenauigkeit sind somit auch bei der Herstellung der Standardmaterialien zu berücksichtigen. Sowohl die ICP-MS-Analysen nach nasschemischem Aufschluss als auch die NAA haben die rechnerischen Elementgehalte bestätigt. Die Abweichungen zwischen den Messwerten und den rechnerischen Werten lagen bei kleiner zehn Prozent. Lediglich die Messergebnisse von Kupfer in allen Standardsätzen und von Eisen im LDPE- und ABS-Standardsatz mit oxidischen Verbindungen wiesen deutliche Abweichungen von den berechneten Konzentrationen auf. Ein Grund für die schlechten Ergebnisse können die inhomogen verteilten Elemente in der Polymermatrix sein. Wie die Bestimmung der Homogenität in den hergestellten Knetkammerproben gezeigt hat, ist dies nicht zwangsläufig auf die Elementspezies zurückzuführen. Zwar ist einer der größten Einflussfaktoren die Polarität der einzuarbeitenden Elementverbindung und der Matrix, jedoch ist es wichtig, andere Parameter ebenfalls zu berücksichtigen. Dazu zählen zum Beispiel die Korngröße und der Schmelzpunkt der einzuarbeitenden Verbindung. Außerdem sind die Verarbeitungsparameter bei der Extrusion sowie bei der Weiterverarbeitung in der Knetkammer ausschlaggebend für die erzielbaren Homogenitäten. Wichtige Parameter sind in den Verfahrensschritten die Temperatur, die Schneckenengeometrie, die Anzahl der Extrusionsdurchgänge sowie bei der Verarbeitung in der Knetkammer die Dauer des Knetvorganges.

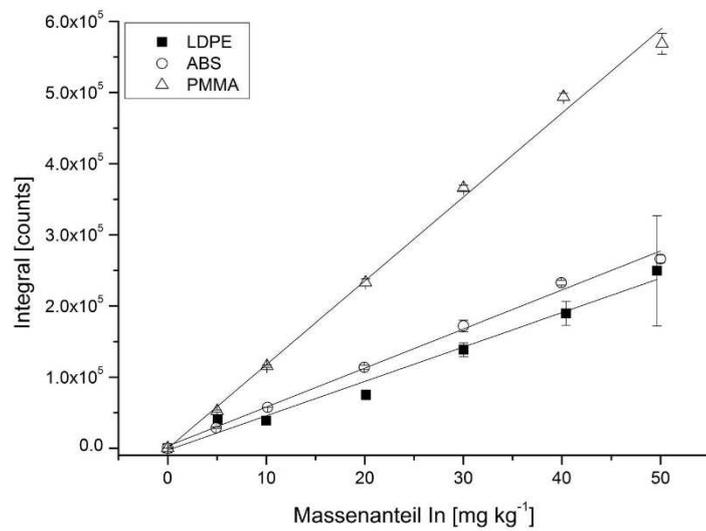
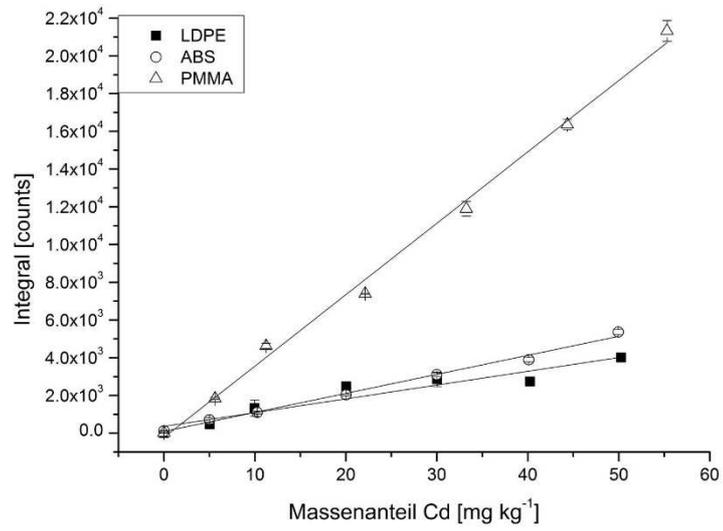
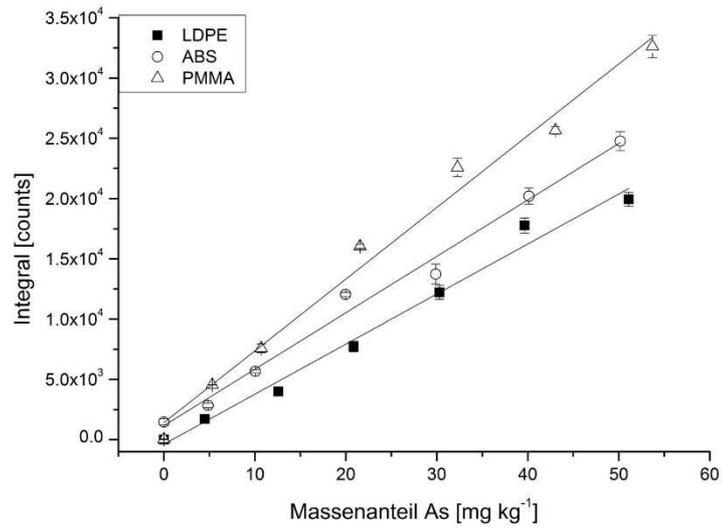
Die Ungenauigkeit von Kupfer hingegen wird durch Kontaminationen in den Kunststoff eingebracht. Sämtliche für den Herstellungsprozess notwendige Geräte werden mit Messingwerkzeugen gereinigt, wobei selbst nach Reinigung mit nativem Spülgranulat durch Abrieb Kupfer und Zink in das Polymer gelangen und somit zu starken Abweichungen der Soll- und Istgehalte in den Standardmaterialien führen. Weiterhin ist der Antrieb der Knetkammer mit einer Kupferpaste geschmiert, wodurch eine Kupferkontamination mit den vorhandenen Verarbeitungsmaschinen unvermeidlich ist.

### 5.4.3 Kalibrierung der LA-ICP-MS unter Verwendung von Originalmesswerten

Da in dieser Arbeit mehrere Standardsätze mit verschiedenen Polymeren und Elementen und zum Teil Elementverbindungen verwendet wurden, wird auf eine detaillierte Betrachtung der MaxLaP-Standardreihen, die mit anorganischen beziehungsweise anorganischen und organischen Elementverbindungen dotiert wurden, verzichtet. Anhand von drei weiteren Standardreihen werden die Möglichkeit der Kalibrierung der LA-ICP-MS erläutert sowie mögliche Korrekturen dargestellt.

Zu Beginn werden die Kalibriergeraden aufgeführt, die unter Verwendung der originalen Messwerte erhalten wurden. Dazu wurden die integrierten Signalintensitäten den Elementgehalten in den Proben gegenüber aufgetragen. In den weiteren Kapiteln folgen die Gegenüberstellung der integrierten Signale und der tatsächlich ablatierten Masse der Elemente. Daraufhin folgt die Auftragung korrigierter integrierter Signalintensitäten gegenüber den Elementgehalten. Die mittels F-Test ausgewerteten Kalibrierreihen wurden anschließend mittels Mittelwert t-Test untereinander auf Vergleichbarkeit geprüft. Generell kann festgehalten werden, dass die Kalibrierung des ICP-MS nach Laserablation mit entsprechenden Standards möglich ist. Dies wurde in vorherigen Studien gezeigt [21] und in dieser Arbeit bestätigt. Abhängig von dem Polymer und den Elementen können zufriedenstellende Kalibrierungen (Abbildung 53 und Abbildung 54) mit guten Bestimmtheitsmaßen (Tabelle 29 und Tabelle 30) erzielt werden. In Abhängigkeit des Standardsatzes werden Bestimmtheitsmaße zwischen  $R^2 = 0,801$  und  $R^2 = 0,996$  erhalten. Die Unterschiede in den Bestimmtheitsmaßen ist im Wesentlichen zum einen auf die Elementverteilung zurückzuführen, wie es anhand der Proben für die Homogenitätsstudien gezeigt wurde und zum anderen auf die spezifische Empfindlichkeit der Elemente bei der ICP-MS Messung. Es wurden verschiedenste Elemente in die Standardmaterialien eingearbeitet. Insbesondere die Elemente Brom und Bor sind aufgrund der Ionisationspotentiale und der Überlagerungen mit Interferenzen Elemente, die vergleichsweise schlechte Nachweisgrenzen aufweisen. Bei der Laserablation werden nur sehr geringe Mengen der Proben in das Plasma gebracht. Bei Konzentrationen von wenigen Milligramm pro Kilogramm resultieren nur geringe Messsignale bei den geringen Probenmengen. In Kombination mit den schlechten Nachweisgrenzen ergeben sich geringe Bestimmtheitsmaße.

# Ergebnisse



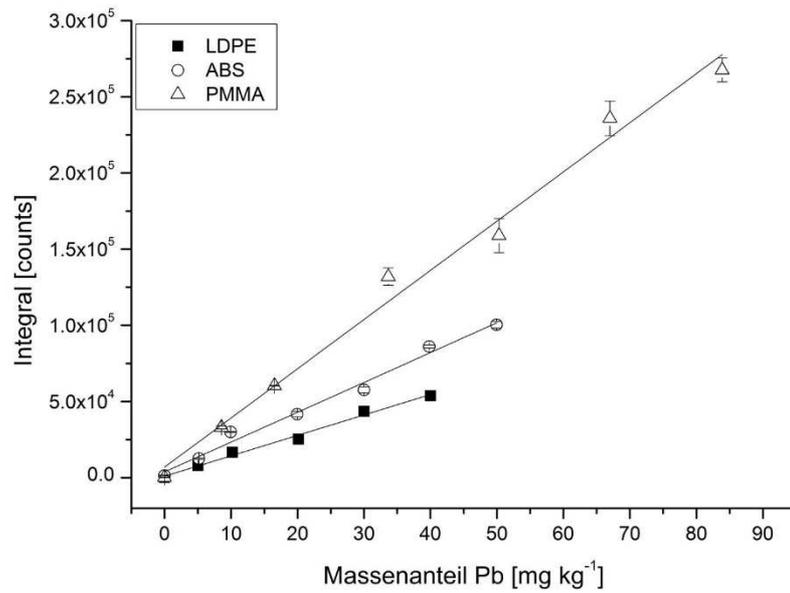
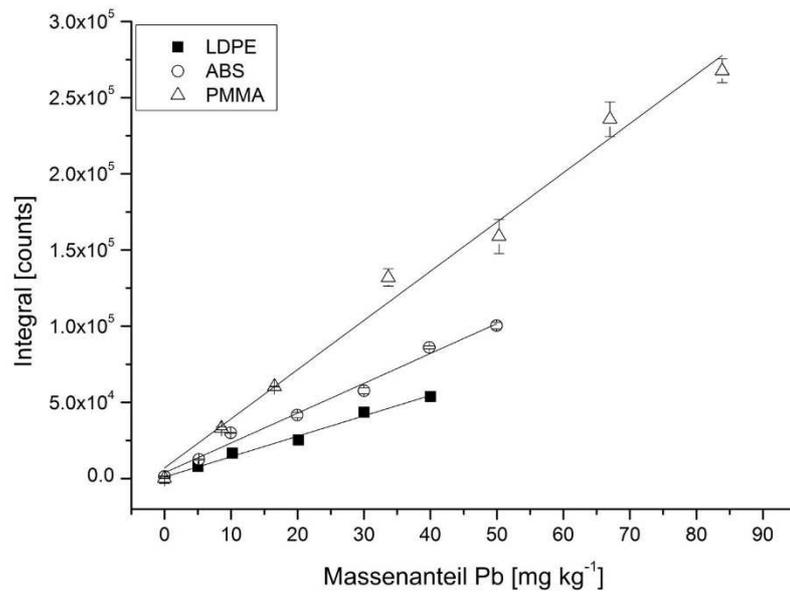
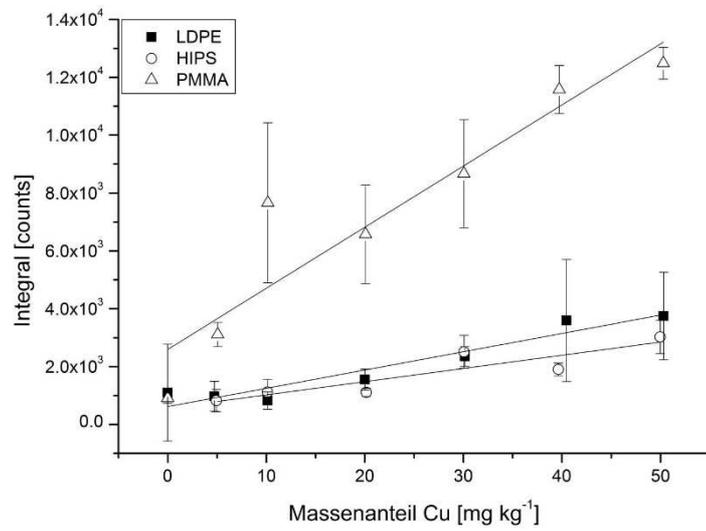
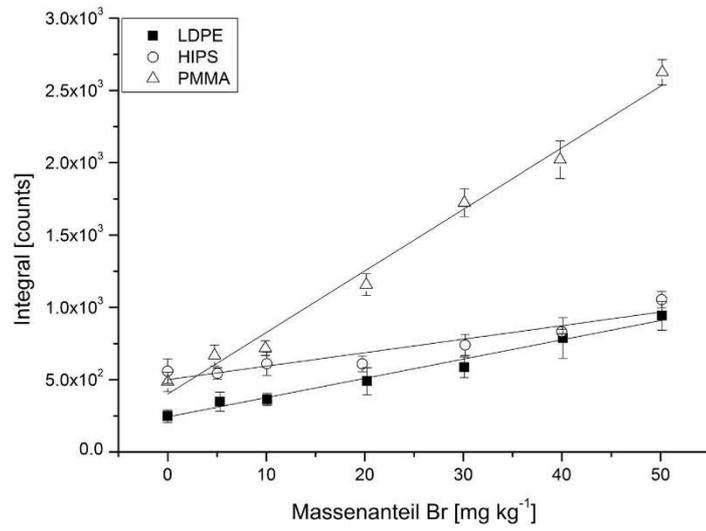
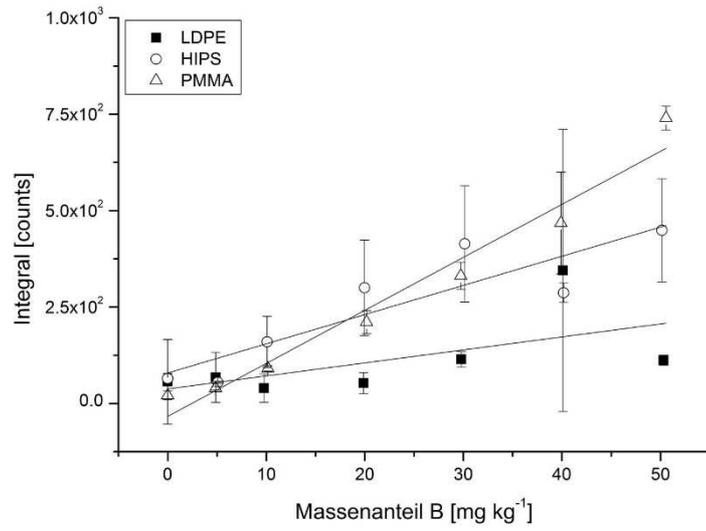
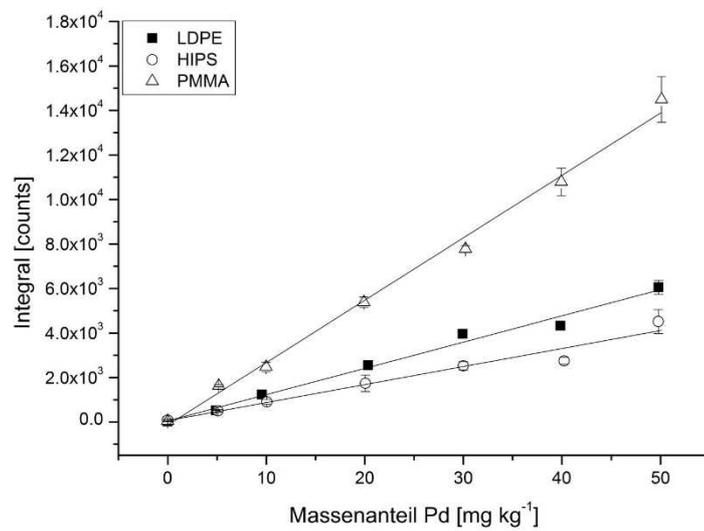
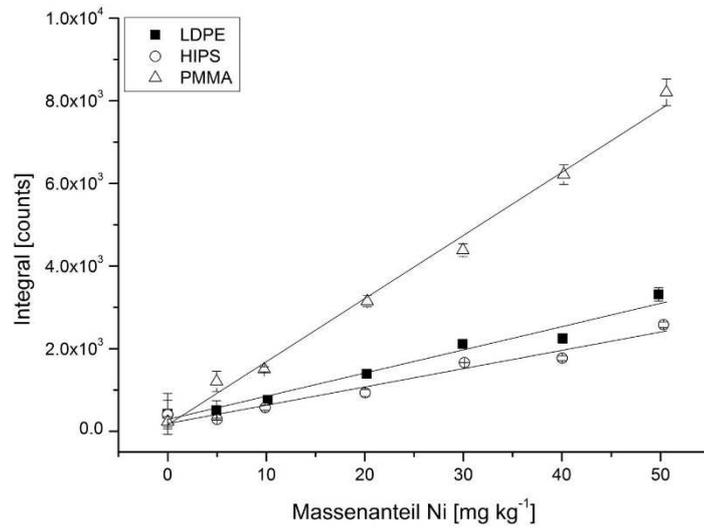
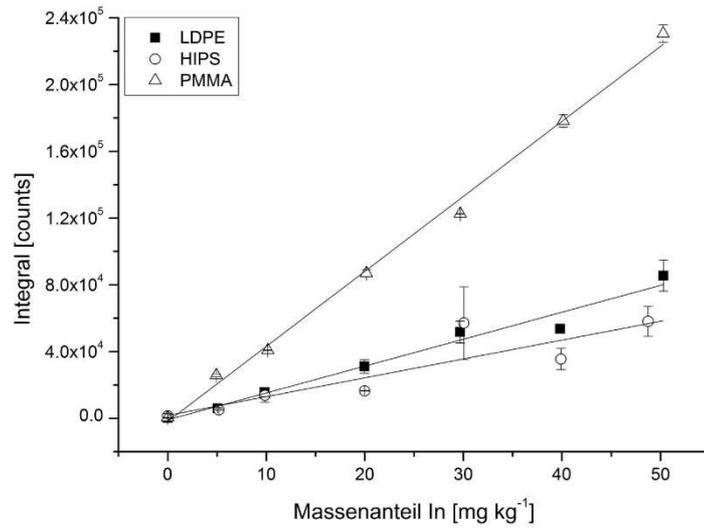


Abbildung 53: Erhaltene Kalibriergeraden aus der Ablation der BA\_DH Standardreihen; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt

# Ergebnisse



# Ergebnisse



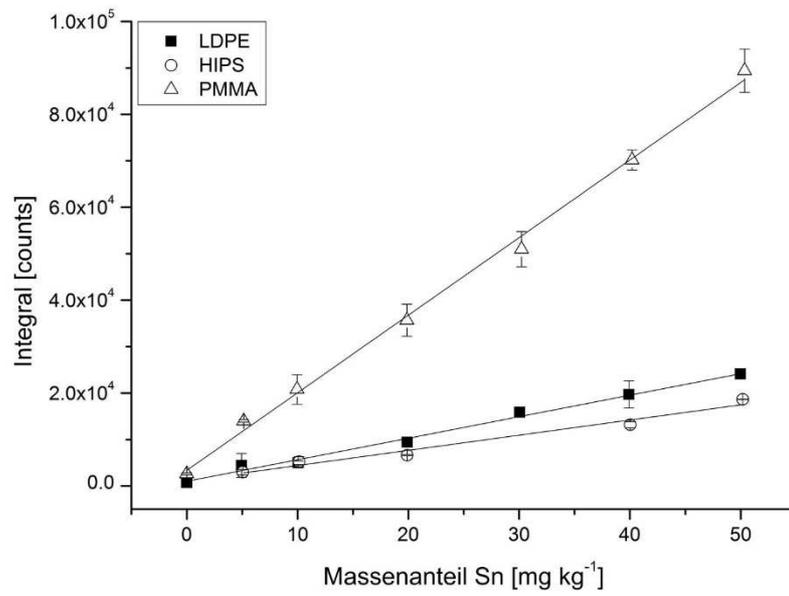
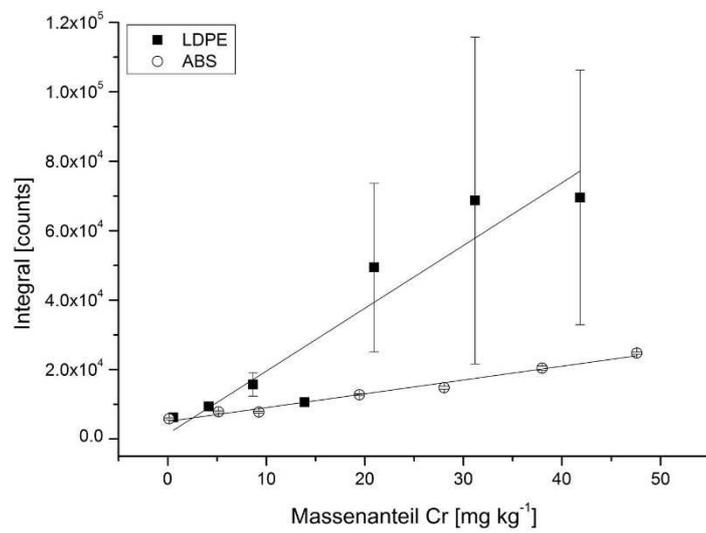
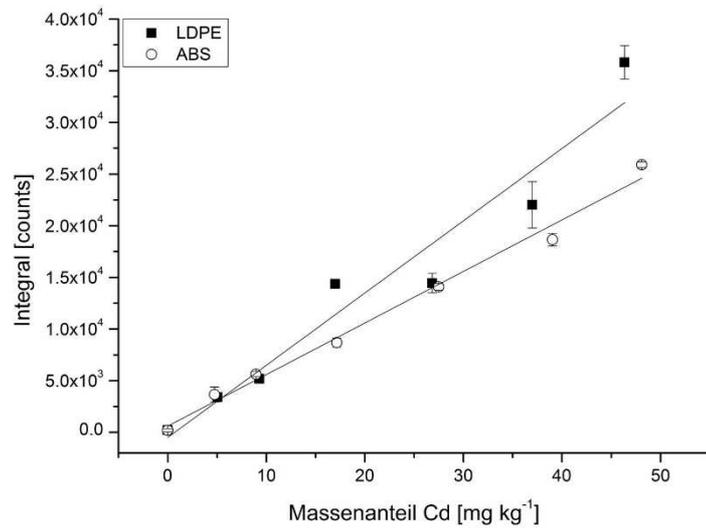
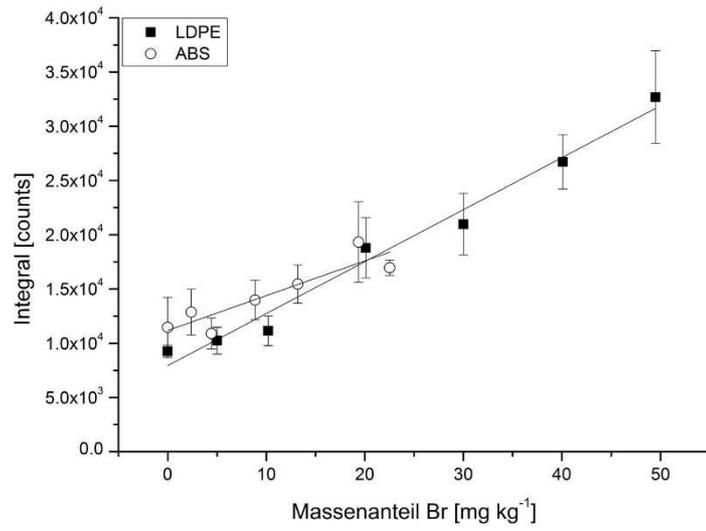


Abbildung 54: Kalibriergeraden aus der Ablation der DIAPOEM-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt

