

Instrumentelle Leistungssteigerungen der ICP-MS Ultrapurenanalytik
durch neue Zerstäuber oder Kaltplasma und
Einsatz der Isotopenverdünnung

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Dirk Wollenweber

geboren am 19.03.1969 in Hannover

Hannover
2000

Referent:
Korreferent:
Tag der Promotion:
Datum der Veröffentlichung:

Prof. Dr. G. Wunsch
Priv.-Doz. Dr. A. Seubert
03.02.2000
Februar 2000

Alles, was der eigentlich
weise Mensch tun kann, ist:
Alles zu einem guten Zweck zu leiten
und dennoch die Menschen zu nehmen,
wie sie sind.

Georg Christoph Lichtenberg, 1799

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1994 bis Dezember 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wünsch möchte ich für die Anregungen zu dieser Arbeit, sein fortwährendes Interesse, seine Unterstützung und seine stete Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Seubert danke ich für die Übernahme des Korreferates, die Isotopenstandards und die Ratschläge im Umgang mit der HPLC.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft zur Lösung aller Probleme. Besonderer Dank für ihre Unterstützung gilt Frau Dr. N. Ulrich und Herrn Dr. H. Wildner.

Für zahlreiche Gespräche, Anregungen und Unterstützung in chemischen Fragen möchte ich meiner ehemaligen Laborkollegin Frau Dr. Straßburg danken.

Herrn R. Fleischer danke ich für den Telefonsupport bei der Fehlerbeseitigung und der Versorgung mit Ersatzteilen für das ICP-MS.

Der mechanischen und elektrischen Werkstatt sowie der ehemaligen Glasbläserei gilt mein Dank für die Anfertigung vieler Spezialteile und die Reparatur von defekten Bauteilen. Herrn Schollbach und Herrn Turk von der Klimawerkstatt danke ich für ihre Unterstützung beim Betrieb des Reinraums.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, denn ohne ihre Unterstützung wären weder das Studium noch diese Arbeit zustande gekommen.

Abstract

Das ICP-MS ist als nachweisstarkes und vielseitig verwendbares Analysengerät bekannt. Dennoch besteht Bedarf an einer weiteren Leistungssteigerung dieser Technik. Eine Steigerung der Leistung äußert sich in verbesserten Nachweisgrenzen bedingt durch gesenkten Untergrund oder gesteigerter Empfindlichkeit, in geringerem Probenverbrauch und in der Vermeidung von isobaren Überlagerungen von Plasmaspezies und Analytisolopen.

Hierzu werden verschiedene Maßnahmen vorgestellt und getestet, wie hocheffektive Zerstäubung, um die Probenausnutzung zu verbessern oder die S-Option mit Änderungen am Interface, um die Transmission zu steigern. Mit dem Direktzerstäuber (DIN) wird die komplette Probe ins Plasma zerstäubt. Außerdem wird mit der Kaltplasma-ICP-MS eine Methode zur nachweisstarken Bestimmung von Elementen wie Na, K, Ca und Fe vorgestellt, was in der Heißplasma-ICP-MS kaum möglich ist.

Für alle Einzelmaßnahmen der Leistungssteigerung werden die Auswirkungen auf Empfindlichkeit, Untergrund, Nachweisgrenzen und Multielementfähigkeit untersucht. Zur Steigerung der Präzision kommt die Isotopenverdünnung zum Einsatz, die ihrerseits von den erhöhten Zählraten durch die gesteigerte Empfindlichkeit profitiert.

Stichwörter: ICP-MS, Isotopenverdünnung, Kaltplasma

ICP-MS is well known as an analytical instrument offering a wide range of use along with outstanding detection power. Nevertheless there is need for further improvements of this technique. Improvements can be achieved by better detection limits because of lower background or increased sensitivity, by less sample consumption and by avoiding isobaric overlaps between analyte isotopes and plasma species.

To achieve these improvements different possibilities are presented and tested, like high efficient nebulization for better use of the sample or the so called „S-Option“ including changes in the interface to improve ion transmission. The direct injection nebulizer (DIN) delivers the entire sample to the plasma. Furthermore the use of cold plasma conditions is described as a powerful determination method for elements like Na, K, Ca and Fe. These elements are hardly detectable using the usual hot plasma conditions.

For every single method of improvement the consequences on sensitivity, background, detection limits and multi element capabilities are investigated. To increase the precision isotope dilution is applied which profits on her part from the better count rates from the increased sensitivity.

Keywords: ICP-MS, Isotope Dilution, Cold Plasma

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptions-Spektrometrie
amu	Atomare Masseneinheiten (Atomic Mass Unit)
BG	Bestimmungsgrenze
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIN	Direktzerstäuber (Direct Injection Nebulizer)
EG	Erfassungsgrenze
ETV	Elektrothermale Verdampfung
FDA	Food and Drug Administration
FEP	Fluorethylenpropylen
FIA	Fließinjektions-Analyse (Flow-Injection Analysis)
GDMS	Glimmentladungs-Massenspektrometrie (Glow Discharge-MS)
GF-AAS	Graphitrohr-Atomabsorptions-Spektrometrie (Graphite Furnace-AAS)
GLP	Gute Laborpraxis (Good Laboratory Practice)
HEN	Hocheffizienter Zerstäuber (High Efficiency Nebulizer)
HHPN	Hydraulischer-Hochdruckzerstäuber (Hydraulic High-Pressure Nebulizer)
HPLC	Hochdruck-Flüssigchromatographie (High-Pressure Liquid Chromatography)
IC	Ionenchromatographie
ICP-AES	Induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissions-Spektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)
ID	Isotopenverdünnung (Isotope Dilution)
LA	Laser Ablation
MCN	Mikrokonzentrischer Zerstäuber (Micro Concentric Nebulizer)
MIP	Mikrowellenplasma
MS	Massenspektrometrie (Mass Spectrometry)
NG, NWG	Nachweisgrenze
PE	Polyethylen
PEEK	Polyether-Etherketon
PFA	Perfluoralkoxy
PTFE	Polytetrafluorethylen
QM	Qualitätsmanagement
QS	Qualitätssicherung
S, s, σ	Standardabweichung
SIM	Single-Ion Monitoring
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SMT	Spuren-Matrix-Trennung
USN	Ultraschallzerstäuber (Ultrasonic Nebulizer)
VE	Vollentsalzt

Inhaltsverzeichnis

1 Vorwort und Einleitung	1
2 Begriffsbestimmungen und Definitionen.....	5
2.1 Nachweisgrenze	5
2.2 Qualitätssicherung	11
3 Reinräume	14
3.1 Definition.....	14
3.2 Chemisches Arbeiten in Reinräumen	16
4 Grundlagen der ICP-MS.....	18
4.1 Theorie und Aufbau	18
4.2 Negative Ionen	26
4.3 ICP-MS mit Sektorfeld-Massenspektrometer.....	27
4.4 Interferenzen	30
5 Zerstäuber	36
5.1 Normale und hocheffektive Zerstäuber	36
5.2 Direkte Zerstäubung	41
5.3 Elektrothermale Verdampfung (ETV).....	45
6 Isotopenverdünnung.....	48
6.1 Grundlagen und Theorie	48
6.2 Isotopenverdünnung als definitive Methode.....	51
6.3 Anwendungen der Isotopenverdünnung	53
6.4 Mathematische Grundlagen der Isotopenverdünnung	55
6.5 Isotopenverhältnismessung mit dem ICP-MS	61
6.6 Isotopenverdünnung und Messung mit dem ICP-MS.....	70
7 Messungen mit der Isotopenverdünnung	72
7.1 Isotopenstandards	72
7.2 Anwendungen	90
7.3 Isotopenverhältnismessung mit der ETV.....	94
8 Anwendungen neuer Gerätetechniken.....	100
8.1 Direct Injection Nebulizer (DIN).....	100
8.2 Messungen mit dem DIN.....	111
8.3 Neue Bauform von Sampler und Skimmer.....	118
8.4 „S-Option“	121
8.5 Kaltes Plasma - neue Elemente.....	131
8.6 Messungen mit dem Kaltplasma.....	134
9 Zusammenfassung und Ausblick.....	147
Anhang.....	150
Literaturverzeichnis	156

1 Vorwort und Einleitung

Seit 1983 ist das ICP-MS kommerziell verfügbar. Das Interesse an dieser Technik hat seitdem stark zugenommen. Heutzutage ist sie etabliert und hat den Einzug in die Routineanalytik geschafft. Sie wird eingesetzt in der Spuren- und Ultrapurenanalytik bei einer großen Vielfalt unterschiedlicher Proben für die Messung nahezu aller Elemente als Analyten. Die Geräte der neuesten Generation sind von der Hard- und Software her zunehmend leichter zu bedienen, sind zuverlässiger in der Handhabung und haben den Charakter eines „Baukastens“ verloren. Ein vereinfachter Umgang mit dem Gerät schützt allerdings nicht vor Fehlinterpretationen von Meßwerten und somit vor falschen Ergebnissen. Die ICP-MS verdankt ihre herausragende Bedeutung der Kombination ihrer Eigenschaften [1, 2]:

- Sehr gute Nachweisgrenzen durch große Empfindlichkeit bei geringem Untergrund
- Multielementfähigkeit
- Großer dynamischer Meßbereich
- Messung von Isotopenverhältnissen
- Vergleichsweise einfache Spektren
- Geringer Zeitbedarf für eine Einzelmessung
- Vielfältige Möglichkeiten der Probenzufuhr

Die wahre Leistungsfähigkeit der ICP-MS zeigt sich in der Ultrapurenanalytik. Der wohl wichtigste Anwendungsbereich ist die Analytik in der Mikroelektronik [3]. In diesem Industriezweig ist der Trend zu immer höher integrierten Bauteilen mit immer kleineren Strukturen ungebrochen. Damit steigt die Komplexität der Herstellungsprozesse und der Bedarf an hochreinen Chemikalien für die Produktion.

Die komplette Produktion von Chips wird in Reinräumen durchgeführt. Unter großem technischen Aufwand wird alles getan, um Kontaminationen bei der Produktion zu vermeiden. So ist es erforderlich, daß nicht nur die Probenahme, sondern auch die Probenvorbereitung und die Messung unter ebensolchen Bedingungen erfolgt. Daher ist die Arbeit im Reinraum für die moderne Ultrapurenanalytik eine unerläßliche Voraussetzung zur Vermeidung jeglicher Kontaminationen der Proben. Einen Überblick über die Reinraumtechnik und die besonderen Anforderungen der Chemie an einen Reinraum gibt [Kapitel 3](#). Am einfachsten werden Kontaminationen der Proben vermieden, wenn alle anfallenden Proben ohne Probenvorbereitung direkt gemessen werden können. Da unter diesen Bedingungen aber auch keine Anreicherung möglich ist, ist eine hohe Meßempfindlichkeit erforderlich. So werden an das in der Halbleiterproduktion in großen Mengen eingesetzte Reinstwasser in der Analytik hierzu die höchsten Anforderungen gestellt [3]. Glücklicherweise ist Reinstwasser

aber die Matrix, die das ICP-MS am besten verträgt, da sie die geringsten Interferenzen verursacht und die besten Nachweisgrenzen bietet. Andere wichtige Matrices sind hochreine Säuren, H_2O_2 oder NH_3 . Diese Proben können jedoch nicht direkt gemessen werden, da sie wegen ihrer korrosiven Eigenschaften das Meßgerät beschädigen und im Plasma Interferenzen hervorrufen können, die wiederum die Messung beeinträchtigen. Hier ist eine Verdünnung der Proben mit Reinstwasser erforderlich, wodurch sich die Verfahrensnachweisgrenze entsprechend verschlechtert. Wenn das Nachweisvermögen nicht mehr ausreichend ist, ist eine Anreicherung der Analyten in der Probe erforderlich. Soweit wie möglich wird hierzu die Probe eingedampft. Diese Maßnahme bietet naturgemäß eine besonders große Kontaminationsgefahr, der nur durch Reinraumbedingungen zu begegnen ist. Außerdem besteht die Gefahr, daß sich auch ein Teil der Analyten beim Eindampfen mit verflüchtigt. Hier ist es üblich, nicht bis zur Trockene einzudampfen, sondern einen Rest der Probenmatrix zurückzubehalten. Allerdings ist diese Arbeitsweise kaum zu automatisieren.

In einigen Fällen kann der Einsatz von automatisierten Systemen für die Probenvorbereitung helfen, die ohne Eingriff von außen arbeiten können. Allerdings sind solche Systeme nur auf eine bestimmte Art von Proben anzuwenden [4].

In allen analytischen Anwendungsfällen, bei denen eine Messung nach der Verdünnung nicht empfindlich genug und ein Eindampfen nicht möglich ist, müssen andere Verfahren der Spuren-Matrix-Trennung angewendet werden. Solche Techniken müssen in der Regel für jede Matrix neu entwickelt und auf die gesuchten Analyten hin angepaßt werden [5].

Diesen vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der ICP-MS und den vorteilhaften analytischen Eigenschaften stehen einige systematisch bedingte Schwächen gegenüber:

- Einige wichtige Elemente sind durch isobare Überlagerungen mit Plasmaspezies nicht zugänglich
- Empfindliche Messungen sind mit Einbußen der Präzision verbunden
- Keine Informationen über Spezies oder Bindungsformen der Analyten
- Beeinträchtigungen durch die Probenmatrix
- Nur quasisimultane Messungen möglich

Mit der fortschreitenden Entwicklung wird diesen Schwierigkeiten begegnet. Leistungssteigerungen in der ICP-MS bedeuten aber nicht nur die Beseitigung der genannten Schwächen, sondern eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit für alle Analyten und die Verbesserung der Nachweisgrenzen.

Speziesinformationen sind mit der ICP-MS wie auch mit anderen atomspektrometrischen Methoden nicht direkt zu erhalten. Das energiereiche Plasma ist eine sehr effektive Ionisierungsquelle und zerstört jede chemische Bindung der Analyten in der Probe. Zur Bestimmung von Elementspezies ist die Kopplung mit chromatographischen Methoden erforderlich. Hierbei eignet sich das ICP-MS hervorragend als empfindlicher Detektor für die Ionenchromatographie oder die HPLC [6-8].

Messungen mit dem ICP-MS werden auch durch matrixhaltige Proben beeinträchtigt. Es entstehen Matrixcluster, die möglicherweise Analyten stören. Auf jeden Fall wird das Gerät hierdurch verschmutzt, was langwierige Reinigungen erfordert. Außerdem sinkt die Empfindlichkeit für alle Elemente durch die Matrix ([Kapitel 7.2](#)).

Obwohl der Quadrupol schnell zwischen einzelnen Massen hin und herschalten kann, bleibt die Messung nur quasisimultan. Dies kann bei einer transienten Multielementmessung zu Schwierigkeiten führen, wenn die Signaldauer zu kurz wird. Bei Koppelung mit der schon genannten Chromatographie ist die Dauer der Signale meist noch ausreichend, beim Einsatz der ETV treten jedoch Beeinträchtigungen durch die zu kurzen Signale auf ([Kapitel 7.3](#)).

Eine mögliche Leistungssteigerung für die ICP-MS besteht nicht nur in der Beseitigung der oben genannten Probleme, sondern auch in einer weiteren Verbesserung der Empfindlichkeit. Hier bieten sich hocheffektive Zerstäubersysteme ([Kapitel 5.1](#)) an, mit deren Hilfe die vorhandene Probe besser ausgenutzt wird. Mit den Direktzerstäubern kann die Probe komplett in das Plasma eingebracht werden ([Kapitel 5.2](#) und [8.1](#)), und der Probenverbrauch sinkt. Die Empfindlichkeit kann auch durch eine verbesserte Transmission der im Plasma gebildeten Ionen durch das Interface gesteigert werden ([Kapitel 8.4](#)).

Die ICP-MS ist eine sehr empfindliche Methode, die aber in der Präzision anderen atomspektrometrischen Verfahren, wie der ICP-AES oder der GF-AAS, unterlegen ist. Das bewirkt einen vergleichsweise großen Analysenfehler, auch wenn nicht in der Nähe der Nachweisgrenze gearbeitet wird. Eine Möglichkeit, die Präzision der Messung zu steigern, ist der Einsatz der Isotopenverdünnung ([Kapitel 6](#) und [7](#)). Ob auch die Richtigkeit gesteigert wird, ist vom verwendeten Isotopenstandard abhängig. Dieser muß hinsichtlich seiner Isotopenverteilung und seiner Konzentration bekannt sein ([Kapitel 6.2](#)). Die Isotopenverdünnung ist nur erfolgreich, wenn das Isotopenverhältnis sicher bestimmt werden kann ([Kapitel 6.5](#) und [6.6](#)). Hierzu sind hohe Zählraten, also eine empfindliche Messung, erforderlich. Die Isotopenverdünnung profitiert somit von allen Maßnahmen, die die Empfindlichkeit steigern. Gleichzeitig profitieren die Maßnahmen zur Steigerung der Empfindlichkeit von der durch die Isotopenverteilung verbesserten Präzision, da mit der erhöhten Empfindlichkeit

meist auch das Rauschen, in jedem Fall aber die Anfälligkeit des Gesamtsystems gegen Einflüsse von außen oder gegen die Probenmatrix steigt.

Eine weitere Schwäche des ICP-MS ist, daß die analytisch wichtigen Elemente wie Na, K, Ca und Fe nur unter großen Schwierigkeiten und nur sehr unempfindlich gemessen werden können. Neben den hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometern, die einen Teil der Störungen abtrennen können ([Kapitel 4.3](#)), ermöglichen auch die neuen Geräte mit einer Kollisionszelle oder die Kaltplasma-ICP-MS ([Kapitel 8.5](#)) eine Messung dieser Elemente. Beim Kaltplasma wird das ICP mit verminderter Leistung betrieben. Dieses bewirkt ein verändertes Untergrundspektrum, in dem die genannten Analyten nicht mehr von Untergrundspezies isobar überlappt werden.

Mit dem Kaltplasma können aber auch nicht alle Analyten erfaßt werden; die Ionisierung erfolgt nur noch für Elemente mit einer niedrigen Ionisierungsenergie. Viele Elemente liegen jedoch als Oxide vor, da die Energie nicht mehr ausreichend ist, die Analyt-Sauerstoffbindung aufzuspalten. Außerdem wird die Empfindlichkeit stark von einer vorhandenen Matrix beeinflusst. Bei den Messungen muß daher verstärkt auf die Übereinstimmung der Matrixzusammensetzung von Blindwert, den Proben und dem Standard geachtet werden. Hier bietet sich wiederum die Isotopenverdünnung an, die als Interner Standard bei gleichzeitiger Kalibration fungiert ([Kapitel 2.1](#) und [Kapitel 6](#)).

2 Begriffsbestimmungen und Definitionen

2.1 Nachweisgrenze

Die wichtigsten Kenngrößen eines analytischen Verfahrens oder einer Methode sind die Nachweisgrenze, die Standardabweichung und die Erfassungsgrenze, die sich unter anderem aus der Statistik der Blindwerte berechnen lassen [9]. Aus der Standardabweichung des Rauschens der Blindwerte ergibt sich mit einem Sicherheitsfaktor die Mindestsignalhöhe, die sich mit einer gewissen statistischen Sicherheit vom Blindwert unterscheiden läßt [10]. Dieses Mindestsignal entspricht dem kleinsten nachweisbaren Gehalt und stellt somit der Nachweisgrenze dar.

Die ersten Betrachtungen dieser Art wurden von H. Kaiser durchgeführt [11, 12]. Die Voraussetzung der Berechnung ist das Vorliegen einer Gaußverteilung der streuenden Meßwerte. Außerdem muß die Standardabweichung σ_{Bl} aus einer ausreichend großen Zahl von Blindwertmessungen ermittelt werden.

$$\underline{x} = \bar{x}_{Bl} + 3\sigma_{Bl} \quad \text{Gl. 2.1}$$

\underline{x}	Signal der Nachweisgrenze
\bar{x}_{Bl}	Mittelwert der Blindwerte
σ_{Bl}	Standardabweichung der Blindwerte

Der Faktor 3 ist der Faktor, der die statistische Irrtumswahrscheinlichkeit beschreibt, der Wert 3 entsprechend einer einseitigen Sicherheit von 99,87 %. Mit dieser Sicherheit ist \underline{x} das Meßsignal, das vom Blindwert unterschieden werden kann. Mit Hilfe der Kalibrierfunktion kann das Meßsignal dann in die Konzentration der Nachweisgrenze umgerechnet werden. Für eine zuverlässige Bestimmung eines Schätzwertes s der Standardabweichung σ sind nach Kaiser mindestens 20 Blindanalysen erforderlich.

Die Feststellung der Nachweisgrenze ist auch in der DIN 32 645 definiert [13]. Dem Verfahren von Kaiser entspricht hier das als Leerwertmethode bezeichnete Berechnungsverfahren; nur die Formelzeichen sind geändert. Nach der DIN entspricht der Gehalt an der Nachweisgrenze:

$$x_{NG} = \frac{3 \cdot s_L}{b} \quad \text{Gl. 2.2}$$

x_{NG}	Gehalt an der Nachweisgrenze
s_L	Schätzwert der Standardabweichung der Leerwertmessungen
b	Steigung der Kalibriergerade

Eine graphische Darstellung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze zeigt Abbildung 2.1. Gezeigt sind die gaußförmige Verteilung der Meßwerte und die bei statistischer Sicherheit verbleibenden Restfehler α und β . Der Fehler 1. Art, α , bezeichnet die Gefahr, ein Signal vom Blindwert fälschlicherweise als Meßwert zu interpretieren, während β , auch Fehler 2. Art genannt, ein Signal vom Analyten ist, das fälschlicherweise dem Blindwert zugeordnet wird.

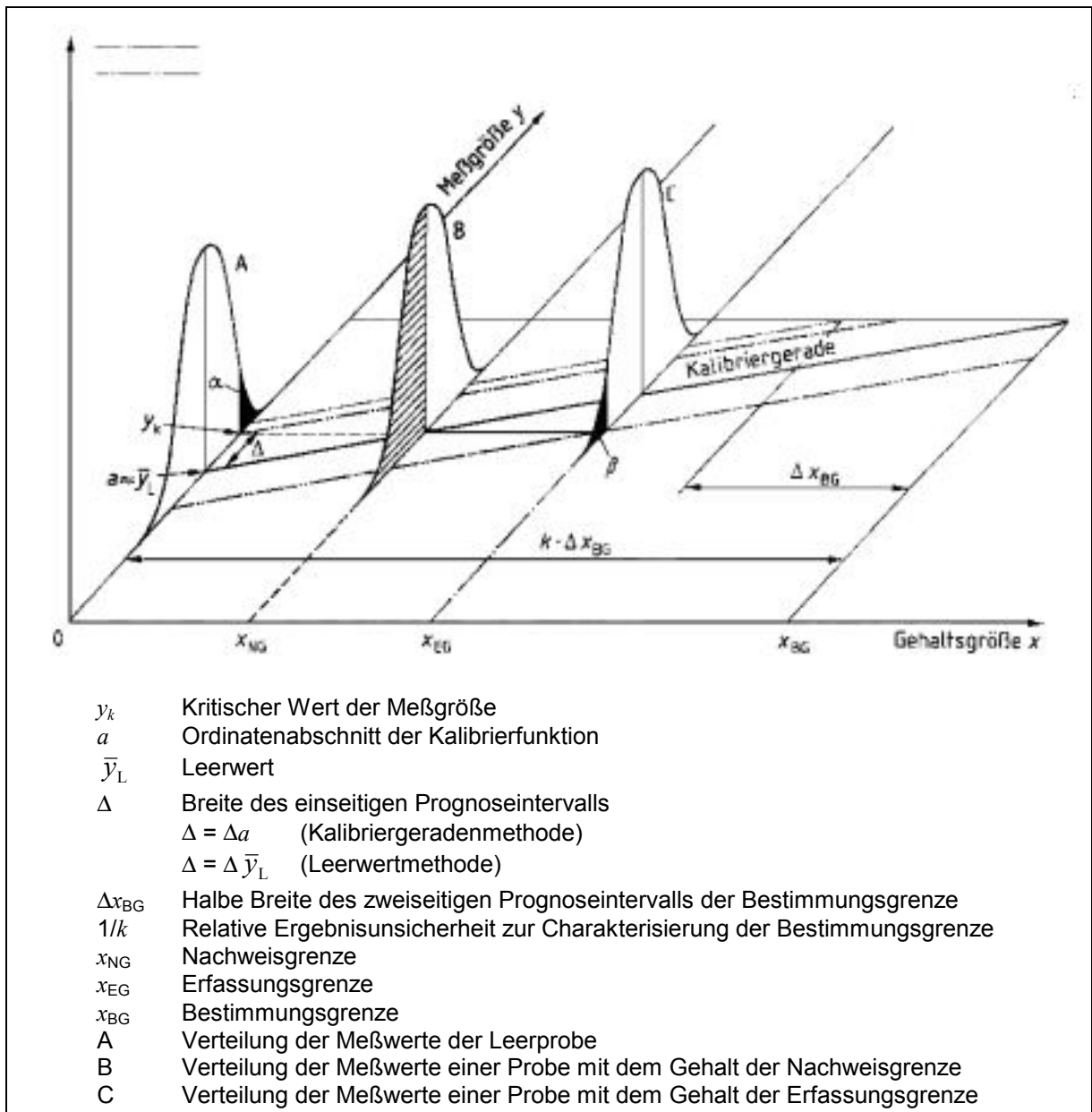


Abb. 2.1 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32 645 [13].

Ein Signal von der Höhe der Nachweisgrenze liefert allerdings nur in der Hälfte aller Fälle ein vom Leerwert mit der verwendeten Sicherheit unterscheidbares Signal, da nicht nur die Blindwerte, sondern auch die Signale der Probe schwanken. Das Signal einer Probe, das mit einer gegebenen statistischen Wahrscheinlichkeit vom Untergrund unterschieden werden kann, wird als Erfassungsgrenze (EG) bezeichnet. Der Zahlenwert ist näherungsweise doppelt so groß wie für die Nachweisgrenze. Die Berechnung kann erfolgen, indem der Faktor 3 in Gleichung 2.2 durch den Faktor 6 ersetzt wird, was auch schon Kaiser beschrieben hat.

Mit der Erfassungsgrenze ist ein Gehalt definiert worden, der eine Analyse unter Wiederholbedingungen beschreibt. Unter Vergleichsbedingungen kann sich jedoch eine andere Grenzen ergeben. Daher definiert die DIN noch die Bestimmungsgrenze (BG) mit dem Faktor 9 in Gleichung 2.2. Dieser Faktor kann auch noch größer gewählt werden, um auch Schwankungen innerhalb des eigenen Labors auszugleichen. Die Bestimmungsgrenze beschreibt den Gehalt, der immer zu messen ist, auch unter ungünstigen Bedingungen. Bei Gehalten oberhalb der Nachweisgrenze, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze empfiehlt die DIN, keine Gehaltsangaben zu machen, da der Gehalt nachgewiesen, aber nicht bestimmbar ist. Die empfohlenen Angaben bei verschiedenen Gehalten zeigt Tabelle 2.1.

Tab. 2.1 Angabe von Analyseergebnissen nach DIN 32 645 [13].

Ergebnis	Angabe	Zusatzangabe
$x \geq x_{BG}$	Gehalt	Konfidenzintervall
$x_{NG} \leq x < x_{BG}$	nachgewiesen	nicht bestimmbar, Bestimmungsgrenze x_{BG}
$x < x_{NG}$	nicht nachgewiesen	Höchstgehalt x_{EG}

Die DIN 32 645 liefert noch ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Nachweisgrenze, die sogenannte Kalibriergeradenmethode [13]. Hier erfolgt die Berechnung aus einer Reihe von Meßwerte in der Nähe der Nachweisgrenze und deren Standardabweichung. Sollten sich Abweichungen zwischen beiden Methoden ergeben, so ist das Ergebnis aus der Leerwertmethode als maßgebend anzusehen.

Die Nachweisgrenzen sind charakteristisch für eine spezielle Methode. Untersuchungen über die limitierenden Prinzipien und Faktoren ermöglichen es, Nachweisgrenzen vorherzusagen und so ein zukünftiges Potential einzuschätzen. Als Vorreiter eines Modells zur Beschreibung des Nachweisgrenzenpotentials atomspektrometrischer Techniken gilt J. D. Winefordner [14], der sich mit der Effizienz der Detektion, der Messung sowie den Untergrund- und Rauschcharakteristika beschäftigt hat. Die Effizienz ϵ_m einer atomspektrometrischen Methode setzt sich zusammen aus:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_I \cdot \varepsilon_V \cdot \varepsilon_{a,i} \cdot \varepsilon_T \cdot \varepsilon_s \cdot \varepsilon_t \cdot \varepsilon_d \quad \text{Gl. 2.3}$$

ε_m	Effizienz der Methode
ε_I	Effizienz der Probenzufuhr
ε_V	Effizienz der Verdampfung
$\varepsilon_{a,i}$	Effizienz der Atomisierung bzw. Ionisierung
ε_T	Effizienz des Transports der Analyten zum Detektor
ε_s	Effizienz der räumlichen Probenahme
ε_t	Effizienz der zeitlichen Probenahme
ε_d	Effizienz der Detektion

Für das ICP-MS sind vor allem die Effizienz der Probenzufuhr und der Transport zum Detektor von Bedeutung. Einen anderen Ansatz verfolgt E. D. Prudnikov, der speziell für das ICP-MS die Standardabweichung [15] und die Empfindlichkeit [16] theoretisch berechnet und daraus Vorhersagen über die erreichbaren Nachweisgrenzen trifft. Die Empfindlichkeit des ICP-MS berechnet sich demnach aus:

$$S_v = \frac{N_A \cdot a_r \cdot T_s \cdot F_s \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \beta_i}{A \cdot T_{icp} \cdot V_g \cdot n_{T/298} \cdot 10^9} \quad \text{Gl. 2.4}$$

S_v	Instrumentelle Empfindlichkeit, Steigung der Kalibrationsgerade
N_A	Avogadro-Konstante = $6,023 \cdot 10^{23}$
a_r	Relative natürliche Häufigkeit des gemessenen Isotops
T_s	Temperatur der eingebrachten Probe in K
F_s	Flußrate der Probe in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
α	Zerstäubereffizienz
β	Effizienz der Ionisierung
β_i	Effizienz der Ionennutzung, incl. Extraktion aus dem Plasma und Transmission
A	Atomgewicht des Analyten in amu
T_{icp}	Temperatur des ICP in K
V_g	Flußrate des Zerstäubergases in $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
$n_{T/298}$	Anzahl der Mole
10^9	Umrechnungsfaktor, um Konzentrationen in ng/g zu erhalten

Von besonderer Bedeutung für die Berechnung der Empfindlichkeit nach Gleichung 2.4 ist die Ionisierungseffizienz β und die Effizienz der Ausnutzung der erzeugten Ionen β_i . Während sich die Ionisierung näherungsweise aus der Saha-Gleichung (vergl. [Kapitel 4.1](#)) ergibt, ist β_i vom Interface, den Argonflußraten und den Verlusten von Ionen im Massenspektrometer abhängig. Für das Produkt aus $\beta \cdot \beta_i$ kann der Wert $1 \cdot 10^{-4}$ angenommen werden [16]. Die berechneten Nachweisgrenzen stimmen mit den gemessenen überein. Mit den Auswirkungen der Zerstäubereffizienz und der Transmission beschäftigt sich diese Arbeit.

Genauigkeit, Präzision, Richtigkeit

Die Genauigkeit eines Analyseergebnisses, also die Abweichung der Meßwerte vom „wahren“ Wert, wird von zufälligen und systematischen Fehlern bestimmt [17]. Hier betreffen die zufälligen Fehler die Präzision einer Messung und die systematischen Fehler die Richtigkeit. Die Abbildung 2.2 veranschaulicht die Begriffe Präzision und Richtigkeit. Die Präzision kann noch in Wiederholpräzision und Vergleichspräzision unterteilt werden. Die Wiederholpräzision wird unter Wiederholbedingungen ermittelt, also in demselben Labor mit demselben Gerät und von demselben Benutzer. Bei der Vergleichspräzision sind verschiedene Labore mit verschiedenen Benutzern und verschiedenen Geräten an der gleichen Analyse beteiligt.

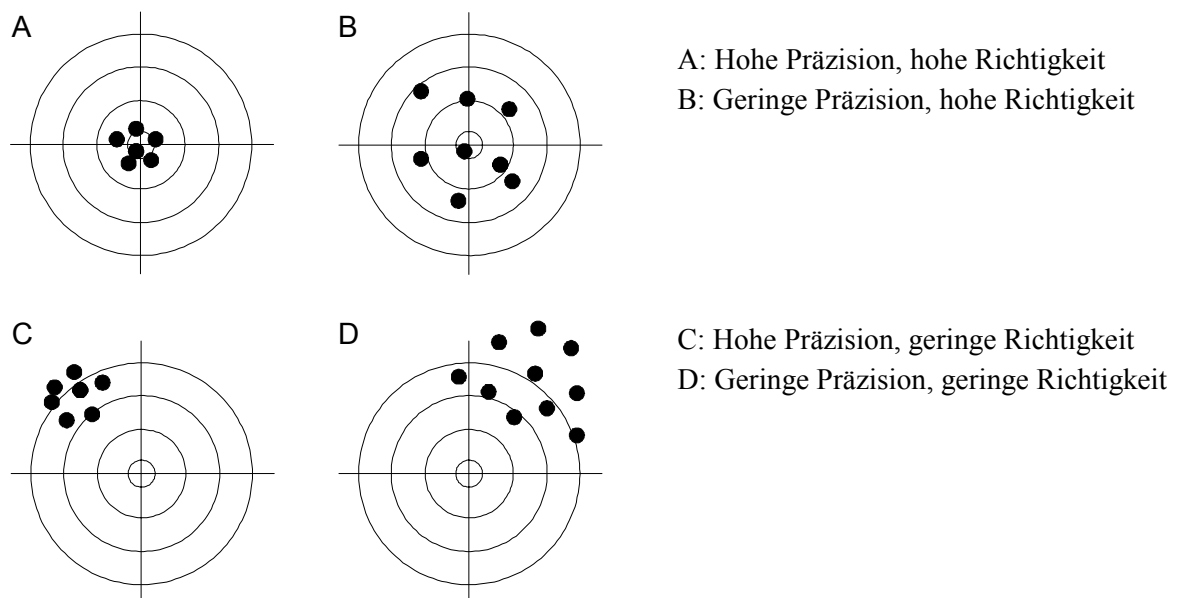


Abb. 2.2 Veranschaulichung von Präzision und Richtigkeit. Abbildung nach [18].

Beispiele für zufällige Fehler sind: pulsierende Probenzufuhr, Zerstäuberrauschen, Rauschen im Plasma und Rauschen im Detektor. Systematische Fehler sind beispielsweise falsche Standards, Fehler und Analytverluste bei der Probenvorbereitung, Blindwerte, Matrixeffekte, Gerätedrift und isobare Überlagerungen von Analytisotopen.

Kalibrationstechniken

Die ICP-MS ist, wie alle anderen atomspektrometrischen Methoden auch, eine kalibrationsbedürftige Methode, d. h., daß ein gemessenes Signal mit Hilfe einer Kalibrationsfunktion in einen Gehalt umgerechnet werden muß.

Die einfachste und schnellste Kalibrationsmethode ist die Verwendung eines externen Standards. Hier wird nach den Proben eine weitere Lösung gemessen, die den Analyten in einer genau bekannten Konzentration enthält und von der Zusammensetzung der Matrix die Probe nachbilden soll. Nachteilig bei dieser Kalibration ist, daß möglicherweise Matrixeinflüsse unberücksichtigt bleiben, weil die Probenmatrix im Standard nicht gut genug nachgebildet werden konnte. Außerdem bleibt eine mögliche Drift des Meßgerätes im Laufe der Messung unberücksichtigt. Um zumindest die Gerätedrift korrigieren zu können, kann den Proben ein bekannter Gehalt eines Inneren Standards zugegeben werden, dessen Signal mitgemessen wird und bei eventuellen Unterschieden korrigiert werden kann. Das als Innerer Standard verwendete Element soll in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem gesuchten Analyten möglichst ähnlich sein, darf aber nicht schon vorher in den Proben vorliegen.

Um Einflüsse der Matrix kompensieren zu können, kann mit der Standardadditionsmethode kalibriert werden. Hier wird jede einzelne Probe in mehrere Teile geteilt und diesen Teilen eine steigende und genau bekannte Konzentration des Standards zugegeben. Nachteilig sind hierbei die aufwendige Probenvorbereitung und eine Verlängerung der Meßzeit.

Die Isotopenverdünnung, wie sie in [Kapitel 6](#) beschrieben wird, vereint die Vorteile aller oben genannten Kalibrationsverfahren. Der Isotopenstandard ist der ideale Innere Standard, da er in seinen Eigenschaften, abgesehen von der Isotopenverteilung, dem Analyten identisch ist. Matrixeinflüsse werden kompensiert, da die Kalibration innerhalb einer jeden Probe durchgeführt wird. Verglichen mit dem externen Standard ist die Probenvorbereitung etwas aufwendiger, da zu jeder Probe der Isotopenstandard in genau bekannter Menge zugegeben werden muß. Nachteilig bei der Isotopenverdünnung ist nur, daß die Elementauswahl eingeschränkt ist, wie in [Kapitel 6](#) noch genauer diskutiert wird.

2.2 Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung gewinnt in allen Bereichen der Industrie eine immer größere Bedeutung und wird vor allem von Kunden von ihren Lieferanten gefordert. Die Qualitätssicherung hilft einem Betrieb, rationell zu arbeiten, Verbesserungen an Produkten oder im Produktionsprozeß rasch umzusetzen und dem Kunden ein Produkt mit genau festgelegten und immer gleichbleibenden Eigenschaften zu liefern.

Im Volksmund ist der Begriff „Qualität“ nicht eindeutig definiert und wird mit „Güte, Beschaffenheit, Eigenschaft, Wert“ [19] umschrieben; auf jeden Fall ist Qualität positiv belegt. Für eine Verwendung des Begriffes in Industrie und Wirtschaft ist diese Umschreibung nicht ausreichend. Hier gilt die Definition der EN ISO 8402: „Qualität ist die Gesamtheit von Merkmalen einer Einheit bezüglich ihrer Eignung, festgelegte und vorausgesetzte Erfordernisse zu erfüllen“ [20]. Ein Produkt, das Qualität hat, stimmt also nur mit vorher hierfür festgelegten Eigenschaften überein; über eine wirkliche Gebrauchstauglichkeit ist damit prinzipiell noch nichts ausgesagt. Da aber der Kunde an der Festlegung der Eigenschaften beteiligt ist, erfüllt das spätere Produkt die Anforderungen des Kunden.

Die EN ISO 8402 [20] definiert weiterhin die Begriffe Qualitätsmanagement, Qualitätslenkung und Qualitätssicherung, die in Tabelle 2.2 zusammengefaßt sind. Die Begriffe Qualitätsmanagement und Qualitätssicherung wurden bei Einführung der Qualitätsbegriffe auch noch in anderem Sinne gebraucht, so daß die Gefahr von Verwechslungen besteht [21].

Tab. 2.2 Begriffsdefinitionen aus EN ISO 8402 [20].