# Ergebnisse



# Ergebnisse

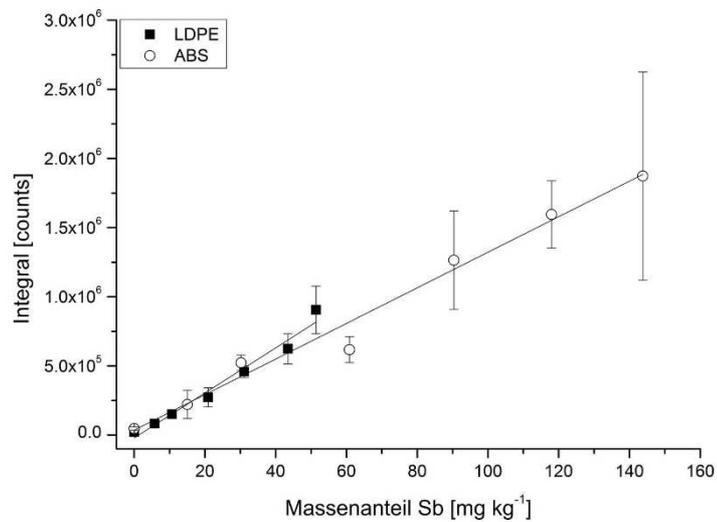
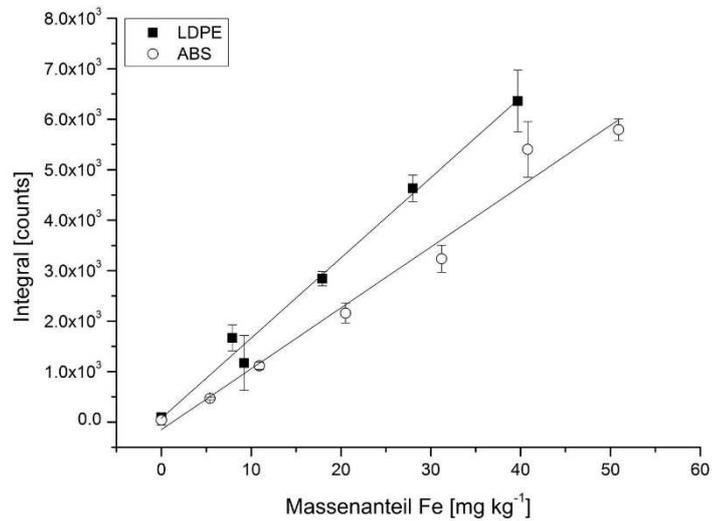
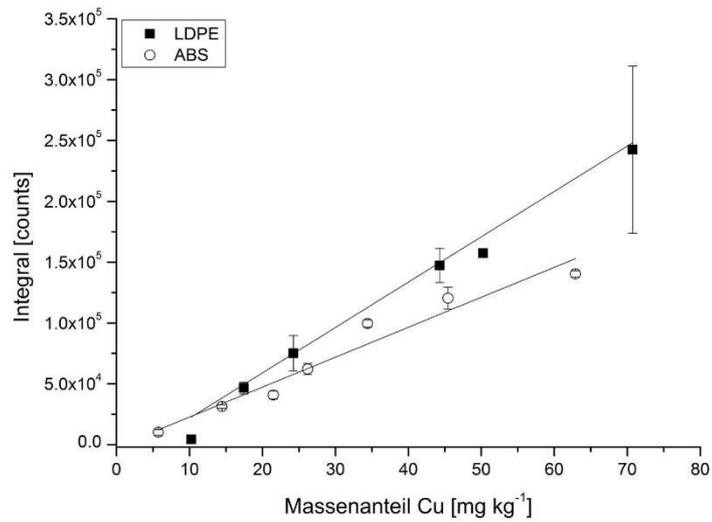


Abbildung 55: Kalibriergeraden aus der Ablation der MaxLaP-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt

**Tabelle 29: Bestimmtheitsmaße für die aus der Ablation der BA\_DH-Standards resultierenden Kalibrierungen; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt**

<b>Element</b>	<b>R<sup>2</sup> LDPE</b>	<b>R<sup>2</sup> ABS</b>	<b>R<sup>2</sup> PMMA</b>
Arsen	0,984	0,987	0,984
Cadmium	0,894	0,992	0,995
Indium	0,977	0,995	0,995
Blei	0,946	0,795	0,931
Antimon	0,990	0,985	0,987

**Tabelle 30: Bestimmtheitsmaße für die aus der Ablation der DIAPOEM-Standards resultierenden Kalibrierungen mit 100 Laserschüssen pro Standard und Ablationspunkt**

<b>Element</b>	<b>R<sup>2</sup> LDPE</b>	<b>R<sup>2</sup> ABS</b>	<b>R<sup>2</sup> PMMA</b>
Kupfer	0,920	0,838	0,982
Indium	0,974	0,801	0,996
Palladium	0,986	0,966	0,995
Bor	0,812	0,805	0,918
Brom	0,983	0,918	0,988
Nickel	0,983	0,942	0,993
Zinn	0,995	0,980	0,996

**Tabelle 31: Bestimmtheitsmaße für die aus der Ablation der MaxLaP-Standards resultierenden Kalibrierungen mit 100 Laserschüssen pro Standard und Ablationspunkt**

<b>Element</b>	<b>R<sup>2</sup> LDPE</b>	<b>R<sup>2</sup> ABS</b>
Kupfer	0,920	0,838
Eisen	0,974	0,801
Kupfer	0,986	0,966
Antimon	0,812	0,805
Brom	0,983	0,918
Cadmium	0,983	0,942

Die aus der Auftragung der Elementintegrale gegenüber den Massenanteilen erhaltenen Kalibriergeraden wurden mittels Mittelwert t-Test (0,01; N-2) auf Vergleichbarkeit geprüft.

Dabei konnte für die Mehrzahl der Kalibrierungen untereinander keine Vergleichbarkeit festgestellt werden (Tabelle 32 und Tabelle 33).

Der Vergleich der erhaltenen Kalibrierungen zeigt deutlich, dass eine matrixangepasste Kalibrierung unumgänglich ist. In Abhängigkeit von den Polymeren und den Elementen kommt es zu deutlichen Empfindlichkeitsunterschieden, die auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. In diesem Fall resultieren sie aus den sehr unterschiedlichen Ablationsraten der verwendeten Kunststoffe. Die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Studien haben gezeigt, dass insbesondere hoch gefüllte Polymere einer größeren elementaren Fraktionierung unterliegen als weniger hoch gefüllte. Da die Kalibriermaterialien, die in dieser Arbeit verwendet wurden, eine Elementdotierung von weniger als 0,1 % aufweisen, ist dieser Faktor zu vernachlässigen.

**Tabelle 32: Vergleich mittels Mittelwert t-Test der aus der Ablation der BA\_DH-Standards resultierenden Kalibrierung; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt; Ja: statistisch vergleichbar; Nein: statistisch nicht vergleichbar**

Element	zu vergleichende Kalibrierfunktionen		
	LDPE/ABS	LDPE/PMMA	ABS/PMMA
Arsen	Nein	Nein	Nein
Cadmium	Ja	Nein	Nein
Indium	Ja	Nein	Nein
Blei	Nein	Nein	Nein
Antimon	Nein	Nein	Nein

**Tabelle 33: Vergleich mittels Mittelwert t-Test der aus der Ablation der DIAPOEM-Standards resultierenden Kalibrierung mit 100 Laserschüssen; Ja: statistisch vergleichbar; Nein: statistisch nicht vergleichbar**

Element	zu vergleichende Kalibrierfunktionen		
	LDPE/HIPS	LDPE/PMMA	HIPS/PMMA
Kupfer	Ja	Nein	Nein
Indium	Nein	Nein	Nein
Palladium	Nein	Nein	Nein
Bor	Nein	Nein	Ja
Brom	Ja	Nein	Nein
Nickel	Nein	Nein	Nein
Zinn	Ja	Nein	Nein

**Tabelle 34: Vergleich mittels Mittelwert t-Test der aus der Ablation der MaxLaP-Standards resultierenden Kalibrierung mit 100 Laserschüssen; Ja: statistisch vergleichbar; Nein: statistisch nicht vergleichbar**

Element	ABS/LDPE
Kupfer	Nein
Eisen	Nein
Kupfer	Nein
Antimon	Ja
Brom	Nein
Cadmium	Nein

#### 5.4.4 Einfluss von alternativen Ablationsgasen auf die Kalibrierung

Die Verwendung von alternativen Ablationsgasen, deren Einfluss in Abschnitt 5.3 bestimmt wurde, wurde nicht weiter verfolgt. Bei der LA-ICP-MS mit Sauerstoff als Ablationsgas wurde ein negativer Einfluss des Sauerstoffs auf die Signalintensitäten der eingearbeiteten Elemente detektiert. Am Ort der Sauerstoffzugabe wurden deutlich niedrigere Elementintensitäten gemessen als an weiter entfernten Stellen, obwohl die <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signale am Ort der Sauerstoffzugabe die höchste Intensität aufwiesen. In Abbildung 56 befindet sich die Sauerstoffzugabe an Position P5. Die Positionen P6 bis P9 liegen mit einem Abstand von 500 µm zwischen den Punkten in X-Richtung des Gasflusses. Es existiert ein Trend zu höheren Elementsignalintensitäten, je weiter der Ablationsort von der Sauerstoffzugabe entfernt ist. Die Punkte P1 bis P4 liegen entgegen dem Sauerstofffluss auf der X-Achse. Hier werden in der Regel die höchsten Signalintensitäten gemessen. Während die relative Standardabweichung für das Kohlenstoffsignal bei einem Prozent liegt und der Unterscheid zwischen höchster und niedrigster Intensität bei drei Prozent, so liegen die relativen Standardabweichungen der anderen Elemente zwischen vierzig und achtzig Prozent mit Unterschieden von siebenzig bis achtzig Prozent zwischen niedrigster und höchster Intensität.

Eine mögliche Erklärung der Signalunterdrückung kann in der Bildung von Oxiden liegen. Ein Massenscan auf den Massen 208 für Pb und 224 für PbO zeigt jedoch nur geringere Intensitäten im Bereich der Sauerstoffzugabe für Blei und keine Intensitäten für PbO (Abbildung 57). Würde es zu einer Bildung von PbO kommen, sollte dies auch an P1 zu detektieren sein, da die Konzentration an Sauerstoff im Plasma konstant gehalten wird und das im Plasma gebildete PbO detektiert wird. Trotzdem ist eine Bildung von PbO am

Ort der Ablation möglich. Bei der Ablation entstehen hochreaktive Radikale, die mit dem Ablationsgas reagieren können [121, 155]. Das bei der Ablation gebildete stabile PbO kann agglomerieren und große Partikel bilden. Größere Partikel weisen schlechtere Transport- und Ionisationseffizienzen auf, wodurch ein geringeres Signal entsteht. Wird das gebildete PbO dennoch teilweise in das Plasma transportiert, wird es größtenteils zersetzt und kann am Detektor nicht als PbO nachgewiesen werden.

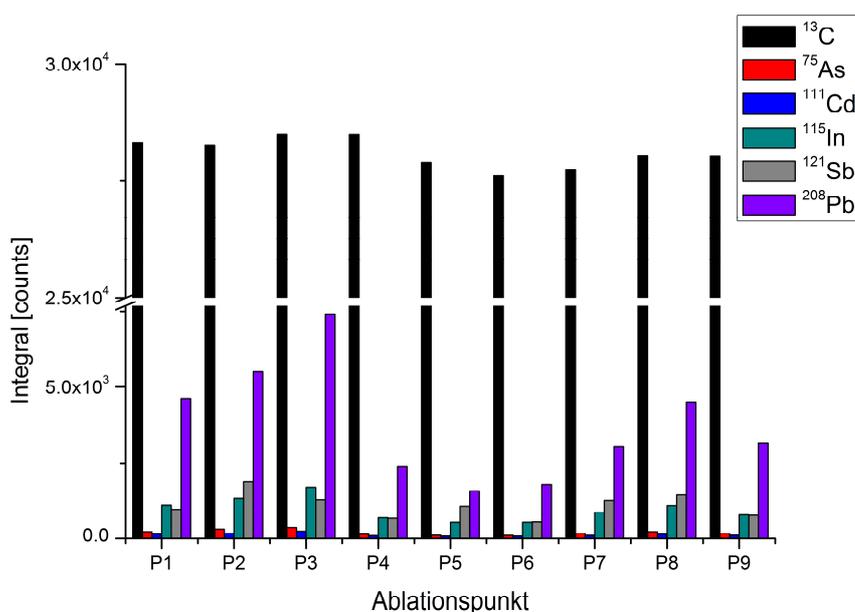


Abbildung 56: Signalunterdrückung bei der Ablation von elementdotierten Standards unter Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas; Sauerstoffzugabe an P5

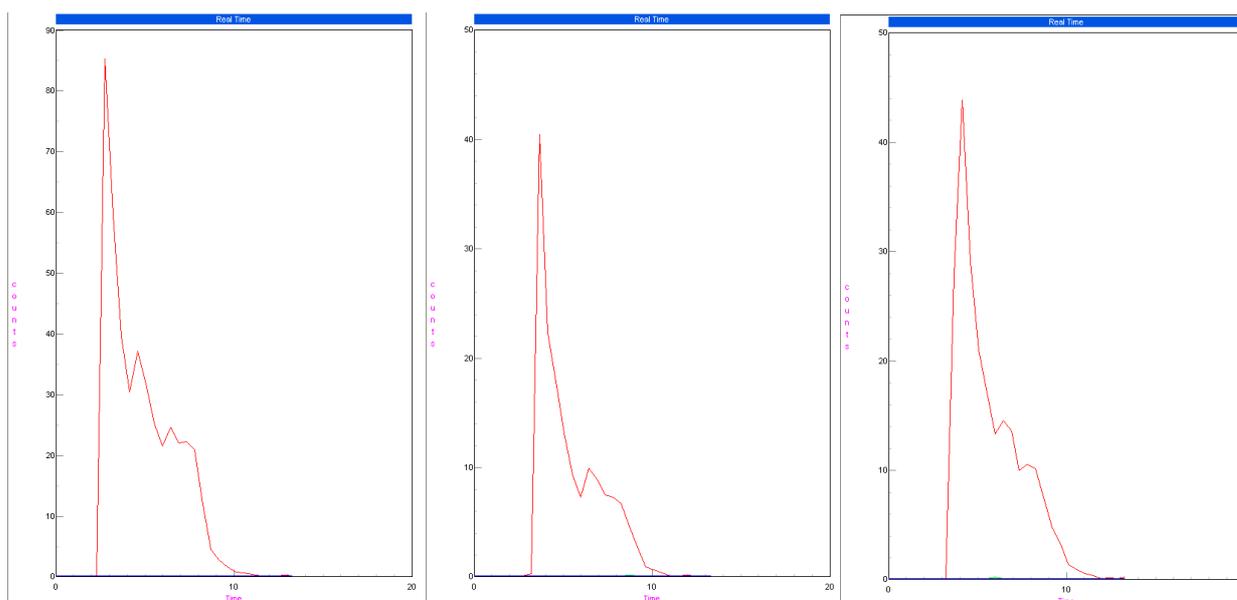


Abbildung 57: Massenscans auf den Massen 208 Pb (rot) und 224 PbO (blau); links an P1, Mitte an P5 und rechts an P9 aus Abbildung 56

#### 5.4.5 Verwendung von Korrekturmodellen

Eine Kalibrierung mittels LA-ICP-MS erfordert unter anderem aufgrund unterschiedlicher Ablationsraten eine Matrixanpassung. Ob eine Vergleichbarkeit der Kalibriergeraden unterschiedlicher Matrices nur unter Korrektur der Ablationsrate möglich ist, kann bestimmt werden, wenn die Ablationsrate bekannt ist. Sind dann sowohl Elementkonzentration ( $c_{El}$ ) als auch das ablatierte Volumen ( $V$ ) und Dichte ( $\rho$ ) der Standards bekannt, kann die tatsächlich ablatierte Elementmasse ( $m_{EL}$ ) berechnet werden (Gl. (8)).

$$m_{EL}[\text{mg}] = V[\text{cm}^3] \cdot \rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot c_{El} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right] \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

Tragen keine weiteren Faktoren zur elementaren Fraktionierung bei, sollte in diesem Fall eine Kalibrierung matrixunabhängig möglich sein. Wie bereits erläutert, konnten die unterschiedlichen Elemente nicht mit gleicher Homogenität in die Standards eingearbeitet werden. Folglich wurden für die die verschiedenen Elemente unterschiedlich gute Korrelationen erhalten.

Die Korrekturen wurden mit den Daten der Kalibrierungen aus Abschnitt 5.4.3 durchgeführt. Die Daten aus den Standardreihen geben Aufschluss über die Möglichkeit der Korrektur unter Verwendung der tatsächlich ablatierten Elementmassen. Die Auswertung sämtlicher Daten ergab durch Anwendung der Methode der Auswertung über das ablatierte Kratervolumen und somit über die tatsächlich ablatierte Elementmasse unterschiedliche Ergebnisse für die Elemente, die nachfolgend beschrieben werden.

Die Auswertung der Standardreihe BA\_DH führte bei Indium, Blei und Antimon zu annähernd identischen Kalibriergeraden für alle Polymere (Abbildung 58). Für die beiden weiteren Elemente Arsen und Cadmium dieser Standardreihe konnten für LDPE und ABS ebenfalls übereinstimmende Kalibriergeraden erzielt werden. Die PMMA-Standards dieser beiden Elemente hingegen wiesen stark abweichende Ergebnisse auf. Da diese Art der Korrektur für die anderen Elemente erfolgreich war, ist ein negativer Einfluss des Ablationskratervolumens unwahrscheinlich.

Die Auftragung der Signalintensitäten gegenüber der tatsächlich ablatierten Masse führte bei der Auswertung der DIAPOEM-Standardreihe zu einem ähnlichen Resultat (Abbildung 59). Die Elemente Indium, Nickel und Palladium zeigten identische

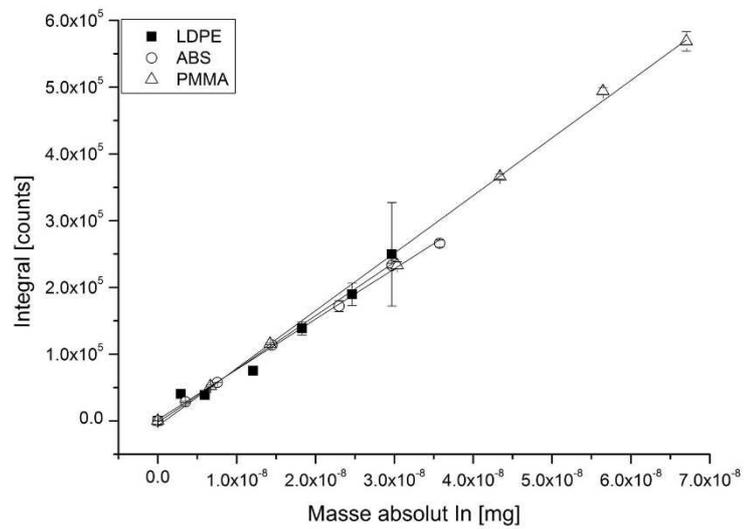
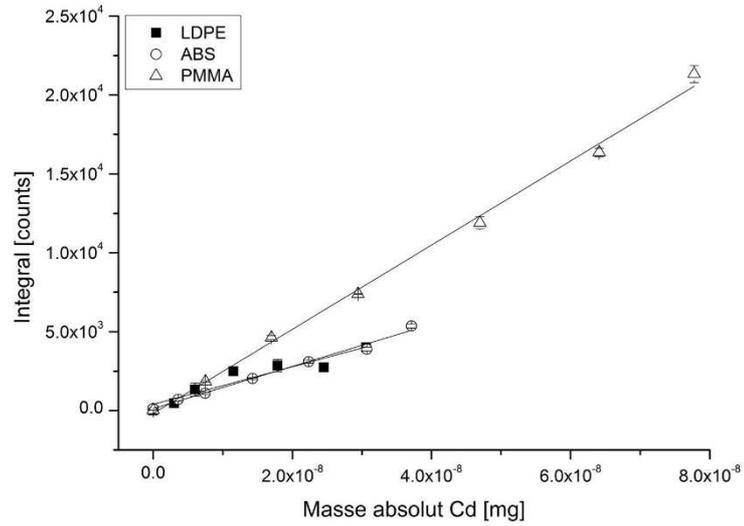
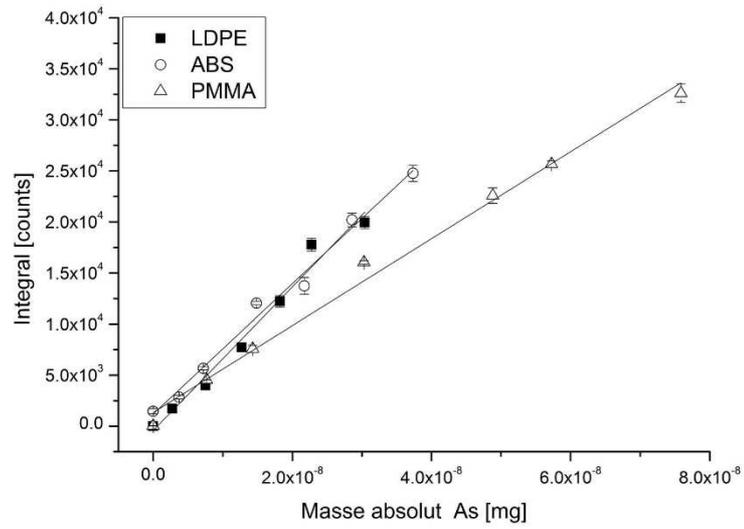
Kalibriergeraden für alle drei Polymere. Die schlechte Empfindlichkeit des ICP-MS und die hohen Standardabweichungen für Bor ließen eine objektive Bewertung der Daten nicht zu, sodass Bor nicht ausgewertet werden konnte. Brom ist ebenfalls ein für das ICP-MS nicht gut messbares Element. Während HIPS und PMMA für Brom vergleichbare Kalibriergeraden aufweisen, existiert für LDPE ein Versatz in der Y-Achse. Für die Elemente Kupfer und Zinn werden für die PMMA-Kalibrierung in dem DIAPOEM-Standardsatz abweichende Steigungen ermittelt.

Durch die Esterfunktion des PMMA unterscheidet sich die Struktur dieses Polymers deutlich von den anderen verwendeten Polymeren ABS, HIPS und LDPE. Die Untersuchungen an undotierten Polymeren zeigten bereits ein deutlich unterschiedliches Verhalten von PMMA zu den übrigen hier verwendeten Polymeren. So war das Ablationskratervolumen stark von dem Ablationsgas abhängig. Der in der Struktur von PMMA vorhandene Sauerstoff kann bei der Laserablation freigesetzt werden und Reaktionen mit anderen Bestandteilen der Probe eingehen. Die in den Standardsätzen BA\_DH und DIAPOEM abweichenden Kalibrierungen können Resultat dieser Reaktionen sein. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um diesen Sachverhalt näher zu klären. Für die Ablation des MaxLaP-Standardsatzes mit metallorganischen Verbindungen konnten insbesondere für die Elemente Cadmium und Eisen gute Ergebnisse erzielt werden, für die Korrelation von Chrom und Kupfer wurden in der LDPE-Matrix zum Teil erhebliche Ausreißer detektiert. Im Fall von Kupfer kommt es trotzdem zu einer guten Korrektur der Kalibrierung über die ablatierte Masse (Abbildung 60). Die durch schlechte Homogenitäten bedingten Ausreißer von Chrom in dem LDPE-Standardsatz sind hingegen so gravierend, dass die Korrektur nicht erfolgreich verläuft (Abbildung 61). Insbesondere die Elemente Eisen, Kupfer und Chrom sind bei der Herstellung starken Kontaminationsquellen ausgesetzt, so dass es zu Verunreinigungen und somit zu Messfehlern kommen kann.

Brom und Antimon weisen zwar gute Kalibriergeraden in beiden Matrices auf, besitzen aber unterschiedliche Steigungen (Antimon) oder wie bei der Standardreihe DIAPOEM einen Versatz in der Y-Achse (Brom). Die genaue Ursache hierfür ist nicht eindeutig zu ermitteln, kann aber in einer fehlerhaften Gegencharakterisierung der Standardmaterialien begründet sein. Insbesondere Antimon wurde in den ABS-Standardsatz in höheren Konzentrationen eingearbeitet. Bei einer fehlerhaften Gegencharakterisierung des eingesetzten Masterbatches tragen diese in dem ABS-Standardsatz zu größeren Fehlern bei, was zu einer abweichenden Steigung der Korrelation führen kann.

Die Auswertung der Ergebnisse der Auftragung der Signalintensität gegenüber der tatsächlich ablatierten Masse erzielt für eine Vielzahl der Elemente ähnliche Kalibriergeraden in unterschiedlichen polymeren Matrices. Wenn der Berechnung gute Korrelationen zugrunde liegen, ist für einige Elemente eine Korrektur über die ablatierte Masse möglich. Notwendig dafür sind eine homogene Verteilung der Elemente innerhalb der Standardmaterialien und eine richtige Gegencharakterisierung. Die richtige Gegencharakterisierung der verwendeten Standardmaterialien ist für die Erstellung von Korrekturmaßnahmen von größter Bedeutung. Nur wenn der Elementgehalt in den verwendeten Materialien exakt bekannt ist, kann eine Korrektur erfolgreich verlaufen. Ist dies nicht der Fall, ergeben sich automatisch Abweichungen zwischen zwei zu vergleichenden Standardsätzen. Neben der Gegencharakterisierung spielt insbesondere bei der LA-ICP-MS eine homogene Verteilung der Elemente eine wichtige Rolle. Ist die Verteilung der Elemente homogen, ergeben sich geringe Standardabweichungen bei der LA-ICP-MS und in der Regel gute Korrelationen. Folglich ist die Gefahr von Minder- oder Mehrbefunden reduziert und die Möglichkeit einer erfolgreichen Korrektur erhöht.

# Ergebnisse



## Ergebnisse

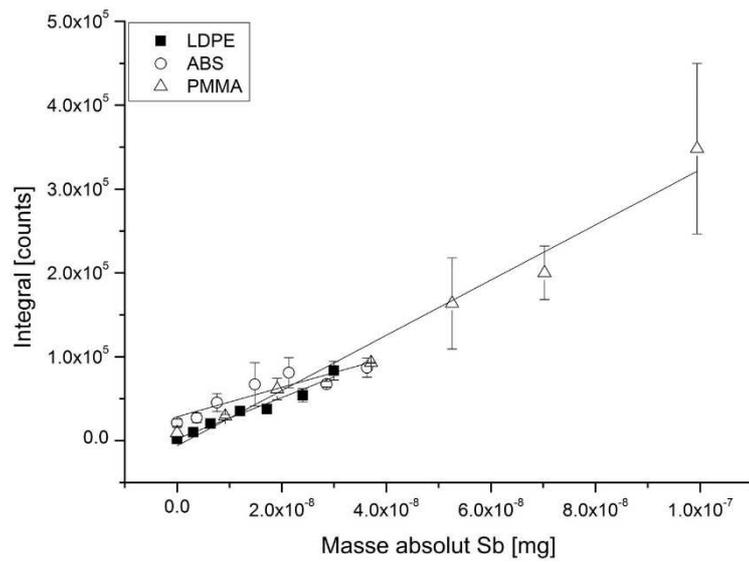
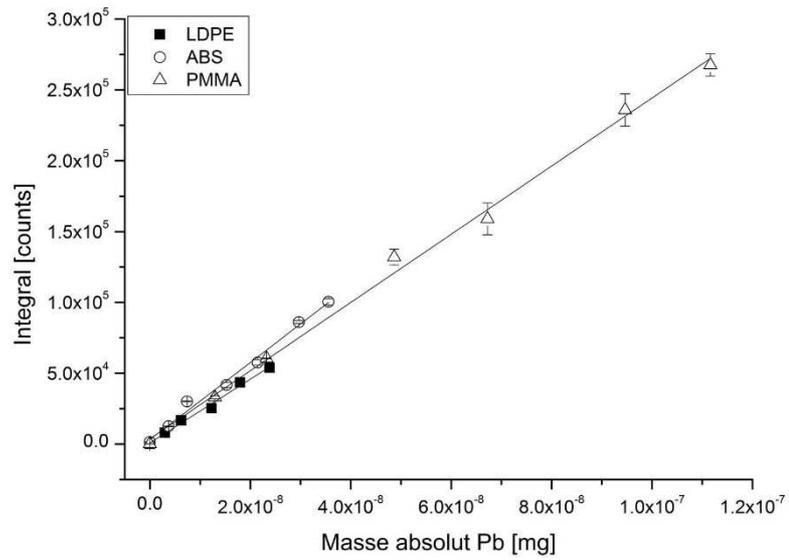
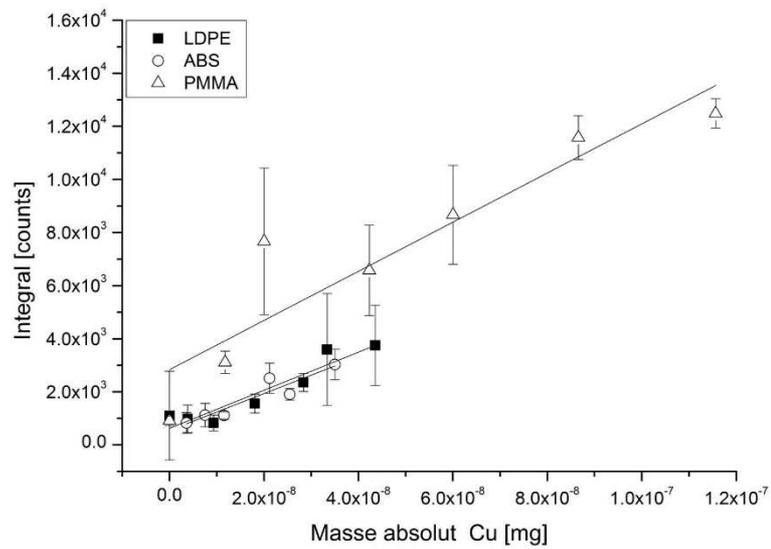
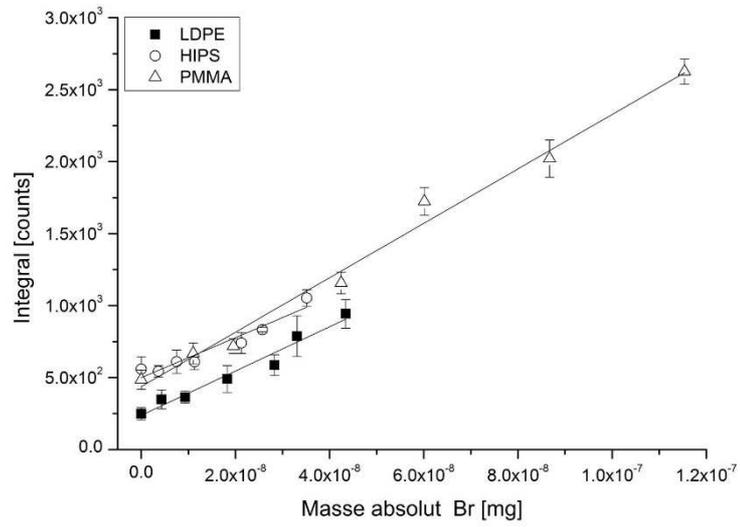
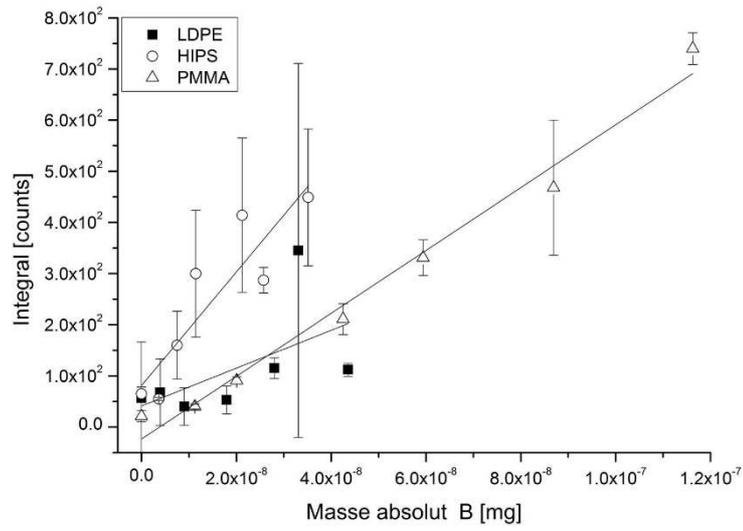
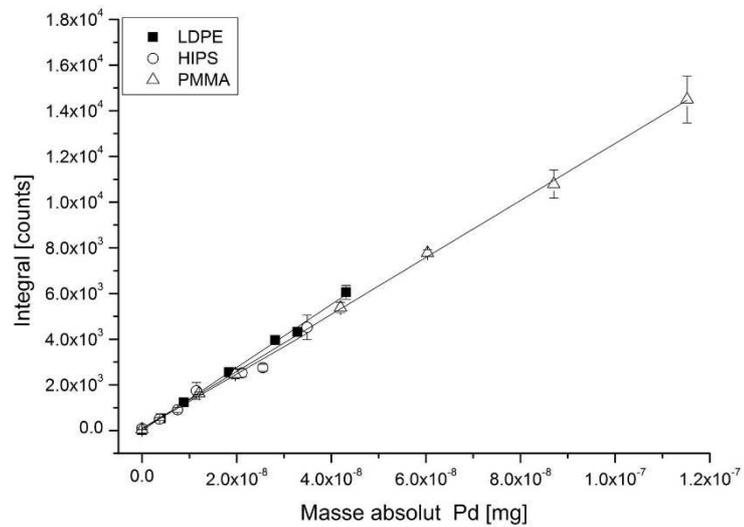
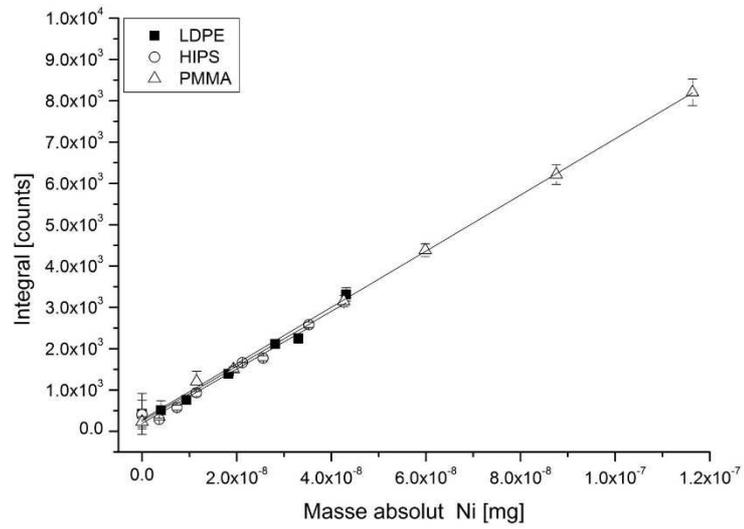
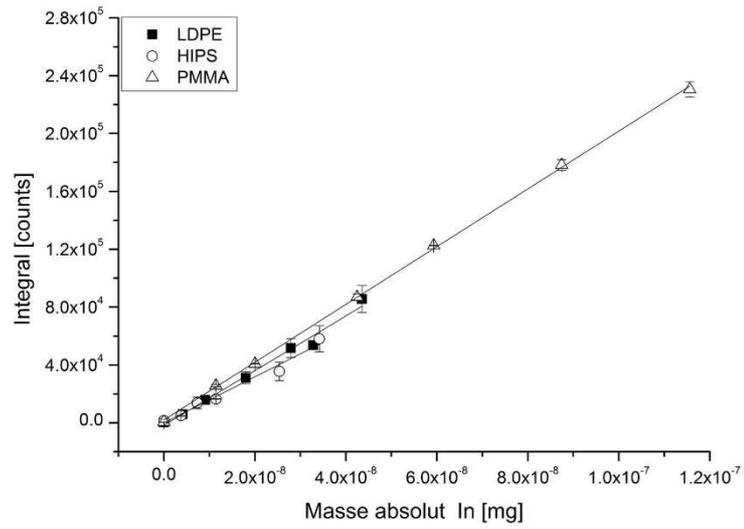


Abbildung 58: integrierte Elementintensität in der BA\_DH-Standardreihe aufgetragen gegenüber der tatsächlich ablatierten Elementmasse; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt

# Ergebnisse



# Ergebnisse



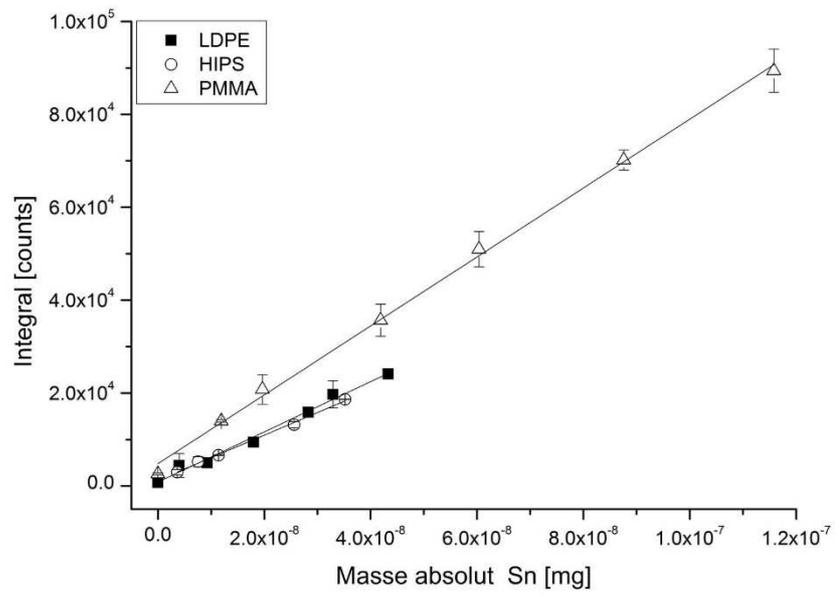
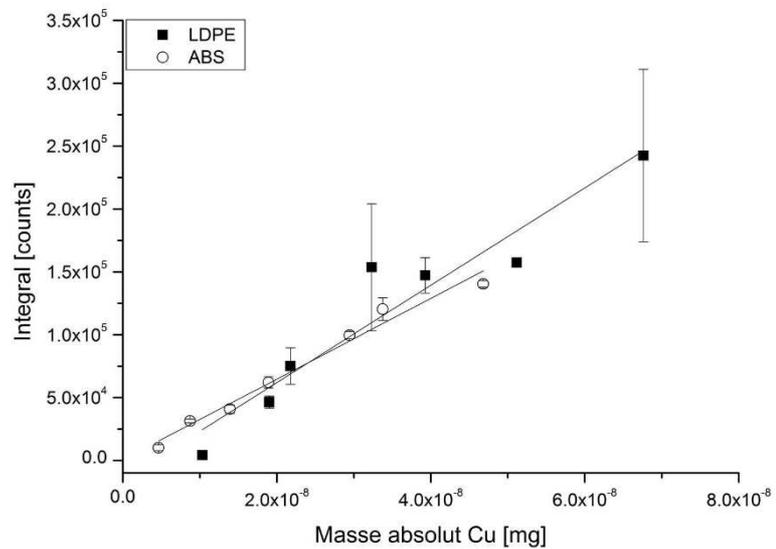
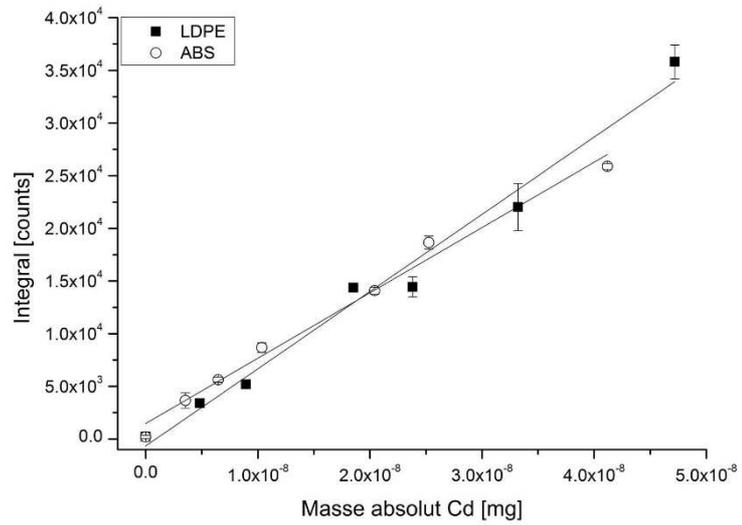
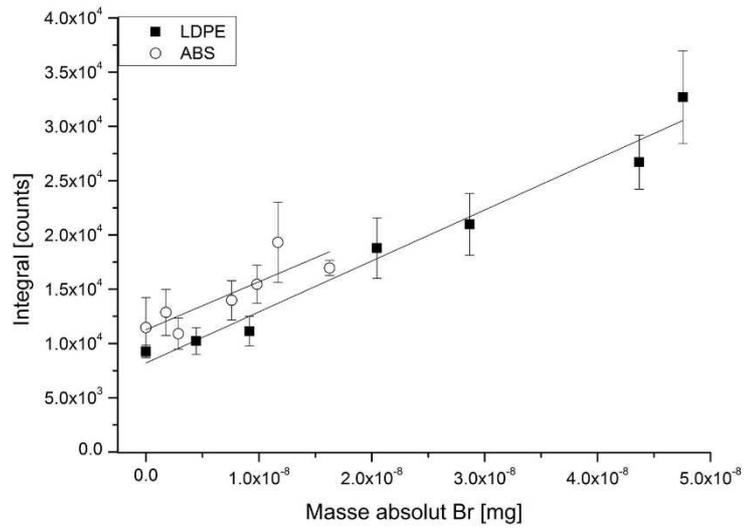


Abbildung 59: integrierte Elementintensität in der DIAPOEM-Standardreihe aufgetragen gegenüber der tatsächlich ablatierten Elementmasse

# Ergebnisse



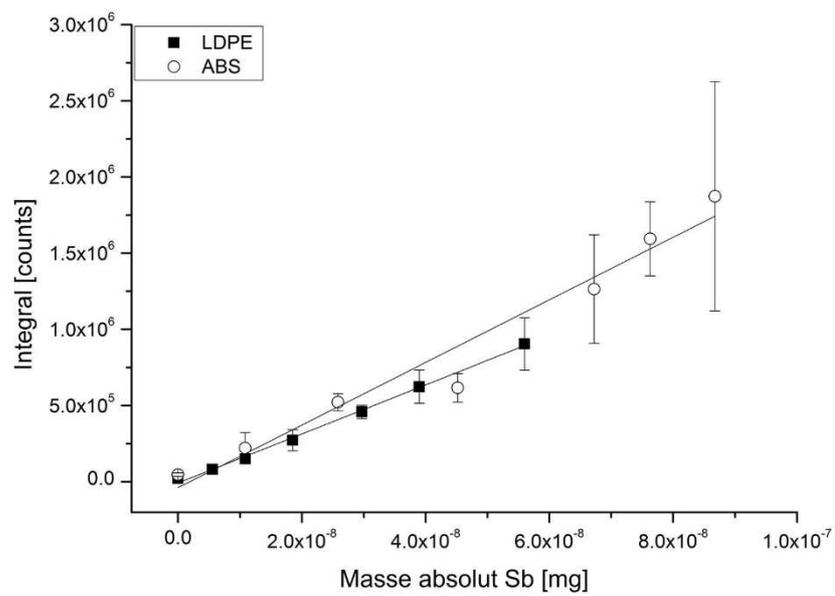
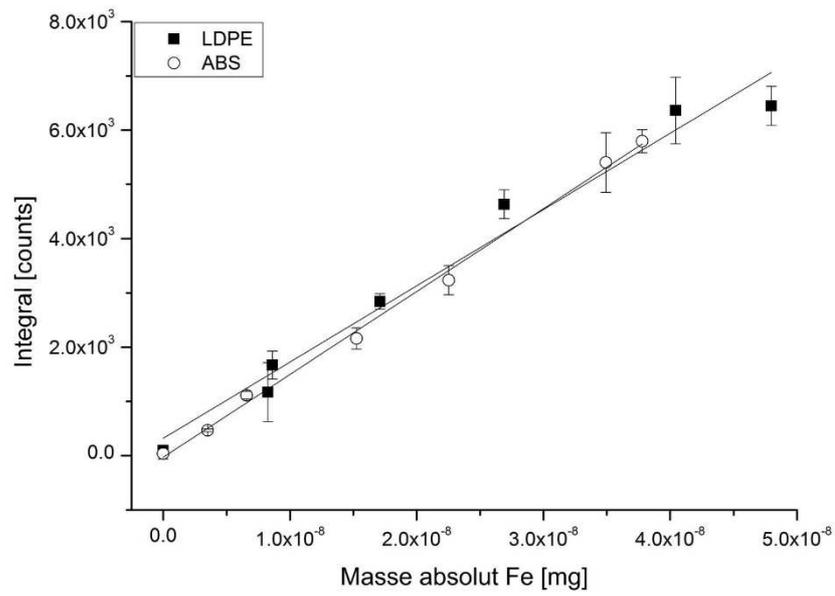


Abbildung 60: integrierte Elementintensität in der MaxLaP-Standardreihe aufgetragen gegenüber der tatsächlich ablatierten Elementmasse

## Ergebnisse

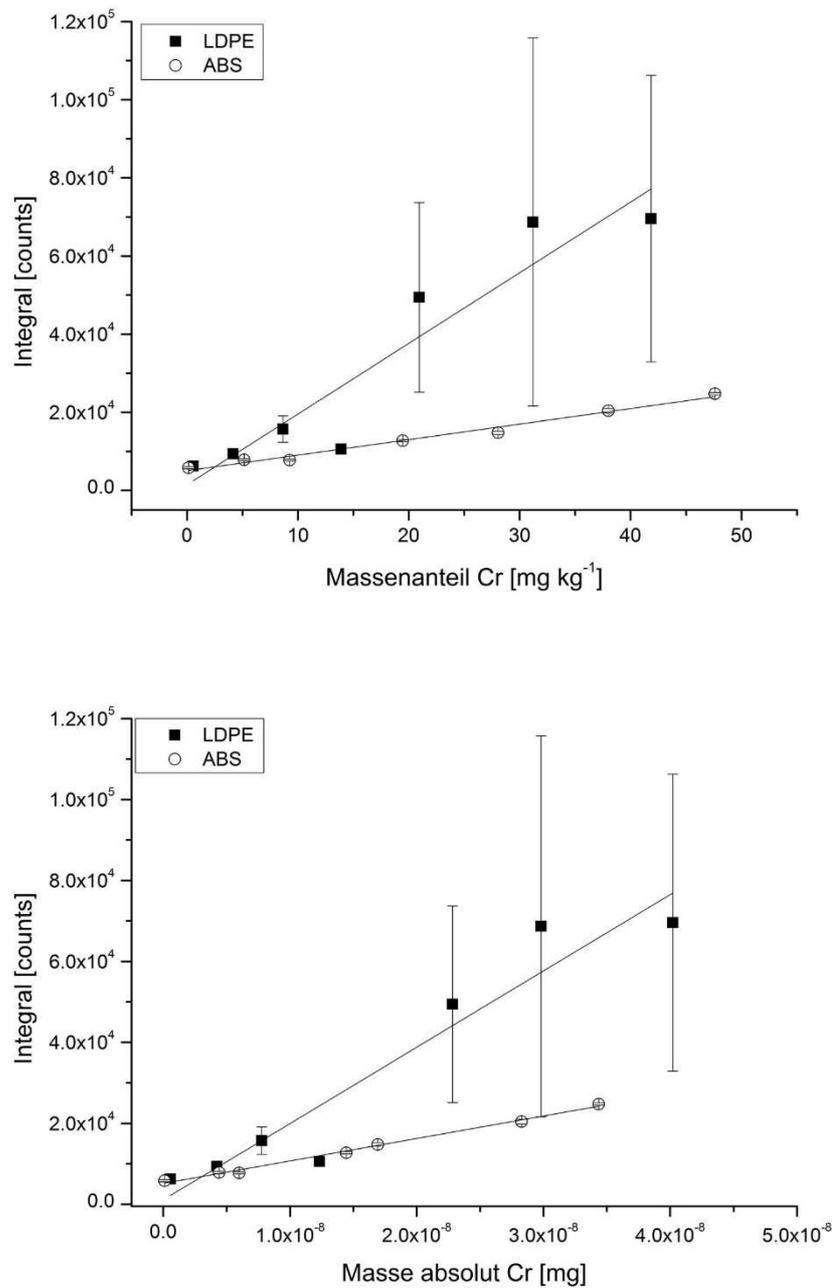


Abbildung 61: integrierte Elementintensität für Chrom in der MaxLaP-Standardreihe; aufgetragen gegenüber oben: der Konzentration für den organischen MaxLaP-Standardatz; unten: der tatsächlich ablatierten Elementmasse

Einige der erhaltenen Kalibriergeraden konnten durch Berechnung des tatsächlich ablatierten Elementanteils untereinander nahezu nivelliert werden. Die Bestimmung der ablatierten Masse ist aufwändig und routinemäßig nicht praktikabel, weshalb eine Korrektur über Korrekturfaktoren wünschenswert ist.

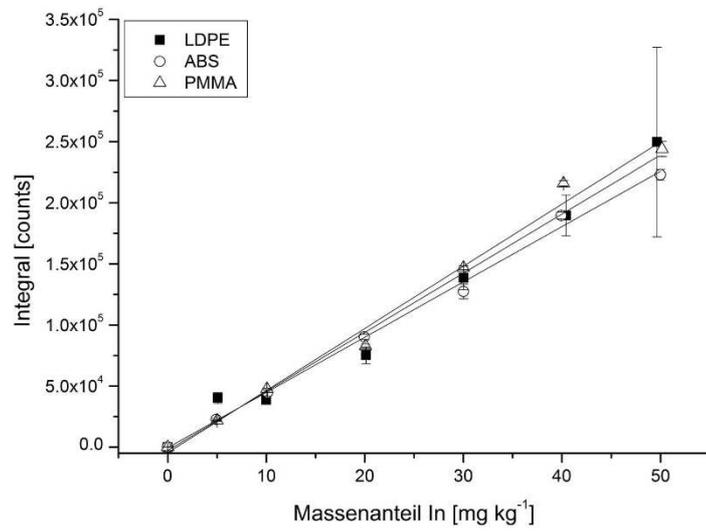
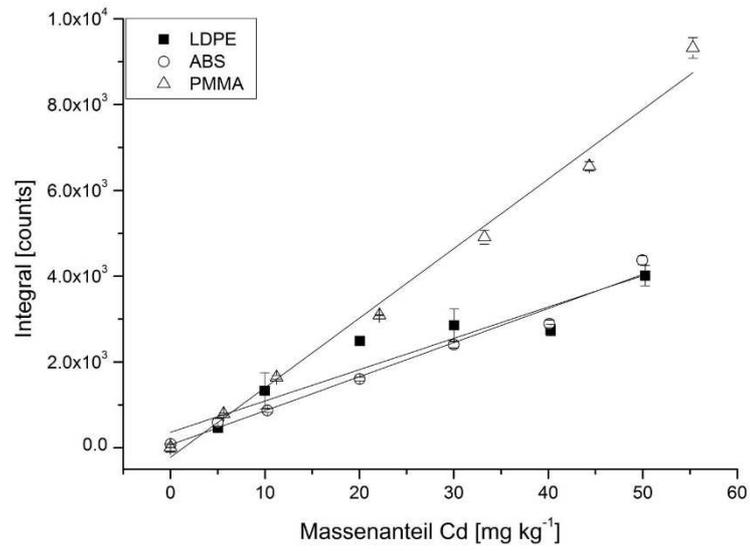
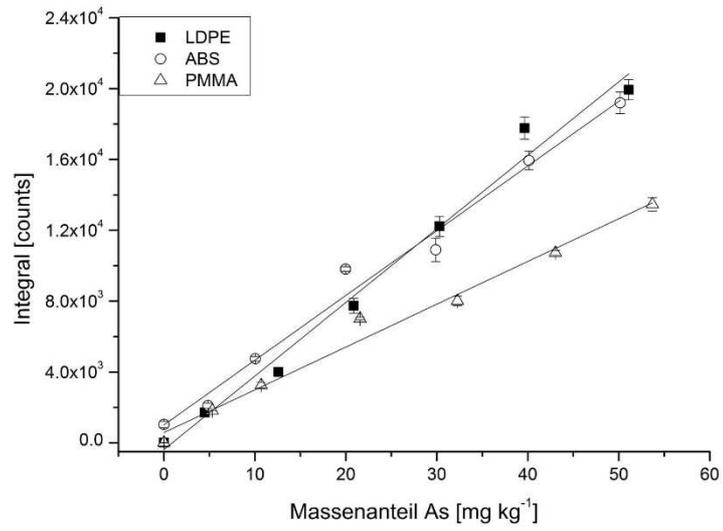
Aus den Ergebnissen der Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal geht hervor, dass auch bei dotierten Polymeren ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern gegeben ist. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass das gemessene  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal repräsentativ für das ablatierte Volumen ist. Da die tatsächlich ablatierte Masse der Elemente in den Standardmaterialien unter Verwendung des Ablationskratervolumens berechnet wurde, sollte wiederum das  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal genutzt werden können, um einen Korrekturfaktor für die unterschiedlichen Polymere und somit für die unterschiedlichen Ablationskratervolumen zu entwickeln.