Begriff (deutsch/englisch)	Definition
Qualitätsmanagement, QM quality management	Oberbegriff der Gesamtheit aller qualitätsbezogenen Tätigkeiten und Zielsetzungen
Qualitätslenkung quality control	Arbeitstechniken und Tätigkeiten, die zur Erfüllung von Qualitätsforderungen angewendet werden
Qualitätssicherung, QS quality assurance	Maßnahmen zur Erfüllung der Qualitätsforderung des Kunden, indem ein Qualitätssicherungssystem aufgebaut wird

In der Praxis erfolgt Qualitätssicherung oft in der Form, daß durch die Führungsebenen die Qualitätspolitik und die Ziele der Qualitätssicherung der Firma formuliert werden. Dazu gehört die Aktualisierung des Qualitätsprogrammes genauso wie die Festlegung von personellen und finanziellen Mitteln [22]. Sie bestimmen auch den Inhalt des Qualitätssicherungshandbuches (QSH), in dem die Organisation, die Verantwortlichkeiten, die Qualifikation der Mitarbeiter, die Prüfmittel und die Verfahrensweisen festgelegt werden. Das Qua-

litätssicherungshandbuch ist ständig zu aktualisieren. Es hilft in vielen Fällen, die internen Abläufe transparenter und damit auch effektiver zu gestalten. Als Leitlinie und Vorgaben sind hierfür die Normen ISO 9000 bis ISO 9004 heranzuziehen [23-27]. Auch die Durchführung von sogenannten Audits im Rahmen der Qualitätssicherung wird im Qualitätssicherungshandbuch festgelegt. Sie werden von Personen durchgeführt, die keine direkte Verantwortung in dem zu auditierenden Bereich haben, wobei sie sich aber trotzdem in diesem Gebiet auskennen sollten. Das Audit dient dazu festzustellen, ob die qualitätsbezogenen Tätigkeiten und Ergebnisse den Anforderungen entsprechen und die angestrebten Ziele tatsächlich erreicht werden. Auf Grundlage der Audits können dann Verbesserungen und Korrekturen am Qualitätssicherungssystem durchgeführt werden.

Im Rahmen der Qualitätssicherung von chemischen Produkten spielt die Analytik eine große Rolle; sie ist ein unentbehrliches Werkzeug in jeder Phase der Produktion, vom Festlegen der Anforderungen bis zur Kontrolle des Rohmaterials und des Endproduktes [28]. Eine Qualitätssicherung mit Hilfe der Analytik läßt sich nur verwirklichen, wenn auch diese in das Qualitätssicherungssystem eingebunden ist. Die ganze Palette der oben beschriebenen Grundlagen der Qualitätssicherung kann auf die Analytik übertragen werden [29].

Im Zusammenhang mit der Qualitätssicherung wird auch der Begriff „Gute Laborpraxis“ (GLP) genannt. Eingeführt wurden die „Principles of Good Laboratory Practice“ auf Initiative der amerikanischen Food and Drug Administration (FDA). In Deutschland wurden die Richtlinien der GLP im Chemikaliengesetz verankert [30]. Ziel der GLP ist, jeden Arbeitsschritt so zu dokumentieren, daß er von Dritten nachvollziehbar ist. Dies soll zur Kontrolle dienen, daß die Arbeit nach den Richtlinien und vorgegebenen Regeln ausgeführt wird. Dies geschieht durch ausführliche Dokumentation der Methoden und Ergebnisse. Daraus ergeben sich aber nicht zwangsläufig richtige Analysenergebnisse [31]. Deshalb muß jedes Labor unabhängig von den Forderungen nach GLP immer zusätzlich um die Richtigkeit der Ergebnisse bemüht sein, z. B. in Form der Qualitätssicherung.

Im Rahmen der Qualitätssicherung in chemischen Laboratorien kann die Richtigkeit durch Validierung von Analysenverfahren und Verifizierung von Analysenergebnissen geprüft werden. Nach der Norm EN ISO 8402 [20] ist eine Verifizierung „das Bestätigen aufgrund einer Untersuchung mit dem Nachweis, daß festgelegte Forderungen erfüllt worden sind“ (also daß die Analyse korrekt durchgeführt wurde), und „Validierung ist die Bestätigung aufgrund einer Untersuchung und durch Bereitstellung eines Nachweises, daß die besonderen Forderungen für einen speziellen beabsichtigten Gebrauch erfüllt worden sind“ (z. B. daß ein Analysenverfahren für die Bestimmung von speziellen Analyten in einer bestimmen

Matrix geeignet ist). Von besonderer Bedeutung für die Validierung ist hier der Nachweis oder die Dokumentation der Untersuchung, durch die eine Validierung erfolgen kann. Weiterhin sagt die Bestimmung aus, daß nur ein Verfahren validiert werden kann, welches den vorgesehenen Zweck erfüllt. Übertragen auf ein Analysenverfahren bedeutet dies, daß das Verfahren nur die zu bestimmenden Analyten mit der geforderten Empfindlichkeit oder Nachweisgrenze ohne Fehler erfassen können muß. Zusätzliche Forderungen, wie die Erfassung weiterer Analyten oder besserer Nachweisgrenzen, sind für eine Validierung nicht erforderlich.

3 Reinräume

3.1 Definition

Ein Reinraum ist ein speziell konzipierter Raum, in dem durch technische Maßnahmen sichergestellt wird, daß in der Luft eine bestimmte Partikelanzahl einer bestimmten Größe nicht überschritten wird. Die strengsten Anforderungen an die Luftreinheit stellt die Mikroelektronik für die Produktion von hochintegrierten Halbleiterbauelementen (Chips). Die aktuelle, in 0,25-µm-Technik gefertigte Prozessorgeneration erfordert für die Produktion Reinräume der Klasse 1 [32]. Hohe Anforderungen werden auch bei der Montage von Satelliten für die Raumfahrt gestellt. Andere Anwendungsbereiche sind in der Pharmazie und Medizin bei der Herstellung von sterilen Präparaten und in letzter Zeit verstärkt auch die chemische Analytik in Ultraspurenbereich.

Die Spezifikation und der Betriebszustand des Reinraumes wird anhand der Partikelzahlen definiert. Die Reinraumklassen beziehen sich oft auf eine US-Norm (US Federal Standard 209D), in der die Partikelzahlen pro Kubikfuß der Raumluft definiert sind. In Deutschland definiert die VDI-Richtlinie 2083 [33] die Reinraumklassen unter Bezug auf einen Kubikmeter Raumluft. Die so definierten Luftreinheitsklassen sind aber praktisch identisch. Tabelle 3.1 zeigt die Grenzkonzentrationen für Partikel einer Größenklasse.

Tab. 3.1 Partikel-Grenzkonzentrationen je Kubikmeter (m³) für die Luftreinheitsklassen nach [33]. Kursiv und in Klammern: Vergleichsgrößen nach US-Norm.

Luftrein- heitsklassen	Partikelgrößen in µm					
	≥ 0,1	≥ 0,2	≥ 0,3	≥ 0,5	≥ 1,0*	≥ 5,0
0	150	33	14		10 ⁰	
1	1.500	330	140	45	10 ¹	
(1)	(35)	(8)	(3)	(1)		
2	15.000	3.300	1.400	450	10 ²	
(10)	(350)	(75)	(30)	(10)		
3		33.000	14.000	4.500	10 ³	
(100)		(750)	(300)	(100)		
4				45.000	10 ⁴	300
(1.000)				(1.000)		(7)
5				450.000	10 ⁵	3.000
(10.000)				(10.000)		(70)
6				4.500.000	10 ⁶	30.000
(100.000)				(100.000)		(700)

* Bezugsgröße für Klassendefinition (keine Meßgröße!)

Technisch wird die Partikelfreiheit der Luft durch aufwendige Filtersysteme in der Zuluft und durch ständigen Luftaustausch im Raum realisiert. Für den Bau des Raumes werden nur Materialien verwendet, die selber nur wenig Partikel emittieren und besonders abriebfest sind. Außerdem wird schon bei der Planung versucht, im Raum keine „toten Ecken“ entstehen zu lassen, in der die Luftströmung des Raumes zur Ruhe kommt und sich Partikel anreichern können [34]. Aus demselben Grund wird auf horizontale Flächen wie etwa Tische und Regale nach Möglichkeit verzichtet [35]. Die Planung und Auslegung [36-38] der entsprechenden Lüftungsanlagen und die Anforderungen an die eingesetzten Materialien [39] und Fertigungseinrichtungen [40] sind in der Literatur beschrieben, allerdings beziehen sich diese Angaben in der Regel auf Reinräume für den medizinischen oder pharmazeutischen Bereich oder die Produktion von Halbleiterbauelementen.

Beschreibungen von Reinräumen für chemische Anforderungen, besser bezeichnet als „Reines Labor“ [41], sind vergleichsweise selten. Im pharmazeutischen Bereich kommt es neben der Staubklasse auf die Verwendung von Materialien an, die besonders gut zu desinfizieren sind. Ein Reines Labor für den chemischen Bedarf braucht korrosionsbeständige Materialien, daher sollte nach Möglichkeit ganz auf Metalloberflächen verzichtet werden. Für einen funktionierenden Reinraum sind aber nicht nur die baulichen Gegebenheiten verantwortlich. Die größte Kontaminationsquelle des Raumes ist der Mensch. Es ist hier die Verwendung spezieller Kleidung nötig, um den Raum (und das Produkt bzw. die Analyse) vor dem Menschen zu schützen. Außerdem muß natürlich auch der Mensch vor dem Raum (und den dort verwendeten Chemikalien) geschützt werden.

Je nach Reinraumklasse sind unterschiedliche Schutzkleidungen nötig: Kittel oder Overall, bei Bedarf mit Kapuze und Mundschutz, Kopfhaube, Schuhe, Strümpfe und Unterwäsche [42]. Die Kleidung besteht aus speziellen Materialien, die hohe Anforderungen, wie geringe Partikelemission, chemische und mechanische Stabilität und auch Tragekomfort erfüllen müssen. Auch bei der Reinigung der Kleidung muß auf Kontaminationen durch Partikel geachtet werden, daher erfolgen auch Reinigung und Verpackung unter Reinraumbedingungen.

Ebenso wichtig wie die korrekt getragene und richtige Kleidung ist auch das Verhalten der Personen im Reinraum. Die Anforderungen an das Personal sind in einer VDI-Richtlinie [43] beschrieben. Neben gesundheitlichen Anforderungen werden hier auch ein striktes Rauchverbot am Arbeitsplatz sowie zwei Stunden vor Arbeitsbeginn und ständige Schulungen des Personals gefordert.

Daß der Mensch die größte Partikelquelle im Reinraum ist, zeigen Untersuchungen über die Partikelabgabe bei verschiedenen Tätigkeiten [42]. Ein sitzender Mensch emittiert pro Minute 100.000 Partikel, ein stehender Mensch 1 Mio. Partikel größer 0,3 µm. Beim Aufstehen werden 2,5 Mio. Partikel emittiert und beim Gehen 5 Mio. Es ist hier Aufgabe der (gut sitzenden und geschlossenen!) Bekleidung, den Großteil dieser Partikel aufzufangen.

Um die geforderte Luftreinheit im Raum zu garantieren, ist im Rahmen der Qualitätssicherung eine ständige oder zumindest regelmäßige Kontrolle der Partikelzahlen im Reinraum erforderlich [44, 45]. Gerade bei kontinuierlichen Produktionsprozessen kann eine ständige Partikelzählung der Luft Fehler im Produktionsprozeß aufzeigen, noch bevor die defekten Produkte die Endkontrolle erreichen.

3.2 Chemisches Arbeiten in Reinräumen

Das chemische Arbeiten in Reinräumen ist in der Literatur, in Normen oder Arbeitsvorschriften nur wenig berücksichtigt. Das liegt zum einen daran, daß Reinräume erst seit kurzem in der Chemie und dort insbesondere in der Analytik eingesetzt werden. Hier werden dann alle Schritte der Probenvorbereitung und Analyse durchgeführt [46, 47]. Ein wichtiger Arbeitsschritt in der Ultrapurenanalyse hochreiner Lösungen ist beispielsweise das Eindampfen, um so eine Anreicherung zu ermöglichen. Dieser Arbeitsschritt ist langwierig und kontaminationsanfällig. Die Chemie erfordert keinen reinen und staubfreien Raum, sondern ein „Reines Labor“ [41].

Der größte Unterschied zwischen einem Reinraum für die Produktion beispielsweise in der Mikroelektronik für die Chipproduktion und einem in der universitären Forschung ist der, daß bei der Produktion von vornherein feststeht, welche Arbeiten in dem Raum durchgeführt werden sollen und der Raum speziell für diesen Zweck gebaut wird. Wird später die Produktion umgestellt, werden nicht in den bestehenden Raum die neuen Maschinen eingebaut, sondern der komplette Reinraum wird abgerissen, neu geplant und für die neuen Anforderungen wieder aufgebaut.

In der Forschung kann man bei der Planung kaum vorhersagen, mit welchen Geräten und Proben gearbeitet werden soll, wo und wieviele Anschlüsse für Kühlwasser, wieviele Anschlüsse für Gase und welche Gase benötigt werden. Der nachträgliche Umbau ist nicht nur mit großer Kontamination verbunden, sondern auch praktisch kaum durchführbar. So muß schon bei der Planung des Raumes berücksichtigt werden, daß später gegebenenfalls dem ICP-MS auch andere Gase beigemischt werden können, um die für Spezialfälle nötigen

Mixed-Gas-Plasmen zu erzeugen. Sind solche Anschlüsse nicht vorhanden, müssen lange Gasleitungen quer durch den Raum verlegt werden, will man nicht eine Gasflasche im Reinraum aufstellen.

Der Reinraum im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover ist als Raum der Klasse 1000 konzipiert. Darauf sind die Luftfilter und Strömungsbedingungen ausgerichtet und auch unsere Zusatzbekleidung mit Overalls, Kopfhäuben und Reinraumschuhen bzw. Überschuhen genügt diesen Anforderungen. Die im Arbeitskreis vorherrschenden Themengebiete erfordern häufige Umbauten, Anbauten und diverse Koppelungen mit dem ICP-MS. Es ist nicht zu vermeiden, häufig andere Geräte mit in den Reinraum hinein zu stellen. Eine Arbeitsweise, wie sie in [48] für einen Reinraum der Klasse 100 vorgestellt wird, hier nicht möglich.

Ein weiterer Punkt, der in keiner Richtlinie angesprochen wird, ist die Reinigung des Reinraumes. Natürlich treten im Raum durch den beschränkten Zugang und die Reinraumkleidung vergleichsweise wenig Verschmutzungen auf. Die Selbstreinigung des Raumes bezieht sich aber nur auf luftgetragene Partikel $<5 \mu\text{m}$, die mit der verbrauchten Luft abgesaugt werden. Größere Partikel bleiben am Boden liegen und müssen von Zeit zu Zeit entfernt werden.

4 Grundlagen der ICP-MS

4.1 Theorie und Aufbau

Die ICP-MS hat sich inzwischen als Routinemethode etabliert und ist aus vielen Laboratorien nicht mehr wegzudenken. Auch wenn diese Technik 16 Jahre nach Erscheinen der ersten kommerziell erhältlichen Geräte immer noch recht jung ist, hat sie ihre außerordentliche Leistungsfähigkeit bereits bewiesen. Dennoch ist das Leistungspotential noch immer nicht ausgeschöpft. Es gibt immer wieder technische Neuerungen, die die Bestimmung von „Problemelementen“ erleichtern, die Empfindlichkeit grundsätzlich steigern und die Bedienbarkeit vereinfachen. Auf einige dieser Techniken, wie Kaltplasma, Kollisionszelle und Sektorfeld-ICP-MS wird in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen.

Hier erfolgt zunächst eine Beschreibung des normalen „herkömmlichen“ ICP-MS mit einem Quadrupol als Massenfilter. Aus der Vielzahl der Artikel in der Literatur, die sich mit den Grundlagen der ICP-MS beschäftigen, kann hier nur eine Auswahl gezeigt werden. Genauere Beschreibungen und weitere Literaturhinweise können aus Büchern [49, 50] oder Review-Artikeln [51-55] entnommen werden. Die maßgeblichen Entwickler der ICP-MS sind Houk [56-58], Gray und Date [59-61]; ihre Erfindung besteht aus dem Interface, mit dem die schon seit längerem bekannten Techniken der ICP und das Quadrupol-Massenspektrometer miteinander verbunden werden. Der schematische Aufbau des verwendeten Meßgerätes ist in Abbildung 4.1 gezeigt; alle anderen Quadrupol-ICP-MS Geräte sind ähnlich aufgebaut.

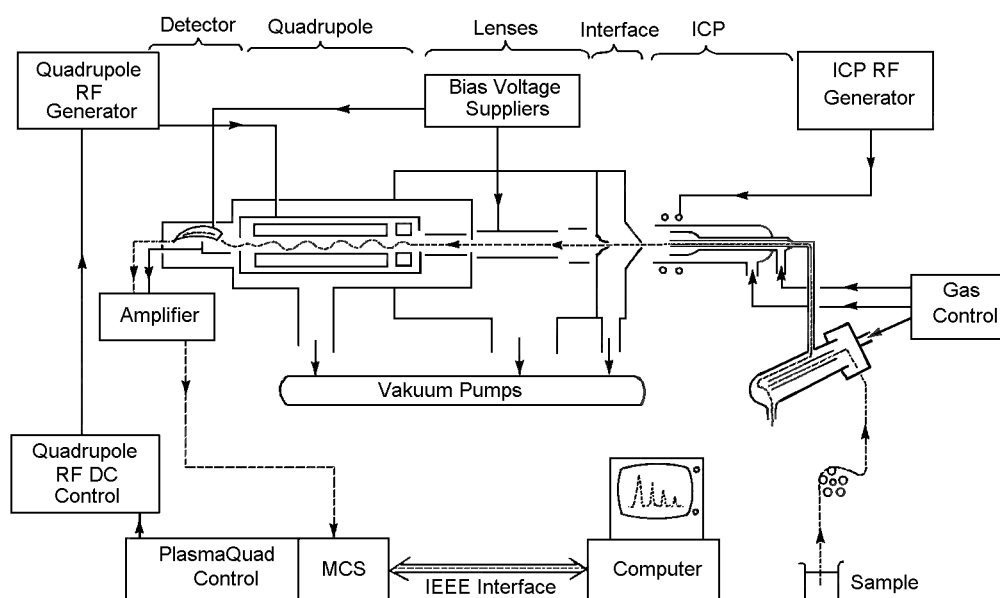


Abb. 4.1 Schematischer Aufbau vom PQ II [62].

Die bei weitem am häufigsten gemessenen Proben liegen in flüssiger Form vor. Sie werden über eine Pumpe einem Zerstäuber (in der Regel einem V-Spalt- oder Meinhard-Zerstäuber) zugeführt und dort mit einem Argonstrom von etwa 1 L/min zu einem feinen Nebel zerstäubt. Auf andere Arten der Probenzuführung und andere Zerstäuber wird später noch eingegangen. Nach der Zerstäubung werden in der Zerstäuber-kammer die großen Tröpfchen abgeschieden, um so ein Aerosol mit geringer Tröpfchengrößenverteilung zu erreichen. Die Zerstäuber-kammer ist außerdem auf etwa 0 °C gekühlt, um so die dem Plasma zugeführte Wasserfracht zu verringern.

Plasma und Torchbox

Ein Plasma ist ein elektrisch leitendes gasförmiges System aus Atomen, Ionen und Elektronen. Die elektrisch geladenen Teilchen stehen in Wechselwirkung zu den Atomen, jedoch nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Nach außen ist das Plasma (quasi-) neutral. Es befindet sich am Ende einer Quarzglas-torch, die in eine Kupferspule eingebaut ist. An der Spule liegt eine Hochfrequenz-Wechselspannung an. Das Plasma wird mit Argon betrieben, das mit einer Flußrate von 12-18 L/min durch die äußere Glasröhre der Torch strömt. Die Geometrie der Torch bewirkt, daß im Gas Wirbel entstehen, die dann das Plasma in Form halten. Eine weitere Aufgabe dieses Plasmagases (Coolgas) ist die Kühlung der Torch, um das Schmelzen des Quarzglases zu verhindern. Das Plasma wird durch einen Teslafunken gezündet, der in das Plasmagas induziert wird.

Das Probenaerosol wird durch die zentrale Glasröhre in der Torch geführt und direkt in das Zentrum des Plasmas geschossen. Über die mittlere Röhre kann dem Plasma noch weiteres Argon als Hilfs- (Auxilliary-) Gas mit einer Flußrate von 0,5 bis 1,2 L/min zugeführt werden. Dieses Gas ist zum Betrieb des Plasmas nicht unbedingt notwendig, hiermit kann aber die Form und Position des Plasmas beeinflußt werden.

Die Spule wird vom Plasmagenerator versorgt. Der Generator liefert eine Leistung bis zu 2000 W und eine Frequenz von 27,12 MHz. Die Frequenz wird von einem schwingenden Quarz erzeugt (Crystal Controlled) und wird im Generator über verschiedene Verstärkerstufen auf die endgültige Leistung gebracht [49, 63].

Die Spule bildet mit dem Generator einen LC-Schwingkreis. Ein vereinfachter Schaltplan ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Der Widerstand von 50 Ω wird vom Koaxialkabel gebildet, das den Generator mit der Torchbox verbindet. Die Torchbox ist ein Metallkasten, der Spule und Torch umschließt und Streustrahlung durch die Hochfrequenz verhindern soll.

Das Plasmagas innerhalb der Torch bestimmt die Induktivität der Spule, und auch die Zugabe einer Probe in das Plasma oder eine Änderung in der Probenmatrix verursachen Änderungen der Induktivität. Damit der Schwingkreis auch bei veränderlichen Induktivitäten im Schwingzustand bleibt, ist der Kondensator C1 motorgesteuert und mit einer Elektronik (dem Impedance Matching Network) versehen, die den Schwingzustand dieses Regelkreises überwacht. Ein Maß dafür, wie gut diese Regelung funktioniert, ist die Anzeige der Reflected Power am Generator. Das ist die Leistung, die das Plasma nicht aufnehmen konnte und auch durch den Regelkreis nicht aufgefangen werden konnte. Gründe hierfür können starke Störungen im Plasma (also Störungen der Induktivität) durch die Probenmatrix, eine falsche Positionierung der Torch in der Spule, Sauerstoff im Plasmagas oder andere Störungen sein, die sich direkt auf die Torch auswirken. Es muß darauf geachtet werden, die Reflected Power klein zu halten, um den Generator zu schonen. Eine große Bedeutung kommt der Reflected Power bei der Benutzung vom Direct Injection Nebuliser (DIN) oder im Kaltplasma-Modus zu. Die Maßnahmen zur Begrenzung der Reflected Power werden dort erläutert.

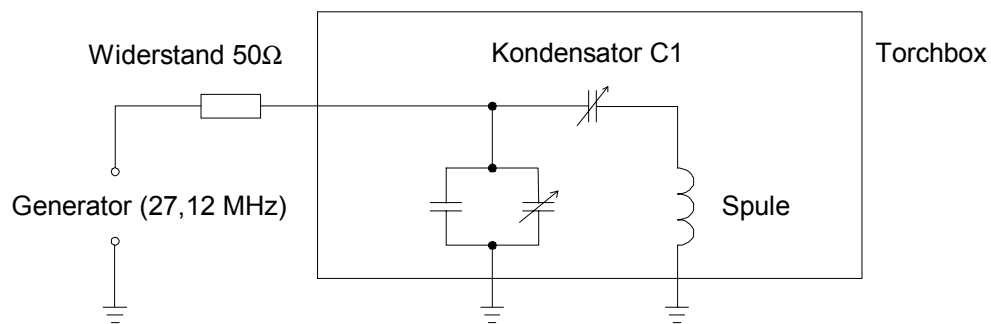


Abb. 4.2 Schaltbild der Torchbox.

Innerhalb des Plasmas wird das Probenaerosol zunächst getrocknet, dann atomisiert und schließlich ionisiert. Die einzelnen Plasmazonen lassen sich beispielsweise mit einem ICP-AES zeigen, wo der Übergang von Atom- zu Ionenlinien beobachtet werden kann. Abbildung 4.3 zeigt die Plasmazonen auf.

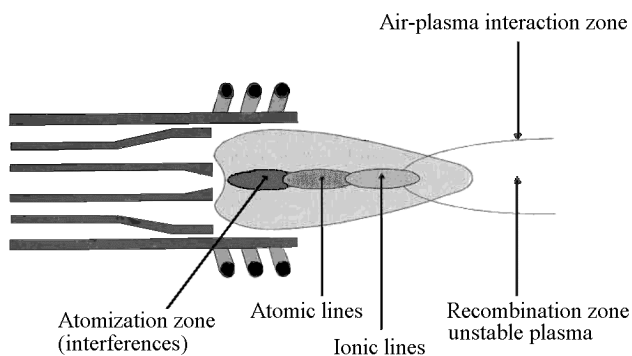


Abb. 4.3 Verschiedene Zonen in einem ICP [49].

Die Temperaturverteilung im Plasma entspricht den unterschiedlichen Zonen. Angaben über die Temperatur in der Literatur variieren mit den Plasmaparametern und der Methode, wie die Werte ermittelt wurden. Die äußere Zone des Plasmas in der Nähe der Spule hat eine Temperatur bis zu 10.000 K, im Zentrum des Plasmas nimmt die Temperatur von der Atomisierungszone mit etwa 8000 K auf 6000 K in der Zone der Ionenlinien ab. Die Funktionsweise des Plasmas und der Vorgang der Ionisierung wird in der Literatur beschrieben [49, 50, 63].

Obwohl das Plasma eine sehr effektive Ionisierungsquelle für die meisten Elemente ist, so besteht das Plasma zum größten Teil aus heißem, neutralen Argon. Der Ionisierungsgrad der einzelnen Elemente kann nach der Saha-Gleichung (Gleichung 4.1) abgeschätzt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

$$\frac{N_{ij} N_e}{N_{aj}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2z_{ij}}{z_{aj}} \cdot e^{-\frac{e_j}{kT}} \quad \text{Gl. 4.1}$$

- N_{aj}, N_{ij} Konzentration der Atome bzw. Ionen des Elementes j
- N_e Konzentration der freien Ionen (Annahme: $1,3 \cdot 10^{15}$)
- k, h, m_e Boltzmann- und Planck-Konstante, Elektronenmasse
- z_{aj}, z_{ij} Partitionsfunktion der Atome bzw. Ionen vom Element j (Annahme: $z_j / z_a = 1$)
- e_j Ionisationsenergie des Elementes j
- T Ionisationstemperatur im Plasma (Annahme: 8700 K)

Tab. 4.1 Berechnete Ionisierungsgrade (in %) für M^+ und M^{2+} nach Houk [52]. Elemente, die mit * gekennzeichnet sind, haben signifikante $2+$ -Raten, Werte sind aber nicht bekannt.

H 0,1																He	
Li 100	Be 75											B 58	C 5	N 0,1	O 0,1	F 10^{-3}	Ne $<10^{-5}$
Na 100	Mg 98											Al 98	Si 85	P 33	S 14	Cl 0,9	Ar 0,04
K 100	Ca 99(1)	Sc 100	Ti 99	V 99	Cr 98	Mn 95	Fe 96	Co 93	Ni 91	Cu 90	Zn 75	Ga 98	Ge 90	As 52	Se 33	Br 5	Kr 0,6
Rb 100	Sr 96(4)	Y 98	Zr 99	Nb 98	Mo 98	Tc	Ru 96	Rh 94	Pd 93	Ag 93	Cd 85	In 99	Sn 96	Sb 78	Te 66	I 29	Xe 8,5
Cs 100	Ba 91(9)	La 90(9)	Hf 96	Ta 95	W 94	Re 93	Os 78	Ir 65	Pt 62	Au 51	Hg 38	Tl 100	Pb 97	Bi 92	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanoide			Ce 96(2)	Pr 91(9)	Nd 99*	Pm	Sm 97(3)	Eu 100*	Gd 93(7)	Tb 99*	Dy 100*	Ho	Er 99*	Tm 91(9)	Yb 92(8)	Lu	
Actinoide			Th 100*	Pa	U 100*	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Insgesamt haben etwa 2/3 aller Elemente und fast alle Metalle eine 1. Ionisierungsenergie >8 eV (vergl. Tabelle 4.2) und werden zu über 90 % im Plasma ionisiert.

Tab. 4.2 Verteilung der Energien für einfache und doppelte Ionisierung nach [64]. Elemente mit einer Energie < 6 eV sind zu über 99 %; Elemente mit einer Energie über 8 eV sind zu über 90 % ionisiert.

Energie in eV	1. Ionisierungsenergie von Elementen	2. Ionisierungsenergie von Elementen
<6	Li, Na, Al, K, Ga, Rb, Sr, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Lu	
6-7	Ca, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Gd, Er, Tm, Yb, Hf, Tl, Th, U	
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Ru, Rh, Ag, Sn, Ta, W, Re, Pb, Bi	
8-9	B, Si, Pd, Cd, Sb, Te, Os, Pt, Po	
9-10	Be, Zn, As, Se, Ir, Au	
10-11	P, S, I, Hg	Ba, Ce, Pr, Nd
11-12	C, Br	Ca, Sr, I, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Th
12-13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, U
> 13	H, He, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr	Alle anderen

Interface und Quadrupol

Um die gebildeten Ionen aus dem Plasma zu entnehmen und in das Hochvakuum des Massenspektrometers zu überführen, wird der Druck mit Hilfe eines Interfaces über zwei Stufen reduziert. Das Plasma trifft zunächst auf den Sampler, eine wassergekühlte Lochblende aus Nickel. Die Spitze des Samplers wird in der oben beschriebenen Ionisierungszone des Plasmas positioniert. Um den Sampler herum bildet sich eine Grenzschicht aus kaltem Argon, die den direkten Kontakt vom heißen Plasma mit dem Samplermaterial und somit ein Schmelzen verhindert. Hinter dem Sampler wird der Druck durch eine Drehschieberpumpe auf ca. 2,5 hPa reduziert. Der Ionenstrahl expandiert in dieses Vakuum hinein und wird dabei beschleunigt. Aus diesem Ionenstrahl entnimmt die zweite Lochblende, der Skimmer, den Anteil, der schließlich in das Massenspektrometer gelangt. Auch der Skimmer besteht aus Nickel und ist wie die gesamte Expansionskammer wassergekühlt. Hinter dem Skimmer beginnt der Hochvakuumbereich. Der Aufbau ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

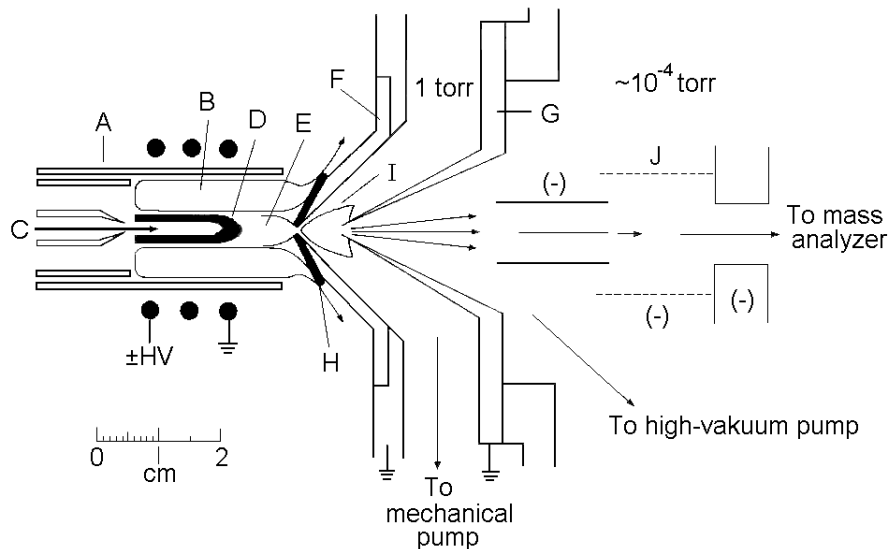


Abb. 4.4 Torch, Plasma und Interface nach [52]. A: Torch, B: äußere Plasmazone, C: Zerstäubergas mit Probenaerosol, D: Zone der Atomlinien, E: Zone der Ionenlinien, F: Sampler, G: Skimmer, H: Boundary Layer, I: Überschallbereich, J: Ionenlinsen.

Der Ionenstrahl wird mit Hilfe verschiedener Ionenlinsen zunächst defokussiert und um den Photonenstop herumgeleitet. Der Photonenstop befindet sich im direkten Strahlengang und soll ungeladenen Teilchen, wie Photonen, den Weg durch das Massenspektrometer auf den Detektor versperren. Die weiteren Ionenlinsen haben dann die Aufgabe, den Strahl wieder zu fokussieren und auf die Eingangsblende vom Quadrupol zu leiten. Der fokussierte Ionenstrahl tritt durch eine Lochblende in den Quadrupol ein. Der Druck beträgt bei den Ionenlinsen etwa 10^{-5} hPa und im Quadrupol $5 \cdot 10^{-6}$ hPa. Im Quadrupol werden die Ionen nach dem Masse/Ladungsverhältnis getrennt. Der Quadrupol besteht aus 4 jeweils 30 cm langen Stäben aus Molybdän, die um die Flugbahn der Ionen herum angeordnet sind. An die Stäbe wird eine hochfrequente Wechselspannung angelegt, die von einer Gleichspannung überlagert wird. Durch Variation dieser Gleichspannung kann der Quadrupol so eingestellt werden, daß nur Teilchen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis den Quadrupol passieren können. Im Quadrupol bilden zwei gegenüberliegende Stäbe einen Hochpass-, die anderen beiden Stäbe einen Tiefpassfilter. Die Gesamtanordnung stellt also einen Bandpassfilter dar, der genau die Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis auf stabilen Flugbahnen passieren läßt. Alle anderen Ionen haben instabile Flugbahnen und erreichen das Ende des Quadrupols nicht. Die Steuerelektronik ist in der Lage, jede Masse im analytisch sinnvollen Bereich von 5 bis 255 amu zu erreichen und kann innerhalb einer Sekunde diesen Massenbereich mehrfach abfahren (scannen). Aber wenn auch der Wechsel der Masse sehr schnell erfolgen kann, so ist die gesamte Detektion doch nur quasisimultan.

Auflösung

Der Quadrupol ist in der Lage, in dem für Elementanalyse interessierenden Massenbereich bis 300 amu, ganze Massen vollständig voneinander zu trennen. Die Auflösung (Gleichung 4.2) wird gewöhnlich definiert als:

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad \text{Gl. 4.2}$$

R	Auflösung
M	Masse
ΔM	Massendifferenz zwischen zwei Peaks, gemessen bei 10 % der Peakhöhe

Hiernach ergibt sich für den Quadrupol eine Auflösung von $R=300$. Die Auflösung läßt sich steigern, allerdings nimmt dabei auch die Transmission ab. Wie in Abbildung 4.5 gezeigt, lassen sich bei Elementen mit niedriger 2. Ionisierungsenergie „halbe“ Massen beobachten, die bei zweifach positiv geladenen Isotopen mit ungerader Masse auftreten, wie etwa $^{137}\text{Ba}^{2+}$ auf Masse 68,5 amu. Diese 2+ -Rate von Barium beträgt unter normalen Plasmabedingungen ca. 2 %.

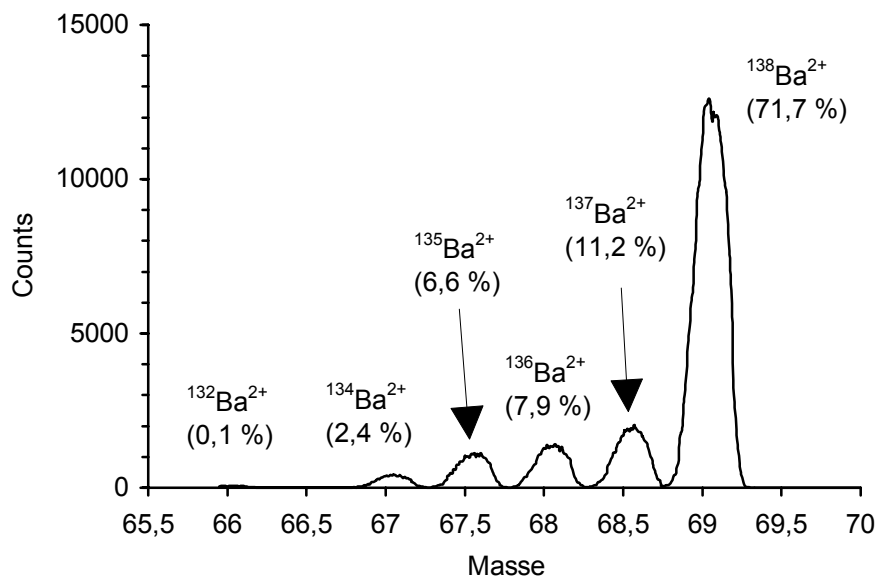


Abb. 4.5 Ba^{2+} -Spektrum mit natürlicher Isotopenverteilung. Massen 66, 67 und 68 sind von Zink, Masse 69 von Galliumisotopen belegt.

Eine weitere Steigerung der Auflösung führt immer zu einer Verringerung der Empfindlichkeit und eine Steigerung bis zu einer Auflösung, die beispielsweise für die Abtrennung von Oxidstörungen von Analytionen nötig ist, ist auch physikalisch mit dem normalen Quadru-

pol nicht möglich. Möglich ist jedoch der Betrieb eines Quadrupols in der sogenannten 2. oder 3. Stabilitätsregion [65], mit einer Auflösung $R=9000$ auf Masse 55 und damit die Trennung von Fe und ArO. Diese hochauflösende Quadrupol-ICP-MS stellt aber zumindest momentan noch keine Alternative zum hochauflösenden ICP-Sektorfeld-MS dar.

Die Detektion der im Massenspektrometer getrennten Ionen erfolgt mit Hilfe eines Channel-Electron-Multiplier (CEM). Jedes hier eintreffende Ion erzeugt im Detektor eine Wolke von Elektronen, die dann als Impuls detektiert wird. Der analytische Meßbereich umfaßt bis zu 8 Dekaden bezogen auf die Konzentration der Analyten in der Probe.

Die gesamte Anordnung aus Ionenlinsen, Quadrupol und Detektor hat leider für Ionen unterschiedlicher Masse eine unterschiedliche Transporteffektivität. Ein Grund hierfür sind Raumladungseffekte wie sie im [Kapitel 4.4](#) beschrieben werden. Verdeutlicht wird der Effekt in der Massen-Response-Kurve, wie in [Abbildung 4.6](#) gezeigt. Die Form der Massen-Response-Kurve ist stark von den Einstellungen der Ionenlinsen abhängig, ändert sich aber mit der Zeit. Das hat besonderen Einfluß auf die Messung von Isotopenverhältnissen und muß daher häufig kontrolliert werden. Im allgemeinen sind die Ionenlinsen für die Massen-Response verantwortlich, insbesondere für die schlechte Empfindlichkeit auf kleinen Massen. Durch geänderte Einstellungen der Ionenlinsen läßt sich zwar die Empfindlichkeit für kleine Massen steigern, dies führt aber zu einem unverhältnismäßig starken Empfindlichkeitsverlust auf allen anderen Massen, so daß bei der Optimierung der Ionenlinsen ein Kompromiß gefunden werden muß.

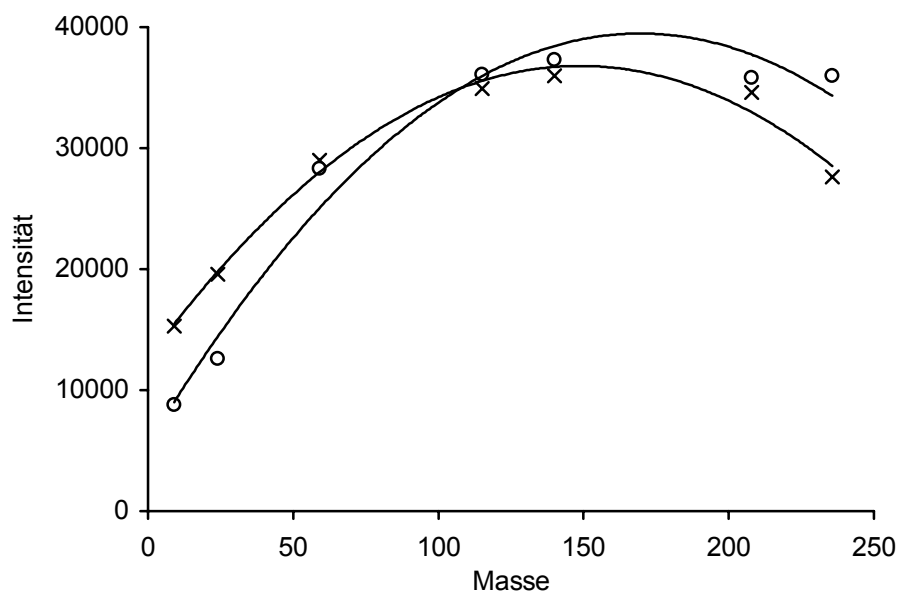


Abb. 4.6 Massen-Response-Kurve erstellt aus der Messung von Be, Mg, Co, In, Ce, Pb und U gleicher Konzentration. Die Kurven sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen.

4.2 Negative Ionen

Die ICP-MS ist auf die Messung von Kationen ausgelegt und erzielt somit hervorragende Nachweisgrenzen für alle Elemente, die sich mit geringem Energieaufwand positiv ionisieren lassen. Analytisch interessante Elemente mit hoher Ionisierungsenergie, wie die Halogene, speziell Fluor und Chlor, können nicht gemessen werden. Ein ICP-MS für negative Ionen [66, 67] hat nur einen geringen Nutzen. Fluor hat mit 3,45 eV [68] die höchste Elektronenaffinität und Fluorid ist daher das stabilste Anion, aber dennoch müssen für die Bildung von neutralem Fluor aus Fluorid nur diese 3,45 eV quasi als „Ionisierungsenergie“ aufgebracht werden [51]. Zum Vergleich beträgt die 1. Ionisierungsenergie von Natrium 5,1 eV und Natrium liegt dennoch zu 100 % als Na^+ im Plasma vor.

4.3 ICP-MS mit Sektorfeld-Massenspektrometer

Seit etwa 5 Jahren sind auch ICP-MS Geräte erhältlich, die ein Sektorfeld-Massenspektrometer statt eines Quadrupols zur Massentrennung verwenden und somit eine höhere Massenauflösung ermöglichen [69]. Diese Geräte werden manchmal als HR-ICP-MS (High Resolution ICP-MS) bezeichnet, besser ist jedoch die Bezeichnung ICP-SFMS (ICP-Sector Filed Mass Spectrometer) und als Gegensatz dazu ICP-QMS für das Quadrupol-Massenspektrometer. Aufgebaut ist das ICP-SFMS in der inversen Nier-Johnson-Geometrie, wie in Abbildung 4.7 gezeigt. Nach der Ionenquelle kommt der Magnet zur Massendispersion, dann der elektrostatische Analysator (ESA) zur Energiedispersion und anschließend der Detektor.

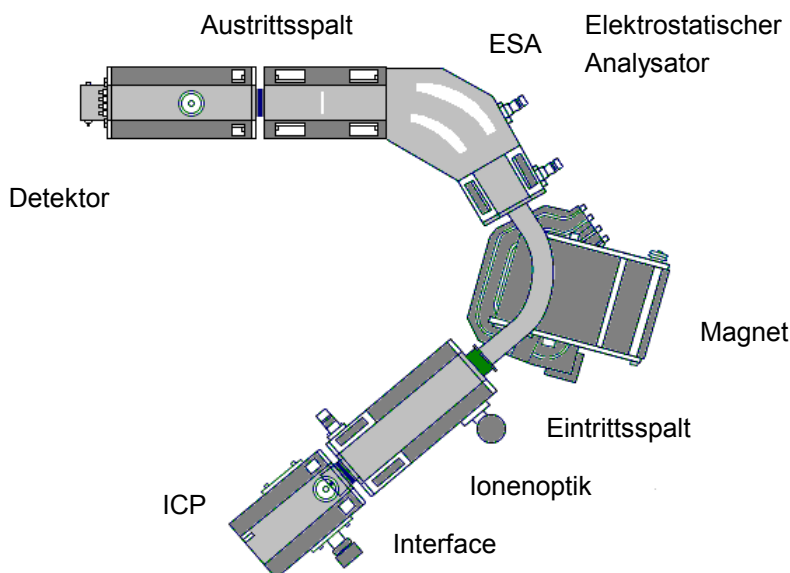


Abb. 4.7 Aufbau des ICP-SFMS PlasmaTrace 2, Firma MicroMass.

Die mögliche Auflösung reicht bis zu $R=8000$ (nach Gleichung 4.2) und somit aus, um viele isobare Störungen abzutrennen [70]. Als Beispiel ist in Abbildung 4.8 die Abtrennung der ArO-Interferenz auf Masse 56 bei der Auflösung $R=2500$ gezeigt. Die verschiedenen isobaren Störungen können in Gruppen eingeteilt werden. Wie Tabelle 4.3 zeigt, können die wichtigsten Oxid- und Matrixstörungen durch Hochauflösung vermieden werden. Nicht möglich ist die Auftrennung von Oxidspezies im höheren Massenbereich und vom Argondimer von Selen auf Masse 80. Für die Trennung von Elementstörungen reicht die Auflösung keinesfalls, bedingt durch den kleinen Massenunterschied zwischen Proton und Neutron.

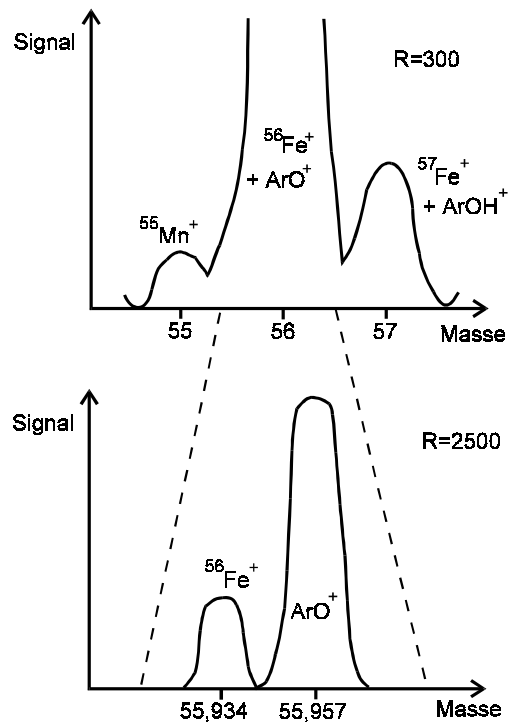


Abb. 4.8 Beispiel für die Abtrennung der Interferenz von $^{56}\text{Fe}^+$ und $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ auf Masse 56 bei verschiedenen Auflösungen.

Tab. 4.3 Benötigte Auflösung für die Trennung verschiedener Störungen.

Art der Störung	Gestörtes Element	Störung durch	Nötige Auflösung
Oxidbildung	^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	2.500
	^{51}V	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	2.570
	^{114}Cd	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$	37.490
Matrixstörung	^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	2.370
	^{63}Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	5.010
	^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	7.770
Mehrfache Ladung, Dimere	^{69}Ga	$^{138}\text{Ba}^{2+}$	2.550
	^{32}S	$^{16}\text{O}_2$	1.800
	^{80}Se	$^{40}\text{Ar}_2$	9.690
Elementstörung	^{40}Ca	^{40}Ar	193.050
	^{115}In	^{115}Sn	215.980
	^{204}Pb	^{204}Hg	456.320

Wie schon beim höherauflösenden Quadrupol ist auch beim Sektorfeld mit der gesteigerten Auflösung eine Verringerung der Transmission verbunden, obwohl bei neuen Geräteentwicklungen die Transmission verbessert wird [71]. Aus diesem Grunde sollte auch hier mit einer möglichst geringen Auflösung gearbeitet werden [72]. Mit dieser geringen Auflösung liefert das ICP-SFMS verglichen mit dem Quadrupol um den Faktor 10-100 verbesserte Nachweisgrenzen, da der nichtspektrale Untergrund durch den komplexeren geometrischen

Aufbau vermindert ist. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit um etwa den Faktor 10 kann durch den Einsatz eines Ultraschallzerstäubers (USN) erreicht werden [73, 74]. Der Einfluß durch den USN mit einer schmaleren Geschwindigkeitsverteilung im Aerosol ist beim ICP-SFMS größer als beim Quadrupol. Außer für Messungen im Ultraspurenbereich wird die ICP-SFMS für die Messung von Isotopenverhältnissen eingesetzt, wobei hier eine bessere Präzision als mit einem Quadrupol erreicht wird [75, 76]. Die ICP-SFMS eignet sich auch gut für die Messung von Nichtmetallen wie Si, P, S und Br [77], die bei Niederauflösung von verschiedenen Störungen überlagert werden. Durch die empfindlichere Detektion muß bei der Arbeit an der Nachweisgrenze noch stärker auf Kontaminationen von Gerät und Chemikalien geachtet werden [78].

Als Nachteile hat die ICP-SFMS neben dem hohen Anschaffungspreis einen erhöhten Zeitbedarf für den Wechsel zwischen zwei Massen. Ein Quadrupol kann deutlich schneller zwischen zwei Massen springen, auch wenn sie weit auseinander liegen, da sich die Spannungen an den Quadrupolstäben schnell stabilisieren. Der Elektromagnet braucht deutlich länger, um das Magnetfeld zu stabilisieren. Hier wird ein Wechsel zwischen benachbarten Massen bevorzugt. Ein schneller Wechsel zwischen verschiedenen Massen ist vor allem bei der Messung von kurzen, transienten Signalen wichtig, beispielsweise bei der Verwendung der Flow-Injection oder bei der Kopplung mit der Chromatographie, ETV oder Laser-Ablation.

4.4 Interferenzen

In einem mit dem ICP-MS gemessenen Spektrum über den gesamten verfügbaren Massenbereich treten neben den zu bestimmenden Signalen der Analytionen auch Signale von Ionen oder Molekülspezies auf, die die Messungen stören oder sogar verhindern können. Bei der Messung von Reinstwasser sind im Massenspektrum nur sehr wenige Peaks sichtbar, wie in Abbildung 4.9 dargestellt ist, doch auch diese Peaks müssen beachtet werden.

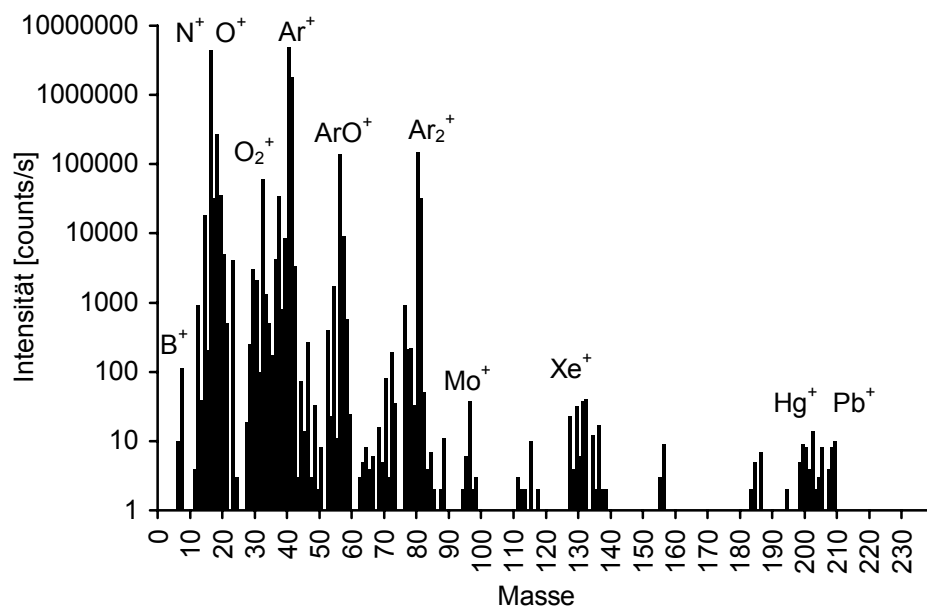


Abb. 4.9 Massenspektrum von Reinstwasser. Das Grundrauschen auf allen Massen ist ausgeblendet. Neben N, O und Ar sind O_2^+ , ArO^+ und Ar_2^+ als Molekülionen, Xe als Verunreinigung vom Plasmagas und B, Mo, Hg und Pb als Blindwerte zu erkennen.

Alle Störungen, die auf dem Weg der Probe über Zerstäuber, Plasma, Interface mit Sampler und Skimmer, Ionenlinsen, Quadrupol bis zum Detektor hin auftreten können, werden als Interferenzen bezeichnet. Alle genannten Baugruppen können von Interferenzen betroffen sein und bewirken letztlich eine Verschlechterung der analytischen Leistungsfähigkeit. Oft wird nach Tabelle 4.4 zwischen spektralen und nichtspektralen Interferenzen unterschieden.

Tab. 4.4 Unterteilung der Interferenzen nach [50].

Spektrale Interferenzen (Spezifische Störungen)	<ul style="list-style-type: none"> • Isobare Überlagerungen • Molekülionen • Oxide von Refraktärmetallen • Doppelt geladene Ionen
Nichtspektrale Interferenzen (Unspezifische Störungen)	<ul style="list-style-type: none"> • Physikalische Verstopfung • Signaldepressionen • Raumladungseffekte

Die spektralen oder spezifischen Interferenzen betreffen spezifisch eine Masse oder ein Element, die nichtspektralen oder unspezifischen Interferenzen wirken auf alle Massen. In der „klassischen“ Definition werden Matrixeffekte als Ursache aller nichtspektralen Interferenzen angesehen [79-81]. Allerdings ist die Matrix auch für die spektralen Interferenzen verantwortlich. Wichtiger als die Zuordnung von Störungen zu verschiedenen Gruppen ist es jedoch, ihre Ursache und Auswirkung zu kennen, um die Störung zu umgehen. Im folgenden wird daher auf die Ursachen und Folgen der einzelnen Störungen eingegangen.

Isobare Überlagerungen

Isobare Überlagerungen treten auf bei direkter Massengleichheit zweier Isotope unterschiedlicher Elemente, beispielsweise ^{54}Cr und ^{54}Fe oder ^{58}Fe und ^{58}Ni . Zu den isobaren Überlagerungen gehört auch die Störung von anderen Edelgasen, die als Reste im Argon (Qualität: Argon 4.8) vorhanden sind. So ist ein Restgehalt von Xenon üblich, das mit seinen 10 Isotopen die Messung von Barium und vor allem von Tellur behindert. Auch der Einsatz von Argon der Qualität 6.0 als Plasmagas reduziert das Xenonsignal nur unwesentlich. Eine Verunreinigung des Plasmagases mit Krypton ist sehr selten, stört aber auch keine wichtigen Analytotope.

Die Signale zweier isobarer Elemente sind wegen der kleinen Massendifferenz von 0,001 amu auch mit einem ICP-Sektorfeld-MS Gerät nicht aufzulösen. Solche Interferenzen können nur durch das Ausweichen auf andere Analytotope oder Störungsrechnungen umgangen werden. Jedoch haben die „Ersatzisotope“ eine geringere Häufigkeit in der Probe und somit eine geringere Empfindlichkeit bei der Messung und eine Störungsrechnung erhöht den Fehler bei der Messung.

Eine andere Art der isobaren Überlagerung ist auch die „Abundance Sensitivity“, also die Verbreiterung von besonders intensiven (Matrix-) Peaks und eine so verursachte Untergrundanhebung auf den Nachbarmassen. Ein Beispiel hierfür ist die Messung von ^{39}K , das zwischen ^{38}Ar und ^{40}Ar liegt. Zusätzlich trägt auch das Molekülion $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ zum Untergrund auf Masse 39 bei. Zur Vermeidung der Störung durch die Peakverbreiterung ist eine Steigerung der Auflösung nötig, die auch mit Quadrupol-Geräten noch möglich ist, allerdings verbunden mit einem Verlust an Empfindlichkeit.

Molekülionen, Refraktäre Oxide

Hier überlagern sich ein Molekülion oder Oxidspezies mit der Masse der Analyten. Beispiele sind $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ und $^{54}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ und $^{56}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ und $^{75}\text{As}^+$ oder $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ und $^{80}\text{Se}^+$. Einige dieser Spezies kommen im feuchten Plasma immer vor, da sie aus Wasser und Argon gebildet werden [82]. Je nach verwendeter Matrix kommen dann noch weitere Spezies dazu [83], wie Tabelle 4.5 zeigt.

Tab. 4.5 Auswahl einiger Molekülspezies, die von verschiedenen Matrices gebildet werden.

Matrix	Gebildete Spezies
Wasser und Salpetersäure	$^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$
Salzsäure	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{37}\text{Cl}_2^+$
Schwefelsäure	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{32}\text{S}_2^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$
Phosphorsäure	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^+$

Wie schon bei den isobaren Überlagerungen, führt der Einsatz von Argon 6.0 auch bei den Molekülionen zu keiner Verbesserung. Im feuchten Plasma wird die ArO- und ArN- Bildung vom Sauerstoff bzw. Stickstoff aus dem Wasser dominiert. Im trockenen Plasma ist es mit dem ICP-MS möglich, den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt von Argon 4.8 und 6.0 zu erkennen, die ArO-Rate ist im trockenen Plasma allerdings so gering, daß hier kein Einfluß vom Sauerstoffgehalt des Plasmagases mehr zu erkennen ist.

Zusätzlich zu den Molekülspezies, die sich aus einer als Matrix vorliegenden Säure bilden (Tabelle 4.5), kommen bei hohen Konzentrationen eines (metallischen) Matrixelementes Molekülspezies mit dem Plasmaargon (ArCu^+ , ArNa^+ , ArLi^+ , ArK^+ , ...) vor. Außerdem bilden alle Elemente, die eine stabile Sauerstoffbindung (hohe Bindungsenergie) haben, Sauerstoffspezies, also Oxide. Diese Elemente sind in Tabelle 4.6 gekennzeichnet.

Tab. 4.6 Oxidraten der Elemente unter normalen Plasmabedingungen nach eigenen Beobachtungen. Nichtgekennzeichnete Elemente haben Oxidraten unter 0,2 %.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac																	
Lanthanoide			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actinoide			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Die Moleküle bilden sich hinter dem Plasma und im Interface [84]. Hier sind die Temperaturen weit kleiner als im Plasma und der Druck noch hoch genug, daß die Teilchen zusammenstoßen können. Im Hochvakuum hinter dem Skimmer sind weitere Stöße unwahrscheinlich. Ein Unterschied zu der Oxidbildung tritt bei Refraktärmetallen auf. Hier ist die Bindungsenergie so groß, daß die Metall-Sauerstoff-Bindung, die schon in der Probe vorliegt, im Plasma nicht in allen Fällen getrennt werden kann [51]. Aus diesem Grund treten bei Elementen wie Wolfram oder Molybdän auch di- und trioxide im Massenspektrum auf, die durch Stöße auf der kurzen Strecke im Interface nicht in so großer Menge gebildet werden können.

Als Abhilfe bleibt neben dem Ausweichen auf andere Analytmassen auch hier die Anwendung einer Störungsrechnung [85]. In vielen Fällen kann die Überlagerung durch den Einsatz eines Massenspektrometers mit höherer Massenauflösung aufgehoben werden (vergl. [Kapitel 4.3](#)). Zusätzlich kann die Oxidrate durch sorgfältige Optimierung der Plasmamparameter auf unter 2 % verringert, aber nicht vermieden werden. Einen großen Einfluß auf die Molekülbildung haben der Zustand von Sampler und Skimmer, ihre Bauform und ihr Abstand voneinander [86, 87]. Der Einsatz eines trockenen Plasmas oder zumindest eine ausreichende Desolvatisierung durch Kühlung der Zerstäuberkammer (vergl. [Kapitel 5.1](#)) senkt die Bildung von Molekülonen. Die Verwendung eines trockenen Plasmas bei Kopplung mit der ETV oder der Laser Ablation schafft allerdings auch andere Probleme und ist nur für Spezialfälle einsetzbar (vergl. [Kapitel 5.3](#)).

Doppelt geladene Ionen

Doppelt geladene Ionen erscheinen im Massenspektrum bei der halben Isotopenmasse (Abbildung 4.5). Voraussetzung für die Bildung doppelt geladener Ionen ist eine 2. Ionisie-

rungsenergie kleiner als 15,6 eV, der 1. Ionisierungsenergie von Argon. Dies trifft nur auf wenige Elemente zu, wie in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 gezeigt wurde. Wie schon bei der Molekülspezies ist der erste Lösungsansatz die Optimierung der Plasmaparameter und der einwandfreie Zustand von Sampler und Skimmer. Die Auswirkungen der Betriebsparameter auf die Oxid- und 2+ -Raten sind oft untersucht worden [88-90] und Optimierungsstrategien unter Verwendung von Simplex-Verfahren entwickelt worden [91-93].

Physikalische Verstopfung

Durch einen zu hohen Salzgehalt in der Probe können Zerstäuber oder Sampler verstopfen. Der Prozeß ist schleichend und bevor es zur totalen Blockade kommt bilden sich Ablagerungen, die das Zerstäubungsverhalten und die Geometrie der Sampleröffnung beeinflussen. Ablagerungen am Sampler bewirkt wiederum eine Steigerung der Oxid- und 2+ -Rate. Außerdem beeinflussen Ablagerungen an Sampler und Skimmer die elektrischen Potentialverhältnisse im Interface, da die Metallkonden, die auf Massepotential liegen, mit einer elektrisch nicht leitenden Schicht überzogen werden.

Signaldepressionen

Jede Art vom Matrix beeinflusst durch ihre chemischen oder physikalischen Eigenschaften die Leistungsfähigkeit vom ICP-MS. Je nach der Kombination aus Matrix und Analyt kommt es zu einer unterschiedlich starken Depression des Signals [80, 81, 89, 94]; eine Signalerhöhung wird dagegen nur selten beobachtet [95]. Nach [92] lassen sich viele Einzelbeobachtungen wie folgt zusammenfassen:

- Schwere, leicht ionisierbare Matrixelemente verursachen die stärksten Matrixeffekte.
- Leichte, schwer ionisierbare Analyten werden am schwersten gestört.
- Die Plasmaparameter haben großen Einfluß auf das Ausmaß der Effekte.
- Die Matrixeffekte werden von der absolut eingebrachten Menge der Matrix bestimmt, eine Verdünnung reduziert die Effekte.

Aber auch nach einer Verdünnung auf unter 0,1 % Gesamtsalzgehalt sind noch deutliche Matrixeffekte vorhanden, die die Anwendung von innerem Standard, Standardaddition oder wenn möglich Isotopenverdünnung erfordern.

Raumladungseffekte

Im Interface werden von der eingebrachten Matrix die sogenannten Raumladungseffekte (Space-Charge) verursacht [49, 51, 96]. Der Ionenstrahl, der Sampler und Skimmer passiert, ist in der Summe elektrisch (quasi-)neutral, da zusätzlich zu den Kationen eine entsprechende Anzahl Elektronen im Plasma vorhanden sind. Solange nicht zu viele Ladungsträger im Raum vorliegen, erscheint das Plasma auch nach außen hin ungeladen. Liegen aber viele Ionen vor, drängen die Elektronen durch ihre hohe Beweglichkeit an die Außenseite vom Ionenstrahl, und die schweren Kationen verbleiben im Inneren. Durch diese Ladungstrennung expandiert der Ionenstrahl und defokussiert sich selber. Diese Defokussierung kann durch die Ionenlinsen nicht mehr korrigiert werden, es resultiert eine verminderte Transmission und somit eine Signaldepression.

Memory-Effekte

Ein Matrixeffekt ganz anderer Art sind Memory-Effekte. Betroffen sind insbesondere Bor, Iod und Quecksilber, die den Untergrund auf ihren Massen schon dann erheblich steigern, wenn sie als Analyten gemessen werden. Liegen diese Elemente als Matrix vor, ist eine anschließende gründliche Reinigung des Meßgerätes unvermeidlich. Alle anderen Elemente lassen sich, wenn sie in Konzentrationen unter 1 µg/g vorgelegen haben, innerhalb von einer Minute durch Spülen mit Wasser oder verdünnter Säure auf etwa 1 % ihres Ausgangssignals verringern. Beim Messen von Proben mit unterschiedlichen Säuregehalten tritt ein sogenannter „Acid Effect“ auf, der zunächst einen Sprung im Signal bewirkt und innerhalb einiger Minuten wieder auf den Ausgangswert zurückgeht [97, 98].

Ganz allgemein kann beim Vorliegen von Matrixeffekten die Matrix durch eine Spuren-Matrix-Trennung abgereichert werden. Hier wird die ursprüngliche Matrix durch eine andere, im Idealfall durch verdünnte Salpetersäure, ersetzt, die bei der Messung dann deutlich weniger Störungen verursacht. Für einige wenige Analyten gibt es auch die Möglichkeit, die Analyten gasförmig in das (trockene) Plasma zu bringen und so alle Matrixeffekte zu vermeiden. So können Arsen, Selen, Antimon und Quecksilber können mit Hydrid- bzw. Kaldampftechnik [99, 100] und Bor als Borsäuretrimethylester [101] gemessen werden. Eine andere Methode, um Matrixeffekte zu verringern, ist eine Begrenzung der Kontaktzeit der Matrix mit dem ICP-MS durch Anwendung der Fließ-Injektions-Analyse (FIA) [102-104].

5 Zerstäuber

5.1 Normale und hocheffektive Zerstäuber

Die Standard-Probenzufuhr in der ICP-MS (und auch in der ICP-OES) ist die Zerstäubung flüssiger Proben [105]. Die Theorie der Aerosolbildung und die Wirkungsweise von Zerstäuber und Zerstäuberkammer werden ausführlich von Sharp beschrieben [106, 107], neuere Untersuchungen in [108]. Am häufigsten werden V-Spalt- oder Meinhard-Zerstäuber (Konzentrischer Zerstäuber) in Kombination mit einer Scott-Zerstäuberkammer verwendet; daneben gibt es noch Babington-, Cross-Flow- [109] und Frittenzerstäuber [110]. Allen diesen Typen ist eine schlechte Aerosolabscheide gemeinsam, daher können sie als niedereffektive Zerstäuber bezeichnet werden.

Die Aerosolabscheide ist die Differenz zwischen der dem Zerstäuber zugeführten und der in der Zerstäuberkammer wieder abgeschiedenen Probe und ist eine Kenngröße des Zerstäubers. Für die Empfindlichkeit bei der anschließenden Detektion ist die Bildung kleiner Aerosoltröpfchen im Bereich weniger Mikrometer verantwortlich, da nur diese Tröpfchen bei der kurzen Aufenthaltsdauer im Plasma verdampft werden können.

Die Flüssigkeits- und Gasmengen, die dem Zerstäuber zugeführt werden, müssen auch den Anforderungen des Plasmas genügen, welches maximale Zerstäubergasflußraten von 1,5 L/min und Aerosoleinträge bis zu 0,1 mL/min toleriert. Bei höheren Einträgen wird das Plasma instabil, die Temperaturen sinken und die spektralen Interferenzen nehmen zu. Um die Belastung des Plasmas mit Wasser und die Interferenzen weiter zu verringern und die Empfindlichkeit der Analyten zu steigern, wird die Zerstäuberkammer gekühlt [111]. Wie in Abbildung 5.1 gezeigt, steigt bei tiefer Zerstäuberkammertemperatur die Empfindlichkeit der Analyten, während die Störungen durch Oxid- oder Plasmaspezies zurückgehen.

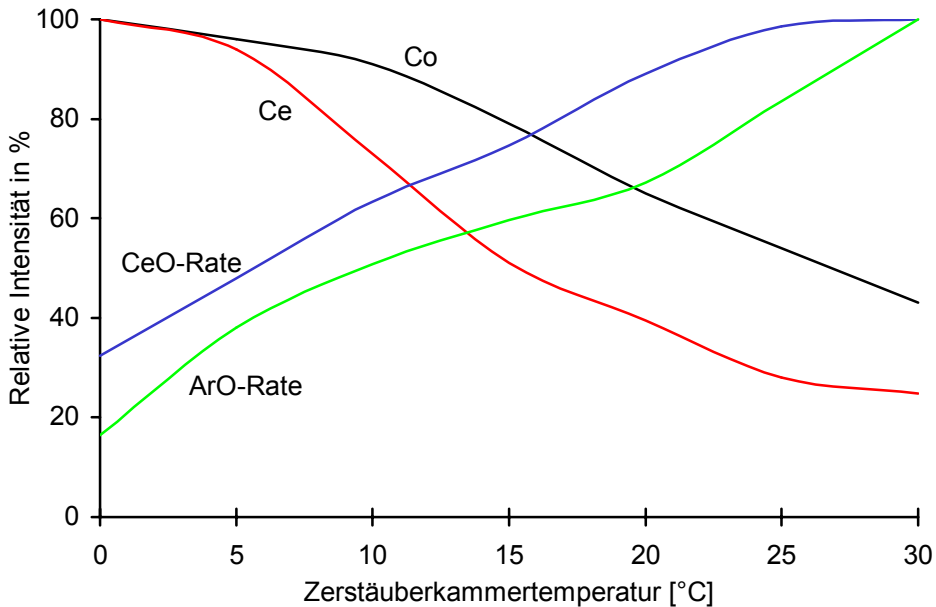


Abb. 5.1 Einfluß der Zerstäuberkammertemperatur auf Analytsignale und Plasmaspezies nach eigenen Messungen. Die Signale sind auf 100 % normiert.

Der Meinhard-Zerstäuber (Abbildung 5.2) besteht aus Quarzglas und wird in verschiedenen Typen gefertigt, die sich in der Form der Spitze und damit im erforderlichen Betriebsdruck und im erzeugten Aerosol unterscheiden. Der Zerstäuber kann auch selbstansaugend betrieben werden. Ein Vorteil ist dabei, daß jegliches Pumpenrauschen entfällt. Allerdings ist die Probenezufuhr rate schwierig einzustellen und wenig reproduzierbar. Der V-Spalt-Zerstäuber (Abbildung 5.2) ist aus Kunststoff gefertigt und somit auch gegen aggressive Medien wie verdünnte Flußsäure resistent. Außerdem ist er weniger anfällig gegen Verstopfung und läßt sich leichter reinigen.

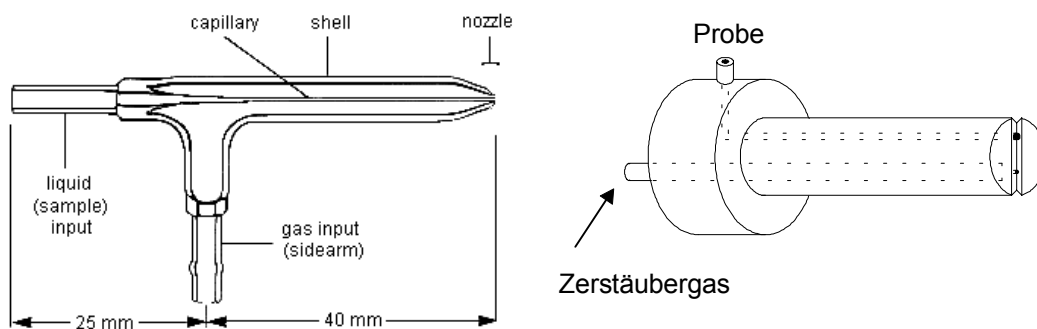


Abb. 5.2 Meinhard-Zerstäuber [112] und V-Spalt.

Die Aerosol ausbeute ist bei beiden Systemen sehr schlecht und liegt bei unter 10 %. Zur besseren Aerosol ausbeute wurden hocheffektive Zerstäuber entwickelt, wie der Ultraschall-

zerstäuber (USN) [113, 114], der Hocheffektive Zerstäuber (HEN) [115, 116] oder der Mikrokonzentrische Zerstäuber (MCN) [117-119].

Der HEN ist eine Weiterentwicklung des Meinhard-Zerstäubers, der exakter gefertigt wird und in der Lage ist, schon kleine Flüssigkeitsmengen zu zerstäuben. Wie schon der normale Meinhard besteht auch der HEN aus Quarzglas.

Der MCN (Abbildung 5.3) hat einen Körper aus Kunststoff. Die Probe wird durch eine kurze, dünne Kapillare gefördert, die in ein Saphirplättchen mündet. Durch die verwendeten Materialien ist der MCN sehr korrosionsbeständig und für verdünnte Flußsäure geeignet. Der MCN kann auch wie der Meinhard und der HEN selbstansaugend betrieben werden.

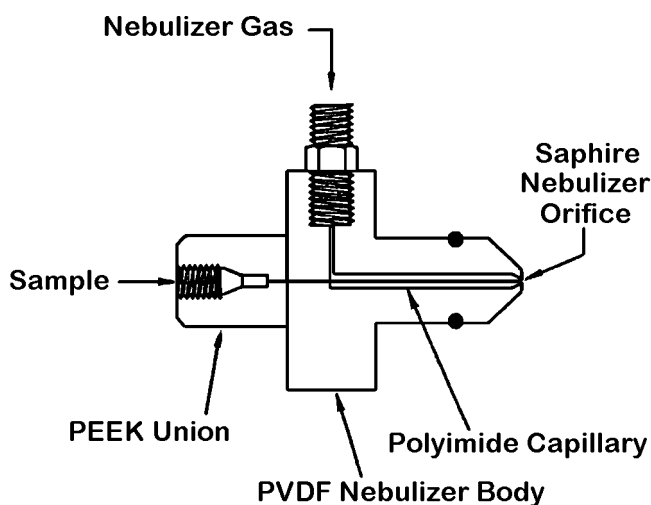


Abb. 5.3 Mikrokonzentrischer Zerstäuber (MCN) [120].

Beim Ultraschallzerstäuber wird die Probe mittels einer peristaltischen Pumpe auf ein Transducer-Plättchen transportiert, das mit Ultraschall schwingt und dabei die Probe zerstäubt. Das entstandene Aerosol wird dann mit einem seitlich eingeblasenen Argonstrom zum Plasma abtransportiert.

HEN und MCN können mit Flußraten ab 0,2 mL/min betrieben werden, der USN braucht Flußraten ab 0,6 mL/min. Die hocheffektiven Zerstäuber haben zwei Vorteile: Zum einen arbeiten sie schon bei kleinen Flußraten, zum anderen wird ein größerer Teil der Analyten aus der Probe in das Plasma gebracht und so die Empfindlichkeit der Detektion gesteigert. Die Arbeit mit kleinen Flußraten ist bei der Analyse kleiner Probenmengen von Bedeutung, wo die geringe zur Verfügung stehende Probenmenge möglichst effektiv ausgenutzt werden muß oder bei der Kopplung mit Systemen, die nur kleine Flußraten liefern können, wie z. B. manche chromatographische Systeme oder bei der Kopplung mit der Kapillarelektroforese [121].

In Abbildung 5.4 ist die Aerosolausbeute verschiedener Zerstäuber bei unterschiedlichen Probenzufuhrmengen dargestellt. Die Vorteile der hocheffektiven Zerstäuber bei kleinen Flußraten werden hier deutlich.

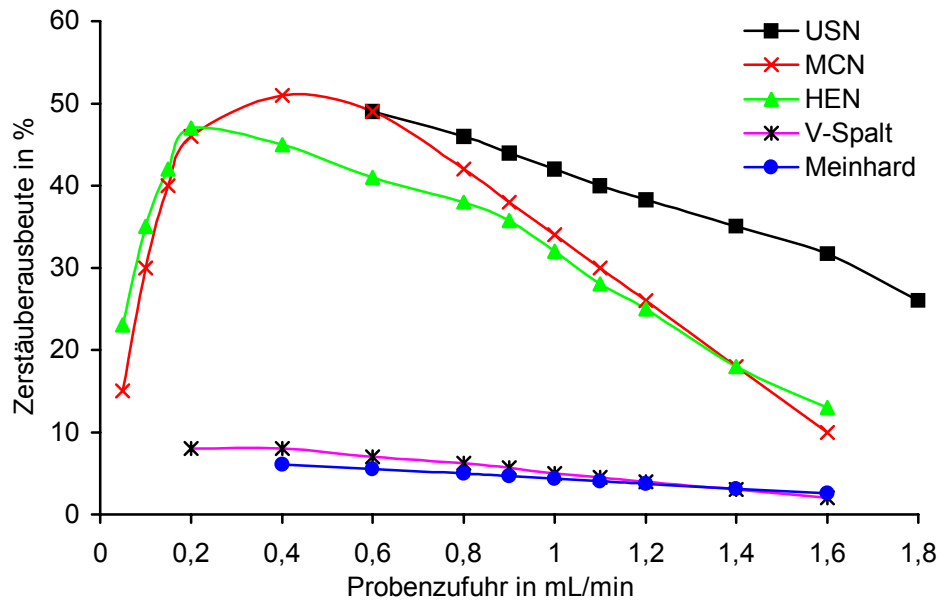


Abb. 5.4 Zerstäubererausbeute verschiedener Zerstäuber Veränderung der Probenzufuhr nach eigenen Messungen.

Für das Erreichen einer besseren Empfindlichkeit und damit auch besserer Nachweisgrenzen (siehe unten) ist die absolut produzierte Aerosolmenge von Bedeutung, die in Abbildung 5.5 dargestellt ist.

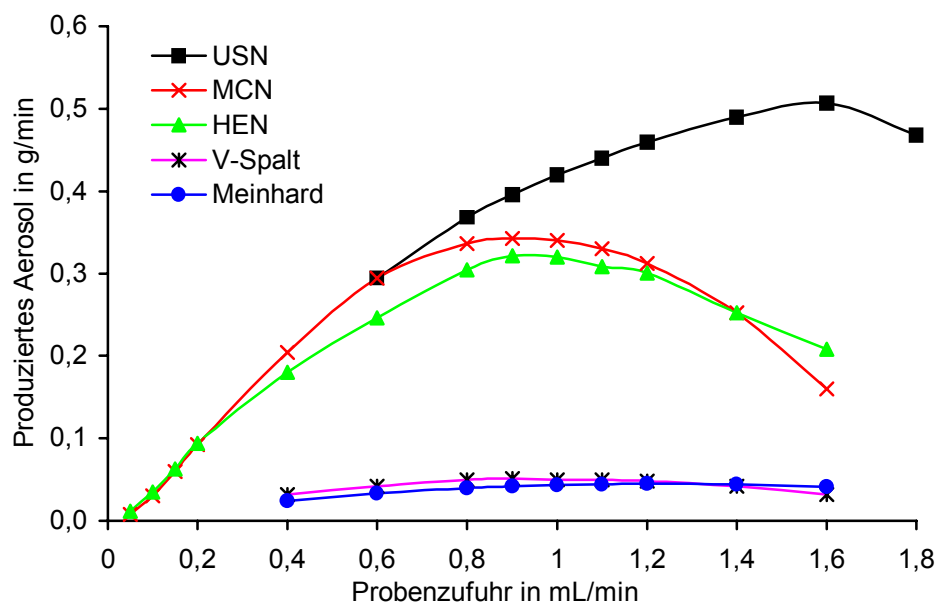


Abb. 5.5 Absolute Aerosolmenge verschiedener Zerstäuber bei Veränderung der Probenzufuhr nach eigenen Messungen.

Bei den hocheffektiven Zerstäubern steigt mit der Probenzufuhr die produzierte Aerosolmenge, allerdings steigt nicht nur die erwünschte Analytausbeute, sondern auch die unerwünschte Matrixausbeute an. Für das Signal/Untergrund-Verhältnis wichtiger Störungen wie beispielsweise $^{56}\text{Fe}^+$ und $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ entsteht so noch keine Verbesserung. Die Intensität solcher Plasmaspezies steigt mit dem Eintrag von Wasser bzw. Matrix in das Plasma an. Der Matrixeintrag in das ICP-MS darf aber nicht wesentlich über den Wert gesteigert werden, der durch einen herkömmlichen Zerstäuber erzeugt wird, da anderenfalls die Stabilität des Plasmas beeinträchtigt wird. Zur Reduzierung der Wasserfracht ist der Einsatz hocheffektiver Zerstäuber nur in Kombination mit einem Desolvator-Kondensator-System möglich.

In einem Desolvator wird das Proben aerosol aufgeheizt und anschließend in eine Kühlfalle, den Kondensator, geführt. Hier scheiden sich bevorzugt die Komponenten ab, die mit einem Dampfdruck vorliegen, der größer ist als der Sättigungsdampfdruck der Komponente bei der tiefen Temperatur im Kondensator [122, 123]. Auf diesem Effekt beruht auch die Kühlung der Zerstäuberkammer bei der Verwendung einfacher Zerstäuber [111]. Die Trocknung entzieht dem System hauptsächlich Wasser oder ganz allgemein die Bestandteile, die im Kondensator in hoher Konzentration vorliegen. Das trifft generell auf die Matrixbestandteile zu.