Der Korrekturfaktor wird unter Berücksichtigung des  $^{13}\text{C}$ -Integrals sowohl der Bezugskalibrierung als auch der zu korrigierenden Kalibrierung sowie des Kohlenstoffanteils der jeweiligen Proben, wie in Abschnitt 4.8.3 und Gl. (7) beschrieben, berechnet. Die Korrektur von Ablationen unter Anwendung des Faktors sollte dazu führen, dass die Kalibriergeraden sich wie zuvor bei der Korrelation mit der tatsächlich ablatierten Elementmasse annähern und somit untereinander vergleichbar werden.

Aus den mit dem so ermittelten Faktor korrigierten Kalibriergeraden wird ersichtlich, dass eine Korrektur in Grenzen möglich ist und ähnliche Ergebnisse zu denen aus der Korrelation mit den tatsächlich ablatierten Massen erzielt wurden. So konnten Blei und Indium im Standardsatz BA\_DH für alle drei Polymere (HIPS, ABS, LDPE) mit dem Korrekturfaktor korrigiert werden (Abbildung 62). Die übrigen eingearbeiteten Elemente waren nicht immer in allen Polymeren vergleichbar. Wie auch bei der Auftragung der Intensitäten gegenüber den ablatierten Massen, wurden für die mittels Faktor korrigierten Kalibriergeraden Abweichungen für Arsen und Cadmium in der PMMA-Matrix bestimmt. In dem DIAPOEM-Standardsatz konnten Palladium und Nickel rechnerisch für alle drei polymeren Matrices korrigiert werden. Im gleichen Standardsatz wies die Korrektur für PMMA erneut Abweichungen für Zinn und Kupfer auf (Abbildung 63). Diese Ergebnisse wurden bereits bei der Auftragung der Signalintensitäten gegenüber der tatsächlich ablatierten Elementmasse erhalten. Aufgrund der schlechten Empfindlichkeit für Brom und Bor in der ICP-MS ist eine Auswertung der Resultate nicht möglich.

Innerhalb des MaxLaP-Standardsetz mit metallorganischen Elementverbindungen konnten für die Elemente Cadmium, Kupfer, Antimon und Eisen übereinstimmende Kalibriergeraden für die Polymere erzielt werden. Jedoch waren die Ergebnisse zum Teil nicht so erfolgreich wie bei der Auswertung über die tatsächlich ablatierte Masse (Abbildung 64).

# Ergebnisse



## Ergebnisse

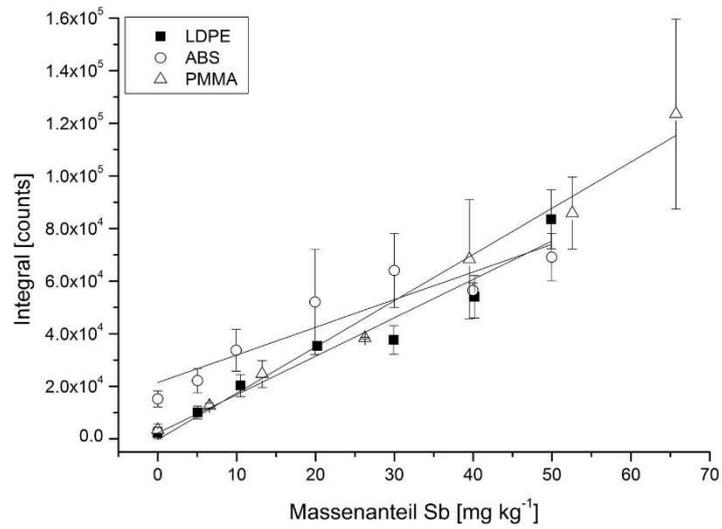
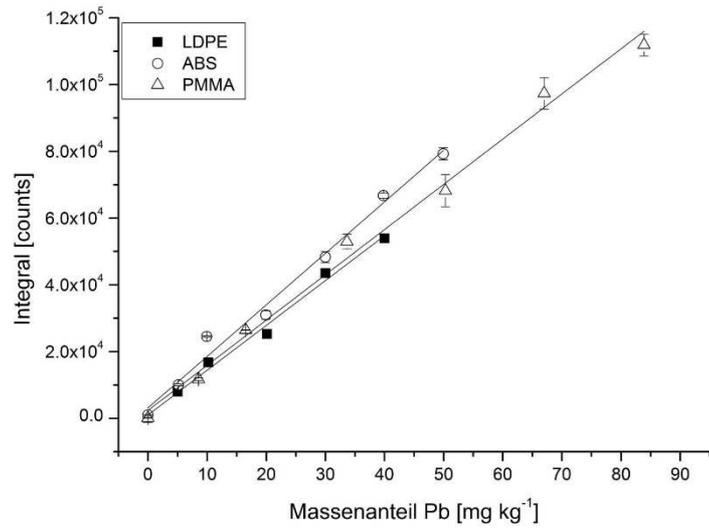
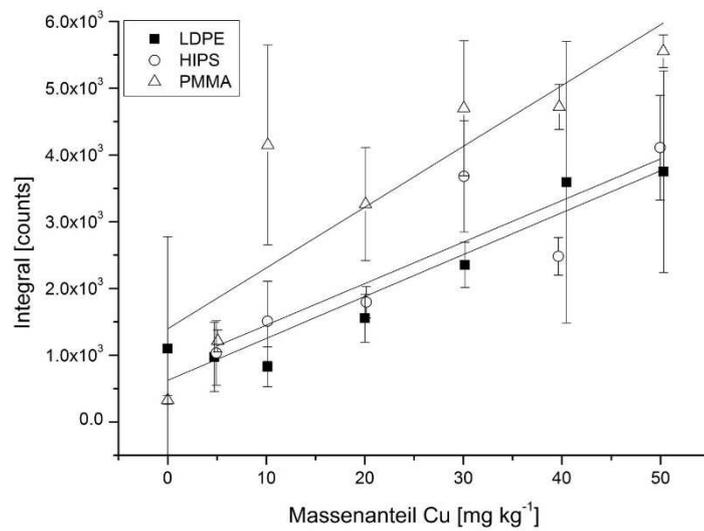
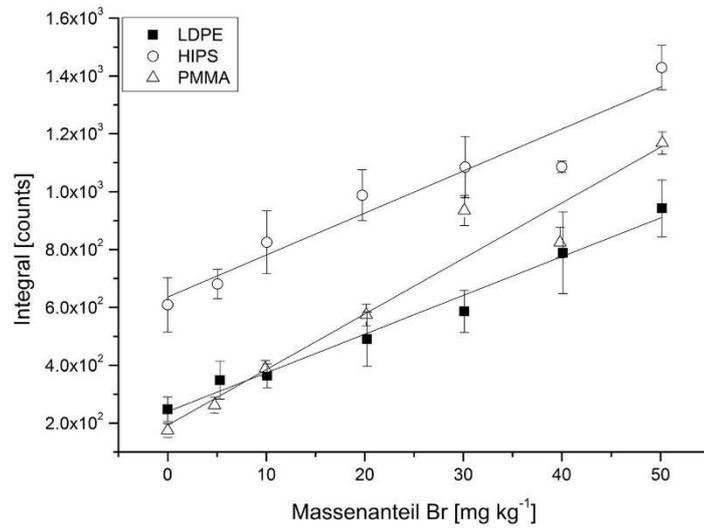
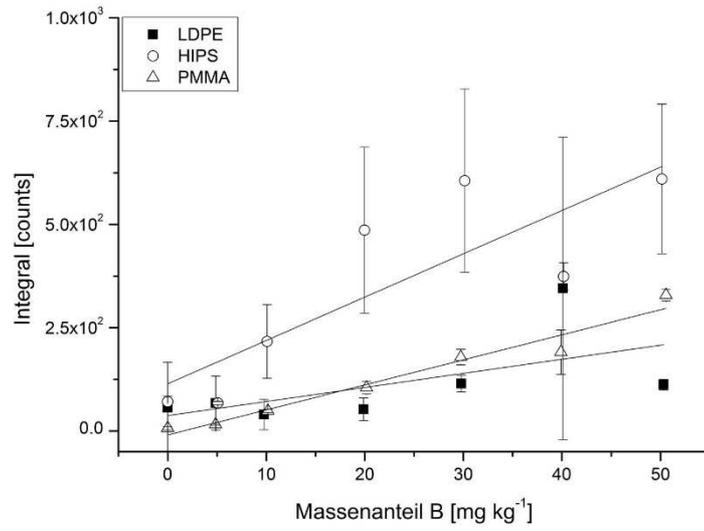
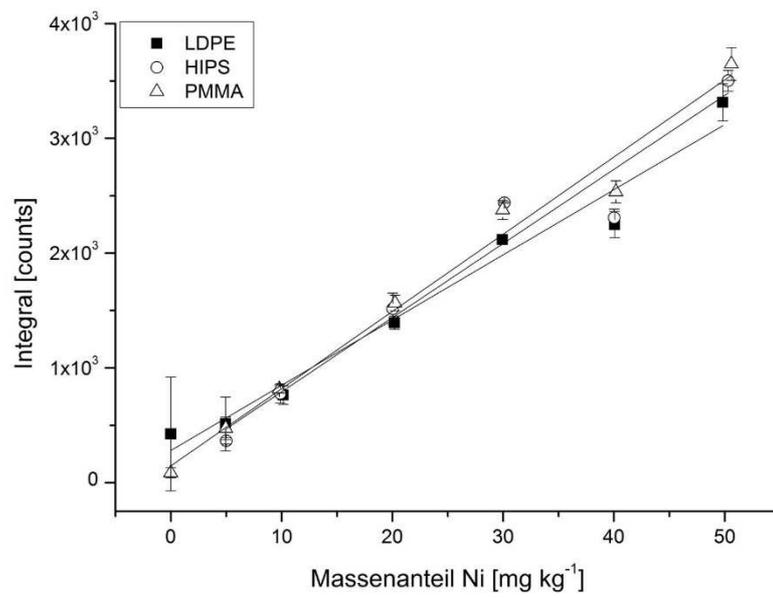
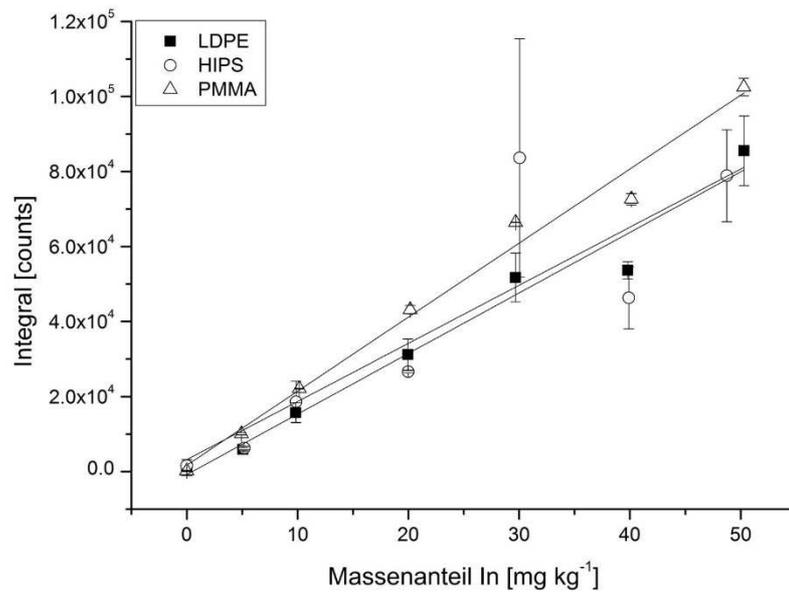


Abbildung 62: Rechnerisch korrigierte Kalibriergeraden aus der Ablation der BA\_DH-Standardreihen; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt

# Ergebnisse



# Ergebnisse



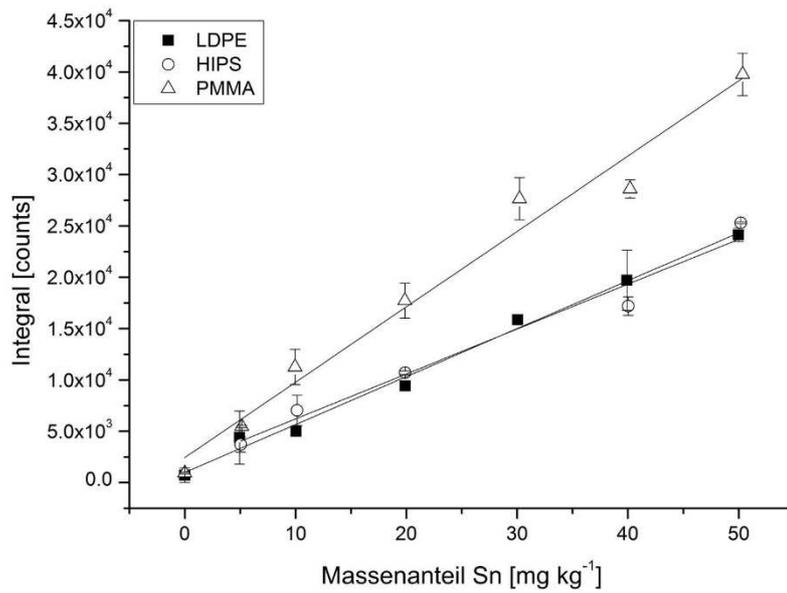
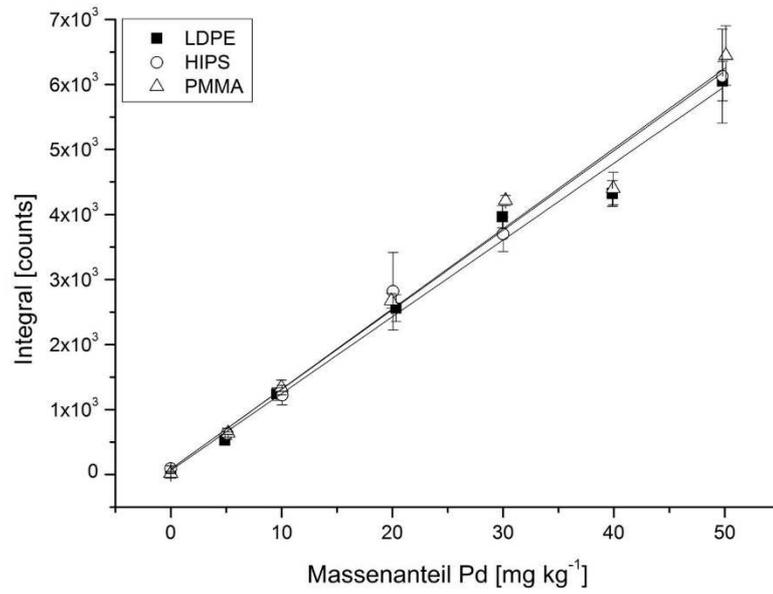
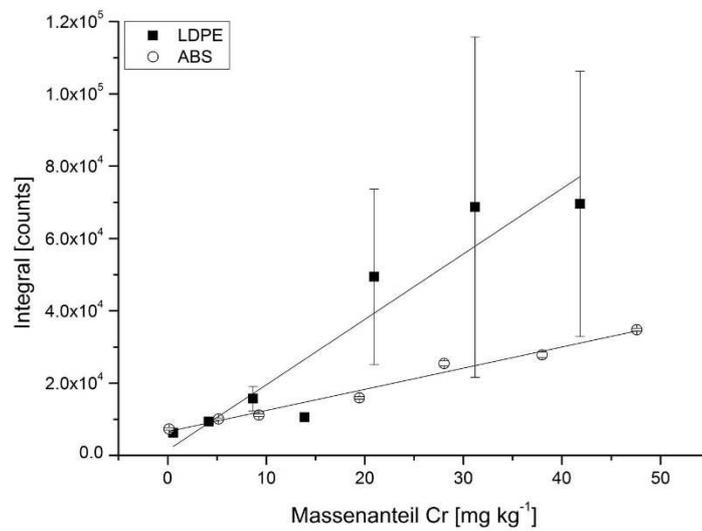
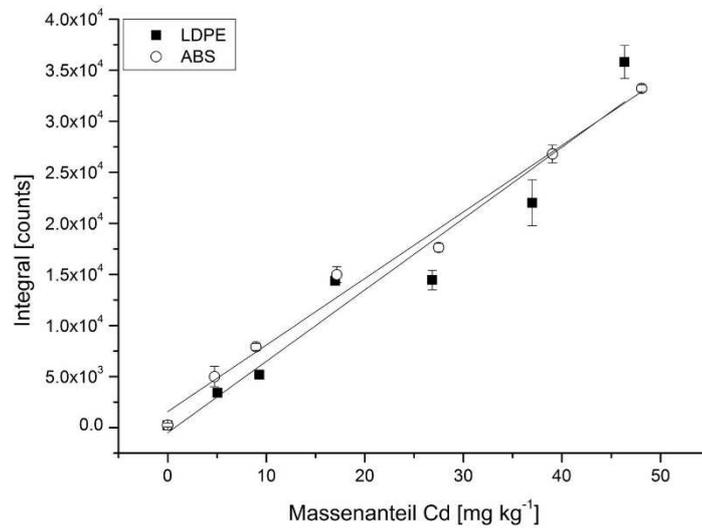
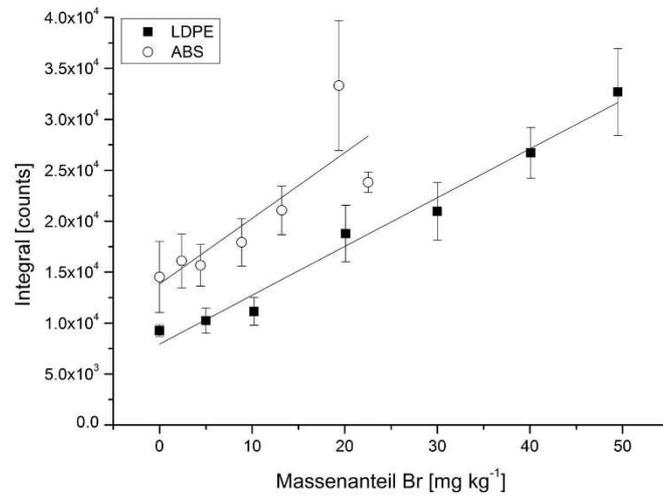


Abbildung 63: Rechnerisch korrigierte Kalibriergeraden aus der Ablation der DIAPOEM-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt

# Ergebnisse



# Ergebnisse

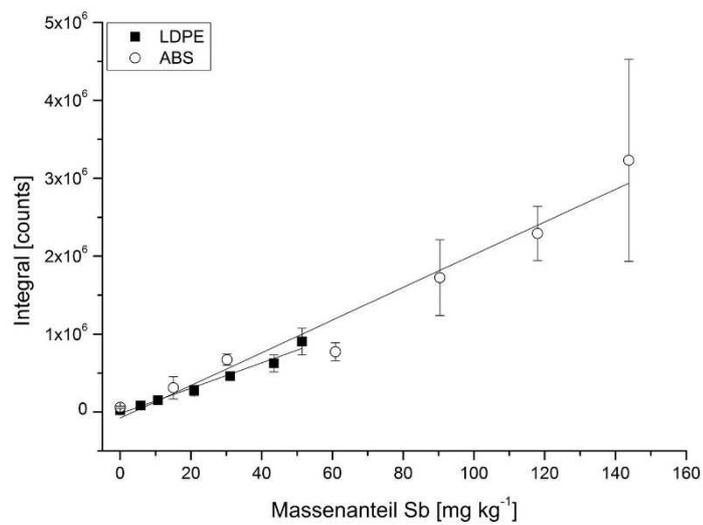
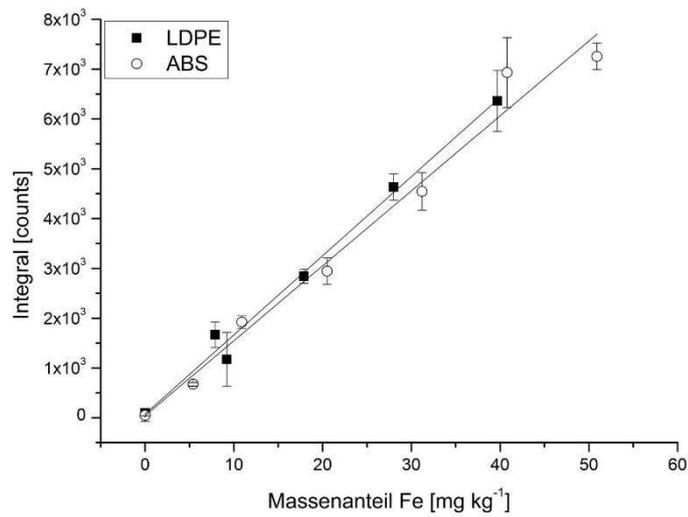
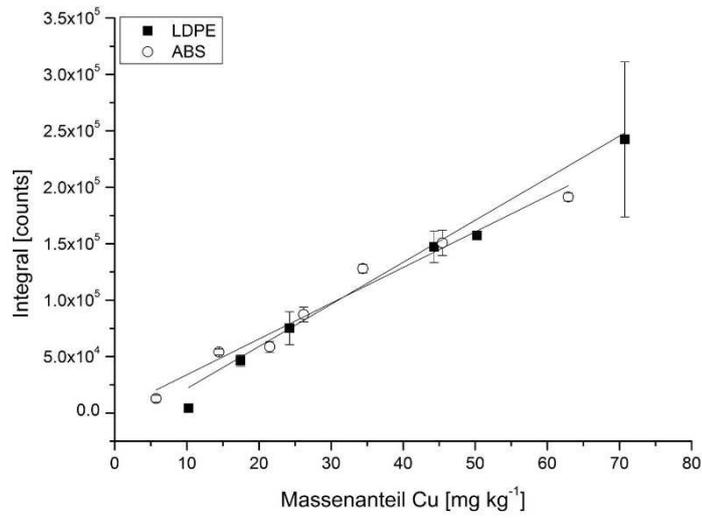


Abbildung 64: Rechnerisch korrigierte Kalibriergeraden aus der Ablation der MaxLaP-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt

Die korrigierten Messwerte wurden statistisch auf die Empfindlichkeit und somit auf Vergleichbarkeit analysiert. Dazu wurde für jeden gemessenen und nicht ausreißerverdächtigen Ablationspunkt die relative Empfindlichkeit in counts (mg kg<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup> bestimmt. Die so ermittelten Daten wurden anschließend über einen Mittelwert t-Test hinsichtlich der Vergleichbarkeit analysiert (Tabelle 35 bis Tabelle 37). Die Analyse ergab eine statistische Vergleichbarkeit insbesondere der LDPE-Kalibrierungen mit den jeweils anderen Kalibrierungen einer Standardreihe. Die Vergleichbarkeit insbesondere zwischen den ABS- bzw. HIPS- und PMMA-Kalibrierungen der Standardsätze BA\_DH und DIAPOEM ist lediglich für Indium beziehungsweise Brom der enthaltenen Elemente gegeben. Bereits bei der Ablation der undotierten Polymere wurde ein deutlich unterschiedliches Verhalten von PMMA im Vergleich zu den anderen Polymeren bestimmt. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem ablatierten Kohlenstoff und dem detektierten <sup>13</sup>C-ICP-MS-Signal. Die Struktur von PMMA führt bei einem Ablationsgaswechsel zu einer deutlich stärkeren Beeinflussung des Ablationskrater-volumens als bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Polymeren. Der bei der Laserablation freigesetzte Sauerstoff kann mit anderen freigesetzten Bestandteilen der Probe reagieren und so zu einer elementabhängigen unterschiedlichen Empfindlichkeit führen.