Neben der thermischen Desolvatisierung werden auch Membrandesolvatoren verwendet [124-127]. Hier wird das feuchte Aerosol an einer Membran entlang geführt, auf deren anderer Seite sich ein trockener Argonstrom in entgegengesetzter Richtung bewegt. Durch den stark unterschiedlichen Wasserdampfdruck auf beiden Seiten der Membran wird der Wassergehalt (oder allgemein Matrix) im Proben aerosol abgebaut. Mit der Abscheidung eines Teiles der Matrix verbessert sich das Analyt/Matrix-Verhältnis im Aerosol [128] und durch diese Anreicherung der Analyten im verbleibenden Aerosol verbessert sich letztlich die Nachweisgrenze.

Ein Nachteil aller Desolvator-Kondensator-Systeme ist das große Totvolumen und die damit verbundenen langen Spülzeiten zwischen zwei Proben. Das gilt insbesondere für Elemente wie Iod und Quecksilber, die schwere Memory-Effekte verursachen. Außerdem werden einige Elemente, wie z. B. Bor, Silizium oder Selen im Kondensator mit abgeschieden bzw. können die Membran passieren und gehen so der Detektion verloren. Außerdem ist der lineare Meßbereich verkleinert, da Analyten, die in größerer Konzentration vorliegen, mit abgeschieden werden.

5.2 Direkte Zerstäubung

Eine noch bessere Ausnutzung der Probe erreicht man, indem man ganz auf eine Zerstäuberkammer verzichtet und einen hocheffektiven Zerstäuber so in der Torch einbaut, daß er direkt in das Zentrum vom Plasma zerstäubt. Auf diese Weise wird die komplette zerstäubte Probe in das Plasma eingebracht. Eine Möglichkeit der Direktzerstäubung ist der Direct Injection High Efficiency Nebulizer (DIHEN) der Firma Meinhard, eine andere der Direct Injection Nebulizer (DIN) der Firma Cetac. Beide Direktzerstäuber müssen in der Lage sein, mit Flußraten ab $80 \mu\text{L}/\text{min}$ zu arbeiten, die maximale Flußrate liegt bei etwa $110 \mu\text{L}/\text{min}$. Auch hier ist wieder das Plasma die limitierende Größe, das bei größeren Wasserfrachten nicht mehr stabil ist. Der Nachteil der Direktzerstäubung ist natürlich, daß hier keine Desolvatisierung möglich ist.

Der DIHEN [129] (Abbildung 5.6) ist aufgebaut wie ein HEN, bei dem das vordere Rohr verlängert ist, und ist ebenfalls aus Quarzglas gefertigt. Er wird in eine zerlegbare Torch anstelle des Injektorrohres eingesetzt und reicht bis an das Plasma heran (Abbildung 5.7). Der Vorteil vom DIHEN ist der einfache Aufbau, der außer einer anderen Torch keine weiteren Änderungen an den normalen Gaszuführungen oder der peristaltischen Pumpe für die Probenezufuhr erfordert.

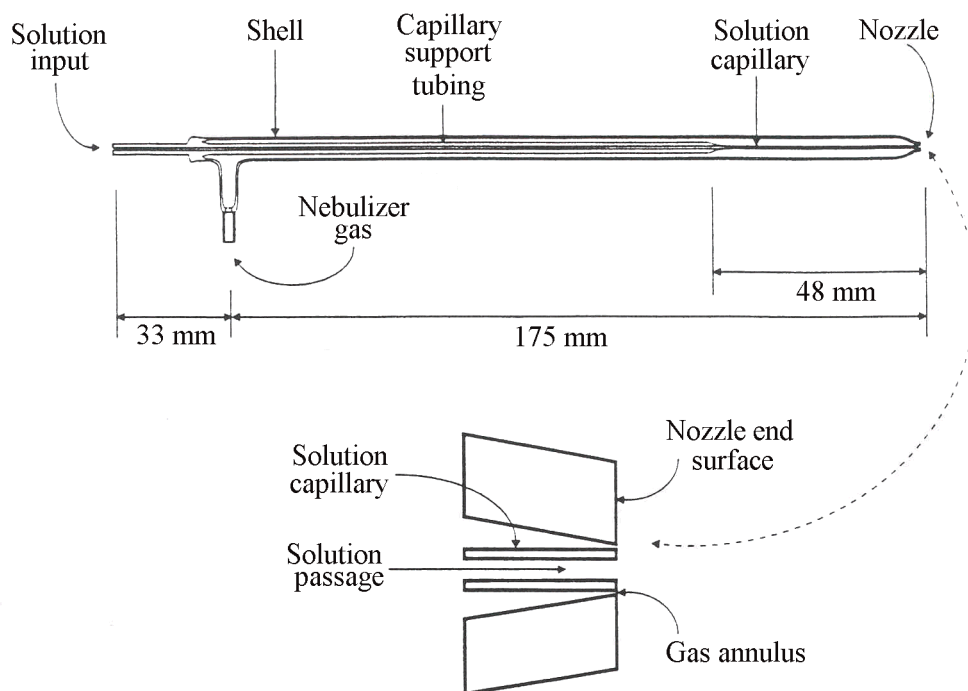


Abb. 5.6 Direct Injection High Efficiency Nebulizer DIHEN [129].

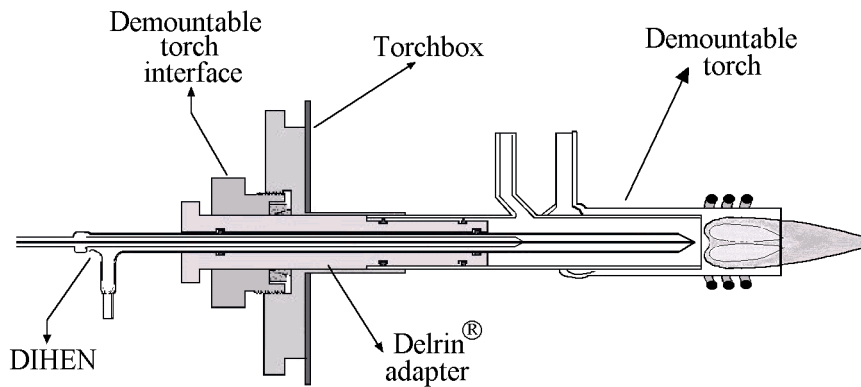


Abb. 5.7 DIHEN eingebaut in einer zerlegbaren Torch [112].

Der Direct Injection Nebulizer (DIN) ist eine Weiterentwicklung des MCN, der in das Injektorrohr einer Torch eingebaut wurde [130, 131] (Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9). Im Unterschied zum MCN ist die Kapillare über einen kleinen Elektromotor verstellbar und ermöglicht so zusammen mit den eingestellten Zerstäubergasflüssen eine Beeinflussung der Tröpfchenverteilung [132, 133], so daß das Aerosol in das Zentrum des Plasmas gebracht werden kann.

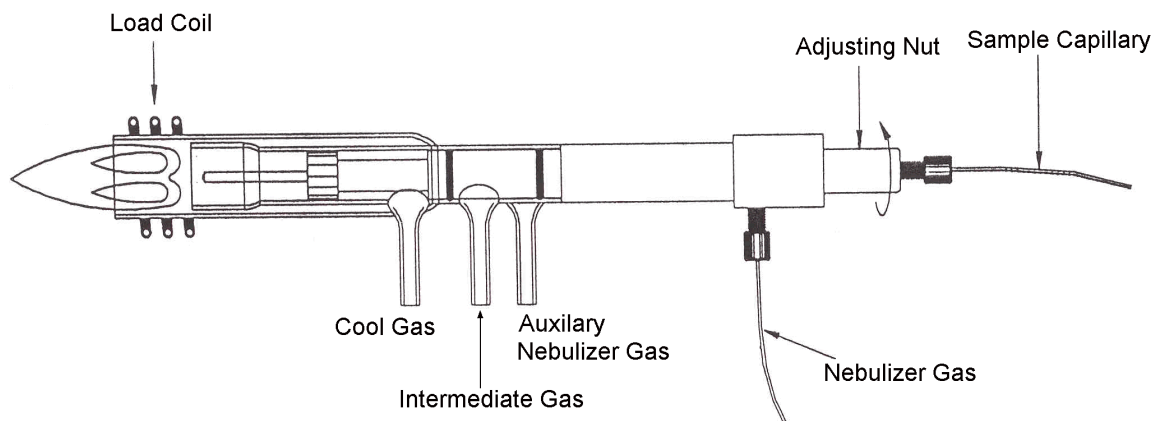


Abb. 5.8 Direct Injection Nebulizer DIN [134].

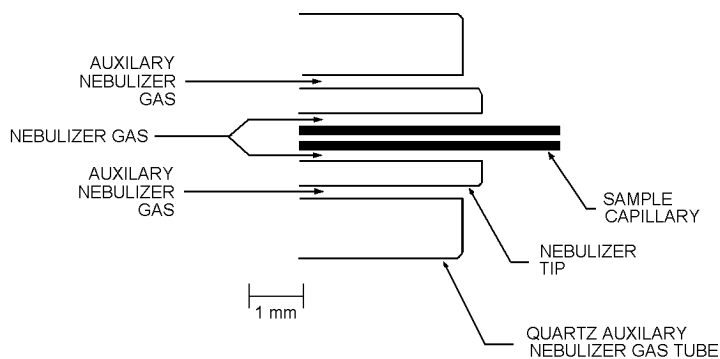


Abb. 5.9 Spitze des Direct Injection Nebulizer DIN [134].

Der DIN hat, bedingt durch seine lange Kapillare mit einem Durchmesser von 50 μm , einen Staudruck von 3-4 MPa bei einer Flußrate von 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Zum Betrieb ist daher eine Pumpe nötig, die in diesem Druckbereich pulsationsfrei und reproduzierbar die recht kleinen Flußraten fördern kann. Vom Hersteller wird eine Gasverdrängungspumpe für den DIN angeboten, die zusammen mit einem Steuergerät für die Gasflüsse und Kapillarenposition geliefert wird. Der Betrieb ist aber auch mit einer HPLC-Pumpe und einem selbstgebauten Steuergerät für die Positionierung der Kapillare möglich. Erfahrungen mit dem Betrieb vom DIN mit einer HPLC-Pumpe, die Optimierung der Plasmaparameter und Messungen mit dem System werden in [Kapitel 8.1](#) und [8.2](#) beschrieben.

Im Gegensatz zu der Standard-Torch, die mit drei Gasanschlüssen auskommt, braucht der DIN vier Anschlüsse. Die Funktion und die Flußrate des Coolgases sind bei beiden Torches gleich. Das Intermediate-Gas (Flußrate: 0,2 bis 0,5 L/min) vom DIN wird im Standardbetrieb als Auxiliary-Gas bezeichnet und hat auch hier die Aufgabe, das Plasma in Form zu halten. Das normale Zerstäubergas setzt sich beim DIN aus „Nebulizer Gas“ und „Auxiliary Nebulizer Gas“ zusammen. Das Nebulizer Gas umströmt direkt die dünne Kapillare, in der die Probe transportiert wird, und hat einen Druck von 4,5 bis 7 bar. Es ist für die eigentliche Zerstäubung verantwortlich. Das Auxiliary Nebulizer Gas, manchmal auch als Make-up Gas bezeichnet, umströmt mit einer Flußrate von 0,3 bis 0,5 L/min die Halterung der Kapillare (Nebulizer Tip in Abbildung 5.9) von außen. Diese gesamte Anordnung befindet sich innerhalb des Zerstäuberrohres aus Quarzglas, wie es auch bei einer Standard-Torch vorhanden ist. Die beiden Zerstäubergase vom DIN haben zusammen eine ähnliche Flußrate wie das Zerstäubergas bei der Standard-Torch.

Die Stärke der Direktzerstäuber ist die Analyse kleiner Probenmengen, die über eine Probenschleife aufgegeben werden und komplett in das Plasma gelangen. Durch den Wegfall der Zerstäuberkammer werden außerdem Memory-Effekte reduziert, da die Oberfläche, die mit der Probe in Kontakt kommt, klein gegenüber dem normalen Zerstäuber ist und das Totvolumen vom Zerstäubersystem verkleinert wird. Die Verringerung der Memory-Effekte ist insbesondere bei der Messung von Quecksilber von Bedeutung [135].

Der DIN eignet sich für die Kopplung mit der LC [136] oder HPLC [137], die von sich aus eine kleine Flußrate der Probe liefern. Auch über die Analyse von unverdünntem Urin [138] wurde berichtet. Durch den geringen Probenverbrauch werden auch die Abfallmengen reduziert [139].

Beim Betrieb mit einer Probenschleife nach dem Prinzip der Flow-Injection wird bei der kleinen Flußrate von 80 $\mu\text{L}/\text{min}$ und einer Probenmenge von nur 100 μL ein Signal erhalten, das über eine Minute lang andauert und fast die gesamte Zeit konstant ist. Das Signal

steigt schnell auf den Maximalwert an und fällt am Ende fast ebenso schnell wieder ab. Hier zeigt sich der Vorteil der fehlenden Zerstäuberkammer, da keine Rückvermischung oder Analytverschleppung stattfinden kann. Abbildung 5.10 zeigt das Signal von 10 ng/g Silberlösung, aufgegeben über eine 100 μL -Probenschleife bei einer Probenflußrate von 90 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Signaldauer beträgt fast eine Minute.

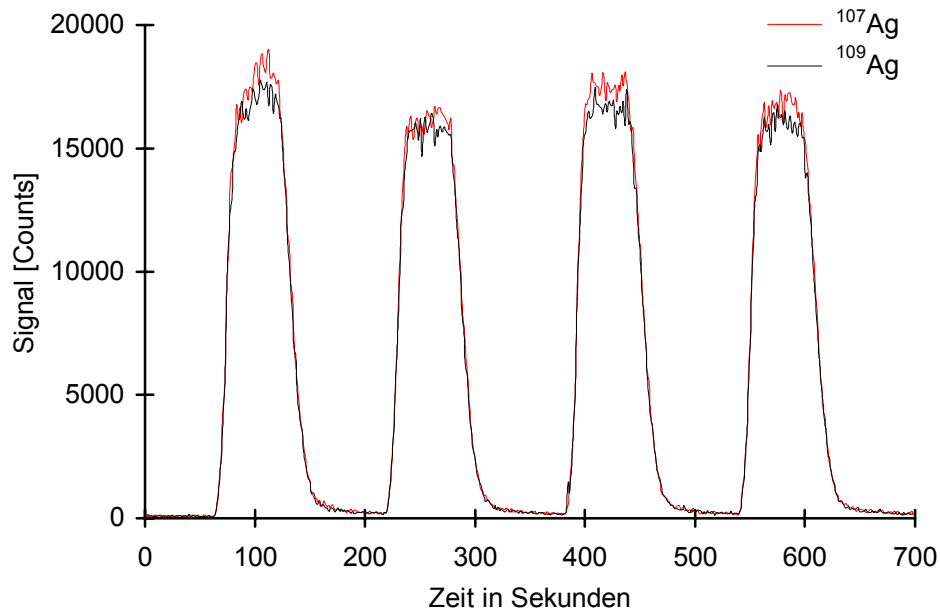


Abb. 5.10 Wiederholte Injektion von 10 ng/g Silber, 100 μL -Probenschleife, Flußrate: 90 $\mu\text{L}/\text{min}$, eigene Messung.

Obwohl sich die relativen Nachweisgrenzen nicht wesentlich vom normalen Zerstäubetrieb unterscheiden, so verbessern sich die absoluten Nachweisgrenzen durch die kleine Flußrate um bis zum Faktor 10 [131]. Der DIN ist im Gegensatz zum DIHEN auch gegen verdünnte Flußsäure resistent. Zudem hat der DIN den Vorteil, daß die Kapillare bei Abnutzung ersetzt werden kann.

5.3 Elektrothermale Verdampfung (ETV)

Eine andere Art der Probenzuführung ist die Elektrothermale Verdampfung (ETV). Ähnlich wie bei der Graphitrohr Atom-Absorptions-Spektrometrie (GF-AAS) werden hier wenige Mikroliter der flüssigen oder wenige Mikrogramm der festen Probe in ein Graphitrohr gegeben (Abbildung 5.11) und nach einem vorgegebenen Temperaturprofil aufgeheizt [140-142].

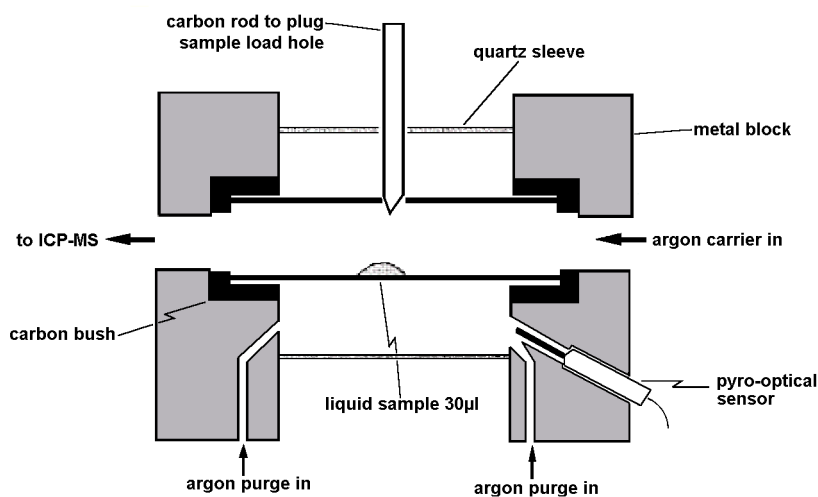


Abb. 5.11 Aufbau von Ofen und Graphitrohr bei der ETV, Firma VG Elemental, England.

Im Unterschied zur GF-AAS findet bei der ETV-ICP-MS im Graphitrohr nur die Verdampfung aber nicht die eigentliche Analyse statt. Die verdampften Analyten werden mit einem Argon-Transportgasstrom in das ICP transportiert, dort ionisiert und wie üblich detektiert. Der große Vorteil der ETV ist das trockene Plasma, das nicht mit einer großen Menge Wasser belastet wird. Damit entfallen viele Störungen durch Wasserspezies (O_2^+ auf Masse 32, N_2^+ auf Masse 28), Kombinationen mit Argon (ArN^+ auf Masse 54, ArO^+ auf Masse 56) sowie mögliche Oxidspezies der Matrix. Weiterhin ist das Plasma stabiler und auch im Interface und in den Ionenlinsen wird die Transmission verbessert. Ein weiterer Vorteil ist die bessere Ausnutzung der Probe, die zu 100 % auch in das Plasma gelangt. Hieraus resultieren herausragende absolute Nachweisgrenzen im Pikogramm-Bereich für viele Elemente.

Mit der ETV ist auch die Analyse von Matrices möglich, die mit dem normalen Zerstäuber nicht möglich wäre, zum einen, weil der Zerstäuber oder das komplette System nicht längere Zeit mit hohen Matrixkonzentrationen belastet werden kann, zum anderen, weil eine thermische Probenvorbehandlung im Graphitrohr möglich ist. Häufig eingesetzte Matrices in der ETV sind biologische Proben [140], Meerwasser [143] oder konzentrierte Säuren [144-146], wo eine aufwendige Probenvorbehandlung und ein Aufschluß unterbleiben kön-

nen und die Matrix mit in das Rohr gegeben wird. Für die Analyse von Nichtmetallen, die vor den (metallischen) Analyten verdampft werden können [147], ist daher eine thermische In-line Probenvorbereitung möglich, indem erst die Matrix und danach zeitlich getrennt die Analyten verdampft werden [5]. Nach dem Austrag der Matrix werden Störungen durch die Matrix reduziert und die Präzision verbessert.

Um eine naßchemische Probenvorbereitung ganz zu vermeiden, können auch Feststoffe [148, 149] direkt oder nach einem (naßchemischen) Aufschluß im Graphitrohr [150, 151] gemessen werden. Die Analyse von Feststoffen ist auch als Slurry möglich [152, 153]. Ähnlich wie in der GF-AAS ist durch mehrfaches Aufheizen zur Matrixverflüchtigung und erneuter Probenzugabe auch eine Anreicherung der Analyten im Graphitrohr möglich [5].

Diesen Möglichkeiten der ETV stehen aber auch große Nachteile und Schwierigkeiten gegenüber. Der Zyklus von Probenaufgabe, Aufheizen des Rohres, Analytverdampfung, Ausheizen des Rohres und anschließendes Abkühlen dauert pro Probe etwa 3 Minuten, wovon die Verdampfung der Analyten und damit die eigentliche Meßzeit höchstens 6 Sekunden beträgt. Neben dieser schlechten Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Zeit können in der kurzen Meßzeit nur sehr wenige Elemente oder Isotope gemessen werden. Die besten Nachweisgrenzen werden daher erreicht, wenn nur ein einzelnes Isotop beobachtet wird. Über die Eignung der ETV zur Isotopenverhältnismessung und Isotopenverdünnung wird in [Kapitel 7.3](#) berichtet.

Die Optimierung der Betriebsparameter für das trockene Plasma ist schwierig, da das Analytsignal sehr kurz und transient ist [142]. Optimierungen mit der Zerstäubung flüssiger Proben sind wegen der großen Unterschiede zwischen feuchtem und trockenem Plasma zweifelhaft. Bei der Optimierung ist zusätzlich zu den Plasmaparametern und Linsenspannungen auch das Temperaturprofil der ETV zu beachten. Hier müssen die Zeiten und Temperaturen für Trocknung, Atomisierung und Ausheizen sorgfältig gewählt werden. Für hohe Empfindlichkeiten muß eine Optimierung für jedes Element einzeln erfolgen. Schon bei der Messung von Elementgruppen sind Kompromisse bei den Betriebsparametern und speziell beim Temperaturprofil zu treffen [154, 155]. Neben der kurzen zur Verfügung stehenden Meßzeit, die auf alle gesuchten Isotope verteilt werden muß, ist das Temperaturprofil die zweite Einschränkung der gewohnten Multielementfähigkeit vom ICP-MS.

Von großer Bedeutung bei der Optimierung ist auch die Suche nach geeigneten Modifiern, die helfen, das analytische Ergebnis zu verbessern [154, 156]. Modifier wirken als Hilfe beim Verdampfen, als physikalische Transporthilfe oder/und als chemische Reagentien im

Graphitrohr [157]. Neben flüssigen Modifiern in Form von Salzlösungen sind auch gasförmige Modifier möglich [147].

Für eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Wiederholmessungen ist eine reproduzierbare Probenaufgabe erforderlich. Den größten Einfluß hat hier natürlich die aufgegebene Probenmenge, aber auch die Form des im Rohr abgelegten Tropfens ist entscheidend. Die erforderliche Präzision bei der Probenaufgabe kann nur durch die Verwendung von Autosamplern erreicht werden.

Obwohl durch die zeitliche Trennung von Matrix- und Analytsignal viele Interferenzen vermieden werden können, so kommen auch einige neue Interferenzen von Carbidspezies hinzu. Schwierigkeiten sind bei der Analyse von schwerflüchtigen Elementen oder Carbidbildnern zu erwarten. Im Rohr sind möglicherweise Silizium oder Bor als Blindwerte enthalten. Bei der Messung von Iod oder Quecksilber hat die vorliegende Spezies einen entscheidenden Einfluß auf die zur Atomisierung nötige Temperatur und das erhaltene Signal. Bei Einsatz von stark korrosiven Matrices oder hohen Temperaturen wird die Standzeit des Rohres beeinträchtigt. Durch den Einsatz von beschichteten Rohren kann dem allerdings entgegengewirkt werden.

6 Isotopenverdünnung

6.1 Grundlagen und Theorie

Einführung in die Isotopenverdünnung

Die Isotopenverdünnung (engl.: Isotope Dilution) [158-162] ist ein Kalibrationsverfahren für die Bestimmung von Analytgehalten in verschiedenen Proben (vergl. auch [Kapitel 2](#)). Der Probe wird eine genau bekannte Menge eines Isotopenstandards (Spike) hinzugegeben, der den gesuchten Analyten in einem gegenüber der Natur stark veränderten Isotopenverhältnis enthält. Nach der vollständigen Vermischung von Spike und Probe wird dann das Isotopenverhältnis in der Mischung gemessen. Aus dem gemessenen Isotopenverhältnis kann der Gehalt des Analyten in der Probe berechnet werden. Abbildung 6.1 zeigt diesen Vorgang am Beispiel von Strontium.

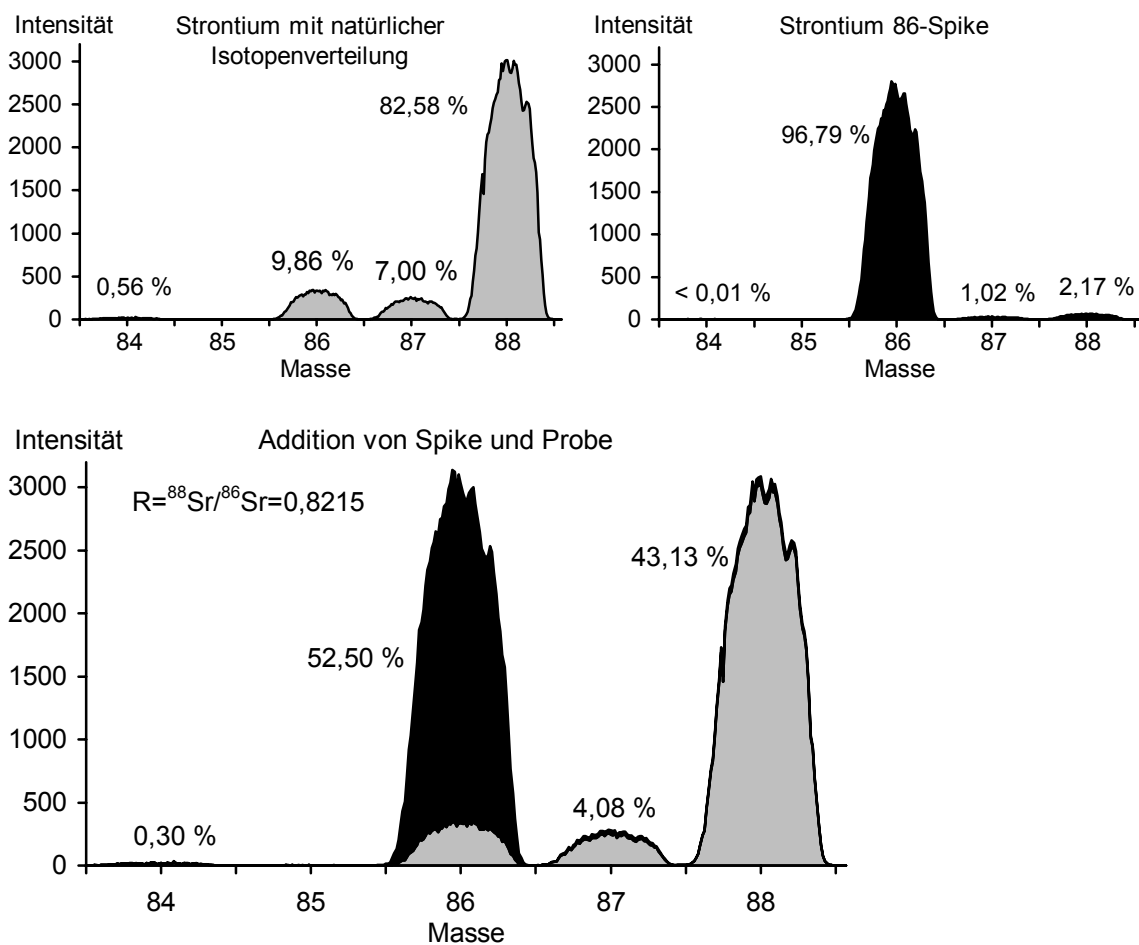


Abb. 6.1 Vermischung einer Sr-Probe (mit natürlicher Isotopenverteilung) mit einem ⁸⁶Sr-Spike nach eigener Messung.

Für das Beispiel von Strontium in Abbildung 6.1 ist die Masse 88 das Referenzisotop, da es in der natürlichen Isotopenverteilung mit der größten Häufigkeit vorhanden ist. Masse 86 wird als Spike-Isotop bezeichnet, es ist im Isotopenstandard gegenüber der natürlichen Isotopenverteilung stark angereichert.

Die Isotopenverdünnung ist auf alle massenspektrometrischen Verfahren anwendbar [158-160, 163]. In der anorganischen Elementanalytik sind das neben Glimmentladungs-Massenspektrometrie (SSMS) und Resonanzionen-Massenspektrometrie (RIMS) vor allem die Thermoionisations-Massenspektrometrie (TIMS) und natürlich die ICP-MS und in jüngster Zeit auch die ICP-SFMS. Die ICP-MS kann bei der Isotopenverdünnung besonders ihre Leistungsfähigkeit in bezug auf Multielementfähigkeit, Empfindlichkeit und einfache Probenvorbereitung ausspielen. Ein weiteres Einsatzgebiet der Isotopenverdünnung ist die ETV-ICP-MS [164]. Auf die Besonderheiten beim Einsatz der ICP-MS wird im folgenden noch genauer eingegangen.

Die grundlegende Voraussetzung für die Isotopenverdünnung ist das Vorliegen von mindestens zwei ungestört meßbaren Isotopen pro Analyt. Bei monoisotopischen Elementen kann der Einsatz eines Isotopenstandards mit einem künstlichen und somit radioaktiven Isotop erfolgen. Der radioaktive Standard sollte eine möglichst große Halbwertszeit haben, damit sich das Isotopenverhältnis im Spike nicht zu schnell ändert. Beim Umgang mit radioaktiven Stoffen sind allerdings Sicherheitsbestimmungen und gesetzliche Vorgaben zu beachten. Außerdem kann sich in einem radioaktiven Spike, je nach Art des Zerfalls, ein stabiles Isotop eines anderen Elements bilden, das in der späteren Messung dann auf der gleichen Masse wie eines der Analytotope liegt. Ein Beispiel ist die Isotopenverdünnung bei der Messung von monoisotopischem ^{59}Co . Als Isotopenstandard ist nur ^{60}Co mit der vergleichsweise kurzen Halbwertszeit von 5,27 Jahren [165] geeignet. ^{60}Co ist ein β^- -Strahler und es entsteht ^{60}Ni , das die Messung vom Cobalt-Isotopenverhältnis beeinträchtigt.

Trotz des recht hohen Anschaffungspreises für Isotopenstandards sind die Kosten für eine Messung mit der Isotopenverdünnung nicht höher als eine „normale“ ICP-MS Messung. Der Preis der angereicherten Isotope richtet sich nach Menge, Element, Isotop, Anreicherung und Reinheit. Teuer werden Isotope, wenn ein in der Natur seltenes Isotop in direkter Nachbarschaft zum Hauptisotop in hoher Anreicherung gewünscht ist, ein Beispiel hierfür ist ^{50}V . Für die meisten Elemente kostet ein in Anreicherung und Isotop geeigneter Isotopenstandard unter 200 DM für 10 mg des Isotops im Feststoff. Deutlich billiger sind ^{10}B und ^6Li . Für eine einzelne Messung werden absolut nur einige Nanogramm vom Spike benötigt. Der aus 10 mg hergestellte Isotopenstandard kann für viele Messungen verwendet werden und verteuert die einzelne Analyse nur unwesentlich.

Ein Nachteil der Isotopenverdünnung ist der größere Aufwand, der bei der Probenvorbereitung erforderlich ist. Der Isotopenstandard muß in der richtigen Menge zu jeder Einzelprobe hinzugegeben werden. Wie in der Fehlerbetrachtung noch gezeigt wird, ist es nötig, durch die Spikezugabe im Gemisch ein Isotopenverhältnis von 1:1 zwischen Referenz- und Spikeisotop einzustellen. Hierzu ist zumindest eine ungefähre Kenntnis des Analytgehalts notwendig, die beispielsweise durch eine vorherige Messung gewonnen werden kann. Diese Methodenentwicklung lohnt sich für die ICP-MS nur, wenn für die vorliegende Fragestellung wirklich höchste Präzision und Richtigkeit gefordert sind.

Der Vorteil der Isotopenverdünnung gegenüber allen anderen Kalibrationsverfahren ist, daß die Messung von Standard und Probe praktisch gleichzeitig und in der Matrix stattfindet. Die Isotopenverdünnung wird auch als die ideale Form des Inneren Standards bezeichnet, da sich hier der Innere Standard und der Analyt gleich verhalten. Zusätzlich ist bei der Isotopenverdünnung im Vergleich zum herkömmlichen Inneren Standard keine weitere Kalibration nötig. Abbildung 6.2 zeigt die Abweichung durch Instrumentendrift über drei Stunden bei der Messung von Cadmium. Neben den unkorrigierten Werten, die stark driften, ist die Korrektur mit einem ungeeigneten Inneren Standard (Silber) und einem gut geeigneten Inneren Standard (Indium) gezeigt. Am besten wird die Drift durch die Isotopenverhältnismessung $^{113}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ korrigiert.

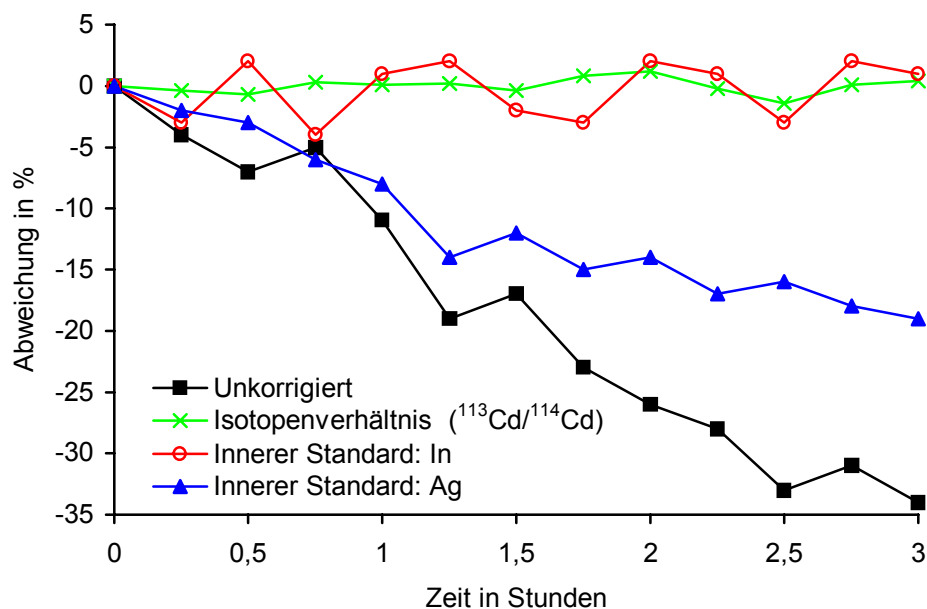


Abb. 6.2 Driftverhalten von Cadmium über drei Stunden und Anwendung verschiedener Methoden zur Korrektur nach eigenen Messungen.

6.2 Isotopenverdünnung als definitive Methode

Die Isotopenverdünnung wird oft als definitive Methode bezeichnet, da sie Ergebnisse von hoher Genauigkeit liefert [163]. Durch Kontrolle mit Referenzmaterialien beweist die Isotopenverdünnung auch die höchste Richtigkeit aller massenspektrometrischen Verfahren. Eine definitive Methode erzeugt definitive Meßwerte, die dem wahren Wert, der nicht meßbar ist, am nächsten kommen. Durch die Anwendbarkeit der Isotopenverdünnung für viele Elemente ist sie besonders für die Kontrolle von anderen Methoden geeignet. Außer Präzision und Richtigkeit werden an eine definitive Methode noch weitere Anforderungen gestellt.

Die IUPAC bezeichnet eine Methode als absolut, wenn ein direkter Zusammenhang zwischen der Menge des Analyten und dem gemessenen Signal aufgestellt werden kann [166]. Dieser Zusammenhang muß direkt und komplett durchschaubar oder zumindest unter Verwendung physikalischer Konstanten und SI-Einheiten theoretisch erklärbar sein. Der Zahlenwert, der den Zusammenhang zwischen dem Gehalt in der Probe und dem erhaltenen Meßsignal beschreibt, wird als Empfindlichkeit bezeichnet. Den größten Anteil an der Empfindlichkeit haben instrumentelle Parameter. Sie können als instrumentelle Konstante zusammengefaßt werden, die zeitlich konstant sein soll.

Absolute Methoden sind die gravimetrische, die volumetrische und die coulometrische Methode, sowie die Verfahren, die auf der Zählung geladener Teilchen basieren [166]. Die ICP-MS ist nur mit Einschränkungen als absolut zu bezeichnen, da der Zusammenhang zwischen Gehalt der Probe und erhaltenem Signal sehr komplex ist.

Im Unterschied zu absoluten Methoden sind definitive Methoden experimentell validiert. Die Ergebnisse haben nur einen kleinen systematischen Fehler und eine hohe Präzision. Außerdem erfordern definitive Methoden in der Regel hochspezialisiertes Personal, und sie sind zeitaufwendig und teuer [166].

Der Begriff der definitiven Methode ist vor allem in der Analytischen Chemie verbreitet. Eine Definition, die auch auf andere Naturwissenschaften anwendbar ist, stammt vom Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) und spricht von einer primären Methode (primary method of measurement) [167]. Allgemein besitzen primäre Methoden höchste Präzision und Richtigkeit in den Meßwerten, der Vorgang der Messung ist komplett beschreibbar und erklärbar, und alle Fehlerquellen und Unsicherheiten können in SI-Einheiten beschrieben werden. Eine primäre Methode in der Chemie muß außerdem spezifisch für den gesuchten Analyten sein. Eventuelle Matrixeinflüsse müssen bekannt und mit

einem Fehler berechenbar sein. Nach dieser Definition gelten folgende Methoden als primäre Methoden:

- Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie
- Coulometrie
- Gravimetrie
- Titrimetrie
- Kolligative Methoden (z. B. Gefrierpunktniedrigung, Siedepunktserhöhung)

Beim gesamten Vorgang der Isotopenverdünnung dürfen nur Größen gemessen werden, die direkt mit den SI-Einheiten in Verbindung stehen, um hier die Rückführbarkeit (Tracability) zu gewährleisten und alle möglichen Fehler (Uncertainty Budget) [168, 169] und Fehlerfortpflanzungen [170, 171] beschreiben zu können. Daher ist eine Spikezugabe per Einwäge nötig. Das gemessene Isotopenverhältnis wird direkt von den vorhandenen Stoffmengen in der SI-Einheit mol [172] der beiden untersuchten Isotope bestimmt. Natürlich muß der Gehalt vom Spike durch eine vorherige Messung mit einer anderen primären Methode, wie z. B. der Gravimetrie, genau bekannt sein.

Die Isotopenverdünnung ist als definitive (oder primäre) Methode anerkannt. Ob die hohen Ansprüche, die an definitive Methoden gestellt werden, auch von der Isotopenverdünnung mit dem ICP-MS (ICP-ID-MS) erfüllt werden, muß einzeln geprüft werden [173]. So ist der geforderte direkte und vollständig durchschaubare Zusammenhang zwischen der eingebrachten Probe und dem Meßsignal bei der ICP-MS sehr komplex. Speziell bei der ICP-MS kommen einige Beiträge zu der Unsicherheit hinzu, die beachtet werden müssen: Totzeit vom Detektionssystem, mögliche Sättigung des Multipliers bei zu hohen Zählraten, quasi-simultane Messung, Instabilitäten der Massenskala, Massen-Response Kurve und Interferenzen mit anderen Isotopen [174, 175]. Diese Punkte werden in [Kapitel 6.5](#) noch genauer betrachtet.

Insgesamt ist die erreichbare Präzision der Isotopenverhältnismessung in der ICP-MS (zumindest bei Verwendung von einem Quadrupol) schlechter als bei der TIMS (vergl. auch [Kapitel 6.6](#)). Der Vorteil der ICP-MS ist aber die Multielementfähigkeit und die Verwendbarkeit flüssiger Proben. Die TIMS erfordert hingegen eine aufwendige Probenpreparation [158-160, 176]. Ein anderes Problem bei der TIMS ist die Massenfraktionierung. Eine Messung bei der TIMS dauert mehrere Stunden, und in dieser Zeit verdampfen die leichten Isotope eines Elementes schneller als die schweren. Das gemessene Isotopenverhältnis ändert sich also mit der Meßzeit, daher halten Ward und Bell [177] die ICP-MS für die geeignetere Methode.

6.3 Anwendungen der Isotopenverdünnung

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Isotopenverdünnung ist die Zertifizierung von Referenzmaterialien [178, 179], wobei besonders hohe Präzision und Richtigkeit gefragt sind. Ein ideales Anwendungsgebiet für die Isotopenverdünnung sind auch Verfahren, die eine aufwendige Probenvorbereitung erfordern. Nach der Zugabe von Isotopenspike, die in der Analyse möglichst zu Beginn der Probenvorbereitung erfolgen sollte, und der vollständigen Vermischung der Isotope ist die Probe vor Analytverlusten bei der weiteren Aufarbeitung geschützt. Eventuelle Verluste betreffen beide Isotope gleichmäßig und verändern das Isotopenverhältnis nicht mehr. Dennoch dürfen die Verluste nicht so groß werden, daß die Empfindlichkeit bei einer späteren Messung nicht mehr ausreicht. Allerdings schützt die Isotopenverdünnung nicht vor Kontaminationen beim Umgang mit der Probe, denn eine Kontamination oder eine Einschleppung von Analytisotopen verändert das Isotopenverhältnis.

In der Literatur werden viele Beispiele für Messungen mit Isotopenverdünnung und der ICP-MS oder der TIMS von Analyten in den verschiedensten Matrices gegeben. In der Regel wird die Leistungsfähigkeit der Isotopenverdünnung durch Vergleiche mit Referenzmaterialien belegt [180].

Eine wichtige Matrix in der Analytik ist Seewasser. Wegen der hohen Salzkonzentrationen ist eine Abtrennung der Matrix und/oder eine Anreicherung der Spuren auf Ionentauschern nötig. Die Isotopenverdünnung eignet sich hier besonders zur Kalibration der Messung [181-184]. Nur in Ausnahmefällen kann eine Messung in der Seewassermatrix durch einfache Verdünnung erfolgen [185]. Weitere Anwendungsbeispiele sind Flußwasser [186] und andere reale Wasserproben [187, 188].

Chromatographische Methoden eignen sich nicht nur zur Anreicherung, sondern auch zur Abtrennung von Elementen, die isobare Interferenzen bei der Messung verursachen würden. Bei der Messung radioaktiver Cäsium-Isotope auf den Massen 134, 135 und 137 in radioaktiven Abfällen müssen vorher die natürlichen Barium-Isotope mit der Ionenchromatographie abgetrennt werden. Anschließend können auch die radioaktiven Isotope von Cäsium gemessen werden, die Auskunft über den Zustand abgebrannter Kernbrennstoffe geben [189].

Bei der Analyse von Säuren mit der ICP-MS wird die Matrix oft bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand erneut gelöst und anschließend gemessen. Durch die Zugabe eines

Isotopenstandards vor der Messung können Analytverluste beim Eindampfen kompensiert werden [176, 190-192].

Die Analyse von hochreinen Metallen erfordert eine genau auf die jeweilige Matrix abgestimmte Art der Spuren-Matrix-Trennung. Für hochreines Cobalt [193] und Aluminium [194] eignen sich Anionenaustauscher, die Bestimmung von Neodym-Spuren in Lanthan erfordert einen Kationentauscher [195], eine Kupfermatrix kann durch Elektrolyse abgeschieden [196] und Aluminium kann durch Ausschütteln abgetrennt werden [197]. Bei der Analyse von 8 verschiedenen Spuren in Molybdän und Wolfram werden je nach Analyt oder Analytgruppe Kationentauscher, Extraktion oder Elektrolyse verwendet [198].

Im Bereich der Biologischen Proben wird die Isotopenverdünnung bei der Analyse von Vollblut [199], Blutserum und Urin [200] oder Pflanzenproben [201] verwendet. Durch den Einsatz der Isotopenverdünnung mit stabilen Isotopen ist auch eine Untersuchung der Aufnahme und Verteilung von beispielsweise Eisen [202] im menschlichen Körper möglich.

Für biologische Matrices ist auch der Einsatz der ETV in Verbindung mit der Isotopenverdünnung geeignet, beispielsweise für die Messung von Kupfer, Cadmium und Blei in Urin, Fischleber und -muskeln [203], Quecksilber in Urin [204] und Blei in Blutplasma [205]. Ein anderes Anwendungsgebiet der ETV mit Isotopenverdünnung ist die Bestimmung von Schwefel in Stahlproben [206].

In der Literatur werden auch Anwendungen für eine on-line Isotopenverdünnung beschrieben, wo Spike und Probe erst kurz vor der Messung vermischt werden [207-209]. Dieses Vorgehen birgt die Gefahr, daß sich Spike und Probe nicht ausreichend mischen und sich kein Gleichgewicht einstellen kann. Außerdem werden alle Vorteile einer frühzeitigen Spikezugabe vergebend, wie etwa die Unempfindlichkeit gegen Analytverlust.

Für die Bestimmung von Elementspezies mit der Isotopenverdünnung gibt es zwei Möglichkeiten. Wenn ein Spezies-Spike vorhanden ist, der stabil gegen Umwandlung in eine andere Spezies ist, kann die Spikezugabe vor der chromatographischen Trennung der Spezies erfolgen [210]. Sind die Spezies nicht stabil, muß die Spikezugabe nach der Spezies-trennung erfolgen, dafür ist dann aber auch kein Spezies-Spike erforderlich [211].

6.4 Mathematische Grundlagen der Isotopenverdünnung

Wie schon aus Abbildung 6.1 zu erkennen ist, wird das Isotopenverhältnis R aus der Anzahl der Isotope der Spike- und Referenzmasse gebildet. Die Zahl der Atome N für jedes Isotop in der Mischung setzt sich zusammen aus den Isotopen aus der Probe und dem Spike unter Berücksichtigung der jeweiligen Isotopenhäufigkeiten (Gleichung 6.1):

$$R = \frac{N_{\text{Isotop1}}}{N_{\text{Isotop2}}} = \frac{{}^1h_{Pr} \cdot N_{Pr} + {}^1h_{Sp} \cdot N_{Sp}}{{}^2h_{Pr} \cdot N_{Pr} + {}^2h_{Sp} \cdot N_{Sp}} \quad \text{Gl. 6.1}$$

R	Isotopenverhältnis aus Isotop 1 und Isotop 2
$1,2$	Indizes für die Isotope
Pr	Index für die Probe
Sp	Index für den Isotopenstandard (Spike)
h	Isotopenhäufigkeit (für alle Isotope in Spike und Probe)
N	Anzahl der Atome

Gleichung 6.1 ist die grundlegende Gleichung der Isotopenverdünnung und wird in jeder der bisher zitierten Literaturstellen eingesetzt. Allerdings verwendet jeder Autor andere Formelzeichen. Zur praktischen Handhabung und zur Berechnung der Konzentration des Analyten in der Probe sind noch einige Umformungen nötig. Durch Auflösen nach der Anzahl der Atome in der Probe entsteht Gleichung 6.2:

$$N_{Pr} = N_{Sp} \cdot \left(\frac{{}^1h_{Sp} - R \cdot {}^2h_{Sp}}{R \cdot {}^2h_{Pr} - {}^1h_{Pr}} \right) \quad \text{Gl. 6.2}$$

Die Zahl der Atome kann mit Hilfe der molaren Masse und der Avogadrokonstante auch als Masse der Atome ausgedrückt werden (Gleichung 6.3). Diese Gleichung gilt sowohl für die Probe, als auch für den Spike.

$$m_{Pr} = \frac{M_{Pr}}{N_A} \cdot N_{Pr} \quad \text{Gl. 6.3}$$

m	Masse der Atome in g
M	molare Masse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
N_A	Avogadrokonstante = $6,0233 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Beim Umgang mit flüssigen Proben wird statt der absoluten Masse die Konzentration verwendet (Gleichung 6.4). Auch diese Gleichung gilt für Probe und Spike.

$$c_{Pr} = \frac{m_{Pr}}{E_{Pr}} \quad \text{Gl. 6.4}$$

c Konzentration in $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
 E Einwaage in g

Die Kombination von Gleichung 6.3 und 6.4 ergibt Gleichung 6.5:

$$N_{Pr} = \frac{c_{Pr} \cdot E_{Pr} \cdot N_A}{M_{Pr}} \quad \text{Gl. 6.5}$$

Nach Einsetzen von Gleichung 6.5 für Spike und Probe in Gleichung 6.2 und Auflösen nach der Konzentration in der Probe ergibt sich Gleichung 6.6:

$$c_{Pr} = \frac{E_{Sp} \cdot c_{Sp}}{E_{Pr}} \cdot \frac{M_{Pr}}{M_{Sp}} \cdot \left(\frac{{}^1h_{Sp} - R \cdot {}^2h_{Sp}}{R \cdot {}^2h_{Pr} - {}^1h_{Pr}} \right) \quad \text{Gl. 6.6}$$

Nach dieser Gleichung erfolgt die Auswertung bei der Isotopenverdünnung. Das Ergebnis ist die Konzentration des Analyten in der Probe in der Konzentrationseinheit von c_{Sp} . Die Häufigkeiten der Isotope, die Atommassen und die Spikekonzentration müssen vor Beginn der Isotopenverdünnung bekannt sein. Die Einwaagen von Probe und Spike werden beim Ansetzen der Proben bestimmt, und das Isotopenverhältnis ist das Ergebnis der Messung.

Der Faktor $\frac{M_{Pr}}{M_{Sp}}$ korrigiert die verschiedenen relativen Atommassen von Spike und Probe.

Die relative Atommasse berechnet sich nach Gleichung 6.7 aus der Masse der Isotope und ihrer jeweiligen Häufigkeit:

$$M = \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{100} \cdot {}^{Isotop}M_i \quad \text{Gl. 6.7}$$

M relative Atommasse des Elementes
 n Anzahl der Isotope des Elementes
 h_i Häufigkeit vom Isotop i
 ${}^{Isotop}M_i$ Atommasse vom Isotop i

Zur Bestimmung der Atommasse muß die Häufigkeit aller Isotope bekannt sein. Für die Auswertung der Isotopenverdünnung nach Gleichung 6.6 reicht die Kenntnis der Häufigkeiten von Spike- und Referenzisotop aus.

Wird bei der Isotopenverdünnung ein radioaktiver Spike verwendet, etwa wenn ein monoisotopisches Element gemessen werden soll, ist ${}^1h_{Pr}$ (oder ${}^2h_{Pr}$) in Gleichung 6.1 gleich Null

und die Häufigkeit des anderen Isotops beträgt 100 %. Unter dieser Voraussetzung vereinfacht sich Gleichung 6.6 und es ergibt sich Gleichung 6.8:

$$c_{Pr} = \frac{E_{Sp} \cdot c_{Sp}}{E_{Pr}} \cdot \frac{M_{Pr}}{M_{Sp}} \cdot \left(\frac{{}^1h_{Sp}}{R} - {}^2h_{Sp} \right) \quad \text{Gl. 6.8}$$

Für die Probe kann in der Regel von der natürlichen Isotopenverteilung ausgegangen werden. In der Natur haben vor allem Bor, Blei und Uran eine größere Variation in der natürlichen Verteilung [212]. Hier kann eine zusätzliche Messung der Isotopenverteilung der Probe nötig sein. Unverzichtbar ist die Messung der Isotopenverteilung bei radiochemischen Proben.

Außer der Isotopenverteilung im Spike muß auch seine Konzentration bekannt sein. Die Messung erfolgt idealerweise mit einer primären Methode. Sinnvoll ist die Verwendung der „Inversen Isotopenverdünnung“, wo der eigentliche Isotopenstandard als Probe angesehen wird und mit einem natürlichen Standard isotopenverdünnt wird. Um die für die primäre Methode erforderliche Rückführbarkeit zu gewährleisten, ist bei der inversen Isotopenverdünnung der Einsatz eines primären Elementstandards erforderlich. Für die inverse Isotopenverdünnung ergibt sich in Abwandlung aus Gleichung 6.6 die Gleichung 6.9:

$$c_{Sp} = \frac{c_{nat} \cdot E_{nat}}{E_{Sp}} \cdot \frac{M_{Sp}}{M_{nat}} \cdot \left(\frac{R \cdot {}^2h_{nat} - {}^1h_{nat}}{{}^1h_{Sp} - R \cdot {}^2h_{Sp}} \right) \quad \text{Gl. 6.9}$$

nat Index für Elementstandard mit natürlicher Isotopenverteilung

Fehlerbetrachtung

Bei der Isotopenverdünnung gehen eine Reihe von systematischen und zufälligen Fehlern in die Bestimmung des Ergebnisses ein. Zunächst werden hier die Fehler betrachtet, die im allgemeinen bei der Isotopenverdünnung auftreten. Die Fehler, die bei der Messung mit dem ICP-MS noch hinzukommen, werden in [Kapitel 6.5](#) beschrieben. Die Betrachtung der Fehlerfortpflanzung [213], ausgehend von Gleichung 6.2, ergibt die absolute Standardabweichung für die Probenmenge (Gleichung 6.10):

$$s_{N_{Pr}}^2 = \left(\frac{\partial N_{Pr}}{\partial N_{Sp}} \right)_{R, h_j}^2 \cdot s_{N_{Sp}}^2 + \left(\frac{\partial N_{Pr}}{\partial R} \right)_{N_{Sp}, h_j}^2 \cdot s_R^2 + \sum_j \left(\frac{\partial N_{Pr}}{\partial h_j} \right)_{N_{Sp}, R, h_{i \neq j}} \cdot s_{h_j}^2 \quad \text{Gl. 6.10}$$

s Schätzwert der absoluten Standardabweichung

Das letzte Glied enthält nur den Anteil der Einzelisotope an der Isotopenverteilung. Der Fehler bei der Bestimmung der Isotopenverteilung kann durch hinreichend häufige Wiederholmessungen minimiert werden bzw. ist bei Proben mit natürlicher Isotopenverteilung bekannt [212] und liefert insgesamt nur einen vernachlässigbaren Beitrag zum Gesamtfehler [213, 214]. Werden jetzt noch die absoluten Standardabweichungen durch relative Standardabweichungen ersetzt, so ergibt sich Gleichung 6.11:

$$s_{N_{Pr}}'^2 \approx s_{N_{Sp}}'^2 + f_R^2 \cdot s_R'^2 \quad \text{Gl. 6.11}$$

s' Schätzwert der relativen Standardabweichung
 f_R Fehlerübertragungsfaktor

Gleichung 6.11 enthält den Fehlerübertragungsfaktor f_R für die Messung von R . Der Faktor f_R setzt sich zusammen aus (Gleichung 6.12):

$$f_R = \frac{\left(\frac{{}^1h_{Pr}}{{}^2h_{Pr}} - \frac{{}^1h_{Sp}}{{}^2h_{Sp}} \right) \cdot R}{\left(R - \frac{{}^1h_{Pr}}{{}^2h_{Pr}} \right) \cdot \left(\frac{{}^1h_{Sp}}{{}^2h_{Sp}} - R \right)} \quad \text{Gl. 6.12}$$

Der Optimale Wert von R ist erreicht, wenn der Fehlerübertragungsfaktor f_R sein Minimum erreicht. Dieser optimale Wert R_{opt} ist nach Gleichung 6.13 durch das Differential von Gleichung 6.12 gegeben.

$$R_{opt} = \sqrt{\frac{{}^1h_{Pr} \cdot {}^1h_{Sp}}{{}^2h_{Pr} \cdot {}^2h_{Sp}}}$$

Gl. 6.13

Nach Gleichung 6.12 ist der Fehlerübertragungsfaktor abhängig vom Isotopenverhältnis R und den Isotopenverteilungen in Spike und Probe [158, 214]. In Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 sind die Fehlerübertragungsfaktoren für verschiedene Werte von R und verschiedene Anreicherungen vom Spike dargestellt.

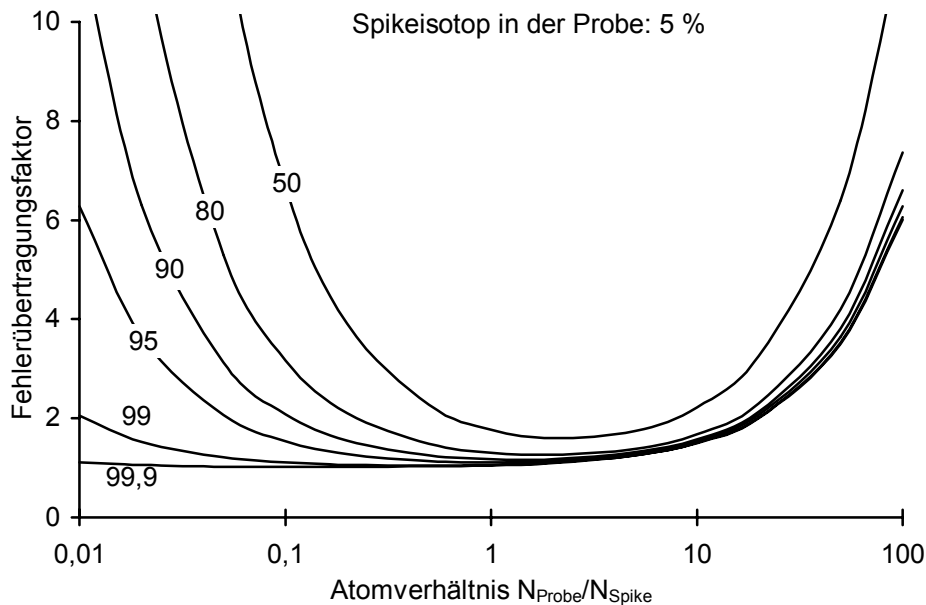


Abb. 6.3 Fehlerübertragungsfaktor für verschiedene Spike-Anreicherungen zwischen 50 und 99,9 %. Die Häufigkeit des Spike-Isotops in der Natur beträgt in diesem Beispiel 5 %.

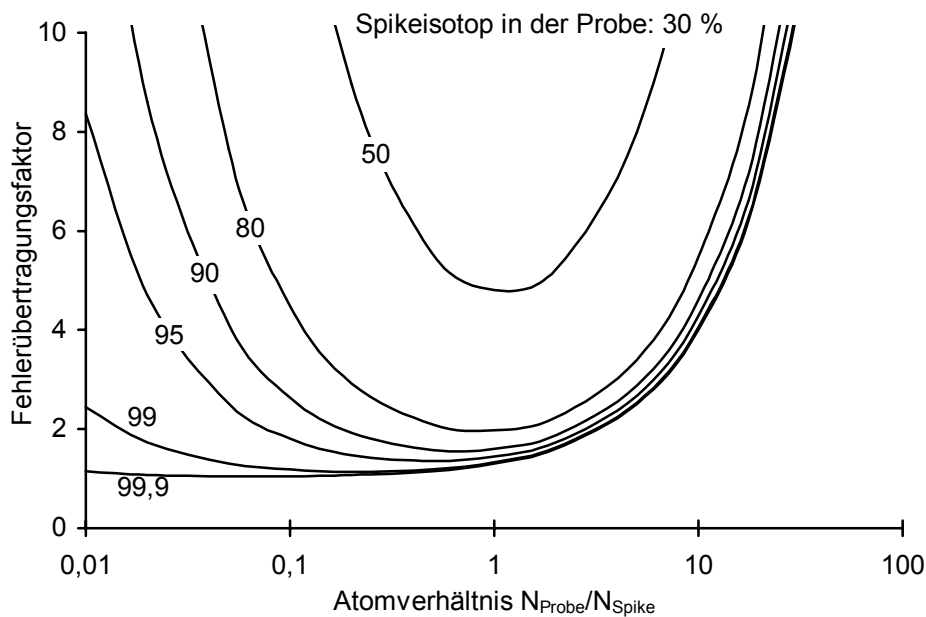


Abb. 6.4 Fehlerübertragungsfaktor für verschiedene Spike-Anreicherungen zwischen 50 und 99,9 %. Die Häufigkeit des Spike-Isotops in der Natur beträgt in diesem Beispiel 30 %.

Je höher angereichert der Spike und je kleiner die natürliche Häufigkeit des Spikeisotopes in der Natur sind, desto breiter ist das Minimum des Fehlerübertragungsfaktors. Bei hohen Spikezugaben (N_{Pr}/N_{Sp} kleiner Wert) steigen die Fehlerübertragungsfaktoren für schwach angereicherte Standards steiler an, als bei kleinen Spikezugaben. Hieraus folgt, daß bei der Isotopenverdünnung ein möglichst hoch angereicherter Spike verwendet werden sollte und außerdem die Menge der Spikezugabe optimiert werden muß. Allgemeine und ausführlichere Optimierungsrechnungen finden sich in der Literatur [215, 216].

Die Nachweisgrenze der Isotopenverdünnung ist gegeben durch die Menge des Analyten in der Probe, die nötig ist, das Isotopenverhältnis in der gespikten Probe gegenüber dem verwendeten Isotopenstandard signifikant zu verändern [158, 213]. Ist bereits der Blindwert des Analyten groß genug, um das Isotopenverhältnis der gespikten Probe zu beeinflussen, so ist die Nachweisgrenze der Isotopenverdünnung vom Blindwert bestimmt. In allen anderen Fällen wird die Nachweisgrenze nach Gleichung 6.14 von der Präzision der Isotopenverhältnismessung bestimmt.

$$R \geq \frac{{}^1h_{Sp}}{{}^2h_{Sp}} + 3 \cdot s_{Sp} \quad \text{Gl. 6.14}$$

s_{Sp} Schätzwert der Standardabweichung bei der Isotopenverhältnismessung im Spike

Für die ICP-MS ist häufig nicht der Blindwert, sondern die Präzision der Isotopenverhältnismessung der limitierende Faktor [176].

6.5 Isotopenverhältnismessung mit dem ICP-MS

Die Grundlage für die Anwendung der Isotopenverdünnung mit dem ICP-MS ist die möglichst präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Beeinträchtigt wird die Präzision zuerst durch das allgemeine Rauschen aus dem ICP. Daneben existieren noch viele andere Parameter, die die Isotopenverhältnismessung betreffen können, wie z. B.

- Auswahl des Meßmodus (Scan, Peak Jump oder transiente Messung)
- Anzahl der Scans und Dwell-Time pro Messung
- Totzeit vom Detektor
- Auswirkung der Massen-Response
- Drift der Massenskala
- Quasisimultane Detektion
- Allgemeines Rauschen der Meßwerte
- Isobare Überlagerungen

Außer bei der Isotopenverdünnung hat die Messung von Isotopenverhältnissen noch Bedeutung bei der Altersbestimmung von Mineralien nach einer geologischen Uhr [217], bei der Herkunftsbestimmung von Mineralien [218] und bei der Feststellung der Quelle von Bleibelastungen in der Umwelt [219, 220].

Mit der Auswahl der optimalen Parameter für die oben genannten Parameter zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit der ICP-MS beschäftigen sich viele Autoren [221-225]. Speziell für die Auswahl der Meßparameter ergeben sich dabei widersprüchliche Aussagen. Sicher ist jedoch, daß zur zuverlässigen Verhältnisbildung möglichst viele Counts für jede Masse gesammelt werden müssen und die erhaltenen Werte für die Totzeit und die Massen-Response korrigiert werden müssen. Umstritten ist auch die Frage nach dem Meßmodus (Scan oder Peak Jump). Der Peak-Jump Modus hat den Vorteil, in kürzerer Zeit mehr Counts zu erhalten, weil nicht so viel Meßzeit außerhalb des Peakmaximum verbraucht wird. Im Peak-Jump Modus tritt aber auch eine neue Gefahr auf. Wenn die Kalibration der Massenskala nicht sorgfältig durchgeführt wurde oder im Laufe der Messung gedriftet ist, wird die Messung nicht mehr auf dem Peakmaximum sondern in der Flanke durchgeführt, ohne daß dieser Fehler sofort erkennbar wird.

Für jede Messung müssen Einstellungen über die Zahl der Durchläufe pro Einzelmessung (Sweeps), Zahl der Einzelmessungen pro Probe (Runs), die Verweilzeit pro Meßkanal (Dwell-Time) und beim Peak-Jump Modus die Zahl der Messungen pro Isotop (Points per Peak) getroffen werden [226, 227]. Abbildung 6.5 zeigt die relative Standardabweichung

bei der Messung von Magnesium, Blei und einiger Isotopenverhältnisse bei Messung im Peak-Jump Modus; Abbildung 6.6 zeigt den Scan Modus. Auch wenn die Messungen nicht direkt verglichen werden können, sind qualitative Aussagen über die Eignung der unterschiedlichen Betriebsarten zur Isotopenverhältnismessung möglich.

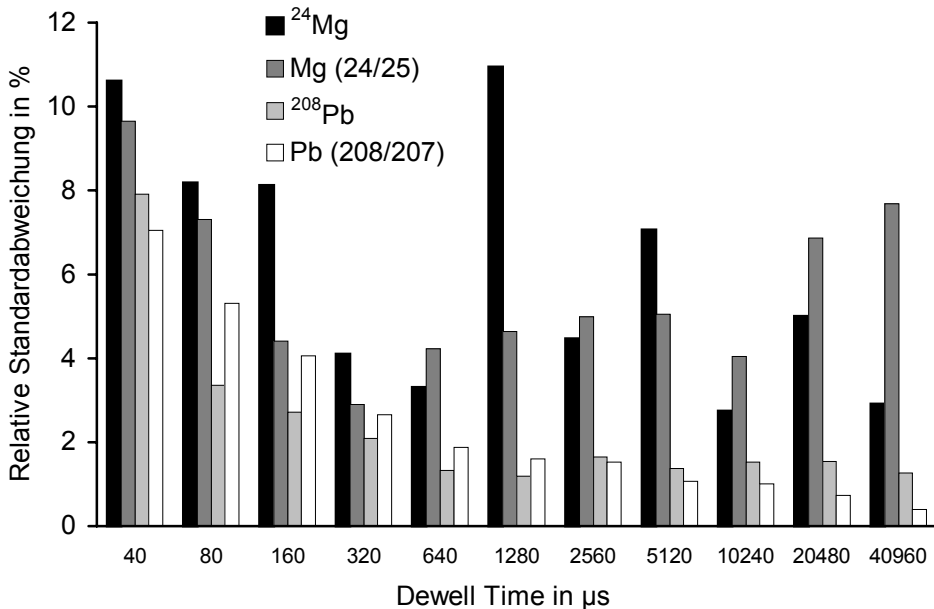


Abb. 6.5 Relative Standardabweichungen in % im Peak-Jump Modus bei 10 Wiederholungsmessungen mit verschiedenen Dwell-Zeiten. Die Gesamtmeßzeit wird durch die Zahl der Sweeps ausgeglichen.

Im Peak-Jump Modus haben die Meßwerte für Magnesium eine größere Standardabweichung als für Blei, sowohl bei den Einzelmessungen, als auch bei der Bildung der Isotopenverhältnisse. Für die Isotopenverhältnisse bedeutet das, daß die betrachteten Isotope unabhängig voneinander rauschen und die Quelle für das Rauschen daher bei den Ionenlinsen oder im Quadrupol zu suchen ist. Der Peak-Jump Modus betrachtet nur das Signalmaximum und bei kleinen Massen schwankt nicht nur die Höhe vom Maximum, sondern auch seine Lage. Verschiebungen in der Lage des Maximums betreffen die Isotope unterschiedlich und zeigen Auswirkungen im Isotopenverhältnis. Im Scan-Modus ist dieser Effekt nicht zu beobachten, da hier das Maximum auf jeden Fall mit erfaßt wird, auch wenn es sich in seiner Lage verschiebt.

Im Scan-Modus zeigt sich das erwartete Bild, daß die Bestimmung von Isotopenverhältnissen eine geringere Standardabweichung aufweist als die Messung einzelner Isotope. Die Dwell Time darf für beide Aufnahmearten nicht zu kurz gewählt werden, kann aber über einen größeren Bereich verändert werden.

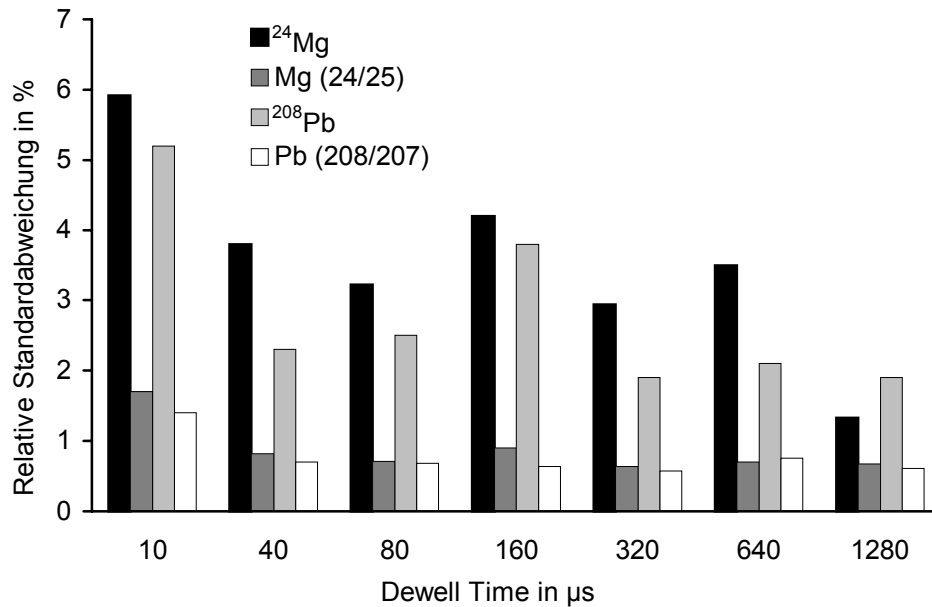


Abb. 6.6 Relative Standardabweichungen in % im Scan Modus bei 10 Wiederholungsmessungen mit verschiedenen Dwell-Zeiten. Die Gesamtmeßzeit wird durch die Zahl der Sweeps ausgeglichen.

Bei der Auswahl des geeigneten Meßmodus sind außerdem noch die Zahl der Isotope, ihre Verteilung im Massenbereich, Zeitbedarf der Messung, Probenverbrauch und Vorrat der Probenlösung und eventuelle Störungen durch die Matrix zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit werden Isotopenverhältnisse normalerweise im Scan-Modus bestimmt. Es steht in der Regel genügend Probenlösung zur Verfügung, um durch eine hinreichend lange Meßzeit auch für die seltenen Isotope eine ausreichende Zählrate zu erhalten. Der Peak-Jump Modus bietet zwar die Möglichkeit, die Meßzeit für die Isotope einzeln zu bestimmen, ist aber auch mit Problemen verbunden. Sind zwei Isotope mit unterschiedlichen Meßzeiten aufgenommen worden, so muß zur Berechnung des Isotopenverhältnisses die Meßzeit mit in die Berechnung aufgenommen werden. Tritt hier eine Abweichung zwischen der eingestellten und der tatsächlich angewendeten Meßzeit auf, ist ein Fehler im Isotopenverhältnis die Folge. Werden alle Massen mit der gleichen Meßzeit aufgenommen, ist eine geringe Abweichung zwischen eingestellter und tatsächlich erfolgter Meßzeit unkritisch weil alle Massen gleichmäßig betroffen sind. Bei der Messung von isotopenverdünnten Proben kommt hinzu, daß unterschiedliche Isotopenverhältnisse bestimmt werden müssen, d. h. das Isotop mit geringer Häufigkeit in der einen Probe hat eine große Häufigkeit in einer anderen Probe. Innerhalb einer Meßreihe ist aber ein Wechsel der eingestellten Zeiten nicht möglich.

Transiente Messung von Isotopenverhältnissen

Die dritte Art der Aufnahme von Meßwerten mit dem ICP-MS ist die Messung von transienten Signalen, wie sie bei der Kopplung mit chromatographischen Methoden, bei der Fließinjektion oder bei der ETV entstehen. Gerade bei diesen Kopplungen bietet sich die Anwendung der Isotopenverdünnung zur Kalibration besonders an.

Bei normalen Konzentrationsmessungen ohne Isotopenverhältnisbestimmung hat die quasi-simultane Messung mit dem ICP-MS nur einen möglichen Nachteil: Werden zu viele einzelne Analytmassen bestimmt, so reicht die Meßzeit auf den einzelnen Massen möglicherweise nicht mehr aus, um jeden Peak mit genügend Punkten aufzunehmen. Auch durch eine Verkürzung der Zeitscheiben ist nicht unbedingt eine Verbesserung zu erreichen. [228].

Bei der transienten Isotopenverhältnismessung kommen aber auch neue Schwierigkeiten hinzu. Zum einen erhöht sich die Zahl der zu messenden Isotope, da für jeden Analyten nun zwei Isotope benötigt werden. Zum anderen zeigen sich Auswirkungen der nur quasisimultanen Detektion. Beide Isotope des Analyten eluieren gleichzeitig von der Säule bzw. werden gleichzeitig von der Fließinjektion aufgegeben. Bei der Messung tritt jedoch ein Zeitversatz von der Dauer der Dwell-Zeit auf [229]. Dadurch wird in der ansteigenden Peakflanke das zweite Isotop als zu groß und in der absteigenden Flanke als zu klein detektiert.

Die Auswertung transientser Messungen erfolgt über die Fläche oder die Höhe der geglätteten Peaks. Die Auswertung über die Peakhöhe hat ein besonders günstiges Signal/Untergrundverhältnis, verwendet aber nur einen einzelnen Meßwert. Die Peakfläche nutzt die erhaltenen Signale vollständig aus. Durch die Einbeziehung der Peakflanken in die Auswertung verschlechtert sich allerdings das Signal/Untergrundverhältnis; durch die Wahl der Integrationsgrenzen, also einer Mindestsignalhöhe, die noch in die Auswertung mit einbezogen wird, kann das Verhältnis von Signal zu Untergrundrauschen optimiert werden [228].

Bei der Isotopenverhältnismessung kommt als weitere Möglichkeit zur Auswertung die Einzelverhältnisbildung (EVB) nach Seubert [229] hinzu. Hier erfolgt die Verhältnisbildung über jede Einzelmessung und die Summierung der Einzelergebnisse. Das Rauschverhalten von der EVB ist besser erfaßbar als bei der Peakflächenbestimmung. Nachteilig ist allerdings, daß die Verhältnisbildung nur aus wenigen Counts erfolgt. Für alle Arten der Auswertung ist eine Glättung der erhaltenen „Roh-Peaks“ erforderlich. Möglich sind hier Glättungen durch gleitende Mittelwertbildung oder nach der Methode von Savitzky und Golay [230]. Die Glättungsmatrix darf nicht zu groß gewählt werden, da sonst die Isotopenverhältnisse verfälscht werden.

Die Richtigkeit ist in jedem Fall abhängig von der Wahl der Glättungsmatrix, der Wahl der Integrationsgrenzen und einer angemessenen Blindwertkorrektur, insbesondere bei einem hohen Untergrund oder der Verhältnisbildung von Peaks stark unterschiedlicher Größe. Bei Peaks gleicher Häufigkeit und kleinem Untergrund sind bei Wiederholmessungen Standardabweichungen zwischen 0,5 % und 1 % zu erreichen.

Totzeitkorrektur

Der Detektor beim ICP-MS wird gewöhnlich im Pulse-Counting-Mode betrieben, da nur in dieser Betriebsart die guten Nachweisgrenzen erreichbar sind. Wenn ein Teilchen auf den Detektor auftrifft, wird es registriert. Bevor das nächste Teilchen registriert werden kann, benötigt der Detektor eine „Pause“, die als Totzeit bezeichnet wird. Diese Zeit liegt für einen Channel-Electron-Multiplier im Bereich einiger Nanosekunden. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät hat eine Totzeit von 35 ns. Die Totzeit stellt bei kleinen Zählraten keine Fehlerquelle dar, da die Zeitspanne bis das nächste Teilchen den Detektor erreicht deutlich größer als 35 ns ist. Erst ab einer Zählrate über 400 kHz kommt die Totzeit zum Tragen.

Bei der Isotopenverhältnismessung kann die Totzeit zu Fehlern führen, wenn das häufige Isotop durch die Totzeit betroffen ist und die Zählrate des seltenen Isotops nicht. Auf diese Weise ist die Feststellung der Totzeit möglich, indem, wie in Abbildung 6.7 gezeigt, auf das gemessene Isotopenverhältnis verschiedene Totzeitkorrekturen angewendet werden.

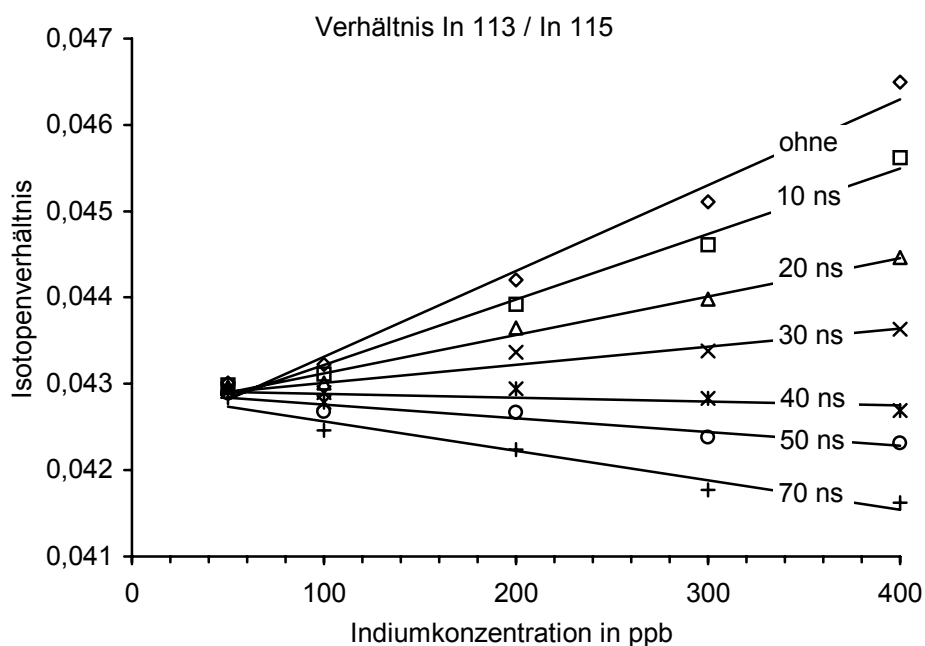


Abb. 6.7 Messung des Isotopenverhältnisses von Indium bei der Anwendung verschiedener Totzeitkorrekturen von 0 bis 70 ns, eigene Messung.

Die so festgestellte Totzeit wird in der Meßsoftware eingetragen und die Totzeitkorrektur wird dann nach Gleichung 6.15 von der Software bei der Aufnahme der Meßwerte automatisch durchgeführt.

$$R_t = \frac{R_0}{1 - R_0 \cdot \tau} \quad \text{Gl. 6.15}$$

R_t	Korrigierte Zählrate
R_0	Gemessene Zählrate
τ	Totzeit

Die andere Betriebsart vom Detektor, der Analog-Modus, benötigt naturgemäß keine Totzeitkorrektur. Hier wird ein kontinuierlicher Strom gemessen, der von den mit hoher Zählrate auftreffenden Teilchen verursacht wird. Der Analog-Modus wird nur bei hohen Analytkonzentrationen eingesetzt und liefert stark rauschende Meßwerte. Für die Isotopenverhältnismessung ist diese Betriebsart ungeeignet.

Auswirkung der Massen-Response auf die Isotopenverhältnismessung

Große Auswirkungen auf die Richtigkeit der Isotopenverhältnismessung hat die Massen-Response, deren Ursachen in [Kapitel 4.1](#) beschrieben wurden und die in [Abbildung 4.6](#) gezeigt ist. Je nachdem, ob eine Messung im ansteigenden oder abfallenden Ast der Massen-Response Kurve durchgeführt wird, werden die leichten Isotope eines Elementes fälschlicherweise als zu groß oder zu klein detektiert. In [Abbildung 6.8](#) ist die Messung der Isotopenverteilung von Zinn ohne Korrektur der Massen-Response im Vergleich zur natürlichen Verteilung gezeigt. Zwar liegt Zinn im mittleren Massenbereich und somit in einem Bereich der Massen-Response Kurve, die im allgemeinen flach verläuft, deckt aber mit seinen 10 Isotopen einen Massenbereich von 12 amu ab.