**Tabelle 35: Übersicht über die statistisch ermittelte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kalibriergeraden für den BA\_DH-Standardsatz**

<b>Element</b>	<b>LDPE/ABS</b>	<b>LDPE/PMMA</b>	<b>ABS/PMMA</b>
Arsen	Nein	Nein	Nein
Indium	Ja	Ja	Ja
Blei	Nein	Ja	Nein
Antimon	Nein	Ja	Nein
Cadmium	Ja	Nein	Nein

**Tabelle 36: Übersicht über die statistisch ermittelte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kalibriergeraden für den DIAPOEM-Standardsatz**

<b>Element</b>	<b>LDPE/HIPS</b>	<b>LDPE/PMMA</b>	<b>HIPS/PMMA</b>
Kupfer	Ja	Nein	Nein
Indium	Ja	Nein	Nein
Palladium	Ja	Ja	Nein
Brom	Nein	Ja	Ja
Nickel	Ja	Ja	Nein
Zinn	Ja	Nein	Nein
Bor	Nein	Ja	Nein

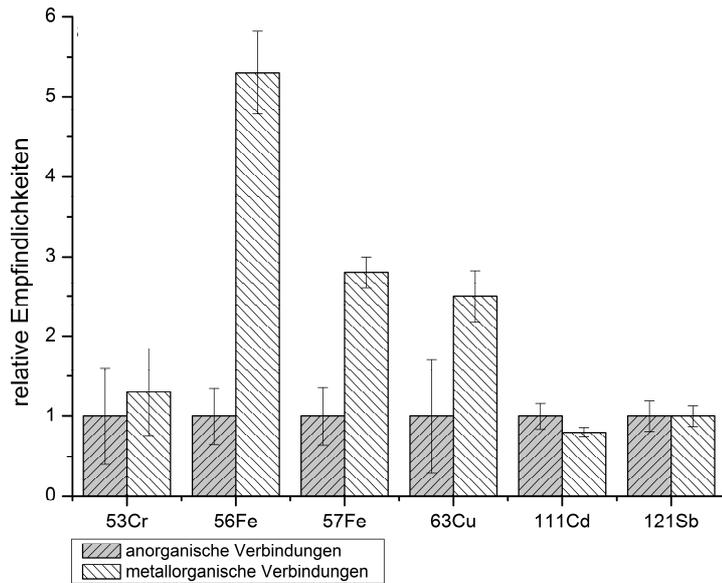
**Tabelle 37: Übersicht über die statistisch ermittelte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kalibriergeraden für den MaxLaP-Standardsatz mit metallorganischen Verbindungen**

<b>Element</b>	<b>LDPE/ABS</b>
Eisen	Ja
Chrom	Nein
Kupfer	Ja
Antimon	Nein
Cadmium	Nein
Brom	Nein

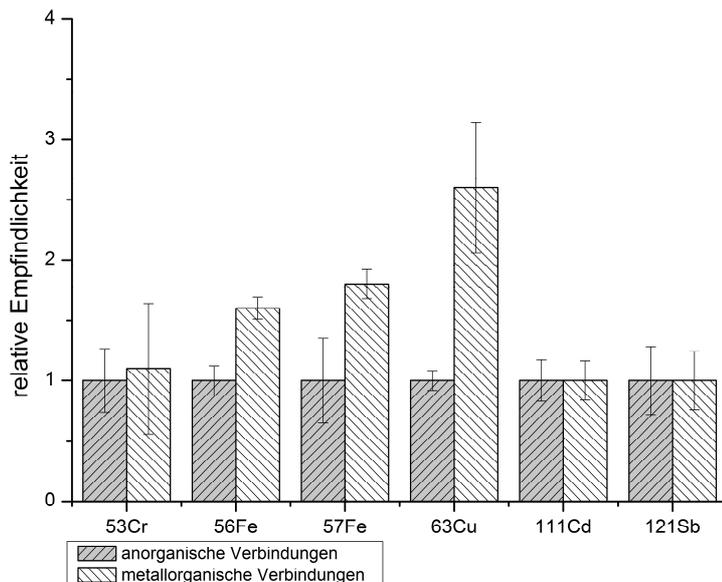
#### **5.4.6 Einfluss der Elementverbindungen**

Der MaxLaP-Standardsatz mit anorganischen Elementverbindungen wurde bei der detaillierten Betrachtung der Kalibrierung und Korrektur der Matrixeffekte der LA-ICP-MS nicht berücksichtigt. Dieser Standardsatz diente zum Vergleich der erhaltenen Intensitäten bei der Ablation von Polymeren mit anorganischen Elementverbindungen mit den Intensitäten der Ablation von den selben Polymeren mit organischen Elementverbindungen. Die Bestimmung der Empfindlichkeiten der oxidischen und metallorganischen Verbindungen aus den originalen, nicht korrigierten Messwerten der MaxLaP-Kalibrierung lieferte für LDPE und ABS ein einheitliches Bild (Abbildung 65 und Abbildung 66). Die Ablation von Kupfer und Eisen ergab bei den metallorganischen

Verbindungen Empfindlichkeiten, die um bis zu einem Faktor sechs höher lagen als die der entsprechenden oxidischen Verbindungen. Für Cadmium und Antimon konnten keine signifikanten Unterschiede in den Empfindlichkeiten beobachtet werden. Die Empfindlichkeiten für Chrom unterscheiden sich ebenfalls nicht signifikant, jedoch wurden während der Messungen stark schwankende Ergebnisse erzielt, sodass der Fehler der Messung sehr groß ist. Da Brom in allen Standards als Decabrombiphenylether eingearbeitet wurde, ist ein Vergleich nicht notwendig.



**Abbildung 65: relative Empfindlichkeiten für metallorganische Verbindungen in ABS; die Empfindlichkeit der anorganischen Verbindungen wurde auf 1,0 gesetzt**



**Abbildung 66: relative Empfindlichkeiten für metallorganische Verbindungen in LDPE; die Empfindlichkeit der anorganischen Verbindungen wurde auf 1,0 gesetzt**

Der Einfluss der Elementspezies ist sehr wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Schmelz- und Siedetemperaturen zurückzuführen. Während beispielsweise Eisenoxid einen Schmelzpunkt von 1565°C aufweist, liegt dieser für Eisenacetylacetonat bei 180 – 182°C. Die Siedepunkte der Antimonverbindungen liegen bei 655 C (Antimonoxid) und 129°C (Antimonacetat). Da der Unterschied auch hier mehr als 500°C beträgt, scheint jedoch ein reiner Einfluss der Schmelz- und Siedetemperaturen der Elementverbindungen nicht vorzuliegen. Der Schmelz- bzw. Siedepunkt der reinen Elemente scheint ebenso einen Einfluss zu haben wie der Schmelz- bzw. Siedepunkt der Elementverbindungen.

Obwohl in alle Kalibriermaterialien die identische Elementverbindung eingearbeitet wurde, konnten bei den Korrekturversuchen die Kalibrierungen der Elemente mit vergleichsweise niedrigeren Schmelz- bzw. Siedepunkten besser korrigiert werden als diejenigen von Elementen mit vergleichsweise höheren Schmelz- bzw. Siedepunkten.

Der Einfluss der Schmelz- und Siedetemperaturen muss überprüft werden, da weitere Parameter wie beispielsweise die Partikelgröße der eingesetzten Verbindung Einfluss auf die Intensität haben können. Größere Partikel benötigen mehr Energie zum Aufschmelzen, sodass diese Energie nicht mehr für die weitere Ablation zur Verfügung steht und die Intensität abnimmt. Dass die Partikelgröße jedoch nicht allein ausschlaggebend sein kann, ist daran zu erkennen, dass die Ausgangssubstanzen für LDPE und ABS identisch waren, die Empfindlichkeiten insbesondere für Eisen jedoch unterschiedlich. Um den Einfluss insbesondere der Partikelgröße der Ausgangssubstanzen zu beurteilen, sind weitere Studien notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Bei realen Proben ist die Berücksichtigung bzw. Korrektur des Einflusses der Elementdotierung kaum möglich, da im Allgemeinen nicht bekannt ist, welche Spezies eines Elementes in den Kunststoff eingebracht wurde.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Anwendbarkeit von Kohlenstoff als interner Standard zur Korrektur bei der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation von organischen Polymeren untersucht werden. Weiterhin war es Ziel der Arbeit, eine matrixunabhängige Kalibrierung der LA-ICP-MS zu entwickeln. Das dazu notwendige Korrekturmodell sollte basierend auf der Signalintensität des Kohlenstoffisotops C-13 ( $^{13}\text{C}$ -Korrektur) entworfen werden.

Für eine auf der  $^{13}\text{C}$ -Korrektur basierende universelle Korrekturmöglichkeit muss ein direkter Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffanteil der Proben und dem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Messsignal bestehen. Nur unter dieser Voraussetzung kann ein Korrekturmodell erfolgreich entwickelt und verwendet werden.

Zur Aufklärung des Zusammenhangs wurden unter Verwendung verschiedener Ablationsgase 20 undotierte Polymere ablatiert und das  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Messsignal gegenüber dem ablatierten Kohlenstoff aufgetragen.

Die Bestimmung des ablatierten Kohlenstoffs fand rechnerisch unter Berücksichtigung des Ablationskratervolumens, der Dichte des Polymers und dem Kohlenstoffanteil in dem jeweiligen Polymer statt.

Bedingt durch die verschiedenen Strukturen der innerhalb dieser Arbeit verwendeten Polymere entstanden unter den angewendeten Parametern Ablationskrater mit unterschiedlicher Struktur. Die variierenden Polymerstrukturen resultieren in unterschiedlichen Absorptionen der elektromagnetischen Strahlung, unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen sowie verschiedenen neu entstehenden Ablationsprodukten.

Die Form und das Volumen der entstehenden Ablationskrater sind von der Struktur der Polymere und den daraus resultierenden Eigenschaften abhängig. Polymere mit Glasübergangstemperaturen unterhalb Null Grad Celsius neigen zu einem intensiven Schmelzen der Polymere bei der Laserablation und dadurch bedingt zur Ausbildung von Ablationskratern mit einer konischen Form. Die entstehenden Ablationskrater sind kanalartig ausgeprägt. Der Kanal innerhalb der Ablationskrater entsteht in Strömungsrichtung des Ablationsgases, indem das geschmolzene Material mit dem Ablationsgas mitgeführt wird und sich an den Seiten des Kraters ablagert. Auf der Probenoberfläche konnte um die Ablationskrater dieser Polymere herum ein deutlich erhöhter Anteil an kondensiertem Material detektiert werden.

Trotz der unterschiedlichen Eigenschaften der Polymere konnte der bei der Ablation freigesetzte Kohlenstoff direkt mit dem entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal korreliert werden. Unter Standardbedingungen wurde mit Helium als Ablationsgas ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,987$  ermittelt. Die Bildung unterschiedlicher Ablationsprodukte wie bei der Ablation unter Heliumatmosphäre sollte durch Verwendung variierender Ablationsgase (Argon und Sauerstoff) verhindert werden. Insbesondere Sauerstoff wurde eingesetzt, um durch gezielte Reaktion am Ort der Ablation die Ablationsprodukte verschiedener Polymere zu vereinheitlichen und somit eine gleichmäßigere Ablation zu gewährleisten. Hierzu wurde eine speziell entwickelte Ablationszelle eingesetzt, die es gestattet, mit geringen Sauerstoffflüssen zu arbeiten und trotzdem in einer Sauerstoffatmosphäre zu ablatieren.

Trotz Schwankungen der Ablationskratervolumen wurden auch unter Verwendung variierender Ablationsgase Unterschiede zwischen den Polymeren mit und ohne aromatischem System detektiert. Die Polymere mit aromatischem System wiesen kleinere Ablationskratervolumen auf.

Auswirkungen der verschiedenen Ablationsgase konnten bereits bei der optischen Betrachtung der Oberfläche der ablatierten Proben ausgemacht werden. Die Ablation unter Argonatmosphäre führte zu Ablagerungen von schwarzen Partikeln im Bereich des Ablationskraters. Diese Ablagerungen konnten unter Verwendung von Helium reduziert und unter Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas nahezu vollständig vermieden werden. Dies spricht für eine Reaktion des ablatierten Materials mit dem Ablationsgas beziehungsweise für eine Beeinflussung der Reaktion der ablatierten Produkte untereinander.

Der Einfluss des Ablationsgases ist auch bei der Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal erkennbar. Die Verwendung von Argon als Ablationsgas führte zu einem im Vergleich zu Helium schlechterem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,869$ . Durch den Einfluss des Ablationsgases auf die gebildeten Ablationsprodukte kommt es zu negativen Auswirkungen in Bezug auf die Transport- und Ionisationseffizienzen. Die Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas führt hingegen zu einem mit Helium ähnlichen Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,956$ . Trotz eines ähnlichen Bestimmtheitsmaßes und angepasster Geräteparameter führt die Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas zu niedrigeren ICP-MS-Signalintensitäten als die Verwendung von Helium.

Für eine  $^{13}\text{C}$ -Korrektur ist die bestehende Korrelation zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal erforderlich. Für Realanwendungen ist nicht nur ein Zusammenhang zwischen den Werten für undotierte, sondern auch für dotierte Polymere notwendig. Zur Analyse des Einflusses von Dotierungen wurden elf verschiedene dotierte Polymere mit Dotierungsgraden von 0,75 % bis 15 % verwendet. Die erhaltenen Ablationskratervolumen sowie die integrierten  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Intensitäten der dotierten Polymere unterschieden sich zum Teil deutlich von den entsprechenden Werten der undotierten Polymere. Aufgrund der unterschiedlichen Dotierung ist eine Betrachtung der normierten Verhältnisse notwendig, um den Einfluss der Dotierung auf die Empfindlichkeit beurteilen zu können. Obwohl eine gesteigerte Empfindlichkeit für die dotierten Proben festgestellt werden konnte, ist ein spezifischer Einfluss der Dotierung nicht ermittelbar. Die Analyse mit unterschiedlich stark dotierten LDPE-Proben ließ keine Rückschlüsse auf einen Einfluss des Additivierungsgrades zu. Ein genereller Zusammenhang zwischen ablatiertem Kohlenstoff und integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal wurde für elementdotierte Proben festgestellt. Die Korrelation wies innerhalb der elementdotierten Kunststoffe ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,913$  auf. In Kombination mit den undotierten Kunststoffen lag das Bestimmtheitsmaß bei  $R^2 = 0,978$ . Somit konnte ein Zusammenhang zwischen dem ablatierten Kohlenstoff und dem integrierten  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal nachgewiesen werden. Da dieser Zusammenhang nicht nur für undotierte, sondern auch für dotierte Polymere zutrifft, können grundlegende Effekte wie Transport- oder Ionisationseffizienz durch das  $^{13}\text{C}$ -Signal korrigiert werden.

Die Möglichkeit, diese Effekte zu korrigieren, sollte durch Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -Korrektur auf Standardreihen mit verschiedener Elementdotierung verifiziert werden.

Zu diesem Zweck wurden Standardreihen aus verschiedenen polymeren Matrices mittels Knetkammermethode hergestellt. Vor der Nutzung der Standardmaterialien wurde die Einarbeitungsmethode hinsichtlich homogener Elementverteilung und quantitativer Einarbeitung charakterisiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass bereits die verwendeten Ausgangsmaterialien (Masterbatche) einen starken Einfluss auf die Homogenität in den Standardmaterialien besitzen. Bei hinreichender Homogenität der Ausgangssubstanzen ist auch eine gute Homogenität in den Standardmaterialien mit quantitativ eingearbeiteten Elementen gewährleistet.

Die erste hergestellte Standardreihe beruhte auf den Polymeren ABS und LDPE, in die jeweils verschiedene Elemente und Elementverbindungen eingearbeitet wurden. Es wurde jeweils ein Satz Standardmaterialien mit anorganischen und mit den

entsprechenden organischen Elementadditiven hergestellt. Die Untersuchungen ergaben, dass die organischen Elementverbindungen in Abhängigkeit vom jeweiligen Element teilweise eine höhere Empfindlichkeit aufwiesen. Aufgrund der unterschiedlichen Ablationsraten der Basispolymere waren die ursprünglichen Kalibriergeraden nicht untereinander vergleichbar. Dies wurde auch für einen weiteren, bereits existierenden Standardsatz (DIAPOEM) ermittelt.

Aus den erhaltenen Rohdaten wurde unter Verwendung des Ablationskratervolumens die tatsächlich ablatierte Masse der Elemente bei der Laserablation ermittelt. Hier stellte sich heraus, dass die Elemente mit den niedrigsten Schmelz- und Siedepunkten am besten zu korrigieren sind. Daher wurde ein weiterer Standardsatz (BA\_DH) mit Elementen mit geringem Schmelz- und Siedepunkt hergestellt.

Die rechnerische Korrektur unter Verwendung der Kohlenstoffanteile und der Kohlenstoffmesswerte ergab insbesondere für LDPE und ABS bzw. HIPS gute Übereinstimmungen. Die Kalibrierstandards auf Basis von PMMA wiesen nach rechnerischer Korrektur für ausgewählte Elemente ebenfalls gute Übereinstimmungen mit den Kalibriergeraden der anderen Matrices auf, führten aber im Vergleich häufiger zu Abweichungen. Ursache kann die unterschiedliche Struktur der Polymere sein.

Bereits bei der Ablation der undotierten Polymere wurde ein deutlich unterschiedliches Verhalten von PMMA im Vergleich zu den anderen Polymeren bestimmt. Die Struktur von PMMA zeigt im Vergleich zu allen anderen untersuchten Polymeren bei einem Ablationsgaswechsel einen deutlich stärkeren Einfluss auf das Ablationskratervolumen. Der bei der Laserablation freigesetzte Sauerstoff kann mit anderen freigesetzten Bestandteilen der Probe reagieren und so zu einer elementabhängigen unterschiedlichen Empfindlichkeit führen.

Aus den erhaltenen Daten lässt sich schlussfolgern, dass eine Matrixkorrektur unter Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -Korrektur in Grenzen möglich ist. Somit stellt dies eine Möglichkeit dar, quantitative Werte einer Probe zu erhalten, selbst wenn kein matrixangepasster Standard verwendet wird. Nichtsdestotrotz ist diese Methode fehlerbelastet und nicht immer anwendbar. Entsprechend ist eine matrixangepasste Kalibrierung noch immer einer Korrektur vorzuziehen. Um eine endgültige matrixunabhängige Kalibrierung gewährleisten zu können, bedarf es weiterer Untersuchungen.

## 7 Ausblick

Die innerhalb dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse deuten darauf hin, dass zumindest Polyolefine und styrolhaltige Polymere mit einem Standardsatz kalibrierbar sein können. Ein Ansatz, tiefergehende Einblicke in die Abhängigkeit der Kalibrierung der LA-ICP-MS von den polymeren Matrices zu erhalten, ist die Analyse von weiteren Standardreihen ähnlicher Matrix. So könnten weitere Standardsätze auf Polyolefinen oder styrolhaltigen Polymeren basieren, aber auch die Herstellung von Standardsätzen auf Basis von Polyethern oder Polyestern ist denkbar. Sollte sich bestätigen, dass sich die Kalibriergeraden von Polymeren ähnlicher Matrix unabhängig vom Dotierungsgrad mittels  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal korrigieren lassen, wäre dies eine erhebliche Erleichterung bei der quantitativen Analyse von Elementen in Polymeren mittels LA-ICP-MS. Anstatt für jedes Polymer Standardmaterialien nutzen zu müssen, wären nur noch wenige an die jeweilige Polymerklasse angepasste Standardmaterialien notwendig. Neben der polymeren Matrix sollte auch der Füllstoffgehalt in den Proben angepasst werden. Die nahezu identische Empfindlichkeit von undotierten und dotierten Polymeren in Bezug auf das Kohlenstoffsignal bietet die Grundlage dafür, dass auch hoch gefüllte Polymere mit nur gering dotierten Standardmaterialien kalibriert werden können. Hierbei gilt es allerdings den genauen Einfluss unterschiedlicher Elementspezies eindeutiger zu charakterisieren. Insbesondere die Partikelgröße der eingearbeiteten Verbindungen kann dabei eine Rolle spielen.

Eine Voraussetzung für die Kalibrierung mit wenigen Standardsätzen ist die Kenntnis über die tatsächlichen Kohlenstoffgehalte der zu analysierenden Proben. Eine Bestimmung des Kohlenstoffanteils aus den Daten der Laserablation ist wünschenswert, aber aufgrund der Einflussgrößen nicht realisierbar. Die unterschiedliche Ablationsrate der Polymere machte eine Kalibrierung des Kohlenstoffgehaltes nicht möglich. Ohne Kenntnis über das ablatierte Kratervolumen ist eine Berechnung des Kohlenstoffgehaltes nicht durchführbar.

Eine Möglichkeit, die notwendige Kenntnis über das Ablationskratervolumen zu umgehen, ist die Anfertigung von Mikrotomschnitten. Bei definierter Schichtdicke und bekanntem Laserdurchmesser wird immer das gleiche Volumen ablatiert, sodass die Bestimmung des Ablationskratervolumens nicht mehr notwendig ist. Der Einfluss der

unterschiedlichen Polymere und der unterschiedlichen Empfindlichkeit in Bezug auf die eingearbeitete Elementspezies wäre in diesem Fall zu klären.

Weitere Ansätze, die die Matrixabhängigkeit reduzieren könnten, sind in der Anwendung multivariater Auswertemethoden zu sehen. Durch die Möglichkeit, mittels ICP-MS die Elementbestimmung quasi-simultan durchzuführen, kann ein Ansatz in der Komplettanalyse des ablatierten Materials liegen. Dadurch würden alle in der Probe vorhandenen Bestandteile analysiert und multivariat ausgewertet. Dies könnte eine Möglichkeit zur Korrektur des uneinheitlichen Verhaltens dotierter Polymere sein. Weiterhin könnte diese Methode gegebenenfalls den Einfluss der Elementspezies korrigieren. Die anorganischen Verbindungen weisen einen höheren Siedepunkt auf. Dies kann dazu führen, dass das Elementsignal weniger schnell ansteigt als bei den organischen Elementverbindungen. Manuell ist dies nicht auszuwerten. Die multivariate Auswertung würde die Möglichkeit eröffnen, unterschiedliche Empfindlichkeiten der Elementverbindungen zu korrigieren.

Neben den Auswertemodellen und der Anpassung der polymeren Matrix ist die Verwendung eines alternativen Lasersystems zu betrachten. Der Einsatz eines 193 nm Lasers zeigte ebenfalls unterschiedliche Ablationsraten für undotierte Kunststoffe. Ein positiver Effekt auf die Kalibrierungen ist daher eher unwahrscheinlich. Eine bessere Alternative ist die Nutzung eines Lasersystems mit reduzierter Pulsdauer.

Die Verwendung von Lasern mit kürzeren Pulsdauern im Bereich von Femtosekunden zeigte deutlich weniger Fraktionierung als diejenige von Lasern mit längeren Pulsdauern im Bereich von Nanosekunden [102].

Einige Studien konnten keine elementare Fraktionierung bei der Ablation mit fs-Lasern bestimmen [108, 142, 183, 184] oder wiesen geringere Matrixeffekte auf [185]. In anderen Studien traten jedoch auch bei der Nutzung von fs-lasern zumindest teilweise Fraktionierungen auf [146, 186, 187].

Ursache für die geringere elementare Fraktionierung bei der Verwendung von fs-Lasern ist das bei der Laserablation entstehende Probenaerosol [188]. Die Zusammensetzung des Aerosols bei Ablation mit fs-Lasern entspricht der des Bulkmaterials, was bei dem entstandenen Aerosol unter Verwendung eines Nanosekundenlasers nicht der Fall ist [108, 112, 184]. Außerdem entstehen bei Verwendung eines fs-Lasers deutlich kleinere Partikel als bei Verwendung eines ns-Lasers [102, 111, 128]. Die Partikelgrößenverteilung hat einen direkten Einfluss auf das Messsignal, weshalb die Verwendung von

Lasern mit kürzerer Pulsdauer zu deutlich geringerer elementarer Fraktionierung und somit zu einem reduzierten Matrixeffekt beitragen könnte.