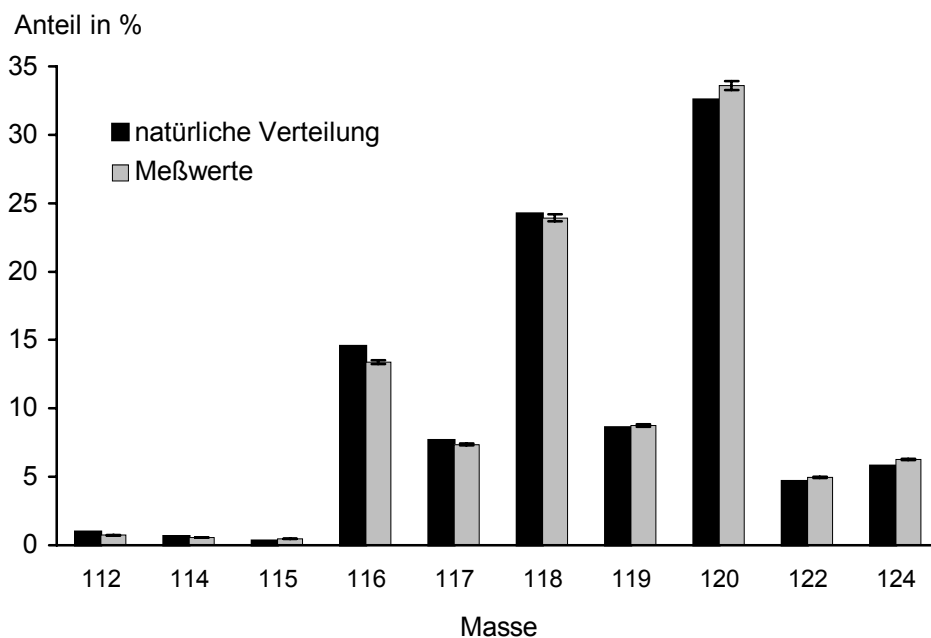


Abb. 6.8 Gemessene Isotopenverteilung von Zinn ohne Massen-Response Korrektur.

Wie die folgende [Abbildung 6.9](#) zeigt, ist die relative Abweichung umso größer, je weiter das betreffende Isotop vom Zentrum des betrachteten Massenbereiches entfernt ist.

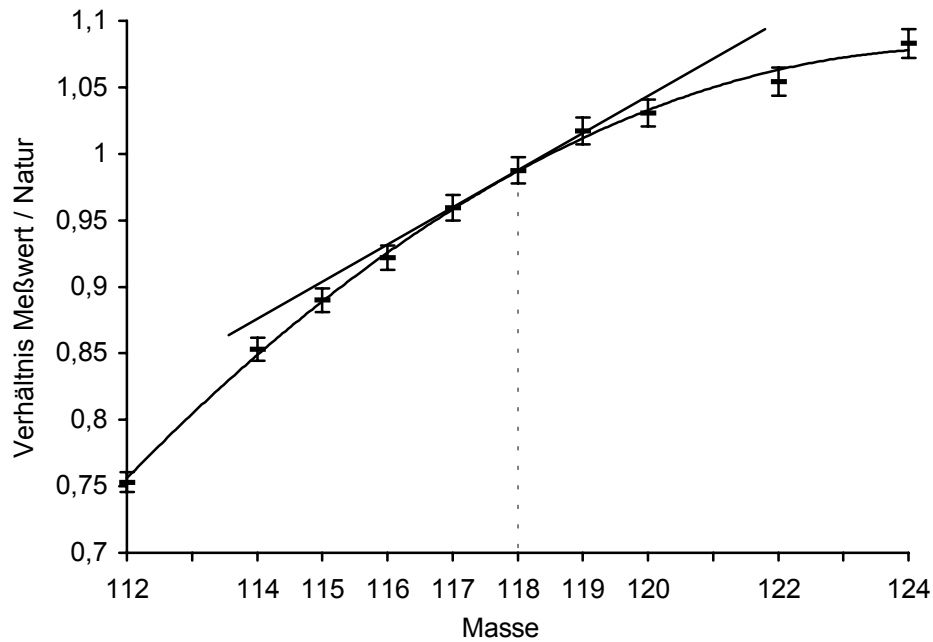


Abb. 6.9 „Lokale“ Massen-Response Kurve für Zinn nach eigener Messung. Gezeigt ist das Verhältnis der gefundenen zur natürlichen Häufigkeit der Isotope.

Zur Korrektur der Massen-Response werden in der Literatur verschiedene mathematische Modelle vorgeschlagen, die unter Verwendung einer linearen, quadratischen oder exponentiellen Funktion und dem Abstand vom Zentrum des betrachteten Massenbereiches einen Korrekturfaktor errechnen [224, 231]. Es können auch Isotope eines anderen (benachbarten) Elements als Isotopenverhältnisstandard nach Art eines inneren Standards verwendet werden [232]. Eine andere Möglichkeit ist, in regelmäßigen Abständen einen Standard mit genau bekannter Isotopenverteilung zu messen, um so die Korrekturfaktoren zu ermitteln und eine eventuelle Drift der Massen-Response Kurve zu kompensieren. Zu solchen Kontrollmessungen eignen sich (zertifizierte) Proben mit natürlicher Isotopenverteilung oder auch Proben mit einem künstlich zusammengemischten Isotopenverhältnis von 1:1 oder einem Isotopenverhältnis, das an die Proben angepaßt ist [178, 233]. Für eine richtige Messung der Isotopenverteilung ist eine Massen-Response Korrektur unbedingt erforderlich [173].

Zur Korrektur können auch normale Elementstandard-Lösungen verwendet werden, die Isotopenverteilung stimmt in der Regel mit der natürlichen Verteilung überein. Eine Ausnahme ist ein aus kommerziell erhältlichem Lithiumchlorid selbst angesetzter Lithiumstandard, der mit ^7Li angereichert ist (hier: ^6Li 5 %, ^7Li 95 %, in der Natur: ^6Li 7,5 %, ^7Li 92,5 %). Die wichtigste Ausnahme ist Blei, hier unterscheidet sich die Isotopenverteilung schon in verschiedenen käuflichen Standards. Abbildung 6.10 vergleicht die Bleiisotopenverteilung in einem Blei-Einzelementstandard und den Multielementstandards

Multi IV und Multi VI (alle geliefert von Merck) mit dem Blei-Referenzmaterial NIST 981. Dieses Referenzmaterial hat eine zertifizierte Isotopenverteilung, die die Verteilung der Bleiisotope in der Natur repräsentieren soll [212].

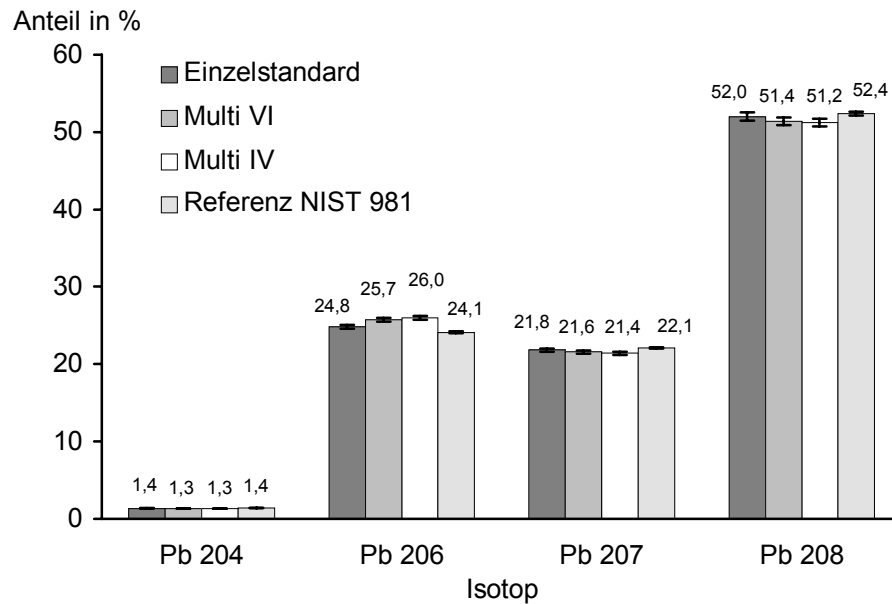


Abb. 6.10 Isotopenverteilung in verschiedenen Blei-Standards im Vergleich zum Referenzmaterial NIST 981 nach eigenen Messungen.

6.6 Isotopenverdünnung und Messung mit dem ICP-MS

Bei der Isotopenverdünnung mit dem ICP-MS müssen alle bisher diskutierten Gründe für Ungenauigkeiten in den Meßwerten und mögliche Fehlerquellen berücksichtigt werden. Dennoch ist eine Isotopenverdünnung mit dem ICP-MS in vielen Fällen sinnvoll einsetzbar und ermöglicht einen einfachen Zugang zur Technik der Isotopenverdünnung [234]. Um der erweiterten Fehlerfortpflanzung bei der Isotopenverdünnung mit dem ICP-MS Rechnung zu tragen, können in Gleichung 6.11 neue Fehlerübertragungsfaktoren eingefügt und analog zu Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 erweiterte Kurven vom Fehlerübertragungsfaktor gezeichnet werden [170, 175, 235].

Eine speziell auf die ICP-MS angepaßte Form der Gleichung für die Auswertung wurde von Longerich [236] entwickelt. Hier ist keine Massen-Response Korrektur nötig, solange das Isotopenverhältnis im Spike und in der Probe unter den gleichen Bedingungen gemessen wird wie das Isotopenverhältnis im Gemisch aus Spike und Probe.

$$c_{Pr} = \frac{E_{Sp} \cdot c_{Sp} \cdot M_{Pr}}{E_{Pr}} \cdot \frac{M_{Sp}}{M_{Sp}} \cdot \frac{{}^2h_{Sp} (R_M - R_{Sp})}{(R_{Pr} - R_M) \cdot {}^2h_{Pr}} \quad \text{Gl. 6.16}$$

Pr, Sp, M	Indizes für Probe, Spike und Gemisch
c	Konzentration in $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
E	Einwaage in g
M	molare Masse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
R	Isotopenverhältnisse
2h	Häufigkeit des Spike-Isotops

Zusätzlich muß bei der Messung noch die besondere Blindwertcharakteristik berücksichtigt werden. Alle Meßwerte müssen auf Blindwerte korrigiert werden. Bei der Anwendung von Isotopenstandards muß berücksichtigt werden, daß das Gerät auch mit einzelnen Isotopen kontaminiert sein kann, wenn Isotopenspike und Probe ein unterschiedliches Spülverhalten zeigen. Nach jeder zumindest größeren Änderung im zu messenden Isotopenverhältnis muß der Blindwert kontrolliert werden. Ein Beispiel für Memory-Effekte zeigt Abbildung 6.11. Im Bereich von 2 bis 4 Minuten wird eine Probe mit der natürlichen Palladium-Isotopenverteilung gemessen und anschließend unzureichend gespült. Nach 8 Minuten wird eine mit ${}^{104}\text{Pd}$ angereicherte Probe gemessen. Diese Probe spült auch im System verbliebenes ${}^{105}\text{Pd}$ aus, so daß auch nach vier Minuten noch kein konstantes (und somit auch kein richtiges) Isotopenverhältnis erreicht wird.

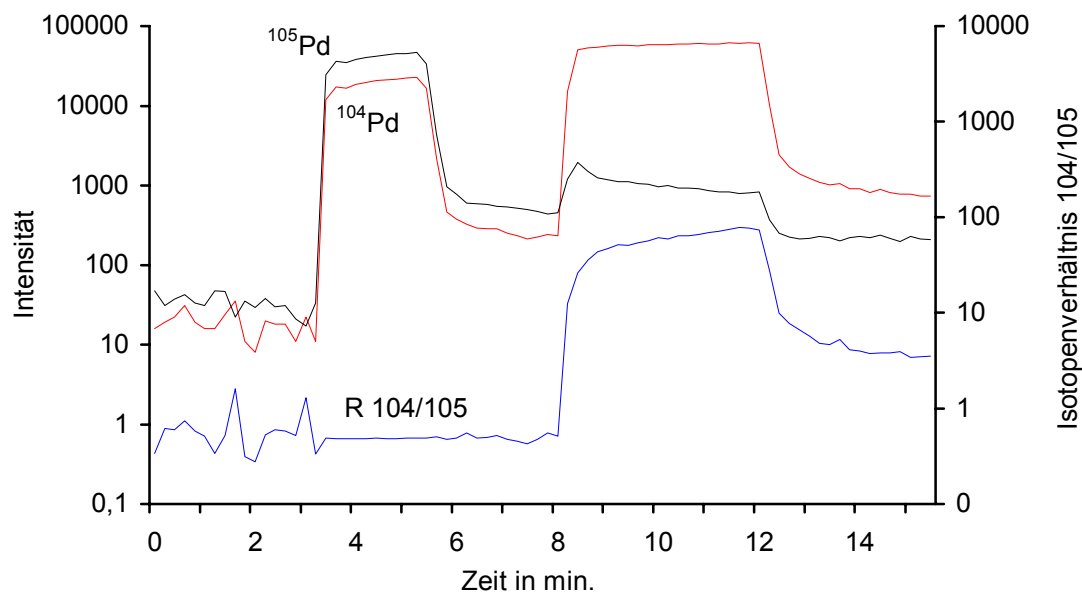


Abb. 6.11 Spülverhalten von Proben mit unterschiedlicher Palladium Isotopenverteilung und Auswirkung auf das Isotopenverhältnis nach eigener Messung.

Die ICP-MS ist auch für die Anwendung der Isotopenverdünnung geeignet und bietet durch ihre, verglichen mit anderen massenspektrometrischen Techniken, Multielementfähigkeit und einfache Probenvorbereitung große Anwendungsmöglichkeiten. Die Präzision der Isotopenverhältnismessung mit einem Quadrupol ICP-MS ist allerdings geringer als bei der TIMS. Eine bessere Präzision kann auch mit einem ICP-Massenspektrometer durch den Einsatz anderer Techniken erreicht werden, wie bei der ICP-SFMS, bei Multi-Kollektor-Systemen oder als neueste Entwicklung bei der ICP-Time-of-Flight-MS (ICP-TOFMS) [237].

7 Messungen mit der Isotopenverdünnung

7.1 Isotopenstandards

Die angereicherten Isotope werden in einer chemisch stabilen Verbindung (elementare Form, als Oxid oder als Carbonat) geliefert und müssen wie die entsprechenden normalen Verbindungen in Lösung gebracht werden. In den folgenden Abschnitten ist Verbindungsform und Art des Aufschlusses für jedes Element beschrieben. Das Ziel beim Auflösen war es, aus den vorhandenen 10 mg des angereicherten Isotops ca. 50 mL einer Lösung mit einer Konzentration von etwa 200 µg/g herzustellen. Diese Konzentration wurde gewählt, damit die Spike-Lösung hinreichend stabil ist. Die Konzentration der hergestellten Lösung wurde anschließend mit der inversen Isotopenverdünnung und teilweise auch mit der GF-AAS bestimmt. Außerdem wurde die Isotopenverteilung im Spike gemessen.

In den Tabellen der Isotopenverteilungen in den folgenden Abschnitten werden zum Vergleich zu den Meßwerten auch die Herstellerangaben mit aufgeführt. Da es sich bei den Stoffen um keine Referenzmaterialien handelt, sind die Angaben zur Isotopenverteilung weder vom Hersteller garantierte noch zertifizierte Werte.

Einige Isotopenstandards (Li, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, ^{235}U) lagen schon als Lösungen vor. Die Konzentrationen und Isotopenverteilungen dieser Standards wurden überprüft und mit den für sie bekannten Werten [238] verglichen. Bei den Isotopenverteilungen sind diese bekannten Werte als „Vergleich“ gekennzeichnet, ihre Konzentrationsangabe ist mit „Ausgangslösung“ bezeichnet.

Für eine Reihe der Isotopenstandards liegen Vergleichsmessungen der Firma Merck (Darmstadt) vor [239]. Die dort gemessenen Isotopenverhältnisse sind in den Tabellen mit angegeben und entsprechend gekennzeichnet. Zum Teil lagen die Isotopenstandards dort in einer anderen Verdünnung vor, die hier angegebenen Konzentrationen sind zur besseren Vergleichbarkeit auf die Ausgangslösung umgerechnet.

Die Messungen der Isotopenstandards wurden nach folgendem Muster durchgeführt (n: Anzahl der Wiederholungsmessungen):

- Blindwert (n=8)
- Standard mit natürlicher Isotopenverteilung (n=8)
- Spülen
- Blindwert-Kontrolle (n=3)
- Gemisch aus Natur- und Isotopenstandard (n=8)
- Spülen
- Blindwert-Kontrolle (n=3)
- Isotopenstandard (n=8)
- Spülen
- Blindwert-Kontrolle (n=3)
- Standard mit natürlicher Isotopenverteilung (n=4)

Der Standard mit der natürlichen Isotopenverteilung zu Beginn und am Ende der Meßreihe dient der Ermittlung der Korrekturfaktoren für die Massen-Response bei allen betrachteten Isotopen und zur Kontrolle und Kompensation einer eventuellen Drift der Massen-Response Kurve. Aus dem Gemisch von Isotopenstandard und normalem Standard wird mit Hilfe der inversen Isotopenverdünnung nach Gleichung 6.6 die Konzentration des Isotopenstandards bestimmt. Die einzelne Messung des Isotopenstandards dient zur Ermittlung der Isotopenverteilung im Isotopenstandard.

Wenn Lösungen mit stark unterschiedlicher Isotopenverteilung direkt hintereinander gemessen werden sollen, ist nach jeder Messung ein gründliches Ausspülen der vorherigen Isotopenverteilung erforderlich. Die Spülung erfolgt je nach Element mit verdünnten Säuren oder mit Wasser. Der Blindwert vor jeder Messung soll helfen, verbliebene Reste der Isotope zu erkennen, um gegebenenfalls die Spülzeit zu verlängern.

Die Konzentrationen der gemessenen Lösungen vom natürlichen Standard und vom Isotopenstandard betragen jeweils etwa 100 ng/g. Bei dieser Konzentration sind die Countraten nicht so groß, daß Fehler etwa durch den Multiplier oder die Totzeitkorrektur zu befürchten sind. Die Konzentration darf aber auch nicht zu klein werden, da auch die seltenen Isotope in ihrer Häufigkeit mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden sollen. Hier ist der große dynamische Meßbereich von 6-7 Zehnerpotenzen beim ICP-MS von Vorteil. Wenn neben dem Hauptisotop mit fast 100 % Häufigkeit auch ein Isotop mit einer Häufigkeit <0,1 % bestimmt werden soll, ist hierzu schon ein Meßbereich von über 4 Zehnerpotenzen erforderlich. Die Mischung beider Standards ist so angesetzt, daß sich ein Isotopenverhältnis von nahezu 1:1 zwischen Spike- und Referenzisotop ergibt.

In den folgenden Tabellen (Tabelle 7.2 bis Tabelle 7.29) sind neben den Meßwerten der Isotopenverteilung im Spike auch die natürlichen Isotopenverteilungen, das natürliche Atomgewicht und die jeweiligen Fehler nach [212] mit angegeben. Alle Isotopenhäufigkeiten sind in % angegeben. Die Atomgewichte der Isotopenstandards sind nach Gleichung 6.7 aus der gemessenen Isotopenverteilung und den Isotopenmassen aus [240] berechnet. Tabelle 7.1 beschreibt die Angaben in den Tabellen der Isotopenstandards.

Angaben zu den einzelnen Isotopenstandards

Tab. 7.1 Erläuterungen zu den Angaben in den folgenden Tabellen.

	Isotop 1	Isotop 2	weitere Isotope
Natur	Isotopenverteilung in der Natur nach [212], angegeben in %.		
Hersteller	Isotopenverteilung im Spike nach Herstellerangabe in %.		
Spike	Eigene Messung der Isotopenverteilung im gelösten Spike in %.		
Vergleich	Vergleichswerte der Isotopenverteilung nach [238] in den gleichen Lösungen wie beim „Spike“ in %.		
Merck	Vergleichswerte der Isotopenverteilung nach [239] in den gleichen Lösungen wie beim „Spike“ in %.		

$M_r(\text{Natur})$: Relative Atommasse vom Element bei der natürlichen Isotopenverteilung.

$M_r(\text{Spike})$: Relative Atommasse vom Spike, berechnet aus den Angaben der Tabelle.

Die Fehler bei den Gehaltsangaben ergeben sich aus der 3σ - Standardabweichung der Wiederholmessungen an den einzelnen Proben.

Antimon

Etwa 11 mg des Isotopenstandards in elementarer Form werden mit 1 mL HF in einem Druckaufschluß gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.2 Isotopenverteilung von Antimon.

	121	123
Natur	57,21(5)	42,79(5)
Hersteller	0,95±0,02	99,05±0,02
Spike	1,1(2)	98,9(1)
Merck	0,91±0,05	99,09±0,05

$M_r(\text{Natur}): 121,760(1)$

$M_r(\text{Spike}): 122,98$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $178 \pm 6 \mu\text{g/g}$ in 1,3 % HF

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $166,2 \pm 4 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $173,2 \mu\text{g/g}$

Barium

Etwa 14 mg Bariumcarbonat (entspricht einem Barium-Gehalt von 10 mg) werden in verd. Salpetersäure gelöst und durch Verdünnen mit Wasser und Salpetersäure auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.3 Isotopenverteilung von Barium.

	130	132	134	135	136	137	138
Natur	0,106(1)	0,101(1)	2,417(18)	6,592(12)	7,854(24)	11,232(24)	71,698(42)
Hersteller	<0,09	<0,09	0,16	94,0	2,87	0,64	2,33
Spike	<0,01	0,03(1)	0,27(9)	93,86(1)	3,03(10)	0,65(3)	2,15(6)
Merck				93,79±0,15			2,63±0,07

$M_r(\text{Natur}): 137,327(7)$

$M_r(\text{Spike}): 135,09$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $200 \pm 5 \mu\text{g/g}$ in ca. 5 % HNO_3

Eigene Messung (GF-AAS): $196,9 \mu\text{g/g}$

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $191,1 \pm 5,2 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $197,3 \mu\text{g/g}$

Blei

Tab. 7.4 Isotopenverteilung von Blei.

Isotop	204	206	207	208
Natur	1,4(1)	24,1(1)	22,1(1)	52,4(1)
Spike	<0,02(1)	2,16(13)	92,4(2)	5,48(10)
Vergleich	<0,02	2,1	92,4	5,5
Merck		2,05±0,23	92,34±0,80	5,43±0,55

$M_r(\text{Natur}): 207,2(1)$

$M_r(\text{Spike}): 207,16$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 308 µg/g

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 307 ± 6 µg/g

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): 310 ± 5 µg/g

Merck (ICP-AES): 305,3 µg/g

Gehalt der verdünnten Lösung: $18,4 \pm 0,8$ µg/g

Bor

Etwa 150 mg der mit ^{10}B angereicherten Borsäure (entspricht einem Bor-Gehalt von ca. 25 mg) werden in Wasser gelöst und durch Verdünnen mit Wasser und Salpetersäure auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.5 Isotopenverteilung von Bor.

Isotop	10	11
Natur	19,9(7)	80,1(7)
Spike	97,8(3)	2,2(4)
Merck	98,74±0,17	1,26±0,17

$M_r(\text{Natur}): 10,811(7)$

$M_r(\text{Spike}): 10,02$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 491 ± 10 µg/g in 2 % HNO_3

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $471,9 \pm 5$ µg/g

Merck (ICP-AES): 432,4 µg/g

Cadmium

Tab. 7.6 Isotopenverteilung von Cadmium.

Isotop	106	108	110	111	112	113	114	116
Natur	1,25(6)	0,89(3)	12,49(18)	12,80(12)	24,13(21)	12,22(12)	28,73(42)	7,49(18)
Spike	<0,01(1)	<0,01(1)	0,12(5)	0,12(5)	1,28(3)	95,8(2)	2,47(3)	0,21(4)
Vergleich	<0,01	<0,01	0,1	0,1	1,3	95,8	2,5	0,2
Merck					1,40±0,03	94,52±0,08	2,60±0,05	

$M_r(\text{Natur}): 112,411(8)$

$M_r(\text{Spike}): 113,01$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 347 µg/g

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 351 ± 6 µg/g

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): 326 ± 5 µg/g

Merck (ICP-AES): 354 µg/g

Gehalt der verdünnten Lösung: $15,3 \pm 0,8$ µg/g

Cer

Etwa 12 mg Cerdioxid (entspricht einem Cer-Gehalt von ca. 10 mg) werden in je 2 mL $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ gelöst und durch Verdünnen mit Wasser auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.7 Isotopenverteilung von Cer.

Isotop	136	138	140	142
Natur	0,185(2)	0,251(2)	88,450(51)	11,114(51)
Hersteller	-	-	5,80	94,20
Spike	0,02(1)	0,11(4)	6,12(10)	93,75(5)

$M_r(\text{Natur}): 140,116(1)$

$M_r(\text{Spike}): 141,85$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 201 ± 10 in 3,5 % HNO_3

Chrom

Tab. 7.8 Isotopenverteilung von Chrom.

Isotop	50	52	53	54
Natur	4,345(13)	83,789(18)	9,501(17)	2,365(7)
Spike	0,04(2)	3,6(10)	96,4(2)	<0,1(2)
Vergleich	<0,05	3,4	96,4	0,2
Merck	<0,1	3,60±0,05	96,4±0,1	<0,1

$M_r(\text{Natur}): 51,9961(6)$

$M_r(\text{Spike}): 52,98$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 391 µg/g

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 646 ± 7 µg/g

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): 637 ± 4 µg/g

Merck (ICP-AES): 627,9 µg/g

Gehalt der verdünnten Lösung: $32,4 \pm 0,5$ µg/g

Eisen

Tab. 7.9 Isotopenverteilung von Eisen.

Isotop	54	56	57	58
Natur	5,845(35)	91,754(36)	2,119(10)	0,282(4)
Spike	0,12(1)	5,7(6)	94,2(35)	0,12(1)
Vergleich	0,2	9,4	90,1	0,3
Merck		9,07±0,12	90,60±0,26	

Die Bestimmung der Isotopenverteilung wurde hier, wie bei allen anderen Isotopenstandards auch, mit der Zerstäubung der flüssigen Proben im feuchten Plasma bestimmt. Durch den hohen Untergrund vor allem auf den Massen 56 ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) und 57 ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) kommt es bei der Bestimmung der Isotopenverteilung allerdings zu größeren Fehlern. Zusätzlich zu dem angegebenen Fehler, der nur das Rauschen der Meßwerte ausdrückt, kommt auch noch der systematische Fehler hinzu, der bei hohem Untergrund nicht ausreichend korrigiert wird.

Im Gegensatz zu allen anderen Messungen ist der relative Fehler bei allen Isotopen in der gleichen Größenordnung (Zwischen 3 und 4 %). Normalerweise hat das Hauptisotop einen relativen Fehler von unter 0,2 %.

M(Natur): 55,845(2)

M(Spike): 56,90

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 287 µg/g

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 320 ± 15 µg/g

Eigene Messung (GF-AAS): 588 µg/g

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): 342 ± 7 µg/g

Merck (ICP-AES): 365,4 µg/g

Gehalt der verdünnten Lösung: $56,8 \pm 10$ µg/g

Hafnium

Etwa 17 mg Hafniumdioxid (entspricht einem Hafnium-Gehalt von ca. 14 mg) werden mit 1 mL HF in einem Druckaufschluß gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.10 Isotopenverteilung von Hafnium.

Isotop	174	176	177	178	179	180
Natur	0,16(1)	5,26(7)	18,60(9)	27,28(7)	13,62(2)	35,08(16)
Hersteller	<0,05	0,8	1,9	92,4	3,3	1,6
Spike	<0,01(1)	0,2(1)	2,3(3)	91,5(2)	4,1(9)	1,9(4)

$M_r(\text{Natur}): 178,49(2)$

$M_r(\text{Spike}): 178,05$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 297 ± 10 in 1,3 % HF

Kupfer

Tab. 7.11 Isotopenverteilung von Kupfer.

Isotop	63	65
Natur	69,17(3)	30,83(3)
Spike	0,31(5)	99,69(2)
Vergleich	0,3	99,7
Merck	$0,74 \pm 0,22$	$99,26 \pm 0,22$

$M_r(\text{Natur}): 63,546(3)$

$M_r(\text{Spike}): 64,99$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 294 $\mu\text{g/g}$

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 287 ± 5 $\mu\text{g/g}$

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): 289 ± 4 $\mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): 282,2 $\mu\text{g/g}$

Gehalt der verdünnten Lösung: $22,7 \pm 0,5$ $\mu\text{g/g}$

Lithium

Tab. 7.12 Isotopenverteilung von Lithium.

Isotop	6	7
Natur	7,59(4)	92,41(4)
Spike	95,6(3)	4,4(10)
Vergleich	95,5	4,5

$M_r(\text{Natur}): 6,941(2)$

$M_r(\text{Spike}): 6,04$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: ca. 2000 $\mu\text{g/g}$

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $2033 \pm 10 \mu\text{g/g}$

Vergleichswerte Merck (ICP-AES): 2058 $\mu\text{g/g}$

Gehalt der verdünnten Lösung: $13,8 \pm 1 \mu\text{g/g}$

Magnesium

Etwa 16 mg Magnesiumoxid (entspricht einem Magnesium-Gehalt von ca. 10 mg) werden mit 3 mL konz. HNO_3 gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.13 Isotopenverteilung von Magnesium.

Isotop	24	25	26
Natur	78,99(4)	10,00(1)	11,01(3)
Hersteller	5,45	93,00	1,55
Spike	4,0(10)	94,6(3)	1,4(8)
Merck	$6,37 \pm 1,05$	$91,65 \pm 1,17$	1,98

$M_r(\text{Natur}): 24,3050(6)$

$M_r(\text{Spike}): 24,96$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $175,9 \pm 5 \mu\text{g/g}$ in ca. 5,5 % HNO_3

Eigene Messung (GF-AAS): $183 \pm 15 \mu\text{g/g}$

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $178,0 \pm 15,2 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $175,9 \mu\text{g/g}$

Molybdän

Tab. 7.14 Isotopenverteilung von Molybdän.

Isotop	92	94	95	96	97	98	100
Natur	14,84(35)	9,25(12)	15,92(13)	16,68(2)	9,55(8)	24,13(31)	9,63(23)
Spike	0,58(6)	0,21(4)	0,34(5)	0,39(4)	0,27(4)	1,02(9)	97,19(3)
Vergleich	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	1,0	97,3
Merck			0,29±0,01			0,97±0,02	97,56±0,21

$M_r(\text{Natur}): 95,94(1)$

$M_r(\text{Spike}): 99,89$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 175 µg/g

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $174,9 \pm 4$ µg/g

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $174,0 \pm 3$ µg/g

Merck (ICP-AES): 170,5 µg/g

Gehalt der verdünnten Lösung: $22,1 \pm 0,8$ µg/g

Nickel

Tab. 7.15 Isotopenverteilung von Nickel.

Isotop	58	60	61	62	64
Natur	68,0769(89)	26,2231(77)	1,1399(6)	3,6345(17)	0,9256(9)
Spike	3,44(4)	6,12(4)	88,84(2)	1,4(3)	0,2(1)
Vergleich	3,5	6,1	88,8	1,4	0,2
Merck	3,06±0,53	5,98±0,17	88,19±0,75		

$M_r(\text{Natur}): 58,6934(2)$

$M_r(\text{Spike}): 60,86$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 228 µg/g

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 229 ± 3 µg/g

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $221,8 \pm 4$ µg/g

Merck (ICP-AES): 220,0 µg/g

Gehalt der verdünnten Lösung: $21,2 \pm 0,8$ µg/g

Palladium

Etwa 10 mg elementares Palladium wird in 8 mL Königswasser gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.16 Isotopenverteilung von Palladium.

Isotop	102	104	105	106	108	110
Natur	1,02(1)	11,14(8)	22,33(8)	27,33(3)	26,46(9)	11,72(9)
Hersteller	0,01	98,98	0,47	0,38	0,16	<0,01
Spike	0,01(2)	97,7(2)	1,0(8)	0,7(6)	0,4(6)	0,2(3)
Merck		98,31±0,03	0,72±0,02	0,45±0,01		

$M_r(\text{Natur}): 106,42(1)$

$M_r(\text{Spike}): 104,06$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $202 \pm 5 \mu\text{g/g}$ in 2,6 % HNO_3 , 4,4 % HCl

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $178,4 \pm 2,3 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $189,1 \mu\text{g/g}$

Platin

Etwa 10 mg elementares Platin wird in 8 mL Königswasser gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.17 Isotopenverteilung von Platin.

Isotop	190	192	194	195	196	198
Natur	0,014(1)	0,782(7)	32,967(99)	33,832(10)	25,242(41)	7,163(55)
Hersteller	<0,05	<0,05	0,83	1,23	2,23	95,71
Spike	<0,01(1)	0,02(1)	0,86(5)	1,24(6)	2,25(6)	95,63(1)
Merck			1,64±0,10	1,96±0,08		93,68±0,24

$M_r(\text{Natur}): 195,078(2)$

$M_r(\text{Spike}): 197,88$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $187,5 \pm 4 \mu\text{g/g}$ in ca. 2,6 % HNO_3 , 4,4 % HCl

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $198,8 \pm 8,1 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $183,8 \mu\text{g/g}$

Rhenium

Etwa 10 mg elementares Rhenium wird in je 2 mL HNO₃/H₂O₂ gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.18 Isotopenverteilung von Rhenium.

Isotop	185	187
Natur	37,40(2)	62,60(2)
Hersteller	94,8	5,2
Spike	94,35(1)	5,65(5)

M_r(Natur): 186,207(1)

M_r(Spike): 185,11

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 191 ± 5 µg/g in ca. 3,5 % HNO₃

Selen

Etwa 10 mg elementares Selen wird in 2,8 mL Salpetersäure gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.19 Isotopenverteilung von Selen.

Isotop	74	76	77	78	80	82
Natur	0,89(4)	9,37(29)	7,63(16)	23,77(28)	49,61(41)	8,73(22)
Hersteller	0,06	0,66	94,38	3,02	1,61	0,27
Spike	<0,1(1)	0,8(10)	94,1(5)	3,0(10)	*	0,5(4)

*Masse 80 ist nicht gemessen; für die Isotopenverteilung sind alle anderen Isotope zusammen auf 98,4 % korrigiert. Eine Messung auf Masse 80 ist wegen des hohen Untergrundes durch ⁴⁰Ar₂⁺ nicht möglich.

M_r(Natur): 78,96(3)

M_r(Spike): 77,08

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 234 ± 25 µg/g in ca. 3,6 % HNO₃

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): 247,1 ± 32,1 µg/g

Merck (Polarographie): 260 µg/g

Silber

Etwa 10 mg elementares Silber wird in 5 mL Salpetersäure gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.20 Isotopenverteilung von Silber.

Isotop	107	109
Natur	51,839(8)	48,161(8)
Hersteller	98,22(5)	1,78(5)
Spike	97,99(1)	2,01(3)
Merck	98,17±0,08	1,83±0,08

$M_r(\text{Natur}): 107,8682(2)$

$M_r(\text{Spike}): 107,04$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $210 \pm 3 \mu\text{g/g}$ in ca. 6,5 % HNO_3

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $213,3 \pm 2,6 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $211,1 \mu\text{g/g}$

Strontium

Etwa 17 mg Strontiumcarbonat (entspricht einem Strontium-Gehalt von 10 mg) werden in verd. Salpetersäure gelöst und durch Verdünnen mit Wasser und Salpetersäure auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.21 Isotopenverteilung von Strontium.

Isotop	84	86	87	88
Natur	0,56(1)	9,86(1)	7,00(1)	82,58(1)
Hersteller	0,02(1)	96,84(3)	1,00(2)	2,14(3)
Spike	0,01(1)	96,8(1)	1,0(8)	2,2(8)
Merck		96,58±0,04		2,35±0,03

$M_r(\text{Natur}): 87,62(1)$

$M_r(\text{Spike}): 86,06$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $211 \pm 4 \mu\text{g/g}$ in ca. 5 % HNO_3

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $208,3 \pm 5,3 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $210,8 \mu\text{g/g}$

Thallium

Etwa 6,4 mg Tl_2O_3 (entspricht einem Thallium-Gehalt von 5,7 mg) werden in verd. Salpetersäure gelöst und durch Verdünnen mit Wasser und Salpetersäure auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.22 Isotopenverteilung von Thallium.

Isotop	203	205
Natur	29,524(14)	70,476(14)
Hersteller	97,29	2,71
Spike	97,24(3)	2,76(3)

$M_r(\text{Natur})$: 204,3833(2)

$M_r(\text{Spike})$: 203,06

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $114 \pm 4 \mu\text{g/g}$ in ca. 2,5 % HNO_3

Titan

Etwa 17 mg Titandioxid (entspricht einem Titan-Gehalt von ca. 10 mg) werden mit 1 mL konz. HF in einem Druckaufschluß gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.23 Isotopenverteilung von Hafnium.

Isotop	46	47	48	49	50
Natur	8,25(3)	7,44(2)	73,72(3)	5,41(2)	5,18(2)
Hersteller	1,87	80,1(1)	15,8	1,11	1,1
Spike	1,9(3)	79,0(1)	16,8(8)	1,2(2)	1,2(2)
Merck		$78,81 \pm 0,30$	$16,89 \pm 0,26$		

$M_r(\text{Natur})$: 47,867(1)

$M_r(\text{Spike})$: 46,3

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $194,9 \pm 5 \mu\text{g/g}$ in ca. 1,3 % HF

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $188,8 \pm 1,2 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $192,7 \mu\text{g/g}$

Uran

Tab. 7.24 Isotopenverteilung von Uran und Uran-235 im Isotopenstandard.

Isotop	234	235	236	238
Natur	0,0055(2)	0,7200(51)	---	99,2745(106)
Spike	1,0(5)	93,2(1)	---	5,7(8)
Vergleich	1,3	93,3	---	5,4
Merck	1,12	93,13±0,18		5,75±0,18

$M_r(\text{Natur}): 238,0289(1)$

$M_r(\text{Spike}): 235,16$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: 211 µg/g

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 12 µg/g

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $5,6 \pm 0,1$ µg/g

Gehalt der verdünnten Lösung: $2,1 \pm 0,5$ µg/g

Uran-236

Tab. 7.25 Isotopenverteilung von Uran und Uran-236 im Isotopenstandard.

Isotop	234	235	236	238
Natur	0,0055(2)	0,7200(51)	---	99,2745(106)
Spike	<0,01	0,07(2)	99,88(1)	0,05(1)
Vergleich[241]	0,0005(1)	0,0058(9)	99,958(2)	0,036(2)

$M_r(\text{Natur}): 238,0289(1)$

$M_r(\text{Spike}): 236,00$

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung [241]: 70 ng/g in 8 m HNO₃

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): 69,8 ng/g

Wolfram

Etwa 7 mg elementares Wolfram wird in je 2,5 mL HNO₃/H₂O₂ und 1 mL HF gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.26 Isotopenverteilung von Wolfram.

Isotop	180	182	183	184	186
Natur	0,12(1)	26,50(16)	14,31(4)	30,64(2)	28,43(19)
Hersteller	-	2,11	96,3	1,58	0,01
Spike	<0,05(1)	2,4(1)	95,3(1)	2,0(2)	0,3(1)
Merck		2,48±0,05	94,89±0,12	2,09±0,06	

$M_r(\text{Natur})$: 183,84(1)

$M_r(\text{Spike})$: 183,01

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $119 \pm 5 \mu\text{g/g}$ in ca. 3,5 % HNO₃

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $120,0 \pm 4,3 \mu\text{g/g}$

Zink

Tab. 7.27 Isotopenverteilung von Zink.

Isotop	64	66	67	68	70
Natur	48,63(60)	27,90(27)	4,10(13)	18,75(51)	0,62(3)
Spike	1,74(3)	4,90(6)	88,71(2)	4,58(8)	0,07(2)
Vergleich	1,7	4,5	89,7	4,1	<0,05
Merck		2,75±0,10	89,99±0,47	3,32±0,10	

$M_r(\text{Natur})$: 65,39(2)

$M_r(\text{Spike})$: 66,97

Gehaltsbestimmung:

Angabe der Ausgangslösung: $265 \mu\text{g/g}$

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $269 \pm 5 \mu\text{g/g}$

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $272,5 \pm 4 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): 261,2

Gehalt der verdünnten Lösung: $21,2 \pm 0,8 \mu\text{g/g}$

Zinn

Etwa 13 mg Zinndioxid (entspricht einem Zinn-Gehalt von ca. 10 mg) wird mit 1 mL konz. HF in einem Druckaufschluß gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.28 Isotopenverteilung von Zinn.

Isotop	112	114	115	116	117	118	119	120	122	124
Natur	0,97(1)	0,66(1)	0,34(1)	14,54(9)	7,68(7)	24,22(9)	8,59(4)	32,58(9)	4,63(3)	5,79(5)
Hersteller	0,02(1)	0,03(1)	0,09(1)	2,56(3)	84,32(1)	9,42(4)	1,21(2)	1,98(2)	0,17(1)	0,20(1)
Spike	<0,1(1)	<0,1(1)	0,1(1)	2,6(4)	84,1(1)	9,5(8)	1,2(8)	2,1(6)	0,2(1)	0,2(1)
Merck					82,84	9,61		2,31		
					±0,19	±0,10		±0,07		

$M_r(\text{Natur}): 118,710(7)$

$M_r(\text{Spike}): 117,18$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $204 \pm 13 \mu\text{g/g}$ in ca. 1,3 % HF

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $197,4 \pm 8,9 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $194,9 \mu\text{g/g}$

Zirkonium

Etwa 13 mg Zirkoniumdioxid (entspricht einem Zirkonium-Gehalt von ca. 10 mg) wird mit 1 mL konz. HF in einem Druckaufschluß gelöst und anschließend auf ca. 50 mL aufgefüllt.

Tab. 7.29 Isotopenverteilung von Zirkonium.

Isotop	90	91	92	94	96
Natur	51,45(40)	11,22(5)	17,15(8)	17,38(28)	2,80(9)
Hersteller	5,09	91,10	2,51	1,12	0,18
Spike	5,6(4)	90,2(1)	2,7(6)	1,3(2)	0,2(1)
Merck	5,00±0,32	90,30±0,51			

$M_r(\text{Natur}): 91,224(2)$

$M_r(\text{Spike}): 91,02$

Gehaltsbestimmung:

Eigene Messung (Inverse Isotopenverdünnung): $190,9 \pm 4 \mu\text{g/g}$ in ca. 1,3 % HF

Vergleichswerte Merck (Inverse Isotopenverdünnung): $189,6 \pm 5,1 \mu\text{g/g}$

Merck (ICP-AES): $179,5 \mu\text{g/g}$

7.2 Anwendungen

Uran in Prozeßchemikalien

Eine Anwendung, bei der die Isotopenverdünnung einen wichtigen Beitrag zur Richtigkeit der Ergebnisse leisten kann, ist die Bestimmung von Uran in hochreinen Prozeßchemikalien, wie Säuren und Wasser [192].

Konzentrierte Säuren können wegen ihrer korrosiven Eigenschaften nicht direkt gemessen werden. Eine einfache Verdünnung der Säuren führt allerdings auch zu einer Verdünnung der Analyten, so daß die für die Ultraspurenanalytik benötigten Nachweisgrenzen nicht mehr zu erreichen sind. Als Ausweg bietet sich ein Eindampfen der Ausgangslösung und anschließendes Wiederaufnehmen mit einer weniger korrosiven Matrix an. Hierbei ist auch eine Anreicherung möglich, wenn die Aufnahme mit einem geringeren Volumen als bei der Ausgangslösung erfolgt. Allerdings ist das Eindampfen mit einem größeren Zeitaufwand verbunden.

Eine anderes Verfahren der Anreicherung von Analyten ist der Einsatz von Ionenaustauschern. Eine direkte Anwendung ist zwar nur auf Wasser und nicht auf konzentrierte Säuren möglich, doch auch bei der Anreicherung der Spuren aus Wasser besteht im Ultraspurenbereich die Gefahr der Kontamination der Probe durch den Ionenaustauscher [242]. Diese Gefahr ist für Uran zwar gering, für Elemente wie Na, K, Ca,... muß aber hierauf geachtet werden.

Wegen der besseren Eignung für die Analyse konzentrierter Säuren wird bei dem hier vorgestellten Verfahren die Methode des Eindampfens gewählt. Um Kontaminationen von außen vorzubeugen, erfolgen alle Arbeiten unter Reinraumbedingungen. Jeweils 10 mL der Säuren werden in 10 mL Oak-Ridge Zentrifugenröhrchen aus FEP gefüllt. Diese Röhrchen passen in die Bohrungen eines Aluminiumblockes, der durch einen Magnetrührer erhitzt wird und für diese Aufgabe konstruiert wurde [243]. Dieser Aluminiumblock bietet Platz für 49 Proben. Für das Abdampfen der Flußsäure wird der Aluminiumblock auf 140°C erhitzt und die Säure verdampft, ohne zu sieden. Nach 6 bis 8 Stunden sind die Proben bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand kann mit 5 mL verdünnter Salpetersäure aufgenommen werden. Insgesamt findet nur eine Anreicherung um den Faktor 2 statt, aber das Ziel dieses Verfahrens ist der schnelle Austausch der Matrix und nicht eine Anreicherung der Analyten. Hierzu müßte eine deutlich größere Probenmenge eingesetzt werden, entsprechend vergrößert sich dann auch der Zeitaufwand.

Die Wiederfindungsrate für Uran beim Eindampfen beträgt $90 \pm 10 \%$. Damit diese Unsicherheit sich nicht auf das Ergebnis auswirkt, wird zur Kalibration der Messung die Isotopenverdünnungstechnik angewendet. Die Spikezugabe erfolgt vor dem Eindampfen, und die möglichen Verluste ändern das Isotopenverhältnis nicht mehr. Für eine sichere Bestimmung des Isotopenverhältnisses ist eine hohe Zählrate nötig, daher wird zur Messung ein Hocheffektiver Zerstäuber eingesetzt.

Der Einfluß unterschiedlicher Zerstäubersysteme auf die Präzision einer Messung kann durch „Unpräzisions-Kennlinien“ [5, 244, 245] verdeutlicht werden. Hier wird die Standardabweichung gegen die Konzentration aufgetragen. Da keine weiteren Änderungen am System vorgenommen werden, werden die Änderungen der Standardabweichung vor allem durch die Zerstäuber verursacht. Die entstehenden Kurven beschreiben die Präzision oder genauer die Unpräzision von Meßwerten einer bestimmten Konzentration. Diese Kurven verlaufen typischerweise bei hohen Konzentrationen flach, d. h. die Standardabweichung der Meßwerte wird nicht von der Konzentration bestimmt, sondern vom Rauschen im gesamten System. Diese restliche Unpräzision beträgt beim ICP-MS mit V-Spalt-Zerstäuber ca. 3-5 %. Bei kleineren Konzentrationen, also bei kleineren Zählraten, steigt die Kurve steil an, eine Unpräzision von 33 % entspricht der Nachweisgrenze.

Abbildung 7.1 zeigt die Unpräzisionskennlinie am Beispiel von Uran in 8 % HNO_3 gemessen mit dem V-Spalt-Zerstäuber. Gemessen wird eine Mischung aus einem Uranstandard mit natürlicher Isotopenverteilung und einem ^{235}U -Isotopenstandard; das Verhältnis von 235/238 ist nahezu 1:1. Aufgetragen sind die Kurven für die einzelnen Isotope und das Isotopenverhältnis.

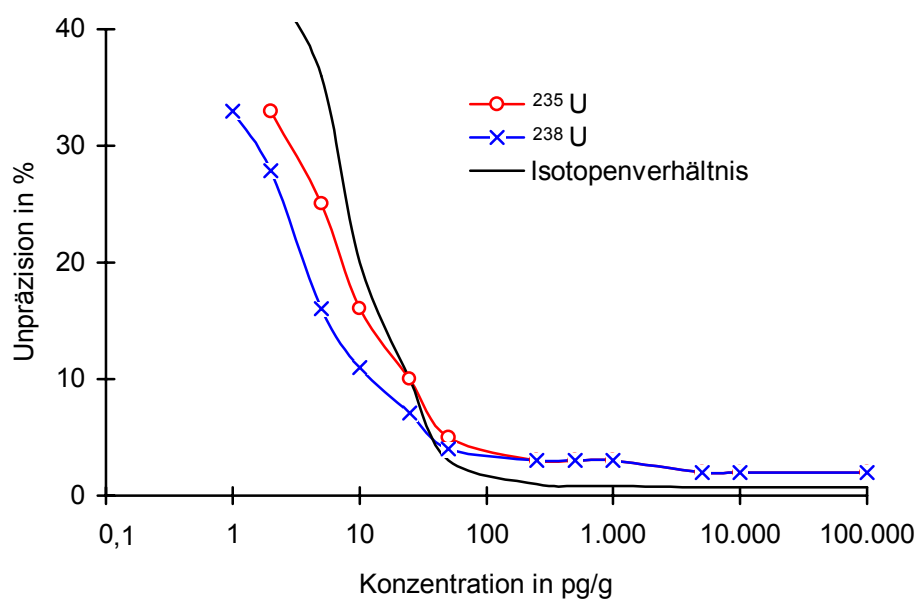


Abb. 7.1 Unpräzisionskennlinien für 2 Uran-Isotope und das Isotopenverhältnis. Gemessen mit V-Spalt Zerstäuber in 8 % HNO_3 .

Die Kurven für ^{235}U und ^{238}U verlaufen nahezu identisch und haben den typischen Verlauf für ein ICP-MS mit V-Spalt Zerstäuber. Das Isotopenverhältnis hat bei höheren Konzentrationen eine bessere Präzision, verschlechtert sich aber bei kleinen Zählraten schneller als bei den Einzelmessungen. Hier zeigt sich die Stärke der Isotopenverdünnung, bei ausreichenden Zählraten Ergebnisse hoher Präzision zu liefern.

In Abbildung 7.2 sind die Unpräzisionskennlinien für den Ultraschallzerstäuber (USN), Hocheffektiven Zerstäuber (HEN) und den V-Spalt bei der Messung von 2 % Salpetersäure und den V-Spalt bei der Messung von 5 % Flußsäure gezeigt. Für die Messung von Flußsäure ist die Verwendung einer Zerstäuberkammer aus Teflon und einer HF-Torch, bei der das Injektorrohr aus Aluminiumoxid statt aus Quarzglas besteht, erforderlich.

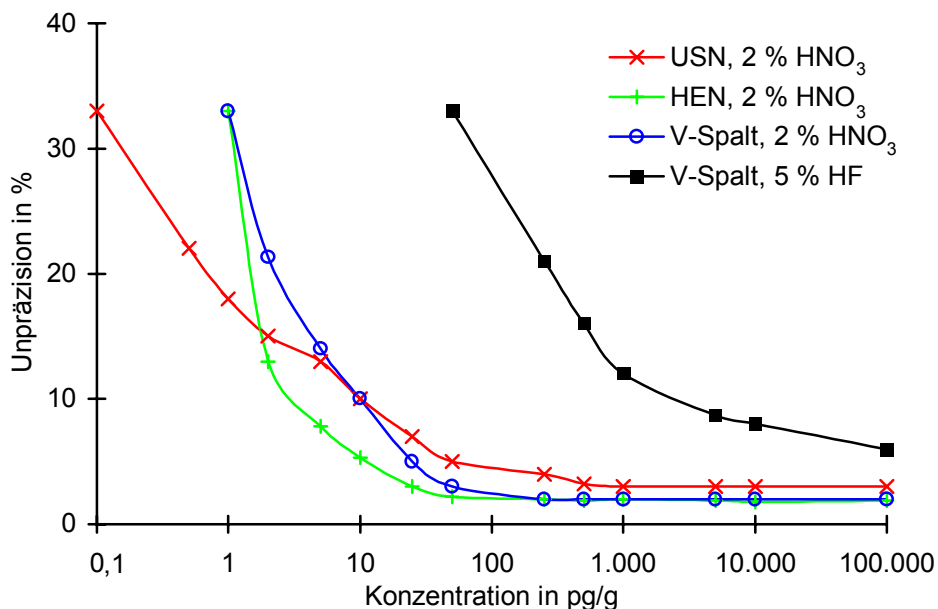


Abb. 7.2 Unpräzisionskennlinien für verschiedene Zerstäuber bei der Messung von Uran. Bei der HF-Messung wird eine Teflon-Zerstäuberkammer und eine HF-Torch verwendet.

Der HEN hat gegenüber dem V-Spalt Vorteile durch eine bessere Präzision bei Konzentrationen kleiner als 100 pg/g. Der Ultraschallzerstäuber hat bei höheren Konzentrationen eine geringere Präzision als die anderen Zerstäuber, seine Stärke liegt im Bereich kleiner Konzentrationen. Die geringe Leistungsfähigkeit vom V-Spalt bei der Messung der verdünnten Flußsäure zeigt deutlich, wie groß der Gewinn an Empfindlichkeit und Nachweisgrenze durch die Abtrennung der Matrix ist. Verantwortlich ist hier in erster Linie die Teflon-Zerstäuberkammer, die auch bei der Messung von Wasser ein ähnliches Verhalten zeigt.

Mit der Kombination aus Isotopenverdünnung (Gewinn an Präzision), Eindampfen der Probe (Gewinn an Empfindlichkeit) und der Ultraschallzerstäubung ergeben sich die in Tabelle 7.30 gezeigten Nachweisgrenzen für Uran.

Tab. 7.30 Nachweisgrenzen für Uran in verschiedenen Matrices unter Verwendung von Ultraschallzerstäubung und der vorgestellten Anreicherung.

Matrix	Nachweisgrenze
Reinstwasser	50 fg/g
HNO ₃ (65 %)	50 f/g
HF (50 %)	100 fg/g

Eine weitere Steigerung der Nachweisgrenze um den Faktor 100 ist durch den Einsatz eines Sektorfeld-ICP-MS möglich [192], das für die Messung von Uran im niedrig auflösenden Modus betrieben werden kann. Hier führt der geringere Untergrund bei der Messung zu den verbesserten Nachweisgrenzen. In Tabelle 7.31 sind die Urangehalte verschiedener Prozeßchemikalien angegeben, die mit dem beschriebenen Verfahren und dem Quadrupol-ICP-MS gemessen wurden.

Tab. 7.31 zeigt die gemessenen Urangehalte in verschiedenen Matrices.

Chemikalie	Urangehalt
SG-Wasser (Reinstwassersystem „Clear UV“, Firma SG-Wasser)	< Nachweisgrenze
HNO ₃ (ca. 65 %) zweifach destilliert	< Nachweisgrenze
HNO ₃ (60 %) Merck Ultrapur (Lot: B664118)	100 ± 20 fg/g
HF (48 %) Merck Ultrapur (Lot: B420713)	300 ± 30 fg/g
HF (38 %) Riedel-de-Haën Picopure (Lot: 43560)	500 ± 70 fg/g
HF (50 %) Riedel-de-Haën Puranal (Lot: 50930)	11 ± 2 pg/g
HF (50 %) Riedel-de-Haën Puranal	20 ± 2 pg/g

7.3 Isotopenverhältnismessung mit der ETV

Eisen

Im folgenden Abschnitt wird die Bestimmung der Isotopenverteilung von Eisen mit der ETV-Messung gezeigt. Im feuchten Plasma sind die Massen 56 und 57 durch einen hohen Untergrund von $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ bzw. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ gestört, so daß eine Bestimmung der Isotopenverteilung mit großen Fehlern verbunden ist. Im trockenen Plasma sind diese Störungen nicht vorhanden, so daß die ETV bei der Isotopenmessung von Eisen hilfreich sein kann.

Das Temperaturprofil für die Messung ist in Tabelle 7.32 und Abbildung 7.3 gezeigt.

Tab. 7.32 Temperaturprofil für die ETV-Messung von Eisen.

Schritt	Zeit in Sekunden	Temperatur in °C	Aufnahme
Trocknung	55	115	
Veraschung	10	525	
Atomisierung	8	1800	x
Aufheizen	10	2200	

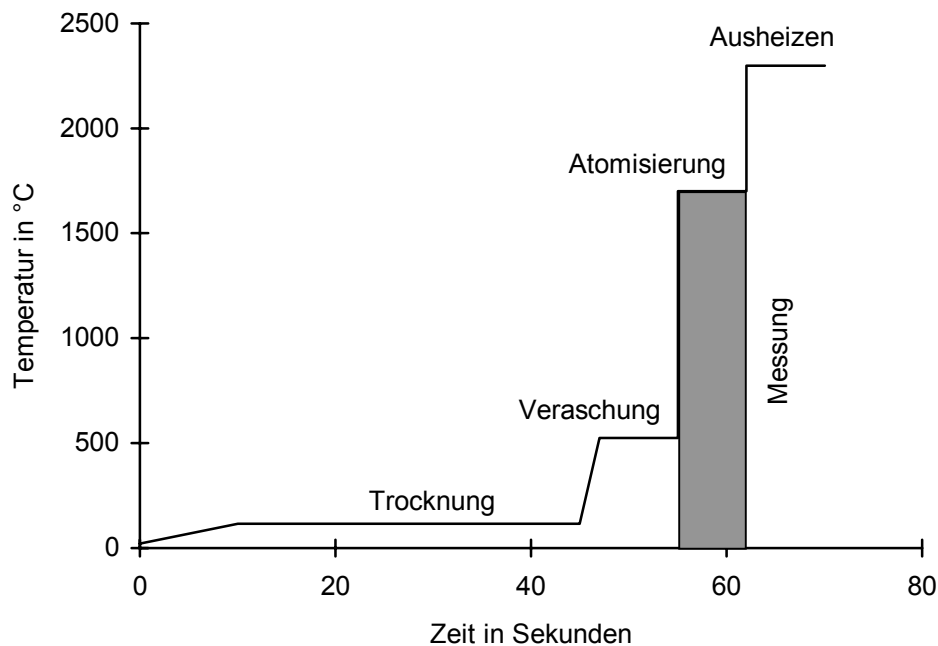


Abb. 7.3 Temperaturprofil für die ETV-Messung von Eisen.

Um zu überprüfen, in wieweit sich der Untergrund auf die Messung der Masse 56 auswirkt, ist in Abbildung 7.4 der Signalverlauf von 100 ng/g Eisen im SIM-Modus im Vergleich zum Untergrundsignal von Wasser gezeigt.

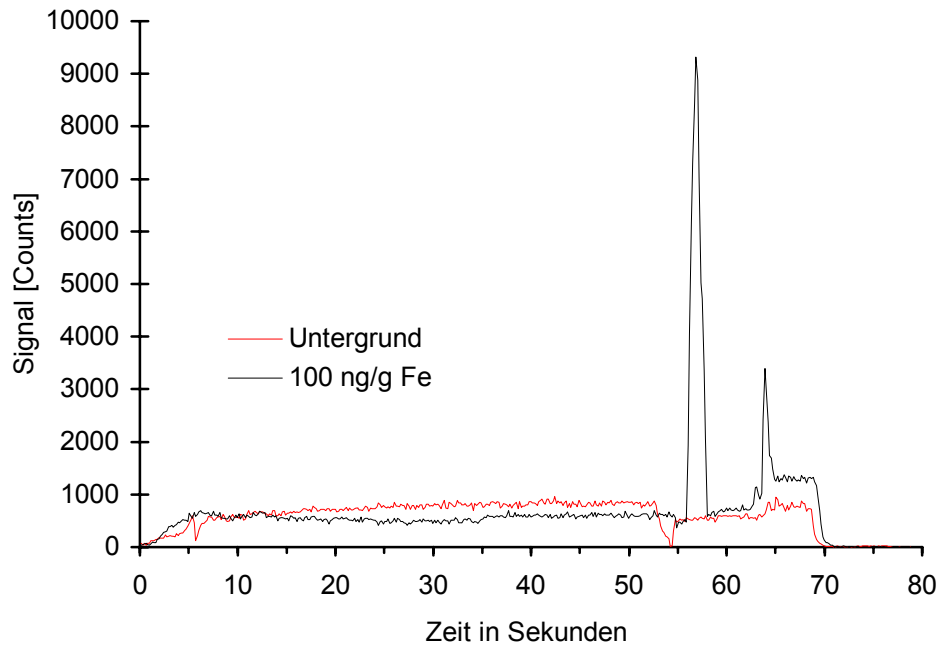


Abb. 7.4 Signal von Wasser und 100 ng/g Eisen im SIM-Modus auf Masse 56 bei einem Probenvolumen von 20 μL .

Zu Beginn der Messung, während der Trocknung, ist ein für die ETV hohes Signal vorhanden. Bei der Messung von Wasser fällt das Signal nach 55 Sekunden deutlich ab und markiert das Ende der Trocknungsphase. Dieser Rückgang ist bei der Messung vom Eisen nicht so deutlich sichtbar. Das eigentliche Signal von Eisen hat eine Dauer von knapp 3 Sekunden. Nach einer Gesamtzeit von 63 Sekunden ist noch ein Signal von Eisen zu sehen, das erst mit dem Ausheizen aus dem Rohr ausgetragen wird. Die Abbildung 7.4 zeigt auch deutlich, daß die richtige Wahl der Integrationsdauer von großer Bedeutung ist, denn auch nach dem Ende des gesuchten Signals ist noch ein hoher Untergrund vorhanden. Wenn nun die Aufnahmedauer länger ist als das eigentliche Signal, verschlechtert sich das Signal/Untergrund-Verhältnis, da viel vom Untergrundsignal gemessen wird. Der hier gezeigte Signalverlauf ist nur bei einer Messung im SIM-Modus zugänglich, bei der Messung von mehreren Isotopen muß der Scan-Modus gewählt werden. Diese Art der Aufnahme läßt allerdings einen Großteil des Signals ungenutzt, da viele Massen mit gemessen werden, die nicht von Interesse sind. Da die Signaldauer nur kurz ist, werden nur kleine Zählraten erhalten. Außerdem wird als Ergebnis nur ein Wert pro Masse ausgegeben, und es kann nicht festgestellt werden, wie viel vom Untergrund in diesem Wert enthalten ist.

Hier würde eine transiente Messung Abhilfe schaffen, die die Signalverläufe mehrerer Isotope aufzeichnet und wo anschließend, wie in der Chromatographie üblich und in [Kapitel 6.5](#) diskutiert, die Fläche des Peaks für jedes Isotop bestimmt werden kann. Beim Betrieb der ETV steht allerdings nur eine Messung in Scan-Modus zur Verfügung, die Signalverläufe sind nicht zugänglich.

Abbildung 7.5 zeigt den Scan einer Lösung mit 100 ng/g Eisen mit der natürlichen Isotopenverteilung, 87 ng/g ^{57}Fe -Isotopenstandard und dem durch Wasser verursachten Untergrund.

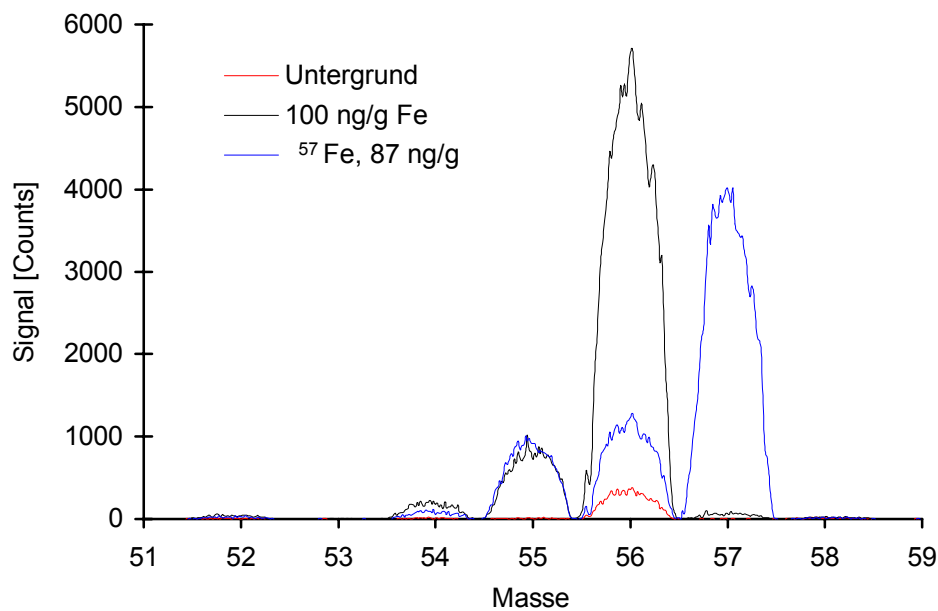


Abb. 7.5 ETV-Scan von Eisen, ^{57}Fe -Isotopenstandard und Wasser. Die beiden Eisenproben enthalten 10 ng/g Mangan als Innerem Standard, das Probenvolumen beträgt 20 μL .

Das Bild zeigt die Isotopenverteilung für Eisen. Zur quantitativen Auswertung eignen sich diese Messungen nicht, da die Zählraten zu klein sind. Die Zählrate kann durch eine größere Konzentration verbessert werden, allerdings schwanken die Isotopenverhältnisse von Messung zu Messung sehr stark. Die Erklärung dafür ergibt sich aus dem Signalverlauf (Abbildung 7.4). Durch eine größere Konzentration wird das Signal kaum breiter, sondern vor allem höher. Dieses hohe und spitze Signal wird beim Scannen nicht zuverlässig genug erfaßt. Auch die Isotopenverteilung vom ^{57}Fe -Isotopenstandard kann mit der ETV nicht bestimmt werden. Auf der Masse 57 ist ein großes Signal von $^{57}\text{Fe}^+$ und ein kleiner Untergrund zu beobachten. Auf Masse 56 aber ist auch in der ETV noch ein Untergrund von ArO^+ vorhanden, der die Messung von $^{56}\text{Fe}^+$, das zudem im Isotopenstandard nur in geringer Häufigkeit vorliegt, zusätzlich beeinträchtigt.

In Tabelle 7.33 sind die Ergebnisse der ETV-Messung von Eisen zusammengefaßt und werden mit den Werten von einer Zerstäubermessung mit feuchtem Plasma verglichen. Die ETV ist sowohl bei den absoluten wie auch bei den relativen Nachweisgrenzen dem Zerstäuber überlegen, allerdings nicht bei der Präzision der Isotopenverhältnisse.

Tab. 7.33 Ergebnisse der Messung von Eisen mit der ETV und dem V-Spalt-Zerstäuber. Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden jeweils 10 Wiederholungsmessungen durchgeführt.

	ETV	V-Spalt
Linearer Bereich, Masse 56	3-4 Dekaden	2 Dekaden
Linearer Bereich, Masse 57	4 Dekaden	3 Dekaden
NWG (SIM-Modus, Masse 56)	1 ng/g (50 fg absolut)	
Unpräzision bei 100 ng/g Fe	20 %	
NWG (Scan-Modus):	5 ng/g (250 fg absolut)	100 ng/g (20 ng absolut)
Unpräzision bei 100 ng/g Fe	20 %	33 %
NWG (Peak Jump-Modus)		100 ng/g (20 ng absolut)
Isotopenverhältnis 56/57		
Scan (100 ng/g Fe)	43,292 (10 % RSD)	
Scan (1 µg/g Fe)		43,338 (4 % RSD)
Peak Jump (1 µg/g Fe)		43,327 (5 % RSD)
Isotopenverhältnis in der Natur		43,301

Silber

Um die Eignung der ETV für die Messung von Isotopenverhältnissen, die nicht durch Untergrundsignale beeinträchtigt sind, zu zeigen, werden Messungen am Silber vorgenommen. Silber hat den Vorteil, daß beide Isotope ungestört sind, im mittleren Massenbereich liegen und in der Natur im Verhältnis von nahezu 1:1 vorliegen. Außerdem wird so die Vergleichbarkeit mit anderen Messungen aus [Kapitel 8](#) ermöglicht. Tabelle 7.34 zeigt das verwendete Temperaturprofil.

Tab. 7.34 Temperaturprofil für die ETV-Messung von Silber.

Schritt	Zeit in Sekunden	Temperatur in °C	Aufnahme
Trocknung	50	115	
Veraschung	10	525	
Atomisierung	8	1700	x
Aufheizen	10	2200	

Wie schon im letzten Kapitel erläutert, ist eine Messung mit der ETV nur im Scan-Modus möglich. Eine Aufnahme in Peak-Jump Modus in Kombination mit der ETV läßt die verwendete Gerätesoftware (eigentlich) nicht zu. Tatsächlich kann eine Messung in diesem Modus doch gestartet werden, sie wird vom ICP-MS durchgeführt und die Meßwerte auf der Festplatte gespeichert. Nach dem Speichern stürzt der Computer allerdings ab, die gespeicherten Meßwerte bleiben nach einem Neustart erhalten. Eine weitere Schwierigkeit ist, daß eine Messung im Peak-Jump Modus nicht unmittelbar startet, sondern zwischen dem Startbefehl und der eigentlichen Aufnahme der Meßwerte noch ca. 5 Sekunden vergehen. Diese Zeitdifferenz muß im Temperaturprofil berücksichtigt werden, indem die Aufnahme der Meßwerte scheinbar vor der Atomisierung gestartet wird.

In Tabelle 7.35 sind die Ergebnisse der Silbermessungen mit der ETV zusammengefaßt und werden mit den Werten von einer Zerstäubermessung mit feuchtem Plasma verglichen.

Tab. 7.35 Ergebnisse der Messung von Silber mit der ETV und dem V-Spalt-Zerstäuber. Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden jeweils 10 Wiederholungsmessungen durchgeführt.

	ETV	V-Spalt
Linearer Bereich	4-5 Dekaden	6 Dekaden
NWG (SIM-Modus, Masse 107)	50 pg/g (2,5 fg absolut)	
Unpräzision bei 10 ng/g Ag	15 %	
NWG (Scan-Modus):	200 pg/g	5 pg/g (1 pg absolut)
Unpräzision bei 10 ng/g Ag	20 %	1,5 %
Empfindlichkeit, Masse 107	2,2 Counts/pg/g	8,4 Counts/pg/g
NWG (Peak Jump-Modus)	150 pg/g	3 pg/g
Unpräzision bei 10 ng/g Ag:	16 %	1 %
Empfindlichkeit, Masse 107	4,9 Counts/pg/g	8,3 Counts/pg/g
Isotopenverhältnis 107/109		
Scan (10 ng/g Ag)	1,001 (1,8 % RSD)	1,061 (0,5 % RSD)
Peak-Jump (10 ng/g Ag)	1,017 (1,2 % RSD)	1,052 (0,7 % RSD)
Isotopenverhältnis in der Natur		1,0747

Im Vergleich zum Zerstäuberbetrieb ist die ETV bei der absoluten Nachweisgrenze im SIM-Modus überlegen. Allerdings ist die Standardabweichung bei den Isotopenverhältnissen sowohl im Scan- als auch im Peak-Jump Modus bei der ETV größer als beim Zerstäuberbetrieb.

Die schlechtere Präzision bei der Bestimmung der Nachweisgrenzen der ETV kommt durch Schwankungen bei den Wiederholmessungen zustande. Beispiele hierfür sind eine unreproduzierbare Probenaufnahme in das Rohr, was sowohl die Menge der Probe, als auch Form

und Position des Tropfens im Graphitrohr betrifft. Diese Fehlerquelle sollte bei der Isotopenverhältnisbildung allerdings ausgeschlossen sein, da das Isotopenverhältnis zunächst innerhalb einer Messung gebildet und dann mit den Wiederholmessungen verglichen wird. Für die Standardabweichung bei den Isotopenverhältnissen können die kleinen Zählraten verantwortlich sein. Allerdings werden die Ergebnisse auch beim Einsatz größerer Konzentrationen nicht wesentlich besser. Die hier gewählte Konzentration von 10 ng/g liegt für Silber im optimalen Meßbereich, größere Konzentrationen verursachen Änderungen in der Peakform, wodurch das Ergebnis auch negativ beeinflusst werden kann. Insgesamt ist die ETV für die Messung der Silber-Isotopenverhältnisse nicht geeignet, weil Messungen mit dem Zerstäuber problemloser und schneller durchzuführen sind.

Die Empfindlichkeiten, die in Tabelle 7.35 angegeben sind, lassen sich zwischen ETV- und Zerstäuberbetrieb nicht direkt vergleichen, da es sich um relative Werte handelt, die bei der ETV aus 20 µL Probenvolumen, beim Zerstäuber aus einer kontinuierlichen Probenzufuhr von 1 mL/min ermittelt wurden. Dennoch können die (relativen) Nachweisgrenzen und die Isotopenverhältnisse miteinander verglichen werden.

Die ETV ist für die Analyse kleiner Probenvolumina geeignet und bietet die Möglichkeit einer thermischen Vorbehandlung der Probe direkt im Graphitrohr vor der eigentlichen Messung. Für die zuverlässige Bestimmung von Isotopenverhältnissen oder die Anwendung der Isotopenverdünnung muß die Präzision der Messung verbessert werden. Für Messungen dieser Art ist der Zerstäuberbetrieb, vor allem bei ausreichendem Probenvolumen, besser geeignet.

8 Anwendungen neuer Gerätetechniken

Vorbemerkung zu den Optimierungen

Das ICP-MS in seinen verschiedenen Betriebsarten ist sowohl durch zahlreiche Parameter mit erkennbaren Wechselwirkungen, als auch durch eine ständige Drift der optimalen Einstellungen gekennzeichnet. Dies macht es praktisch kaum möglich, das jeweils bestehende globale Optimum aufzufinden. Hilfsweise werden Einzel-Parameter-Abhängigkeiten bestimmt. Deren Überlagerung ergibt bekanntermaßen in vernetzten Systemen nicht das Gesamt-Optimum. Der so erhaltene Datensatz ermöglicht es jedoch dem erfahrenen Benutzer, im laufenden Betrieb mit wenigen Justiereingriffen eine dem Optimum nahe Einstellung zu gewährleisten.

8.1 *Direct Injection Nebulizer (DIN)*

Der Umgang mit dem Direktzerstäuber (Direct Injection Nebulizer, DIN), wie er in [Kapitel 5.2](#) beschrieben ist, erfordert die Optimierung einer ganzen Reihe von Parametern. Vorversuche haben einen Variationsbereich aufgezeigt, in der der DIN und das Plasma zumindest verhältnismäßig stabil betrieben werden können. Jedoch ist mit einem stabilen Plasma noch lange nicht die erfolgreiche Aufnahme von Meßwerten möglich, dies gilt insbesondere für den DIN. Es hat sich herausgestellt, daß das Pulsieren der verwendeten HPLC-Pumpe im Meßsignal direkt zu beobachten ist. Durch eine geeignete Wahl der Plasma- und Zerstäuberparameter kann dieses Pulsieren minimiert werden. Das Ziel der Optimierung ist ein geringes Rauschen vom Signal (und somit auch ein geringes Pulsieren). Zugleich ergeben die Betriebsbedingungen geringen Rauschens auch eine hohe Empfindlichkeit. Zusätzlich wird auch der Einfluß der Einstellungen auf die Reflected Power betrachtet. Eine geringe Reflected Power ist zwar nicht das eigentliche Ziel der Parameterbestimmung, zeigt aber an, wie gut das Plasma die Energie vom Generator aufnehmen kann. Diese Energieübertragung wird durch Einbringen einer Probe ins Plasma immer beeinträchtigt, aber je besser eine Probe zerstäubt wird, desto geringer ist diese Beeinträchtigung. Die hier beschriebenen Beobachtungen betrachten jeweils nur den Einfluß von einem Parameter auf das Signal. In Tabelle 8.1 sind die Ausgangswerte, der untersuchte Bereich und die Ergebnisse der Optimierungen zusammengefaßt.

Tab. 8.1 Parameter für die Optimierung vom DIN.

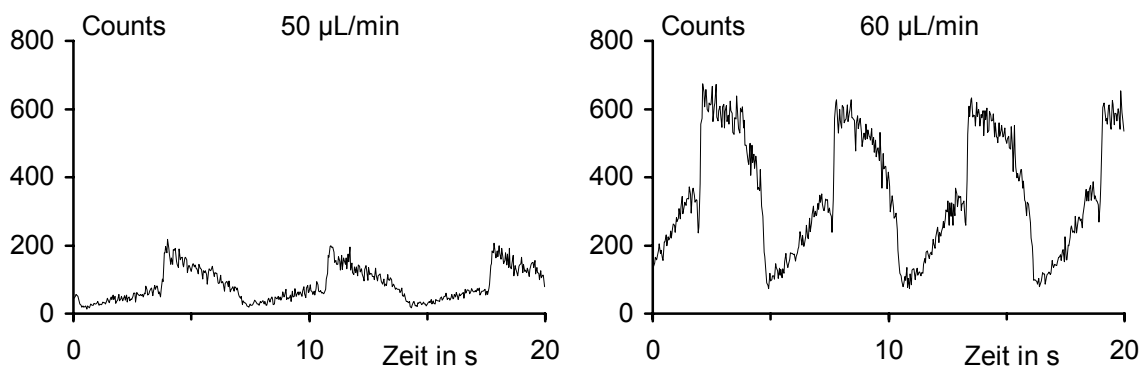
	Startparameter	Variationsbereich	Ergebnis
Flußrate Pumpe	80 $\mu\text{L}/\text{min}$	50 - 90 $\mu\text{L}/\text{min}$	80 $\mu\text{L}/\text{min}$
Flußrate Zusatzgas	0,35 L/min	0,15 - 0,5 L/min	0,4 L/min
Druck Zerstäubergas	6,5 bar	5,0 - 7,0 bar	7,0 bar
Flußrate Aux-Gas	0,5 L/min	0,0 - 0,6 L/min	0,6 L/min
Flußrate Plasmagas	14,5 L/min	12,0 - 17,0 L/min	16,0 L/min
Position Kapillare	+0,5 mm	-0,5 bis +0,9 mm	+0,5 mm
Generatorleistung	1350 W	1300 - 1500 W	1400 W

Bei den Ausgangswerten hat der Zerstäuber einen Staudruck von $4,0 \pm 0,3$ MPa und die Reflected Power beträgt 32 W. Nach dem Tunen der Linsenspannungen ergibt sich eine Zählrate von 30 kHz auf Masse 115 (bei 10 ng/g In). Mit dem normalen V-Spalt-Zerstäuber liegt die Zählrate typischerweise im Bereich von 1-1,5 MHz.

Alle hier durchgeführten Messungen erfolgen im SIM-Modus auf der Masse 115. Gemessen wird das Signal von 10 ng/g In, das kontinuierlich durch die HPLC-Pumpe (Firma Sykam) zum DIN gefördert wird. Verwendet wird eine Dwell-Time von 40,960 μs und 501 Kanäle, daraus ergibt sich eine Meßzeit von 20,48 s.

Einfluß der Pumpenflußrate

Wie zu erwarten, hat die Flußrate der verwendeten HPLC-Pumpe den größten Einfluß sowohl auf die Höhe als auch auf das Pulsieren des Signals. Außerdem zeigt sich deutlich, daß die Frequenz des Pulsens mit der Flußrate korreliert. Allerdings haben auch die anderen Parameter einen, wenn auch kleineren, Einfluß auf das Signal, wie noch gezeigt wird. Abbildung 8.1 zeigt den Signalverlauf von Indium über 20 Sekunden bei verschiedenen Pumperraten.