## 8 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

### Messmethoden

ED-RFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
ETV	Elektrothermische Verdampfung
F-AAS	Flammen - Atomabsorptionsspektroskopie
GF-AAS	Graphitrohr - Atomabsorptionsspektroskopie
ICP-MS	Induktiv Gekoppeltes Plasma Massenspektrometer/ -spektrometrie
ICP-OES	Induktiv Gekoppeltes Plasma Optische Emissionsspektroskopie
LA	Laserablation
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
SS-GF-AAS	Solid – Sampling - Graphitrohr – Atomabsorptionsspektroskopie
μ-RFA	Ortsauflösende Röntgenfluoreszenzanalyse
WD-RFA	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

### Polymere

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
HDPE	High-Density-Polyethylen
HIPS	Hochschlagfestes Polystyrol (High Impact Polystyrene)
LDPE	Low-Density-Polyethylen
LLDPE	Linear-Low-Density-Polyethylen
PA 6	Polyamid 6
PA 12	Polyamid 12
PA 66	Polyamid 66
PA 6/12	Polyamid 6/12
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglykol
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPA	Polyphthalamid
PS	Polystyrol
PSU	Polysulfon
SAN	Styrol-Acrylnitril

### Symbole

eV	Elektronenvolt
K	K-Schale
m/z	Masse zu Ladung
N	Anzahl Messwerte
Nd:YAG	Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit Neodym
$\omega$	Frequenz
$\rho$	Dichte
PG	Prüfgröße
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
s	Standardabweichung
s <sub>y</sub>	Reststandardabweichung
U	Gleichspannung
V	Volumen
V <sub>0</sub>	Hochspannung
w <sub>c</sub>	Massenanteil Kohlenstoff
w <sub>EI</sub>	Massenanteil Element
x*	ausreißerverdächtiger Wert
$\bar{x}$	Mittelwert

### Sonstige

ANOVA	Analysis of Variances
amu	Atomic Mass Unit
AS	Standardreihe mit rein anorganischen Elementverbindungen (mit Ausnahme von Brom)
CRM	Zertifizierte Referenzmaterialien
DH_BA	Bezeichnung einer hergestellten Standardreihe
DIAPOEM	Bezeichnung einer hergestellten Standardreihe
GS	Standardreihe mit anorganischen und organischen
fs	Femtosekunden
MaxLaP	Bezeichnung einer hergestellten Standardreihe
ns	Nanosekunden
OS	Standardreihe mit rein organischen Elementverbindungen Elementverbindungen
RSD	relative Standardabweichung

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiel für die Matrixabhängigkeit der LA-ICP-MS - integriertes Palladiummesssignal aufgetragen gegenüber der Konzentration [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] für drei verschiedene polymere Matrices .....	- 7 -
Abbildung 2: schematischer Aufbau eines ELAN DRCII ICP-MS von Perkin Elmer mit Probeneinführungssystem (A), Plasmatorch (B), Interfaceregion und Ionenoptik (C), Reaktionszelle (D), Massenfilter (E) und Detektor (F) .....	- 18 -
Abbildung 3: Quadrupol-Massenfilter mit hyperbolischen Stäben .....	- 22 -
Abbildung 4: Diskreter Dual Stage Dynoden Detektor .....	- 23 -
Abbildung 5: schematischer Aufbau der Laserablationseinheit LSX-213 der Firma Cetac .....	- 24 -
Abbildung 6: Energieschema für $\text{Nd}^{3+}[162]$ .....	- 25 -
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Verteilung der Ablationspunkte auf den Proben; P1-P5 bezeichnet Position 1 bis Position 5; Darstellung dient nur der Illustration, das Format ist nicht übertragbar.....	- 40 -
Abbildung 8: Schematische Darstellung der verwendeten Ablationszelle; (a) Standardmodus der Ablationszelle, d. h. ohne zusätzlichen Behälter (b) Ausrüstung der Zelle mit zusätzlichem Behälter für die Messungen mit $\text{O}_2$ als Ablationsgas – Aufsicht (c) Seitenansicht zu (b) mit Maßen (d) Darstellung des Argongasstroms bei Verwendung von $\text{O}_2$ als Ablationsgas.....	- 41 -
Abbildung 9: zylindrischer Ablationskrater von PA 12 (links) und konischer Ablationskrater von LDPE (rechts) .....	- 44 -
Abbildung 10: Schema der Knetkammer mit beheiztem Gehäuse (a), Knetschaufeln (b), Polymerschmelze (c) und abnehmbarer Front (d); die Polymergranulate werden über die obere Öffnung eingefüllt. ....	- 48 -
Abbildung 11: Oben: schematische Darstellung der betrachteten Fläche (1) mit Darstellung der Fläche für weitergehende Analysen (2) der nicht modifizierten Ablationszelle; unten: Darstellung integrierter $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signalintensitäten für 132 Ablationsorte mit jeweils 50 Laserschüssen; die rote Fläche entspricht derjenigen, in der die weiteren Analysen dieser Arbeit durchgeführt wurden.....	- 60 -
Abbildung 12: Darstellung der Auswaschzeiten für eine Reduzierung des Messsignals auf 5 % des Messmittelwertes .....	- 61 -

Abbildung 13: Bestimmung der Reproduzierbarkeit der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität bei wiederholter Ablation von PMMA in Heliumatmosphäre mit den jeweiligen Messmittelwerten der zehn Messzyklen und den dazugehörigen Standardabweichungen aus fünf Einzelmessungen, dargestellt als Fehlerbalken, dem Mittelwert aus den zehn Mittelwerten der Messzyklen und den dazugehörigen 1  $\sigma$ -, 2  $\sigma$ - und 3  $\sigma$ - Abweichungen ..... - 62 -

Abbildung 14: Oben: schematische Darstellung der betrachteten Fläche (1) mit Darstellung der Fläche für weitergehende Analysen (2) der mit einem zusätzlichen Behälter modifizierten Ablationszelle; unten: Darstellung integrierter  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signalintensitäten für 77 Ablationsorte mit jeweils 50 Laserschüssen; die rote Fläche entspricht derjenigen, in der die weiteren Analysen dieser Arbeit durchgeführt wurden ..... - 63 -

Abbildung 15: Bestimmung der Reproduzierbarkeit der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität bei wiederholter Ablation von PMMA in Sauerstoffatmosphäre für die mit einem weiteren Behälter modifizierten Ablationszelle mit den jeweiligen Messmittelwerten der zehn Messzyklen und den dazugehörigen Standardabweichungen aus fünf Einzelmessungen, dargestellt als Fehlerbalken, dem Mittelwert aus den zehn Mittelwerten der Messzyklen und den dazugehörigen 1  $\sigma$ -, 2  $\sigma$ - und 3  $\sigma$ -Abweichungen ..... - 64 -

Abbildung 16: Vergleichende Darstellung der Probe POM, 200 Laserschüsse; links:  $\mu$ -surf, rechts: REM..... - 67 -

Abbildung 17: Vergleichende Darstellung der Probe PES, 200 Laserschüsse; links:  $\mu$ -surf, rechts: REM..... - 67 -

Abbildung 18: Ablationskratervolumen von 20 undotierten Polymeren, ablatiert mit 100 Laserschüssen und He als Ablationsgas ..... - 68 -

Abbildung 19: UV/VIS Spektren von 10  $\mu\text{m}$  Mikrotomschnitten von LDPE, HDPE, ABS, HIPS und PA 12 im Bereich von 190 nm bis 400 nm mit 1 nm Schrittweiten ..... - 69 -

Abbildung 20: Profilschnitte eines LDPE Ablationskraters; links: Längsrichtung (Strömungsrichtung des Ablationsgases); rechts: Querrichtung (90° zur Strömungsrichtung des Ablationsgases) ..... - 72 -

Abbildung 21: Profilschnitte eines PA 12 Ablationskraters; links: Längsrichtung (Strömungsrichtung des Ablationsgases); rechts: Querrichtung (90° zur Strömungsrichtung des Ablationsgases) ..... - 72 -

Abbildung 22: links: dreidimensionale Darstellung eines LDPE-Ablationskraters mit Ablagerungen auf der Oberfläche; rechts: dreidimensionale Darstellung eines PS Ablationskraters ohne Ablagerungen auf der Oberfläche; jeweils resultierend aus der Ablation mit 100 Laserschüssen..... - 73 -

Abbildung 23: Darstellung der Funktionen bezüglich  $^{13}\text{C}$ -Fläche (primäre Y-Achse) und Ablationskratervolumen (sekundäre Y-Achse) über Anzahl der Laserschüsse für PET ..... - 74 -

Abbildung 24: Darstellung der Funktionen bezüglich  $^{13}\text{C}$ -Fläche (primäre Y-Achse) und Ablationskratervolumen (sekundäre Y-Achse) über Anzahl der Laserschüsse für PA6/12..... - 75 -

Abbildung 25: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,885$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 50 entnommen werden ..... - 76 -

Abbildung 26: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$  Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,987$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 51 entnommen werden..... - 77 -

Abbildung 27: Ablationskratervolumen von 20 undotierten Polymeren ablatiert mit 50 (Polyolefine, POM, PMMA) bzw. 100 Laserschüssen mit alternativen Ablationsgasen; a) Polymere mit aromatischen Gruppen, b) Polymere ohne aromatische Gruppen..... - 79 -

Abbildung 28: Darstellung eines HIPS-Ablationskraters resultierend aus 100 Laserschüssen; links: Ablation unter Argon, Mitte: Ablation unter Helium, rechts: Ablation unter Sauerstoff ..... - 81 -

Abbildung 29: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$  Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in Ar-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,869$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 52 entnommen werden ..... - 83 -

Abbildung 30: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$  Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 18 Polymere in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre mit 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,953$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 53 entnommen werden ..... - 83 -

Abbildung 31: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,956$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 54 entnommen werden..... - 84 -

Abbildung 32: Ablationskratervolumen pro Laserschuss für verschiedene Laserwellenlängen; schwarz: 193 nm, weiß: 213 nm ..... - 86 -

Abbildung 33: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 8 Polymere unter Verwendung eines 193 nm Lasers in He-Atmosphäre mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,943$ ..... - 88 -

Abbildung 34: Ablationskratervolumen von dotierten und undotierten Proben im Vergleich..... - 90 -

Abbildung 35: UV/VIS-Spektren im Bereich von 190 bis 400 nm von undotierten und dotierten LDPE-Proben im Vergleich..... - 90 -

Abbildung 36: UV/VIS-Spektren im Bereich von 190 bis 400 nm von undotierten und dotierten ABS-Proben im Vergleich ..... - 92 -

Abbildung 37: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der jeweiligen Proben, normiert auf die zugehörigen undotierten Polymere ..... - 93 -

Abbildung 38: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der jeweiligen Proben, normiert auf die undotierte LDPE-Probe- 94 -

Abbildung 39: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der mit Titan dotierten LDPE-Proben, normiert auf die undotierte LDPE-Probe ..... - 95 -

Abbildung 40: Ablationskratervolumen unterschiedlicher Polyethylenglykolproben erzeugt mit 50 Laserschüssen..... - 96 -

Abbildung 41: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs der PEG-Polymere in He-Atmosphäre mit 50 Laserschüssen mit  $R^2 = 0,831$ ..... - 97 -

Abbildung 42: Darstellung der Verhältnisse aus integriertem  $^{13}\text{C}$ -ICP-MS-Signal und Kohlenstoffanteil der PEG-Proben, normiert auf die PEG-Probe mit  $1000 \text{ g mol}^{-1}$ - 98 -

Abbildung 43: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für elf elementdotierte Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen,  $R^2 = 0,913$ ..... - 99 -

Abbildung 44: Lineare Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 undotierte Polymere und elf elementdotierte Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen,  $R^2 = 0,978$ ; die tabellarische Auflistung der Messwerte kann Tabelle 55 entnommen werden ..... - 99 -

Abbildung 45: relative Signalverläufe für  $^{75}\text{As}$  der sieben Einzelablationen der Probe mit drei Minuten Knetzeit; Standardabweichung dargestellt als Fehlerbalken .... - 100 -

Abbildung 46: Mittelwerte der relativen Standardabweichungen für a) Kohlenstoff, Arsen, und Blei sowie b) Mangan, Cobalt und Nickel; die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der sieben einzelnen relativen Standardabweichungen dar; für Blei und Mangan zusätzliche Angabe der Werte der Ausgangsmasterbatche ... - 102 -

Abbildung 47:  $\mu$ -RFA-Signalverläufe für Arsen für die Proben mit unterschiedlicher Verarbeitungsdauer; Instrumentenfehler ist als Fehlerbalken angegeben..... - 104 -

Abbildung 48:  $\mu$ -RFA-Signalverläufe für Cobalt für die Proben mit unterschiedlicher Verarbeitungsdauer; Instrumentenfehler ist als Fehlerbalken angegeben..... - 104 -

Abbildung 49:  $\mu$ -RFA-Signalverläufe aller Elemente in der Probe mit einer Verarbeitungsdauer von fünf Minuten; Instrumentenfehler ist als Fehlerbalken angegeben..... - 105 -

Abbildung 50: Mittelwerte der relativen Standardabweichungen der Elemente der zertifizierten Referenzmaterialien a) BAM-H010; b) BCR-680 und BCR-681; die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der sieben einzelnen relativen Standardabweichungen dar..... - 106 -

Abbildung 51: Mittelwerte der relativen Standardabweichungen in Proben mit höheren Massenanteilen der Elemente für a) Kohlenstoff, Arsen und Blei sowie b) Mangan, Cobalt und Nickel; die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der sieben einzelnen relativen Standardabweichungen dar; die Massenanteile für Arsen können Tabelle 17 entnommen werden ..... - 107 -

Abbildung 52: lineare LA-ICP-MS-Korrelation der Elementintegrale und den Massenanteilen für die zu Homogenitätsstudien hergestellten Standardmaterialien; Pb ist auf der sekundären Y-Achse dargestellt; Fehlerbalken geben die Standardabweichung der fünf Einzelmessungen wieder ..... - 108 -

Abbildung 53: Erhaltene Kalibriergeraden aus der Ablation der BA\_DH Standardreihen; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt..... - 113 -

Abbildung 54: Kalibriergeraden aus der Ablation der DIAPOEM-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt..... - 116 -

Abbildung 55: Kalibriergeraden aus der Ablation der MaxLaP-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt..... - 118 -

Abbildung 56: Signalunterdrückung bei der Ablation von elementdotierten Standards unter Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas; Sauerstoffzugabe an P5... - 122 -

Abbildung 57: Massenscans auf den Massen 208 Pb (rot) und 224 PbO (blau); links an P1, Mitte an P5 und rechts an P9 aus Abbildung 56 ..... - 122 -

Abbildung 58: integrierte Elementintensität in der BA\_DH-Standardreihe aufgetragen gegenüber der tatsächlich ablatierten Elementmasse; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt .  
..... - 127 -

Abbildung 59: integrierte Elementintensität in der DIAPOEM-Standardreihe aufgetragen gegenüber der tatsächlich ablatierten Elementmasse ..... - 130 -

Abbildung 60: integrierte Elementintensität in der MaxLaP-Standardreihe aufgetragen gegenüber der tatsächlich ablatierten Elementmasse ..... - 132 -

Abbildung 61: integrierte Elementintensität für Chrom in der MaxLaP-Standardreihe; aufgetragen gegenüber oben: der Konzentration für den organischen MaxLaP-Standard; unten: der tatsächlich ablatierten Elementmasse ..... - 133 -

Abbildung 62: Rechnerisch korrigierte Kalibriergeraden aus der Ablation der BA\_DH-Standardreihen; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt..... - 137 -

Abbildung 63: Rechnerisch korrigierte Kalibriergeraden aus der Ablation der DIAPOEM-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt..... - 140 -

Abbildung 64: Rechnerisch korrigierte Kalibriergeraden aus der Ablation der MaxLaP-Standardreihe mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt..... - 142 -

Abbildung 65: relative Empfindlichkeiten für metallorganische Verbindungen in ABS; die Empfindlichkeit der anorganischen Verbindungen wurde auf 1,0 gesetzt..... - 145 -

Abbildung 66: relative Empfindlichkeiten für metallorganische Verbindungen in LDPE; die Empfindlichkeit der anorganischen Verbindungen wurde auf 1,0 gesetzt..... - 145 -

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: ICP-MS (ELAN DRC II) Parameter für Flüssig- und Feststoffaufgabe .	- 30 -
Tabelle 2: ICP-MS (iCAP Q) Parameter für Feststoffaufgabe.....	- 31 -
Tabelle 3: Laserparameter (LSX-213) für die durchgeführten Untersuchungen ...	- 31 -
Tabelle 4: Laserparameter (Analyte G2) für die mit kürzerer Wellenlänge durchgeführten Untersuchungen .....	- 32 -
Tabelle 5: Parameter der $\mu$ -surf-Messungen .....	- 32 -
Tabelle 6: Parameter der REM-Messungen .....	- 33 -
Tabelle 7: Temperaturprogramm für den Aufschluss von polymeren Probekörpern mittels Hochdruckverascher HPA-S.....	- 35 -
Tabelle 8: Im Rahmen der Arbeit verwendete undotierte Polymere .....	- 35 -
Tabelle 9: Verwendete Polymere zur Untersuchung des Einflusses der molaren Masse auf die Korrelation von integriertem $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff .....	- 37 -
Tabelle 10: Verwendete Polymere zur Untersuchung des Einflusses von Additiven auf die Korrelation von integriertem $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff.....	- 38 -
Tabelle 11: Kalibrierreihe Titan als $\text{TiO}_2$ in LDPE eingearbeitet zur Bestimmung des Einflusses der Additivkonzentration auf die Korrelation von integriertem $^{13}\text{C}$ -Signal und ablatiertem Kohlenstoff.....	- 38 -
Tabelle 12: eingearbeitete Elementverbindungen .....	- 39 -
Tabelle 13: Einstellungen experimenteller Laserparameter.....	- 40 -
Tabelle 14: Einstellungen der Extrusionsparameter zur Herstellung von Masterbatchen verschiedener Polymere .....	- 47 -
Tabelle 15: Einstellungen der Knetkammerparameter zur Herstellung von Multielementstandards verschiedener Polymere .....	- 48 -
Tabelle 16: eingearbeitete Verbindungen in die Standards für die Homogenitätsstudien .....	- 49 -
Tabelle 17: Massenanteile [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] in hergestellten Knetkammerproben zur Beurteilung des Einflusses des Massenanteils der Elemente auf die Homogenität.....	- 50 -

Tabelle 18: eingearbeitete Verbindungen in DIAPOEM-Standards (Förderkennzeichen: 1753x05).....	- 51 -
Tabelle 19: Laserparameter für die Homogenitätsstudien an den hergestellten Knetkammerproben.....	- 52 -
Tabelle 20: ICP-MS Parameter für die Homogenitätsstudien an den hergestellten Knetkammerproben.....	- 53 -
Tabelle 21: Laser- und ICP-MS-Parameter für die Kalibrierung des ICP-MS nach Laserablation.....	- 54 -
Tabelle 22: Für die LA-ICP-MS-Messung der MaxLaP-Standards gewählte Isotope ... .....	- 55 -
Tabelle 23: Für die LA-ICP-MS-Messung der DH_BA-Standards gewählte Isotope .... .....	- 55 -
Tabelle 24: Für die LA-ICP-MS-Messung der DIAPOEM-Standards gewählte Isotope .....	- 55 -
Tabelle 25: Eingesetzte Rohpolymere mit Angaben zu Dichte sowie C-, H- und N-Gehalt.....	- 65 -
Tabelle 26: Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung [RSD] für das <sup>75</sup> As-Signal der sieben Einzelablationen der Probe mit einer Knetzeit von drei Minuten.....	- 101 -
Tabelle 27: erhaltene Bestimmtheitsmaße für die LA-ICP-MS-Kalibrierung mit den für die Homogenitätsstudie hergestellten Standardmaterialien.....	- 108 -
Tabelle 28: Vergleich der Soll- und Istkonzentrationen in den Standards der Homogenitätsstudien mit Angabe der Wiederfindungsraten.....	- 109 -
Tabelle 29: Bestimmtheitsmaße für die aus der Ablation der BA_DH-Standards resultierenden Kalibrierungen; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt.....	- 119 -
Tabelle 30: Bestimmtheitsmaße für die aus der Ablation der DIAPOEM-Standards resultierenden Kalibrierungen mit 100 Laserschüssen pro Standard und Ablationspunkt.....	- 119 -
Tabelle 31: Bestimmtheitsmaße für die aus der Ablation der MaxLaP-Standards resultierenden Kalibrierungen mit 100 Laserschüssen pro Standard und Ablationspunkt.....	- 119 -
Tabelle 32: Vergleich mittels Mittelwert t-Test der aus der Ablation der BA_DH-Standards resultierenden Kalibrierung; LDPE und PMMA mit 50 Laserschüssen pro	

Ablationspunkt, ABS mit 100 Laserschüssen pro Ablationspunkt; Ja: statistisch vergleichbar; Nein: statistisch nicht vergleichbar ..... - 120 -

Tabelle 33: Vergleich mittels Mittelwert t-Test der aus der Ablation der DIAPOEM-Standards resultierenden Kalibrierung mit 100 Laserschüssen; Ja: statistisch vergleichbar; Nein: statistisch nicht vergleichbar ..... - 120 -

Tabelle 34: Vergleich mittels Mittelwert t-Test der aus der Ablation der MaxLaP-Standards resultierenden Kalibrierung mit 100 Laserschüssen; Ja: statistisch vergleichbar; Nein: statistisch nicht vergleichbar ..... - 121 -

Tabelle 35: Übersicht über die statistisch ermittelte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kalibriergeraden für den BA\_DH-Standardsatz ..... - 143 -

Tabelle 36: Übersicht über die statistisch ermittelte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kalibriergeraden für den DIAPOEM-Standardsatz..... - 144 -

Tabelle 37: Übersicht über die statistisch ermittelte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kalibriergeraden für den MaxLaP-Standardsatz mit metallorganischen Verbindungen ..... - 144 -

Tabelle 38: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE als oxidische Verbindung (AS)..... - 179 -

Tabelle 39: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE als metallorganische Verbindung (OS)..... - 179 -

Tabelle 40: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE als oxidische und metallorganische Verbindung (GS)..... - 179 -

Tabelle 41: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS als oxidische Verbindung(AS)..... - 180 -

Tabelle 42: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS als metallorganische Verbindung (OS)..... - 180 -

Tabelle 43: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS als oxidische und metallorganische Verbindung (GS)..... - 180 -

Tabelle 44: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE des Standardsatzes DH\_BA..... - 181 -

Tabelle 45: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS des Standardsatzes DH\_BA..... - 181 -

Tabelle 46: rechnerischer Massenanteil der Elemente in PMMA des Standardsatzes DH\_BA..... - 181 -

Tabelle 47: Massenanteil der Elemente in LDPE des Standardsatzes DIAPOEM .....  
 ..... - 182 -

Tabelle 48: Massenanteil der Elemente in HIPS des Standardsatzes DIAPOEM .....  
 ..... - 182 -

Tabelle 49: Massenanteil der Elemente in PMMA des Standardsatzes DIAPOEM.....  
 ..... - 182 -

Tabelle 50: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C-Signals und des  
 ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen ..  
 ..... - 183 -

Tabelle 51: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C Signals und des  
 ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100  
 Laserschüssen ..... - 184 -

Tabelle 52: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C Signals und des  
 ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in Ar-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen ...  
 ..... - 184 -

Tabelle 53: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C Signals und des  
 ablatierten Kohlenstoffs für 18 Polymere in O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen...  
 ..... - 185 -

Tabelle 54: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C-Signals und des  
 ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 50 bzw. 100  
 Laserschüssen ..... - 185 -

Tabelle 55: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C-Signals und des  
 ablatierten Kohlenstoffs für 20 undotierte Polymere und elf elementdotierte Polymere  
 in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen..... - 186 -

Tabelle 56: Massenanteil der Elemente in den MaxLaP Masterbatchen mit  
 anorganischen Elementverbindungen; \*NAA, \*\*ICP-MS ..... - 187 -

Tabelle 57: Massenanteil der Elemente in den MaxLaP Masterbatchen mit  
 organischen Elementverbindungen; \*NAA, \*\*ICP-MS ..... - 187 -

Tabelle 58: Massenanteil der Elemente in den DH\_BA Masterbatchen mit organischen  
 Elementverbindungen; \*NAA, \*\*ICP-MS; \*\*\*F-AAS ..... - 188 -

Tabelle 59: Massenanteil (Ist) der Elemente in LDPE als oxidische Verbindung (AS)  
 bestimmt mit ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss ..... - 189 -

Tabelle 60: Massenanteil (Ist) der Elemente in LDPE als metallorganische Verbindung  
 (OS) bestimmt durch ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss ..... - 189 -

Tabelle 61: Massenanteil (Ist) der Elemente in LDPE als oxidische und metallorganische Verbindung (GS) bestimmt durch ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss ..... - 189 -

Tabelle 62: Massenanteil (Ist) der Elemente in ABS als oxidische Verbindung (AS) bestimmt mit ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss ..... - 190 -

Tabelle 63: Massenanteil (Ist) der Elemente in ABS als metallorganische Verbindung (OS) bestimmt durch ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss ..... - 190 -

Tabelle 64: Massenanteil (Ist) der Elemente in ABS als oxidische und metallorganische Verbindung (GS) nach nasschemischem Aufschluss\* für Standard 4 konnten keine Ergebnisse generiert werden..... - 190 -

## 11 Literaturverzeichnis

1. <http://www.plasticseurope.org>. *Plastics - the Facts 2014/2015*. Last Update 08.05.2015; Available from: [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final\\_plastics\\_the\\_facts\\_2014\\_2015\\_260215.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf).
2. Swamy, G.Y.S.K. and K. Ravikumar, *Characterization of Indian Ayurvedich herbal medicines for their metal concentrations using WD-XRF spectrometry*. X-Ray Spectrom., 2011. **39**(3): p. 216-220.
3. Bolgar, H., Groeger, Meronek, *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*. 2008: Taylor & Francis Group, LLC.
4. Bundesministerium\_der\_Justiz, *Bedarfsgegenständeverordnung*. 2011.
5. europäische-Union, *Richtlinie 94/62/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 über Verpackungen und Verpackungsabfälle*. 1994.
6. europäische-Union, *The RoHS Regulation (Directive 2002/95/EC)*. 2006.
7. europäische-Union. *Richtlinie 2009/48/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 18. juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug*. 2009; Available from: <http://www.ce-zeichen.de/templates/ce-zei/richtlinien/ce-spielzeug-2009-48-eg.pdf>.
8. Spiegel-Online. *Gefährliches Kinderspielzeug - Gift im Pelz*. 2010; Available from: <http://www.spiegel.de/wirtschaft/service/0,1518,724411,00.html>.
9. sueddeutsche.de. *Blei in der Fratze*. 2007; Available from: <http://www.sueddeutsche.de/wirtschaft/spielzeugskandal-in-den-usa-blei-in-der-fratze-1.322590>.
10. TÜV-Rheinland. *Blei in Spielzeug*. 2007; Available from: [http://lga.de/tuv/de/aktuelles/aktuelles\\_070815.shtml](http://lga.de/tuv/de/aktuelles/aktuelles_070815.shtml).
11. Bock, R., *Handbuch der analytisch - chemischen Aufschlussmethoden*. 2001: WILEY-VCH.
12. Wegner, A., et al., *Analyzing bromine in polymers with ICP-MS*. LaborPraxis, 2010. **34**(7/8): p. 48-50.
13. Boerno, F., et al., *Direct multi-element analysis of plastic materials via solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*. J. Anal. At. Spectrom., 2015. **30**(5): p. 1064-1071.
14. Li, P.-C. and S.-J. Jiang, *Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cd and Pb in plastics*. Anal. Bioanal. Chem., 2006. **385**(6): p. 1092-1097.
15. Resano, M., et al., *Direct multi-element analysis of a fluorocarbon polymer via solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2006. **21**(9): p. 891-898.
16. Resano, M., et al., *Simultaneous determination of Co, Mn, P and Ti in PET samples by solid sampling electrothermal vaporization ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2000. **15**(4): p. 389-395.
17. Tseng, Y.-J., Y.-D. Tsai, and S.-J. Jiang, *Electrothermal vaporization dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in biological samples*. Anal. Bioanal. Chem., 2007. **387**(8): p. 2849-2855.

18. Dimitrakakis, E., et al., *Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste*. Waste Manage. (Amsterdam, Neth.), 2009. **29**(10): p. 2700-2706.
19. Fink, H., et al., *Determination of metal additives and bromine in recycled thermoplasts from electronic waste by TXRF analysis*. Fresenius' J. Anal. Chem., 2000. **368**(2-3): p. 235-239.
20. Mans, C., et al., *Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis*. Spectrochim. Acta, Part B, 2007. **62B**(2): p. 116-122.
21. Mans, C., et al., *New polymeric candidate reference materials for XRF and LA-ICP-MS - development and preliminary characterization*. X-Ray Spectrom., 2009. **38**(1): p. 52-57.
22. Ozer, E.T., M.A. Cimenoglu, and S. Gucer, *Determination of cadmium, chromium, lead, and mercury in polyethylene and polypropylene after xylene treatment by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry*. Instrum. Sci. Technol., 2011. **39**(4): p. 357-367.
23. Piorek, S., *Portable X-ray fluorescence analyzer for the first level screening of materials for prohibited substances*. Proc. Int. Conf. Asian Green Electron., 2005: p. 7-13.
24. Wacker, G., *Bestimmung der Polymermatrix von Kunststoffen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse unter Anwendung der Partial Least Squares Regression*, in *Fakultät für Chemie und Physik*. 2015, Technische Universität Bergakademie Freiberg: Freiberg.
25. Nowka, R., et al., *Analysis by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: success with some difficult samples*. Chem. Anal. (Warsaw), 2000. **45**(3): p. 403-414.
26. Nowka, R. and H. Muller, *Direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a transversely heated graphite atomizer and D2-background correction system (SS GF-AAS)*. Fresenius' J. Anal. Chem., 1997. **359**(2): p. 132-137.
27. Vale, M.G.R., N. Oleszczuk, and W.N.L. dos Santos, *Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry - a critical review of the development between 1995 and 2005*. Appl. Spectrosc. Rev., 2006. **41**(4): p. 377-400.
28. Zhao, T. and R. Nowka, *New technique application-solid sampling-GFAAS*. Yankuang Ceshi, 2003. **22**(1): p. 79-80.
29. Dobney, A.M., et al., *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool for studying heterogeneity within polymers*. Anal. Chim. Acta, 2000. **423**(1): p. 9-19.
30. Mans, H.-C., *Weiterentwicklung von Quantifizierungsverfahren bei der Elementbestimmung in Kunststoffen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse*, in *Fakultät für Chemie und Physik*. 2010, Technische Universität Bergakademie Freiberg: Freiberg.
31. Thompson, M., J.E. Goulter, and F. Sieper, *Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry*. Analyst (London), 1981. **106**(1258): p. 32-9.
32. Gray, A.L., *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*. Analyst (London), 1985. **110**(5): p. 551-6.
33. Montaser, A., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. 1998: WILEY-VCH.

34. Kempenaers, L., et al., *The use of LA-ICP-MS for the characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in BCR CRM 680*. J. Anal. At. Spectrom., 2001. **16**(9): p. 1006-1011.
35. Kempenaers, L., L. Vincze, and K. Janssens, *The use of synchrotron micro-XRF for characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in low-Z reference materials*. Spectrochim. Acta, Part B, 2000. **55B**(6): p. 651-669.
36. Sesi, N.N., et al., *Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas*. Spectrochim. Acta, Part B, 1994. **49B**(12-14): p. 1259-82.
37. Simons, C., et al., *Study on microscopic homogeneity of polymeric candidate reference materials BAM H001-BAM H010 by means of synchrotron  $\mu$ -XRF and LA-ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2010. **25**(1): p. 40-43.
38. Craig, C.-A., K.E. Jarvis, and L.J. Clarke, *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)*. J. Anal. At. Spectrom., 2000. **15**(8): p. 1001-1008.
39. Bian, Q.Z., et al., *Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2005. **20**(8): p. 736-740.
40. Cromwell, E.F. and P. Arrowsmith, *Semiquantitative Analysis with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Anal. Chem., 1995. **67**(1): p. 131-8.
41. Halicz, L. and D. Guenther, *Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration*. J. Anal. At. Spectrom., 2004. **19**(12): p. 1539-1545.
42. Raith, A., J. Godfrey, and R.C. Hutton, *Quantitation methods using Laser Ablation ICP-MS. Part 2: Evaluation of new glass standards*. Fresenius' J. Anal. Chem., 1996. **354**(2): p. 163-8.
43. Kuhn, H.-R. and D. Guenther, *A quantification strategy in laser ablation ICP-MS based on the transported aerosol particle volume determined by optical particle size measurement*. J. Anal. At. Spectrom., 2006. **21**(11): p. 1209-1213.
44. Rodushkin, I., M.D. Axelsson, and E. Burman, *Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation*. Talanta, 2000. **51**(4): p. 743-759.
45. Becker, J.S., et al., *Quantitative images of metals in plant tissues measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 2008. **63B**(11): p. 1248-1252.
46. Bonta, M., et al., *Quantitative LA-ICP-MS imaging of platinum in chemotherapy treated human malignant pleural mesothelioma samples using printed patterns as standard*. J. Anal. At. Spectrom., 2014. **29**(11): p. 2159-2167.
47. Cizdziel, J., K. Bu, and P. Nowinski, *Determination of elements in situ in green leaves by laser ablation ICP-MS using pressed reference materials for calibration*. Anal. Methods, 2012. **4**(2): p. 564-569.
48. Cizdziel, J.V., *Determination of lead in blood by laser ablation ICP-TOF-MS analysis of blood spotted and dried on filter paper: a feasibility study*. Anal. Bioanal. Chem., 2007. **388**(3): p. 603-611.
49. Dobrowolska, J., et al., *Quantitative imaging of zinc, copper and lead in three distinct regions of the human brain by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Talanta, 2008. **74**(4): p. 717-723.
50. Egger, A.E., et al., *Quantitative bioimaging by LA-ICP-MS: a methodological study on the distribution of Pt and Ru in viscera originating from cisplatin- and KP1339-treated mice*. Metallomics, 2014. **6**(9): p. 1616-1625.

51. Hare, D.J., et al., *Protocol for production of matrix-matched brain tissue standards for imaging by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Anal. Methods, 2013. **5**(8): p. 1915-1921.
52. Narukawa, T. and S. Willie, *Dried deposits of biological tissues solubilized using formic acid for LA ICP-TOF-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2010. **25**(7): p. 1145-1148.
53. Resano, M., E. Garcia-Ruiz, and F. Vanhaecke, *Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers*. Spectrochim. Acta, Part B, 2005. **60B**(11): p. 1472-1481.
54. Boue-Bigne, F., et al., *A calibration strategy for LA-ICP-MS analysis employing aqueous standards having modified absorption coefficients*. J. Anal. At. Spectrom., 1999. **14**(11): p. 1665-1672.
55. De Schrijver, I., et al., *Comparison of atomic absorption, mass and X-ray spectrometry techniques using dissolution-based and solid sampling methods for the determination of silver in polymeric samples*. Spectrochim. Acta, Part B, 2007. **62B**(11): p. 1185-1194.
56. Marshall, J., et al., *Determination of trace elements in solid plastic materials by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 1991. **6**(2): p. 145-50.
57. Stehrer, T., et al., *LA-ICP-MS analysis of waste polymer materials*. Anal. Bioanal. Chem., 2010. **398**(1): p. 415-424.
58. Wolf, R.E., C. Thomas, and A. Bohlke, *Analytical determination of metals in industrial polymers by laser ablation ICP-MS*. Appl. Surf. Sci., 1998. **127-129**: p. 299-303.
59. Pointurier, F., A.-C. Pottin, and A. Hubert, *Application of Nanosecond-UV Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Isotopic Analysis of Single Submicrometer-Size Uranium Particles*. Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.), 2011. **83**(20): p. 7841-7848.
60. Yokoyama, T.D., et al., *Determinations of Rare Earth Element Abundance and U-Pb Age of Zircons Using Multispot Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.), 2011. **83**(23): p. 8892-8899.
61. Resano, M., et al., *Possibilities of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry for diamond fingerprinting*. J. Anal. At. Spectrom., 2003. **18**(10): p. 1238-1242.
62. Scadding, C.J., R.J. Watling, and A.G. Thomas, *The potential of using laser ablation inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (LA-ICP-TOF-MS) in the forensic analysis of micro debris*. Talanta, 2005. **67**(2): p. 414-424.
63. Austin, C., et al., *Factors affecting internal standard selection for quantitative elemental bio-imaging of soft tissues by LA-ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2011. **26**(7): p. 1494-1501.
64. Giesen, C., et al., *Multiplexed Immunohistochemical Detection of Tumor Markers in Breast Cancer Tissue Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.), 2011. **83**(21): p. 8177-8183.
65. Hare, D., C. Austin, and P. Doble, *Quantification strategies for elemental imaging of biological samples using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Analyst (Cambridge, U. K.), 2012. **137**(7): p. 1527-1537.
66. Jurowski, K., B. Buszewski, and W. Piekoszewski, *The analytical calibration in (bio)imaging/mapping of the metallic elements in biological samples -*

- Definitions, nomenclature and strategies: State of the art.* Talanta, 2015. **131**: p. 273-285.
67. Vorapalawut, N., et al., *Multielement analysis of petroleum samples by laser ablation double focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS)*. J. Anal. At. Spectrom., 2011. **26**(3): p. 618-622.
68. Jackson, B., et al., *Elemental mapping and quantitative analysis of Cu, Zn, and Fe in rat brain sections by laser ablation ICP-MS*. Anal. Bioanal. Chem., 2006. **384**(4): p. 951-957.
69. Chen, Y.-T., et al., *Ablation of transparent materials using excimer lasers for photonic applications*. Opt. Rev., 2005. **12**(6): p. 427-441.
70. Dumont, T., et al., *Gravimetric and profilometric measurements of the ablation rates of photosensitive polymers at different wavelengths*. Appl. Surf. Sci., 2005. **247**(1-4): p. 115-122.
71. Ogieglo, W., *Investigation of interactions between ultraviolet laser beam and polymer matrices with a use of Total Organic Carbon Analyzer and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, in *Chemieingenieurwesen*. 2009, Fachhochschule Münster: Steinfurt.
72. Jimenez, M.S., M.T. Gomez, and J.R. Castillo, *Multi-element analysis of compost by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*. Talanta, 2007. **72**(3): p. 1141-1148.
73. NIST. *SRM 2855 - Additive Elements in Polyethylene*. 2016; Available from: [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_detail.cfm?srm=2855](https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=2855).
74. Lamberty, A., W. Van Borm, and P. Quevauviller, *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' J. Anal. Chem., 2001. **370**(7): p. 811-818.
75. Van Borm, W., A. Lamberty, and P. Quevauviller, *Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 1. Interlaboratory study*. Fresenius' J. Anal. Chem., 1999. **365**(4): p. 361-363.
76. NMIJ. *Catalogue of Reference Materials (2015-2016)*. 2016; Available from: [https://www.nmij.jp/english/service/C/CRM\\_Catalog\\_\(JE\)151030.pdf](https://www.nmij.jp/english/service/C/CRM_Catalog_(JE)151030.pdf).
77. Hemmerlin, M. and J.M. Mermet, *Effect of the chemical form of the additives in poly(vinyl chloride) and poly(ethylene) materials on laser ablation efficiency using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 1997. **52B**(11): p. 1687-1694.
78. Motelica-Heino, M., O.F.X. Donard, and J.M. Mermet, *Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength*. J. Anal. At. Spectrom., 1999. **14**(4): p. 675-682.
79. Todoli, J.L. and J.M. Mermet, *Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 1998. **53B**(12): p. 1645-1656.
80. Falk, H.F., et al., *Calibration of laser ablation ICP-MS. Can we use synthetic standards with pneumatic nebulization?* Fresenius' J. Anal. Chem., 1998. **362**(5): p. 468-472.
81. Tibi, M. and K.G. Heumann, *Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2003. **18**(9): p. 1076-1081.
82. Compernelle, S., et al., *Evaluation of a combination of isotope dilution and single standard addition as an alternative calibration method for the determination of*

- precious metals in lead fire assay buttons by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 2012. **67**: p. 50-56.
83. Guillong, M., et al., *Preliminary characterisation of new glass reference materials (GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G and GSE-1G) by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using 193 nm, 213 nm and 266 nm wavelengths*. Geostand. Geoanal. Res., 2005. **29**(3): p. 315-331.
84. Leach, A.M. and G.M. Hieftje, *Methods for shot-to-shot normalization in laser ablation with an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer*. J. Anal. At. Spectrom., 2000. **15**(9): p. 1121-1124.
85. Longerich, H.P., S.E. Jackson, and D. Guenther, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation*. J. Anal. At. Spectrom., 1996. **11**(9): p. 899-904.
86. Hemmerlin, M., et al., *Determination of additives in PVC material by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 1997. **52B**(4): p. 421-430.
87. Bellis, D.J., et al., *Calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for quantitative measurements of lead in bone*. J. Anal. At. Spectrom., 2006. **21**(9): p. 948-954.
88. Bellotto, V.R. and N. Miekeley, *Improvements in calibration procedures for the quantitative determination of trace elements in carbonate material (mussel shells) by laser ablation ICP-MS*. Fresenius' J. Anal. Chem., 2000. **367**(7): p. 635-640.
89. Hanc, A., A. Olszewska, and D. Baralkiewicz, *Quantitative analysis of elements migration in human teeth with and without filling using LA-ICP-MS*. Microchem. J., 2013. **110**: p. 61-69.
90. Stepankova, K., et al., *Laser ablation methods for analysis of urinary calculi: Comparison study based on calibration pellets*. Spectrochim. Acta, Part B, 2013. **81**: p. 43-49.
91. Bonta, M., et al., *Application of gold thin-films for internal standardization in LA-ICP-MS imaging experiments*. Analyst (Cambridge, U. K.), 2014. **139**(6): p. 1521-1531.
92. Hirata, J., K. Takahashi, and M. Tanaka, *Determination method of multi elements in ferromanganese samples by LA-ICP-MS*. Anal. Sci., 2013. **29**(1): p. 151-155.
93. Odegard, M., J. Mansfeld, and S.H. Dundas, *Preparation of calibration materials for microanalysis of Ti minerals by direct fusion of synthetic and natural materials: Experience with LA-ICP-MS analysis of some important minor and trace elements in ilmenite and rutile*. Fresenius' J. Anal. Chem., 2001. **370**(7): p. 819-827.
94. Feldmann, J., A. Kindness, and P. Ek, *Laser ablation of soft tissue using a cryogenically cooled ablation cell*. J. Anal. At. Spectrom., 2002. **17**(8): p. 813-818.
95. Frick, D.A. and D. Guenther, *Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard*. J. Anal. At. Spectrom., 2012. **27**(8): p. 1294-1303.
96. Hemmerlin, M. and J.M. Mermet, *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*. Spectrochim. Acta, Part B, 1996. **51B**(6): p. 579-589.

97. Russo, R.E., et al., *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2000. **15**(9): p. 1115-1120.
98. Motelica-Heino, M., P. Le Coustumer, and O.F.X. Donard, *Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064 nm and 266 nm on glassy materials*. J. Anal. At. Spectrom., 2001. **16**(6): p. 542-550.
99. Russo, R.E., et al., *Laser ablation in analytical chemistry - a review*. Talanta, 2002. **57**(3): p. 425-451.
100. Jackson, S.E. and D. Guenther, *The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2003. **18**(3): p. 205-212.
101. Kroslakova, I. and D. Guenther, *Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass*. J. Anal. At. Spectrom., 2007. **22**(1): p. 51-62.
102. Koch, J., et al., *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. J. Anal. At. Spectrom., 2004. **19**(2): p. 267-272.
103. Kosler, J., H.P. Longerich, and M.N. Tubrett, *Effect of oxygen on laser-induced elemental fractionation in LA-ICP-MS analysis*. Anal. Bioanal. Chem., 2002. **374**(2): p. 251-254.
104. Mank, A.J.G. and P.R.D. Mason, *A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples*. J. Anal. At. Spectrom., 1999. **14**(8): p. 1143-1153.
105. Eggins, S.M., L.P.J. Kinsley, and J.M.G. Shelley, *Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS*. Appl. Surf. Sci., 1998. **127-129**: p. 278-286.
106. Paun, I.-A., et al., *Nanosecond and femtosecond UV laser ablation of polymers: Influence of molecular weight*. Appl. Surf. Sci., 2009. **255**(24): p. 9856-9860.
107. Kuhn, H.-R., M. Guillong, and D. Guenther, *Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma*. Anal. Bioanal. Chem., 2004. **378**(4): p. 1069-1074.
108. Koch, J. and D. Guenther, *Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems*. Anal. Bioanal. Chem., 2007. **387**(1): p. 149-153.
109. Guillong, M., I. Horn, and D. Guenther, *A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2003. **18**(10): p. 1224-1230.
110. Arrowsmith, P. and S.K. Hughes, *Entrainment and transport of laser ablated plumes for subsequent elemental analysis*. Appl. Spectrosc., 1988. **42**(7): p. 1231-9.
111. Koch, J., et al., *Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses*. J. Anal. At. Spectrom., 2005. **20**(9): p. 901-906.
112. Kuhn, H.-R. and D. Guenther, *Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass*. J. Anal. At. Spectrom., 2004. **19**(9): p. 1158-1164.
113. Hu, Z., et al., *A local aerosol extraction strategy for the determination of the aerosol composition in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2008. **23**(9): p. 1192-1203.

114. Hola, M., et al., *Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213 nm*. Spectrochim. Acta, Part B, 2010. **65B**(1): p. 51-60.
115. Brogioli, R., et al., *Online electrothermal heating of laser-generated aerosols: effects on aerosol particle size and signal intensities in ICPMS*. Anal. Bioanal. Chem., 2011. **399**(6): p. 2201-2209.
116. Guillong, M. and D. Guenther, *Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2002. **17**(8): p. 831-837.
117. Jeong, S.H., et al., *Effects of Particle Size Distribution on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Signal Intensity during Laser Ablation of Glass Samples*. Anal. Chem., 1999. **71**(22): p. 5123-5130.
118. Horn, I. and D. Gunther, *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*. Appl. Surf. Sci., 2003. **207**(1-4): p. 144-157.
119. Wang, Z., B. Hattendorf, and D. Gunther, *Effect of sampling depth on the analyte response in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Laser Micro/Nanoeng., 2006. **1**(3): p. 167-171.
120. Durrant, S.F., *Alternatives to all-argon plasmas in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): an overview*. Fresenius' J. Anal. Chem., 1993. **347**(10-11): p. 389-92.
121. Dyer, P.E. and J. Sidhu, *Spectroscopic and fast photographic studies of excimer laser polymer ablation*. J. Appl. Phys., 1988. **64**(9): p. 4657-63.
122. Chan, G.C.Y., et al., *Investigation of matrix effect on dry inductively coupled plasma conditions using laser ablation sampling*. Spectrochim. Acta, Part B, 2000. **55B**(3): p. 221-235.
123. Chan, G.C.Y., et al., *Investigation of matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy using laser ablation and solution nebulization - effect of second ionization potential*. Spectrochim. Acta, Part B, 2001. **56B**(1): p. 77-92.
124. Chan, G.C.Y., et al., *Comparison of matrix effects in inductively coupled plasma using laser ablation and solution nebulization for dry and wet plasma conditions*. Spectrochim. Acta, Part B, 2001. **56B**(8): p. 1375-1386.
125. Flamigni, L., et al., *Visualization, velocimetry, and mass spectrometric analysis of engineered and laser-produced particles passing through inductively coupled plasma sources*. J. Anal. At. Spectrom., 2012. **27**(4): p. 619-625.
126. Fliegel, D., et al., *Sensitivity improvement in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry achieved using a methane/argon and methanol/water/argon mixed gas plasma*. Analyst (Cambridge, U. K.), 2011. **136**(23): p. 4925-4934.
127. Ohata, M., et al., *Studies on laser defocusing effects on laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using emission signals from a laser-induced plasma*. Spectrochim. Acta, Part B, 2002. **57B**(11): p. 1713-1725.
128. Wang, Z., B. Hattendorf, and D. Guenther, *Analyte Response in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2006. **17**(5): p. 641-651.
129. Kovacs, R. and D. Guenther, *Influence of transport tube materials on signal response and drift in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2008. **23**(9): p. 1247-1252.

130. Mueller, W., et al., *Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell*. J. Anal. At. Spectrom., 2009. **24**(2): p. 209-214.
131. Tanner, M. and D. Guenther, *In torch laser ablation sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2005. **20**(9): p. 987-989.
132. Ducreux-Zappa, M. and J.M. Mermet, *Analysis of glass by UV laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 1. Effects of the laser parameters on the amount of ablated material and the temporal behavior of the signal for different types of laser*. Spectrochim. Acta, Part B, 1996. **51B**(3): p. 321-32.
133. Fardel, R., et al., *Laser ablation of aryltriazene photopolymer films: Effects of polymer structure on ablation properties*. Appl. Surf. Sci., 2007. **254**(4): p. 1332-1337.
134. Andrew, J.E., et al., *Direct etching of polymeric materials using an xenon monochloride laser*. Appl. Phys. Lett., 1983. **43**(8): p. 717-19.
135. Devalckenaere, M., et al., *Excimer laser ablation of polycarbonate-based plastic substrates*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 1999. **151**(1-4): p. 263-267.
136. Lazare, S. and V. Granier, *Excimer laser light induced ablation and reactions at polymer surfaces as measured with a quartz-crystal microbalance*. J. Appl. Phys., 1988. **63**(6): p. 2110-15.
137. Sancaktar, E. and H. Lu, *The effects of excimer laser irradiation at 248 nm on the surface mass loss and thermal properties of PS, ABS, PA6, and PC polymers*. J. Appl. Polym. Sci., 2006. **99**(3): p. 1024-1037.
138. Lazare, S. and V. Granier, *Empirical photoablation rate model exemplified with the etching of polyphenylquinoxaline*. Appl. Phys. Lett., 1989. **54**(9): p. 862-4.
139. Srinivasan, R., B. Braren, and K.G. Casey, *Nature of "incubation pulses" in the ultraviolet laser ablation of poly(methyl methacrylate)*. J. Appl. Phys., 1990. **68**(4): p. 1842-7.
140. Fardel, R., et al., *Influence of thermal diffusion on the laser ablation of thin polymer films*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 2008. **90**(4): p. 661-667.
141. Lippert, T., et al., *Fundamentals and applications of polymers designed for laser ablation*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 2003. **77**(2): p. 259-264.
142. Okoshi, M. and N. Inoue, *Laser ablation of polymers using 395 nm and 790 nm femtosecond lasers*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 2004. **79**(4-6): p. 841-844.
143. Horn, I., M. Guillong, and D. Gunther, *Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LA-ICP-MS*. Appl. Surf. Sci., 2001. **182**(1-2): p. 91-102.
144. Lazare, S., J.C. Soullignac, and P. Fragnaud, *Direct and accurate measurement of etch rate of polymer films under far-UV irradiation*. Appl. Phys. Lett., 1987. **50**(10): p. 624-5.
145. Marinero, E.E. and R.D. Miller, *Laser photoablation processes in organosilane thin films*. Appl. Phys. Lett., 1987. **50**(16): p. 1041-3.
146. Diwakar, P.K., et al., *Ultrafast laser ablation ICP-MS: role of spot size, laser fluence, and repetition rate in signal intensity and elemental fractionation*. J. Anal. At. Spectrom., 2014. **29**(2): p. 339-346.
147. Gonzalez, J., et al., *Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2002. **17**(9): p. 1108-1113.

148. Hansen, S.G. and T.E. Robitaille, *Laser ablation of a polysilane material*. J. Appl. Phys., 1987. **62**(4): p. 1394-9.
149. O'Connor, C., M.R. Landon, and B.L. Sharp, *Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2007. **22**(3): p. 273-282.
150. Yung, K.C. and D.W. Zeng, *Laser ablation of Upilex-S polyimide: influence of laser wavelength on chemical structure and composition in both ablated area and halo*. Surf. Coat. Technol., 2001. **145**(1-3): p. 186-193.
151. Beinhorn, F., et al., *Plasma effects in picosecond-femtosecond UV laser ablation of polymers*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 2004. **79**(4-6): p. 869-873.
152. Dyer, P.E., S.D. Jenkins, and J. Sidhu, *Development and origin of conical structures on xenon chloride (XeCl) laser ablated polyimide*. Appl. Phys. Lett., 1986. **49**(8): p. 453-5.
153. Schmidt, H., et al., *Ultraviolet laser ablation of polymers: spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained*. J. Appl. Phys., 1998. **83**(10): p. 5458-5468.
154. Gunther, D. and C.A. Heinrich, *Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier*. J. Anal. At. Spectrom., 1999. **14**(9): p. 1363-1368.
155. Dyer, P.E. and J. Sidhu, *Excimer laser ablation and thermal coupling efficiency to polymer films*. J. Appl. Phys., 1985. **57**(4): p. 1420-2.
156. Ullmann, M., S.K. Friedlander, and A. Schmidt-Ott, *Nanoparticle formation by laser ablation*. J. Nanopart. Res., 2002. **4**(6): p. 499-509.
157. Kreyenschmidt, M., *Vorlesungsskript Instrumentelle Analytik 2 Wintersemester 2008/2009*. 2008: Fachhochschule Münster.
158. Nölte, J., *ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker*. 2002: WILEY-VCH.
159. Nelms, S., *ICP Mass Spectrometry Handbook*. 2005: Blackwell Publishing Ltd.
160. Thomas, R., *Practical Guide to ICP-MS - a Tutorial for Beginners*. Vol. 2. 2008: CRC Press.
161. J. Eichler, H.E., *Laser Bauformen, Strahlführung, Anwendung*. 2010, Berlin, Heidelberg: Springer.
162. Paschotta, R. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Available from: [http://www.rp-photonics.com/neodymium\\_doped\\_gain\\_media.html](http://www.rp-photonics.com/neodymium_doped_gain_media.html).
163. Donges, A., *Physikalische Grundlagen der Lasertechnik*. 1988: Hüthig.
164. Castex, M.C. and N. Biturin, *Is the VUV laser ablation of polymers a pure photochemical process?* Appl. Surf. Sci., 2002. **197-198**: p. 805-807.
165. Garrison, B.J. and R. Srinivasan, *Laser ablation of organic polymers: microscopic models for photochemical and thermal processes*. J. Appl. Phys., 1985. **57**(8, Pt. 1): p. 2909-14.
166. Prasad, M., P.F. Conforti, and B.J. Garrison, *Influence of photoexcitation pathways on the initiation of ablation in poly(methyl methacrylate)*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 2008. **92**(4): p. 877-881.
167. Urech, L., et al., *Polymer ablation: From fundamentals of polymer design to laser plasma thruster*. Appl. Surf. Sci., 2007. **253**(15): p. 6409-6415.
168. Efthimiopoulos, T., et al., *Bubble creation and collapse during excimer laser ablation of weak absorbing polymers*. Appl. Surf. Sci., 2008. **254**(17): p. 5626-5630.
169. Lippert, T., *Interaction of photons with polymers: from surface modification to ablation*. Plasma processes and polymers, 2005: p. 525 - 546.

170. Pham, D., et al., *Effects of polymer properties on laser ablation behaviour*. Smart Mater. Struct., 2002. **11**(5): p. 668-674.
171. John, S.R., S.C. Langford, and J.T. Dickinson, *Ablation mechanism of PTFE under 157 nm irradiation*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 2008. **92**(4): p. 981-985.
172. Ortelli, E.E., et al., *UV-Laser-Induced Decomposition of Kapton Studied by Infrared Spectroscopy*. Macromolecules, 2000. **33**(14): p. 5090-5097.
173. Rebollar, E., et al., *Morphological and chemical modifications and plume ejection following UV laser ablation of doped polymers: Dependence on polymer molecular weight*. Appl. Surf. Sci., 2007. **253**(19): p. 7820-7825.
174. Bor, Z., et al., *Femtosecond transient reflection from polymer surfaces during femtosecond UV photoablation*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 1995. **60**(4): p. 365-8.
175. NanoFocus. *µsurf-Technologie*. 2016; Available from: <https://www.nanofocus.de/technologie/messprinzipien/usurf-technologie/>.
176. Ito, K. and M. Moriyasu, *Photoablating characteristics of polymers irradiated by excimer laser with high repetition rates*. Microelectron. Eng., 1994. **25**(2-4): p. 305-12.
177. Weis, P., H.P. Beck, and D. Guenther, *Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses using LA-ICP-MS*. Anal. Bioanal. Chem., 2005. **381**(1): p. 212-224.
178. Kunz, T., et al., *Photoablation and microstructure of polyestercarbonates and their blends with a XeCl excimer laser*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 1998. **67**(3): p. 347-352.
179. Achhammer, B.G., F.W. Reinhart, and G.M. Kline, *Mechanism of the degradation of polyamides*. J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.), 1951. **46**: p. 391-421; Research Paper No 2210.
180. Beyler, C.L. and M.M. Hirschler, *Thermal decomposition of polymers*. SFPE handbook of fire protection engineering, 2002. **2**: p. 110-131.
181. Lazare, S. and V. Granier, *Kinetics of polymer photoablation*. Polym. Mater. Sci. Eng., 1989. **60**: p. 64-8.
182. Gupta, A., et al., *Characterization of a dissociative excited state in the solid state: photochemistry of poly(methyl methacrylate)*. Photochemical processes in polymeric systems. 5. Macromolecules, 1980. **13**(6): p. 1696-700.
183. Horn, I. and F. von Blanckenburg, *Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 2007. **62B**(4): p. 410-422.
184. Mateo, M.P., C.C. Garcia, and R. Hergenroeder, *Depth Analysis of Polymer-Coated Steel Samples Using Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.), 2007. **79**(13): p. 4908-4914.
185. Poitrasson, F., et al., *Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon*. Anal. Chem., 2003. **75**(22): p. 6184-6190.
186. Bian, Q., et al., *Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminium and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2006. **21**(2): p. 187-191.

187. Koch, J., et al., *Performance characteristics of ultra-violet femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at ~265 and ~200 nm*. J. Anal. At. Spectrom., 2006. **21**(9): p. 932-940.
188. Guillong, M., H.-R. Kuhn, and D. Gunther, *Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Spectrochim. Acta, Part B, 2003. **58B**(2): p. 211-220.

## 12 Anhang

### 12.1 Konzentrationen in den hergestellten polymeren Kalibriermaterialien

#### 12.1.1 MaxLaP-Standards

Tabelle 38: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE als oxidische Verbindung (AS)

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	9.98	39.96	29.98	19.99	49.92	4.99
Cadmium	20.00	49.96	10.04	4.95	30.02	40.02
Chrom	30.14	3.84	48.28	37.13	18.74	8.14
Antimon	50.48	10.26	4.28	28.35	17.06	40.10
Kupfer	5.21	29.81	14.05	50.19	35.42	7.35
Brom	40.02	20.04	50.09	30.12	4.81	10.03

Tabelle 39: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE als metallorganische Verbindung (OS)

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	9.16	36.86	30.57	18.35	46.06	4.73
Cadmium	19.98	49.93	10.04	5.10	29.74	39.84
Chrom	29.45	4.82	48.79	39.20	19.77	9.80
Antimon	53.61	10.46	5.74	32.14	21.30	42.63
Kupfer	4.38	25.87	17.35	43.79	34.87	8.82
Brom	40.09	20.11	49.52	30.04	5.04	10.25

Tabelle 40: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE als oxidische und metallorganische Verbindung (GS)

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	10.10	40.08	29.96	20.13	49.89	4.99
Cadmium	20.06	49.84	10.14	5.47	30.17	39.89
Chrom	30.09	5.15	49.88	40.10	20.41	9.98
Antimon	49.83	10.21	5.04	30.08	19.72	40.14
Kupfer	6.69	28.83	21.81	50.12	41.72	13.87
Brom	40.04	20.12	49.98	29.70	5.11	10.17

**Tabelle 41: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS als oxidische Verbindung(AS)**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	9.23	36.72	27.84	18.48	45.96	4.65
Cadmium	23.71	59.25	11.94	5.87	35.49	47.26
Chrom	42.55	7.70	71.88	57.17	28.40	14.19
Antimon	213.00	41.92	20.70	127.58	85.04	170.03
Kupfer	4.44	27.65	18.80	46.70	37.25	8.91
Brom	17.99	9.01	22.40	13.29	2.34	5.28

**Tabelle 42: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS als metallorganische Verbindung (OS)**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	10.16	39.86	30.27	20.30	50.00	5.03
Cadmium	19.68	51.76	10.16	5.17	29.58	40.03
Chrom	31.00	5.15	50.27	41.32	20.74	10.36
Antimon	157.40	31.63	15.54	94.64	63.25	126.02
Kupfer	4.85	29.69	19.76	49.36	39.36	9.97
Brom	19.36	8.86	22.53	13.20	2.39	4.42

**Tabelle 43: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS als oxidische und metallorganische Verbindung (GS)**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	9.45	36.88	27.79	18.51	46.00	4.79
Cadmium	23.65	59.09	11.88	5.85	35.52	47.51
Chrom	31.03	4.97	51.82	41.43	20.68	10.33
Antimon	157.49	31.49	15.71	94.41	63.27	125.97
Kupfer	5.02	27.95	18.72	46.08	36.80	9.48
Brom	17.98	9.05	22.35	14.00	2.30	4.70

### 12.1.2 DH\_BH Standards

**Tabelle 44: rechnerischer Massenanteil der Elemente in LDPE des Standardsatzes DH\_BA**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Antimon	5,04	10,48	20,23	29,92	40,18	49,90
Cadmium	50,25	40,26	30,04	20,06	5,02	9,98
Blei	10,20	20,14	40,02	50,07	30,03	5,02
Indium	40,42	30,03	9,99	5,09	49,65	20,13
Arsen	20,86	4,49	51,09	39,65	12,58	30,31

**Tabelle 45: rechnerischer Massenanteil der Elemente in ABS des Standardsatzes DH\_BA**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Antimon	5,03	9,92	19,94	29,99	39,97	49,96
Cadmium	49,95	40,12	30,00	20,03	4,99	10,25
Blei	9,92	19,93	39,83	49,94	30,00	5,15
Indium	39,95	30,02	10,13	4,92	49,99	19,94
Arsen	19,97	4,84	50,16	40,13	10,05	29,89

**Tabelle 46: rechnerischer Massenanteil der Elemente in PMMA des Standardsatzes DH\_BA**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Antimon	4,96	10,05	19,96	30,03	39,96	49,94
Cadmium	55,31	44,35	33,25	22,12	5,62	11,23
Blei	16,53	33,65	67,01	83,88	50,32	8,54
Indium	40,16	30,02	10,07	5,01	50,16	20,08
Arsen	21,56	5,31	53,70	43,05	10,69	32,27

### 12.1.3 DIAPOEM Standards

**Tabelle 47: Massenanteil der Elemente in LDPE des Standardsatzes DIAPOEM**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Zinn	4,94	10,01	19,91	30,06	39,92	49,98
Nickel	4,94	10,15	20,19	29,94	40,08	49,82
Kupfer	4,73	10,12	20,01	30,16	40,48	50,31
Indium	5,06	9,83	19,96	29,68	39,82	50,30
Palladium	4,88	9,56	20,33	29,94	39,87	49,81
Bor	4,86	9,76	19,88	29,79	40,12	50,31
Brom	5,29	10,10	20,23	30,09	40,12	50,14

**Tabelle 48: Massenanteil der Elemente in HIPS des Standardsatzes DIAPOEM**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Zinn	5.04	10.13	19.89	29.92	40.04	50.19
Nickel	5.00	9.88	20.03	30.12	39.99	50.31
Kupfer	4.93	10.12	20.15	30.07	39.77	49.96
Indium	5.19	9.86	19.98	30.05	39.65	48.75
Palladium	5.09	10.05	20.06	30.00	39.90	49.78
Bor	5.08	10.08	19.97	30.15	40.23	50.15
Brom	5.04	10.06	19.74	30.18	40.18	50.12

**Tabelle 49: Massenanteil der Elemente in PMMA des Standardsatzes DIAPOEM**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Zinn	5.13	9.95	19.87	30.22	40.21	50.36
Nickel	4.96	9.79	20.24	29.98	40.19	50.60
Kupfer	5.07	10.16	20.08	30.06	39.74	50.29
Indium	4.93	10.16	20.16	29.69	40.14	50.28
Palladium	5.17	9.98	19.91	30.22	39.95	50.11
Bor	4.85	10.17	20.18	29.74	39.90	50.56
Brom	4.75	9.91	20.15	30.11	39.81	50.18

## 12.2 Tabellarische Auflistung der Messwerte zu den Korrelationen zwischen $^{13}\text{C}$ -Integral und ablatiertem Kohlenstoff

Tabelle 50: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen

Polymer	$^{13}\text{C}$ -Integral			ablatierter Kohlenstoff		
	Mw [counts]	SD [counts]	RSD	Mw [ $\mu\text{g}$ ]	SD [ $\mu\text{g}$ ]	RSD
PET	68280	1882	3%	0.8448	0.0266	3%
PBT	54006	1263	2%	0.6512	0.0240	4%
HIPS	52028	1987	4%	0.6313	0.0177	3%
ABS	42307	1075	3%	0.5186	0.0210	4%
PS	42748	1036	2%	0.5039	0.0089	2%
PEEK	44540	2348	5%	0.4259	0.0154	4%
PES	34532	1716	5%	0.4026	0.0126	3%
SAN	41673	1334	3%	0.5043	0.0126	2%
PC	49911	481	1%	0.6060	0.0233	4%
PA12	88154	1693	2%	1.0694	0.0330	3%
PA6	86485	2769	3%	1.0243	0.0485	5%
PA66	75576	630	1%	0.9419	0.0385	4%
LDPE	63051	1253	2%	0.6772	0.0195	3%
HDPE	66318	2213	3%	0.7435	0.0334	4%
PMMA	85995	1350	2%	0.8369	0.0440	5%
PP	93047	1783	2%	0.8645	0.0483	6%
POM	79660	7240	9%	0.8667	0.0479	6%
PA6/12	78164	1394	2%	0.9724	0.0099	1%
PPA	74473	1619	2%	0.9079	0.0355	4%
PSU	42075	621	1%	0.4990	0.0161	3%

## Anhang

**Tabelle 51: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen**

Polymer	<sup>13</sup> C-Integral			ablatierter Kohlenstoff		
	Mw [counts]	SD [counts]	RSD	Mw [µg]	SD [µg]	RSD
PET	9581	530	6%	0.6765	0.0399	6%
PBT	9113	432	5%	0.6553	0.0560	9%
HIPS	7608	144	2%	0.5703	0.0210	4%
ABS	7913	225	3%	0.6190	0.0083	1%
PS	6955	252	4%	0.5012	0.0162	3%
PEEK	8481	289	3%	0.6395	0.0099	2%
PES	5680	178	3%	0.4347	0.0218	5%
SAN	6197	244	4%	0.4467	0.0099	2%
PC	7473	188	3%	0.5496	0.0147	3%
PA12	15165	182	1%	1.1690	0.0221	2%
PA6	13333	373	3%	0.9744	0.0518	5%
PA66	10247	454	4%	0.7504	0.0383	5%
LDPE	4694	152	3%	0.3433	0.0165	5%
HDPE	4897	208	4%	0.3682	0.0093	3%
PMMA	7804	99	1%	0.5918	0.0049	1%
PP	8182	173	2%	0.5536	0.0087	2%
POM	8149	667	8%	0.6579	0.0283	4%
PA6/12	14836	173	1%	1.1348	0.0169	1%
PPA	8198	268	3%	0.6185	0.0183	3%
PSU	7713	401	5%	0.5468	0.0283	5%

**Tabelle 52: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in Ar-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen**

Polymer	<sup>13</sup> C-Integral			ablatierter Kohlenstoff		
	Mw [counts]	SD [counts]	RSD	Mw [µg]	SD [µg]	RSD
PET	36488	2229	6%	0.8096	0.0448	6%
PBT	32064	1206	4%	0.6397	0.0304	5%
HIPS	20809	504	2%	0.5609	0.0119	2%
ABS	24586	715	3%	0.6487	0.0191	3%
PS	17961	520	3%	0.4988	0.0482	10%
PEEK	21353	1733	8%	0.5481	0.0204	4%
PES	20061	2142	11%	0.5473	0.0258	5%
SAN	15480	573	4%	0.4064	0.0284	7%
PC	18115	990	5%	0.5065	0.0366	7%
PA12	33993	422	1%	0.7698	0.0128	2%
PA6	48032	1945	4%	0.9904	0.0652	7%
PA66	49657	4841	10%	1.0372	0.0888	9%
LDPE	33429	1258	4%	0.6673	0.0190	3%
HDPE	35944	738	2%	0.6014	0.0454	8%
PMMA	50114	494	1%	0.9810	0.0681	7%
PP	55858	1573	3%	1.0881	0.0454	4%
POM	49724	1533	3%	0.7657	0.0456	6%
PA6/12	45157	1541	3%	1.0499	0.0636	6%
PPA	33528	495	1%	0.6767	0.0435	6%
PSU	16697	274	2%	0.4940	0.0155	3%

## Anhang

**Tabelle 53: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 18 Polymere in O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 100 Laserschüssen**

Polymer	<sup>13</sup> C-Integral			ablatierter Kohlenstoff		
	Mw [counts]	SD [counts]	RSD	Mw [µg]	SD [µg]	RSD
PET	13603	1034	8%	0.7661	0.0687	9%
PBT	12254	881	7%	0.6310	0.0392	6%
HIPS	11533	1002	9%	0.5802	0.0104	2%
ABS	11923	267	2%	0.6393	0.0145	2%
PS	11177	212	2%	0.5807	0.0171	3%
PEEK	11777	332	3%	0.5677	0.0229	4%
PES	7822	439	6%	0.5809	0.0434	7%
SAN	7707	143	2%	0.4022	0.0108	3%
PC	11202	179	2%	0.6136	0.0303	5%
PA12	19936	950	5%	1.0661	0.0800	8%
PA6	14887	285	2%	0.7539	0.0513	7%
PA66	17277	1349	8%	0.8975	0.0685	8%
LDPE	15291	470	3%	0.8018	0.0604	8%
HDPE	16303	608	4%	0.8558	0.0560	7%
PMMA	25615	1188	5%	1.3658	0.0809	6%
PP	-	-	-	-	-	-
POM	-	-	-	-	-	-
PA6/12	15709	578	4%	0.8563	0.0260	3%
PPA	14143	236	2%	0.6587	0.0309	5%
PSU	7228	258	4%	0.4025	0.0189	5%

**Tabelle 54: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten <sup>13</sup>C-Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 Polymere in O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen**

Polymer	<sup>13</sup> C-Integral			ablatierter Kohlenstoff		
	Mw [counts]	SD [counts]	RSD	Mw [µg]	SD [µg]	RSD
PET	37715	738	2%	0.4183	0.0260	6%
PBT	55752	1710	3%	0.6555	0.0287	4%
HIPS	45618	1998	4%	0.5431	0.0169	3%
ABS	52882	1216	2%	0.6617	0.0261	4%
PS	34807	1260	4%	0.3835	0.0170	4%
PEEK	54678	1317	2%	0.7106	0.0198	3%
PES	49721	545	1%	0.6449	0.0498	8%
SAN	47641	1180	2%	0.5862	0.0399	7%
PC	43614	1116	3%	0.5170	0.0169	3%
PA12	82360	1977	2%	0.5002	0.0149	3%
PA6	82478	1495	2%	0.4503	0.0194	4%
PA66	67161	4085	6%	0.4696	0.0197	4%
LDPE	40393	342	1%	0.4418	0.0062	1%
HDPE	38060	640	2%	0.4497	0.0065	1%
PMMA	66689	1607	2%	0.7920	0.0184	2%
PP	59001	996	2%	0.6568	0.0121	2%
POM	63566	1951	3%	0.8244	0.0327	4%
PA6/12	81875	1442	2%	0.4998	0.0194	4%
PPA	53829	906	2%	0.6120	0.0092	2%
PSU	52666	1753	3%	0.6824	0.0151	2%

**Tabelle 55: Messwerte der linearen Korrelation des integrierten  $^{13}\text{C}$ -Signals und des ablatierten Kohlenstoffs für 20 undotierte Polymere und elf elementdotierte Polymere in He-Atmosphäre mit 50 bzw. 100 Laserschüssen**

Polymer	$^{13}\text{C}$ -Integral			ablatierter Kohlenstoff		
	Mw [counts]	SD [counts]	RSD	Mw [ $\mu\text{g}$ ]	SD [ $\mu\text{g}$ ]	RSD
PET	9581	530	6%	0.6765	0.0399	6%
PBT	9113	432	5%	0.6553	0.0560	9%
HIPS	7608	144	2%	0.5703	0.0210	4%
ABS	7913	225	3%	0.6190	0.0083	1%
PS	6955	252	4%	0.5012	0.0162	3%
PEEK	8481	289	3%	0.6395	0.0099	2%
PES	5680	178	3%	0.4347	0.0218	5%
SAN	6197	244	4%	0.4467	0.0099	2%
PC	7473	188	3%	0.5496	0.0147	3%
PA12	15165	182	1%	1.1690	0.0221	2%
PA6	13333	373	3%	0.9744	0.0518	5%
PA66	10247	454	4%	0.7504	0.0383	5%
LDPE	4694	152	3%	0.3433	0.0165	5%
HDPE	4897	208	4%	0.3682	0.0093	3%
PMMA	7804	99	1%	0.5918	0.0049	1%
PP	8182	173	2%	0.5536	0.0087	2%
POM	8149	667	8%	0.6579	0.0283	4%
PA6/12	14836	173	1%	1.1348	0.0169	1%
PPA	8198	268	3%	0.6185	0.0183	3%
PSU	7713	401	5%	0.5468	0.0283	5%
MB 215	6949	239	3%	0.4715	0.0120	3%
MB 289	6042	192	3%	0.4564	0.0223	5%
MB 290	6020	206	3%	0.4181	0.0059	1%
MB 358	5534	239	4%	0.3635	0.0165	5%
MB 393	7345	160	2%	0.5519	0.0244	4%
MB 420	8495	304	4%	0.5815	0.0196	3%
MB 436	7844	168	2%	0.5565	0.0218	4%
MB 440	7486	70	1%	0.5377	0.0182	3%
MB 476	7426	237	3%	0.4755	0.0096	2%
MB 529	5350	149	3%	0.3604	0.0056	2%
MB 538	8670	194	2%	0.5929	0.0191	3%

## 12.3 Ermittelte Elementkonzentrationen in den hergestellten Masterbatches

Tabelle 56: Massenanteil der Elemente in den MaxLaP Masterbatches mit anorganischen Elementverbindungen; \*NAA, \*\*ICP-MS

Polymer	Element	Elementverbindung	Massenanteil (Soll)	Massenanteil (Ist)	
			mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
LDPE	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	497*	60
LDPE	Cd	CdO	300	305*	21
LDPE	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10000	8900*	600
LDPE	Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10000	9600*	700
LDPE	Cu	CuO	11000	10340*	880
ABS	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	1146*	80
ABS	Cd	CdO	300	361*	26
ABS	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	1116*	78
ABS	Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	1229*	86
ABS	Cu	CuO	500	787*	55

Tabelle 57: Massenanteil der Elemente in den MaxLaP Masterbatches mit organischen Elementverbindungen; \*NAA, \*\*ICP-MS

Polymer	Element	Elementverbindung	Massenanteil (Soll)	Massenanteil (Ist)	
			mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
LDPE	Fe	Fe(III)-(acetylacetonat) <sub>3</sub>	500	480*	34
LDPE	Cd	Cd(II)-acetat * 2H <sub>2</sub> O	500	449*	31
LDPE	Cr	Cr(III)-(acetylacetonat) <sub>3</sub>	500	504*	35
LDPE	Sb	Sb(III)-acetat	500	597*	42
LDPE	Cu	Cu(II)-acetylacetonat	500	346*	24
LDPE	Br	Decabrombiphenylether	500	705*	13
ABS	Fe	Fe(III)-(acetylacetonat) <sub>3</sub>	500	500*	35
ABS	Cd	Cd(II)-acetat * 2H <sub>2</sub> O	1000	570*	40
ABS	Cr	Cr(III)-(acetylacetonat) <sub>3</sub>	500	464*	32
ABS	Sb	Sb(III)-acetat	500	609*	43
ABS	Cu	Cu(II)-acetylacetonat	500	404*	28
ABS	Br	Decabrombiphenylether	500	981*	69

## Anhang

**Tabelle 58: Massenanteil der Elemente in den DH\_BA Masterbatchen mit organischen Elementverbindungen; \*NAA, \*\*ICP-MS; \*\*\*F-AAS**

Polymer	Element	Elementverbindung	Massenanteil (Soll)	Massenanteil (Ist)	
			mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
LDPE	Sb	Sb(III)-acetat	500	597*	42
LDPE	Cd	Cd(II)-acetat * 2H <sub>2</sub> O	500	449*	31
LDPE	Pb	Pb-Stearat	1000	771**	9
LDPE	In	In(II)-acetat	1000	820*	30
LDPE	As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10000	7611**	556
ABS	Sb	Sb(III)-acetat	500	609*	43
ABS	Cd	Cd(II)-acetat * 2H <sub>2</sub> O	1000	570*	40
ABS	Pb	Pb-Stearat	1000	1355***	78
ABS	In	In(II)-acetat	500	566**	20
ABS	As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	728	51
PMMA	Sb	Sb(III)-acetat	500	326**	10
PMMA	Cd	Cd(II)-acetat * 2H <sub>2</sub> O	500	631**	11
PMMA	Pb	Pb-Stearat	500	886**	22
PMMA	In	In(II)-acetat	1000	714**	50
PMMA	As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	952**	14

## 12.4 Ermittelte Elementkonzentrationen in den hergestellten MaxLaP Standardmaterialien

**Tabelle 59: Massenanteil (Ist) der Elemente in LDPE als oxidische Verbindung (AS) bestimmt mit ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	16.9	47.6	38.7	27.6	60.0	7.9
Cadmium	19.3	47.7	9.3	4.6	28.9	38.1
Chrom	6.1	2.8	52.4	4.2	2.9	1.6
Antimon	47.3	7.7	2.3	25.2	14.5	37.1
Kupfer	17.6	50.1	21.3	69.1	52.0	18.7

**Tabelle 60: Massenanteil (Ist) der Elemente in LDPE als metallorganische Verbindung (OS) bestimmt durch ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	7.9	39.7	28.0	17.9	54.1	9.2
Cadmium	20.8	52.3	10.6	5.2	30.1	40.3
Chrom	24.4	4.0	46.9	34.5	18.1	9.5
Antimon	49.6	9.5	3.7	28.4	19.2	42.9
Kupfer	1.1	40.2	21.9	66.6	37.5	11.7

**Tabelle 61: Massenanteil (Ist) der Elemente in LDPE als oxidische und metallorganische Verbindung (GS) bestimmt durch ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	23.5	48.2	35.4	28.0	56.6	4.6
Cadmium	18.8	48.2	9.1	4.7	28.1	37.2
Chrom	27.7	5.0	44.1	36.8	17.4	8.2
Antimon	54.3	9.5	3.4	29.3	20.3	43.0
Kupfer	9.0	36.9	44.2	60.8	46.0	14.3

**Tabelle 62: Massenanteil (Ist) der Elemente in ABS als oxidische Verbindung (AS) bestimmt mit ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	4.9	41.8	32.2	11.7	29.9	2.1
Cadmium	22.0	56.3	11.4	5.5	33.9	45.7
Chrom	4.6	1.2	19.0	17.3	2.9	0.7
Antimon	215.4	45.4	21.6	134.7	88.5	183.3
Kupfer	6.2	35.3	25.1	59.8	47.2	10.1

**Tabelle 63: Massenanteil (Ist) der Elemente in ABS als metallorganische Verbindung (OS) bestimmt durch ICP-MS nach nasschemischem Aufschluss**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	10.9	40.8	31.2	20.5	50.9	5.4
Cadmium	21.2	51.6	10.8	5.5	31.1	53.1
Chrom	29.9	5.6	55.9	44.5	22.7	55.7
Antimon	161.9	30.5	16.1	95.9	65.1	156.5
Kupfer	13.3	31.3	22.7	56.6	44.0	67.0

**Tabelle 64: Massenanteil (Ist) der Elemente in ABS als oxidische und metallorganische Verbindung (GS) nach nasschemischem Aufschluss\* für Standard 4 konnten keine Ergebnisse generiert werden**

Element	Standard/Massenanteil [mg kg <sup>-1</sup> ]					
	1	2	3	4	5	6
Eisen	5.5	41.9	31.6		37.7	2.6
Cadmium	22.7	56.3	11.4		34.1	45.2
Chrom	34.6	5.2	55.7		22.5	11.2
Antimon	165.1	32.2	16.5		65.5	131.7
Kupfer	5.7	34.5	22.4		42.9	11.8