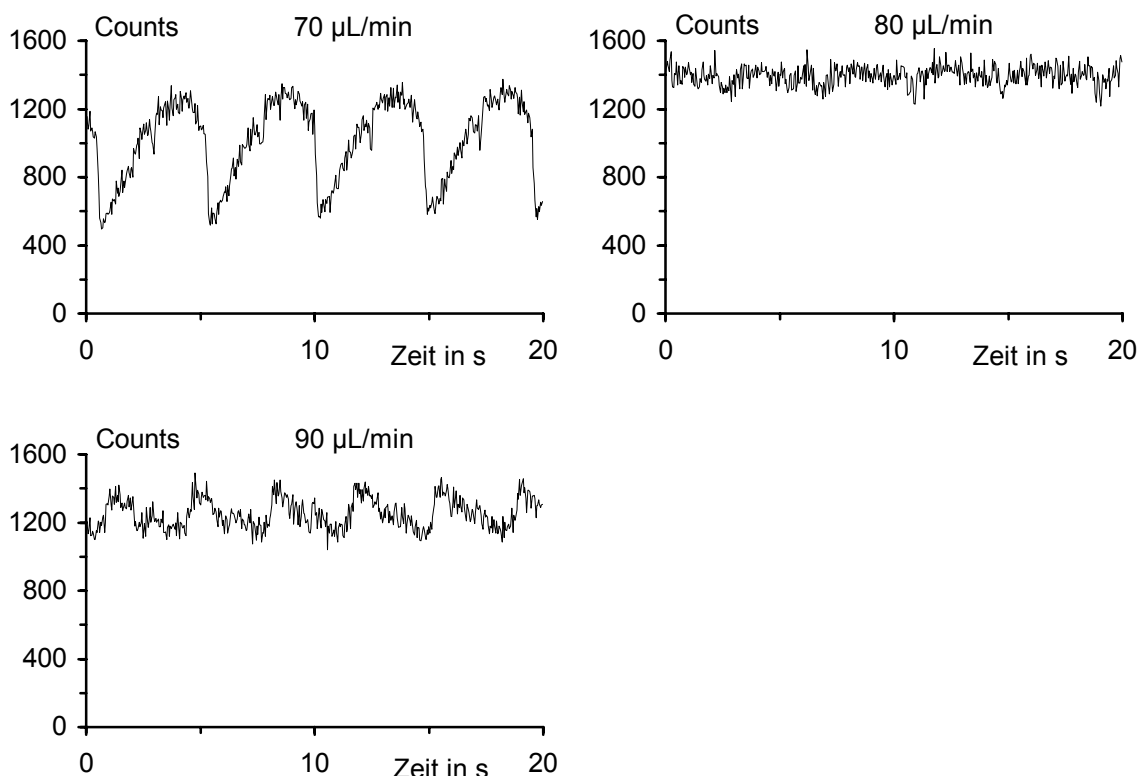


Abb. 8.1 Signalverlauf von ^{115}In über 20 Sekunden im SIM-Modus bei verschiedenen Pumpraten.

Bei einer Flußrate von $80\ \mu\text{L}/\text{min}$ zeigt der Signalverlauf das geringste Pulsieren und das größte Signal. Das hier verbleibende Rauschen von $4,2\ \%$ (vergl. Tabelle 8.2) ist das zufällige Rauschen, das hier in einem akzeptablen Bereich liegt. Tabelle 8.2 zeigt aber auch, daß das Rauschen der Meßwerte von der Masse der Analyten abhängig ist. Für eine Multielementbestimmung sind daher Kompromisse nötig. Bei der Variation der anderen Parameter ist ein Einfluß der Analytmass kaum oder gar nicht zu erkennen. In der Tabelle ist auch die Reflected Power angegeben, die deutlich zeigt, daß das Plasma mit steigendem Probeneintrag zunehmend belastet wird. Im Betrieb mit normalem Zerstäuber und Zerstäuberchamber beträgt die Reflected Power $10\ \text{W}$; ab $50\ \text{W}$ wird die Belastung des Generators kritisch.

Tab. 8.2 Mittelwerte und Standardabweichungen im SIM-Modus für ^{59}Co und ^{115}In bei verschiedenen Probenzufuhraten und einer Meßzeit von 20 Sekunden.

Flußrate in $\mu\text{L}/\text{min}$	50	60	70	80	90
Mittelwert ^{115}In in Counts	83,4	355,8	1017,6	1395,0	1251,9
Rel. Standardabweichung ^{115}In in %	58,5	49,3	23,2	4,2	7,1
Mittelwert ^{59}Co in Counts	42,2	239,9	845,6	1612,5	1870,3
Rel. Standardabweichung ^{59}Co in %	64,4	52,6	34,5	13,2	3,8
Reflected Power in W	20	22	25	30	34

Einfluß des Zusatzgases

Das Zusatzgas ist der Gasstrom, der gemeinsam mit dem Zerstäubergas vom DIN die Funktion des Zerstäubergases beim Betrieb mit einer normalen Torch übernimmt. Das Zerstäubergas beim DIN wird entlang der dünnen Kapillare transportiert und reicht in seinem Fluß nicht aus, um die Probe auch ins Zentrum des Plasmas zu bringen. Dieser fehlende Gasfluß wird mit dem Zusatzgas ausgeglichen. Daher hat auch dieser Gasstrom einen Einfluß auf Signalhöhe und Pulsieren des Signals. Abbildung 8.2 zeigt den Signalverlauf im SIM-Modus für Indium, aufgenommen bei einer Pumprate von 80 µL/min. Aus der Abbildung ist zu erkennen, daß für die Funktion vom DIN ein Mindestfluß des Zusatzgases notwendig ist. Auf die Reflected Power hat das Zusatzgas keinen Einfluß und eine Massenabhängigkeit ist nicht zu beobachten.

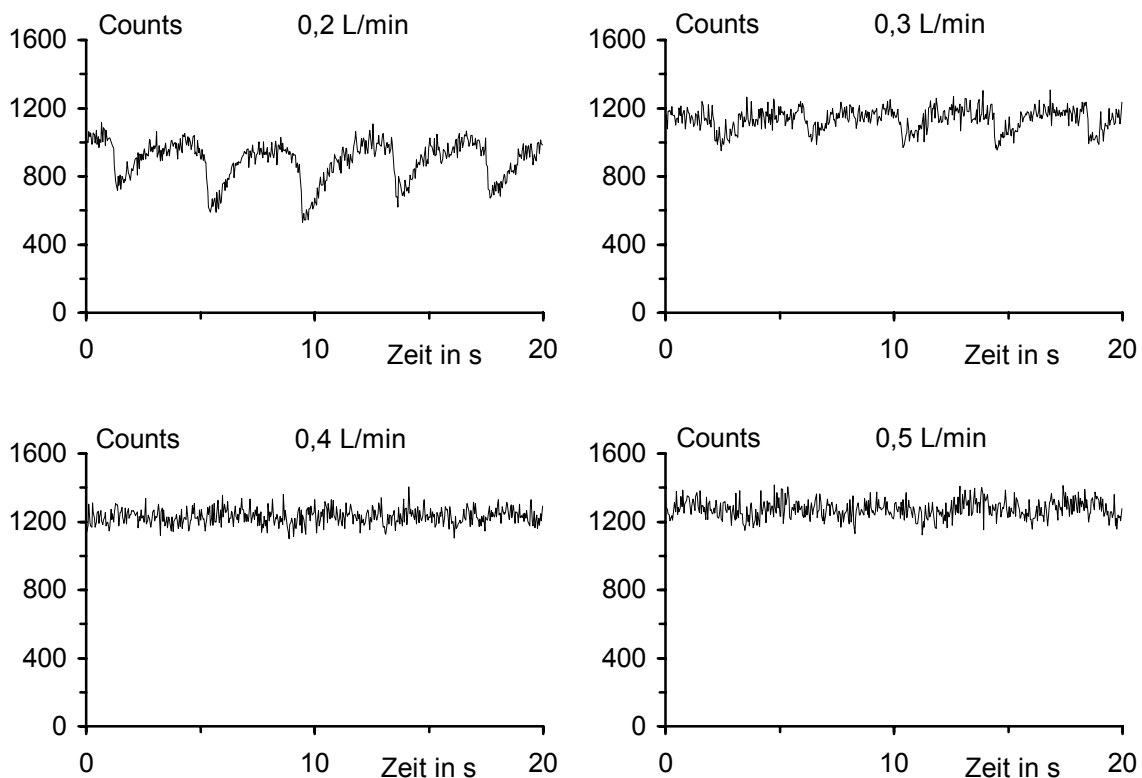


Abb. 8.2 Signalverlauf von ^{115}In über 20 Sekunden im SIM-Modus bei verschiedenen Flußraten des Zusatzgases.

Wie auch Tabelle 8.3 zeigt, beträgt der optimale Gasstrom des Zusatzgases 0,4 L/min; oberhalb von 0,35 L/min sind die Unterschiede gering.

Tab. 8.3 Mittelwerte und Standardabweichungen im SIM-Modus für ^{115}In bei verschiedenen Flußraten des Zusatzgases bei einer Meßzeit von 20 Sekunden.

Flußrate Zusatzgas in L/min	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Mittelwert in Counts	754,6	894,0	1025,3	1135,2	1214,7	1230,1	1275,3	1273,7
Rel. Standardabweichung in %	15,63	13,11	9,15	5,76	4,40	3,83	4,00	4,21

Einfluß des Zerstäubergasdruckes

Das Zerstäubergas vom DIN wird außen entlang der Kapillare geführt und benötigt dazu einen gewissen Druck. Wie schon oben beschrieben, ist die Flußrate durch die Kapillare aber zu gering, um die zerstäubte Probe auch ins Zentrum des Plasmas zu bringen. Das Zerstäubergas vom DIN ist nur für die Zerstäubung der Probe zuständig und bestimmt vor allem die Signalhöhe. Der Signalverlauf ist in Abbildung 8.3 gezeigt.

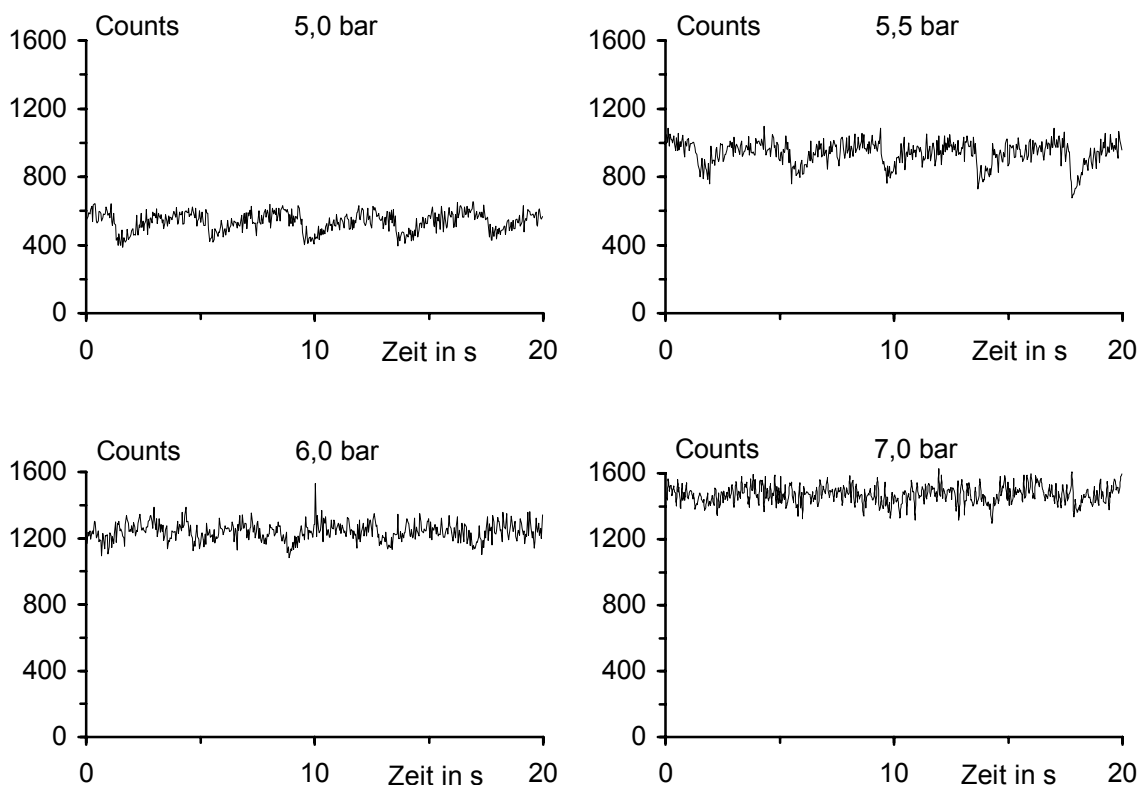


Abb. 8.3 Signalverlauf von ^{115}In über 20 Sekunden im SIM-Modus bei verschiedenem Druck des Zerstäubergases.

Für den Betrieb ist ein hoher Druck des Zerstäubergases nötig. Die einzelnen Ergebnisse zeigt Tabelle 8.4. Die Reflected Power nimmt mit steigendem Druck ab, auch das ist ein Zeichen für eine bessere Zerstäubung der Probe.

Tab. 8.4 Mittelwerte und Standardabweichungen im SIM-Modus für ^{115}In bei verschiedenem Druck vom Zerstäubergas und einer Meßzeit von 20 Sekunden.

Druck des Zerstäubergases	5,0 bar	5,5 bar	6,0 bar	6,5 bar	7,0 bar
Mittelwert in Counts	537,1	940,5	1240,0	1426,1	1469,7
Rel. Standardabweichung in %	10,61	7,52	4,43	3,71	3,78
Reflected Power in W	35	34	31	30	27

Einfluß des Aux-Gases

Wie beim Betrieb vom Plasma mit einer Standardtorch hat auch hier das Aux-Gas die Aufgabe, das Plasma in Form zu halten und in die richtige Position vor dem Sampler zu bringen. Abbildung 8.4 zeigt die Signalverläufe.

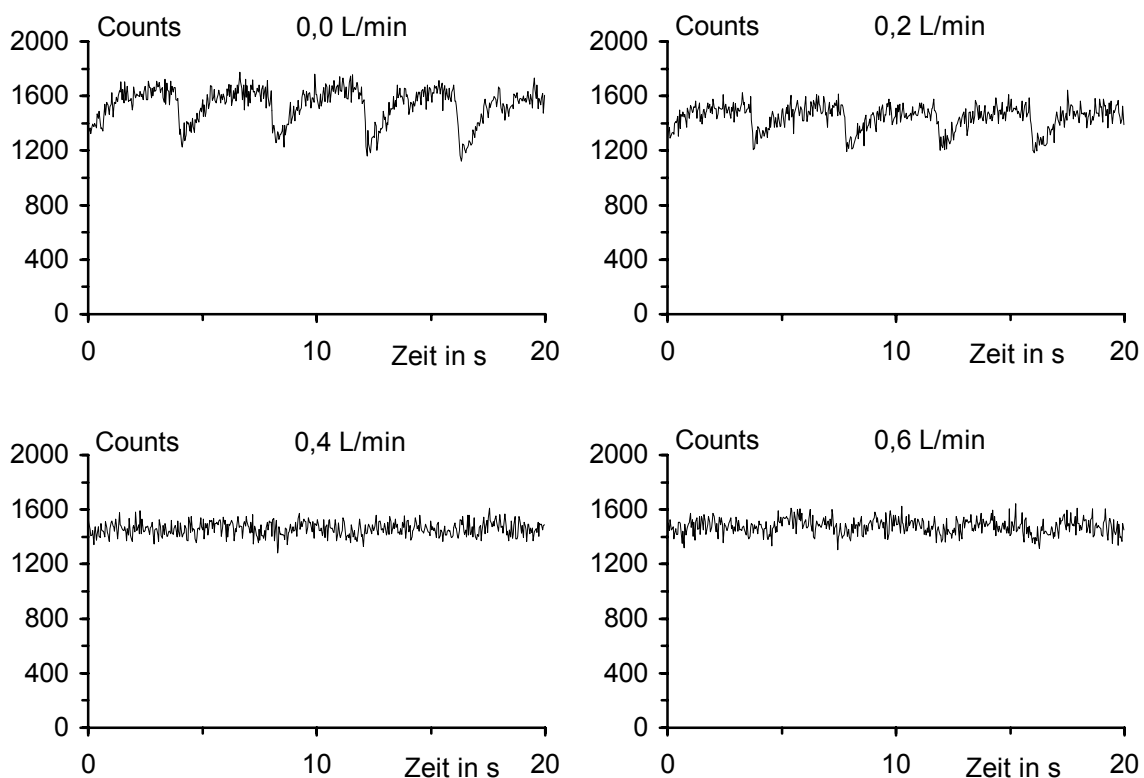


Abb. 8.4 Signalverlauf von ^{115}In über 20 Sekunden im SIM-Modus bei verschiedenen Flußraten des Aux-Gases.

Auch für das Aux-Gas ist zum Betrieb ein Mindestgasfluß erforderlich. Höhere Gasflüsse bringen keinen Gewinn, nur der Druck in der Expansionskammer steigt an. Die Reflected Power wird nicht verändert. Die einzelnen Meßwerte sind in Tabelle 8.5 zusammengefaßt.

Tab. 8.5 Mittelwerte und Standardabweichungen im SIM-Modus für ^{115}In bei verschiedenen Flußraten vom Aux-Gas und einer Meßzeit von 20 Sekunden.

Flußrate des Aux-Gases in L/min	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6
Mittelwert in Counts	1536,7	1444,1	1458,3	1446,9	1476,1
Rel. Standardabweichung in %	8,35	6,25	3,51	4,25	3,91

Einfluß des Plasmagases

Das Plasmagas (auch Cool-Gas genannt) hat nur einen geringen Einfluß auf die Signalhöhe und kaum einen Einfluß auf das Pulsieren des Signals. Abbildung 8.5 zeigt die Signalverläufe.

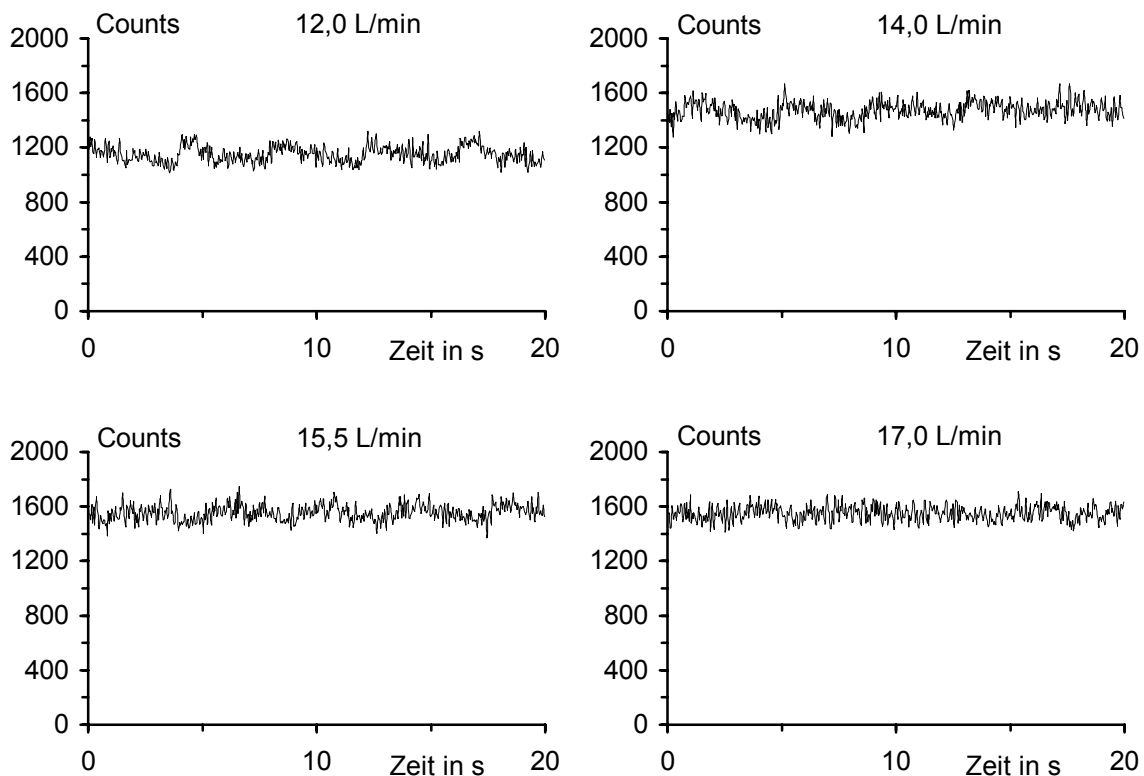


Abb. 8.5 Signalverlauf von ^{115}In über 20 Sekunden im SIM-Modus bei verschiedenen Flußraten des Plasmagases.

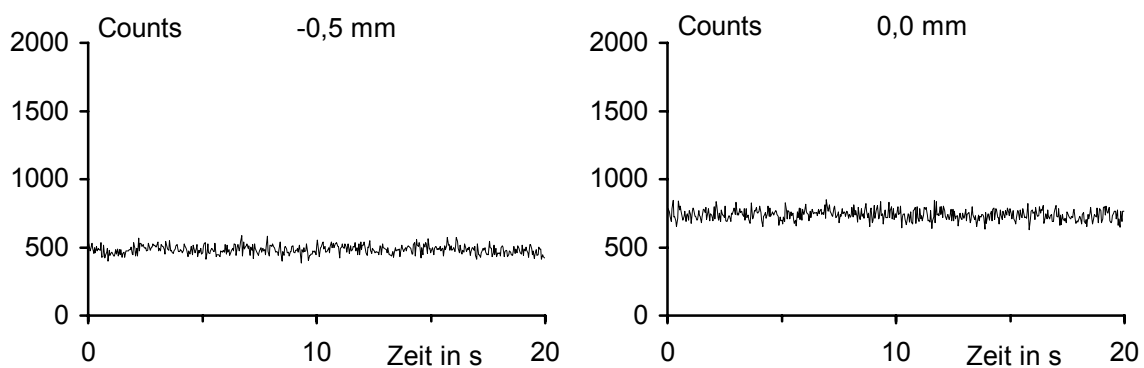
In Tabelle 8.6 sind die Messungen zusammengefaßt. Für den Betrieb vom DIN ist ein hoher Fluß vom Plasmagas vorteilhaft, obwohl der Einfluß vom Plasmagas im Vergleich zu den anderen Parametern gering ist.

Tab. 8.6 Mittelwerte und Standardabweichungen im SIM-Modus für ^{115}In bei verschiedenen Flußraten vom Plasmagas und einer Meßzeit von 20 Sekunden.

Flußrate des Plasmagases in L/min	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	17,0
Mittelwert in Counts	1149,3	1263,6	1336,1	1396,4	1471,0	1488,0	1533,8	1552,9	1578,5	1550,8
Rel. Standardabweichung in %	5,32	5,35	4,59	4,71	4,51	4,18	4,07	3,89	3,70	3,68
Reflected Power	41	37	35	34	33	30	27	25	25	24

Einfluß der Kapillarenposition

Die Kapillare vom DIN kann in ihrer Position in Bezug auf ihre Führungshülle motorgesteuert geändert werden. Bei positiven Werten ist die Kapillare auch von außen sichtbar. Um die Position reproduzierbar einzustellen, wird am Getriebe der Motorsteuerung eine Skala angebracht, die ein Ablesen der Position auch im Betrieb erlaubt. Die negativen Positionen werden durch Extrapolation dieser Skala erhalten. Die Position hat einen großen Einfluß auf die Signalhöhe, die Reflected Power dagegen bleibt unbeeinflusst. Das spricht dafür, daß sich nicht die Zerstäubung und die Tröpfchengröße ändern, da eine weniger optimale Zerstäubung zum Steigen der Reflected Power führen müßte. Wahrscheinlich trifft das Aerosol nicht mehr die Zone im Plasma, in der die Ionisierung stattfindet. Dennoch kann die Position über einen großen Bereich verändert werden, ohne daß das Plasma instabil wird. Ein Pulsieren des Signals ist nicht zu beobachten, wie Abbildung 8.6 zeigt.



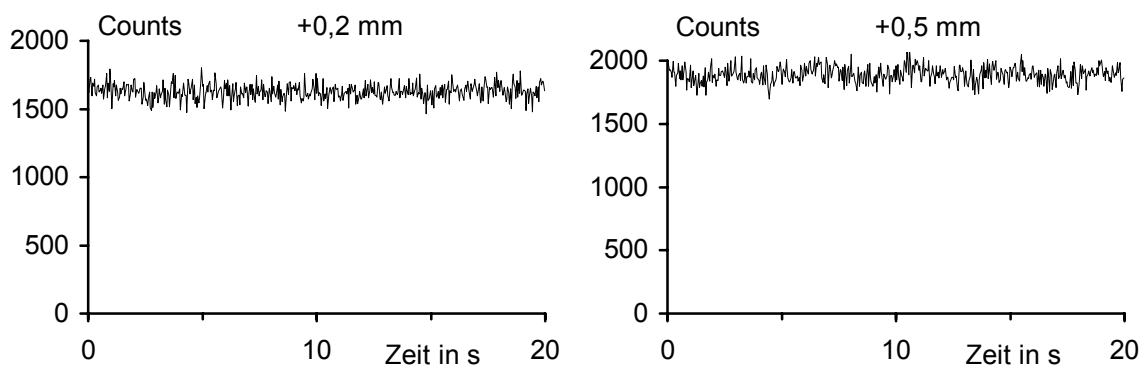


Abb. 8.6 Signalverlauf von ^{115}In über 20 Sekunden im SIM-Modus bei verschiedenen Kapillarenpositionen.

Die Ergebnisse in Tabelle 8.7 zeigen ein breites Maximum für die Kapillarenposition im Bereich zwischen +0,5 und +0,7 mm.

Tab. 8.7 Mittelwerte und Standardabweichungen im SIM-Modus für ^{115}In bei verschiedenen Positionen der Kapillare und einer Meßzeit von 20 Sekunden.

Position der Kapillare in mm	-0,5	0,0	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4	+0,5	+0,6	+0,7	+0,8	+0,9
Mittelwert in Counts	482,8	738,6	1338,8	1627,5	1635,9	1710,1	1889,9	1824,3	1847,6	1714,7	1480,9
Rel. Standardabweichung in %	6,76	5,45	4,13	3,57	3,60	3,97	3,47	3,44	3,59	3,52	3,51

Einfluß der Generatorleistung

Das von Pumpe und Zerstäuber verursachte Pulsieren in der Probenezufuhr bewirkt je nach Leistung des Generators ein unterschiedlich stark pulsierendes Signal, wie Abbildung 8.7 zeigt. Der Grund für die Abhängigkeit des Pulsierens von der Leistung bleibt unklar. Die Reflected Power allerdings bleibt von Änderungen der Generatorleistung unbeeinflusst. Die konstante Reflected Power zeigt, daß das Plasma auch eine gesteigerte Leistung aufnehmen kann.

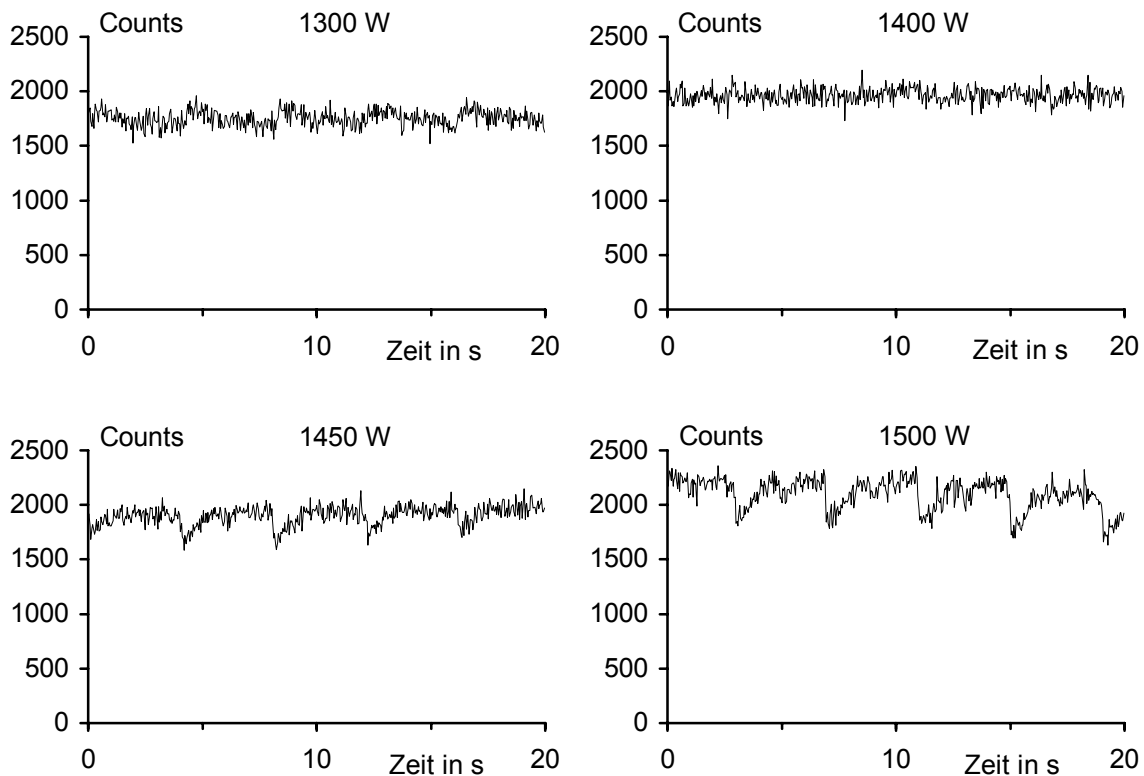


Abb. 8.7 Signalverlauf von ^{115}In über 20 Sekunden im SIM-Modus bei verschiedenen Generatorleistungen.

Die Ergebnisse zeigt auch Tabelle 8.8. Im Vergleich zum normalen Betrieb des Plasmas erfordert der DIN eine auf 1400 W erhöhte Leistung.

Tab. 8.8 Mittelwerte und Standardabweichungen im SIM-Modus für ^{115}In bei verschiedenen Generatorleistungen und einer Meßzeit von 20 Sekunden.

Leistung des Generators	1300 W	1350 W	1400 W	1450 W	1500 W
Mittelwert in Counts	1753,5	1867,3	1963,9	1901,7	2098,7
Rel. Standardabweichung in %	4,25	3,82	3,43	4,70	6,86

Zusammenfassend zeigt sich, daß viele Betriebsparameter vom DIN in einem großen Bereich verändert werden können, ohne daß die Stabilität vom Plasma beeinträchtigt wird. Die hier gemachten Betrachtungen zeigen allerdings nur einen Trend auf, wie sich die einzelnen Parameter auf das Signal auswirken. Die einzelnen Parameter beeinflussen sich zusätzlich auch untereinander, was bei einer Optimierung beachtet werden muß. Außerdem sind die Parameter den täglichen Schwankungen unterworfen, wie sie auch beim Betrieb mit der Standardtorch auftreten. Bei der Benutzung vom DIN ist vor Beginn einer Messung eine sorgfältige Optimierung aller Parameter nötig. Die Hauptschwierigkeit beim DIN ist das Pulsieren der Pumpe, das zu einem hohen Rauschen der Meßwerte führt und somit letztlich

die Nachweisgrenze beeinträchtigt. Im Betrieb vom DIN ist neben der Kontrolle der Empfindlichkeit auch eine Überwachung des Pulsierens der Pumpe nötig.

Im folgendem Abschnitt werden verschiedene Änderungen im Aufbau getestet mit dem Ziel, das Pumpenrauschen zu verringern. Außerdem werden Proben mit Hilfe einer Proben-schleife in das Plasma gegeben.

8.2 Messungen mit dem DIN

Bei den bisherigen Messungen wurde die Standardlösung durch die HPLC-Pumpe ins Plasma gefördert. Auf diese Weise ergibt sich ein dauerhaftes und konstantes Signal. Für die Messung von Proben ist dieses Verfahren nicht geeignet, da es zum einen über 5 Minuten dauert, bis die neue Probe bei der kleinen Flußrate den Weg durch die Pumpe zurückgelegt hat und ein konstantes Signal ergibt und zum anderen die Pumpe durch die Probe kontaminiert wird. Hier ist der Einsatz einer Probenschleife nötig, wie in Abbildung 8.8 gezeigt ist. Als Carrier wird eine verdünnte Salpetersäure von ca. 1 % verwendet. In den Carrier kann noch ein Innerer Standard gegeben werden, der dann immer zwischen den Proben gemessen wird und so den Wechsel von Proben anzeigt und die Gerätedrift überwacht.

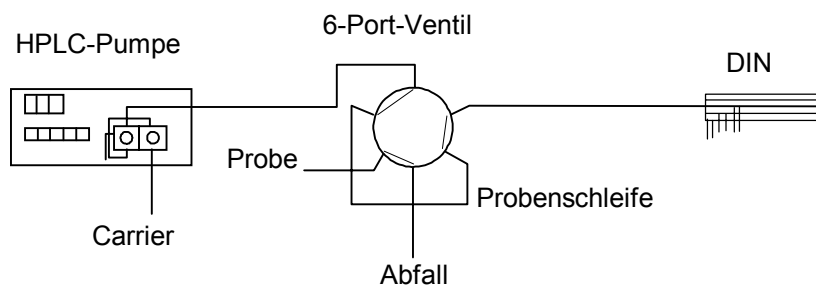


Abb. 8.8 Aufbau zur Probenaufgabe für den DIN mit HPLC-Pumpe und Probenschleife.

Ein grundlegendes Problem ist der Einsatz von HPLC-Equipment. Die verwendeten Materialien sind nur bedingt für die Ultraspurenanalytik geeignet, da sie anfällig gegen Kontaminationen sind und somit Memory-Effekte verursachen, besonders wenn sie aus Metall bestehen.

Für die ersten Messungen und die beschriebenen Optimierungen wurde eine HPLC-Pumpe der Firma Sykam (Modell S 1020) verwendet, die einen metallfreien Pumpenkopf besitzt und somit nicht so anfällig gegen Kontaminationen ist und die kleinsten Blindwerte verursacht. Allerdings zeigt die Pumpe ein starkes Pulsieren. Alternativ wird eine HPLC-Pumpe der Firma Metrohm (Modell 697 IC Pump) verwendet. Ihr Pumpenkopf besteht aus Metall und zeigt wie erwartet Blindwerte insbesondere von Metallen der ersten Übergangsmetallreihe. Das Pumpensignal schwankt weniger als bei der Sykam-Pumpe, es besteht aber noch erheblicher Verbesserungsbedarf.

Beide HPLC-Pumpen können allerdings in Verbindung mit dem DIN nicht in ihrem optimalen Arbeitsbereich betrieben werden. Die Flußrate von $100 \mu\text{L}/\text{min}$ und der Staudruck vom DIN mit 4-5 MPa (bei $100 \mu\text{L}/\text{min}$ Flußrate) sind für die HPLC eigentlich zu klein.

Ein Möglichkeit zur Verringerung des Pulsierens ist der Einsatz einer Lastsäule hinter der Pumpe, wie in Abbildung 8.9 gezeigt. Diese kleine HPLC-Säule (Länge 4 cm, Staudruck bei einer Flußrate von $100 \mu\text{L}/\text{min}$: 1,3 MPa) ist mit einem Ionentauscher gefüllt und soll den Staudruck, gegen den die Pumpe arbeiten muß, steigern.

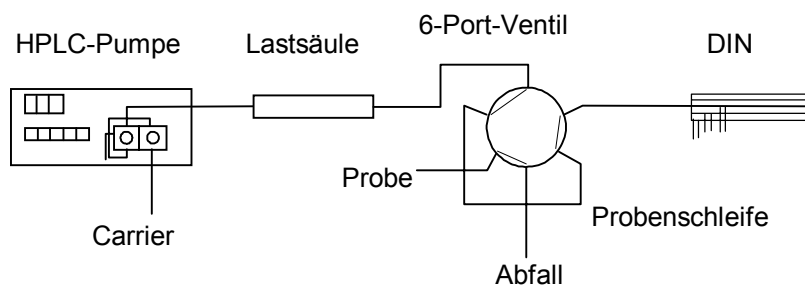


Abb. 8.9 Aufbau zur Probenaufgabe für den DIN mit HPLC-Pumpe, Probenschleife und zusätzlicher Lastsäule.

Der Nachteil dieses Aufbaus ist, daß die Säule eine zusätzliche Quelle für Kontaminationen ist [242]. Außerdem wird durch die Säule das Signal vom Inneren Standard verfälscht, auch wenn die Säule über mehrere Tage mit der Carrierlösung gespült wird, um die Säule mit dem Inneren Standard zu sättigen. Das Pulsieren des Meßsignals wird durch die Lastsäule verringert, optimal ist diese Lösung aber auch nicht.

Eine andere Einsatzmöglichkeit der Lastsäule ist ihre Verwendung in einem Flußteiler, wie in Abbildung 8.10 gezeigt. Das Teilungsverhältnis von DIN:Säule beträgt etwa 1:3. Das Pulsieren wird hier zwar nicht direkt gedämpft, aber die Pumpe kann mit höherer Flußrate arbeiten, wodurch das Pulsieren von sich aus geringer ist.

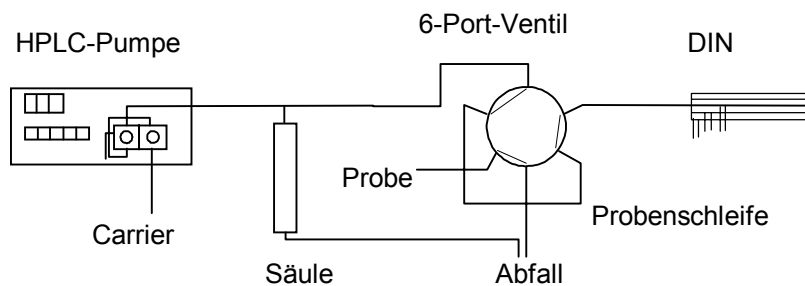


Abb. 8.10 Aufbau zur Probenaufgabe für den DIN mit HPLC-Pumpe, Probenschleife und einem Flußteiler, der aus der Lastsäule aus Abbildung 8.9 gebildet wird.

Die Schwierigkeit ist allerdings, die Flußrate durch den DIN einzustellen oder zu bestimmen. Der Staudruck vom DIN ist nicht konstant genug, um eine sichere Einstellung des Teilungsverhältnisses über die Zeit einer Messung zu gewährleisten. Tabelle 8.9 zeigt die Flußraten durch den DIN in Abhängigkeit von der Flußrate der Pumpe. Bei den Werten handelt es sich um Einzelmessungen, die jeweils über etwa 90 Minuten gelaufen sind.

Tab. 8.9 Flußrate durch den DIN bei Verwendung der Lastsäule.

Flußrate der Pumpe	Staudruck an der Pumpe	Flußrate durch den DIN
0,3 mL/min	$3,3 \pm 0,2$ MPa	90 μ L/min
0,4 mL/min	$3,9 \pm 0,4$ MPa	113 μ L/min
0,5 mL/min	$5,0 \pm 0,6$ MPa	135 μ L/min
0,6 mL/min	$6,1 \pm 0,5$ MPa	150 μ L/min

Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung des Pulsierens einer Pumpe ist die Verwendung eines kommerziellen Pulsdämpfers für die HPLC. Der Aufbau ist in Abbildung 8.11 gezeigt. Allerdings kommt hier ein weiteres großes Bauteil aus Metall hinzu, was in den Blindwerten deutlich zu erkennen ist.

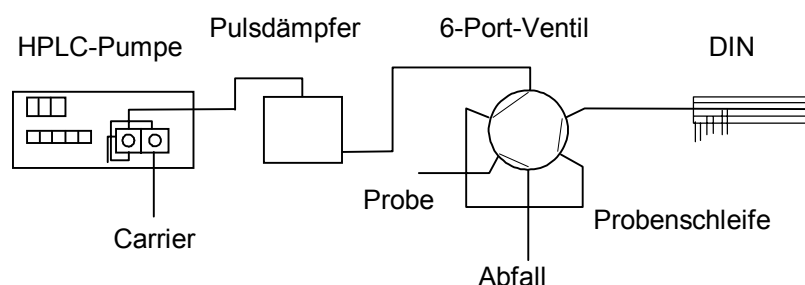


Abb. 8.11 Aufbau zur Probenaufgabe für den DIN mit HPLC-Pumpe, Probenschleife und Pulsdämpfer.

In Tabelle 8.10 ist die relative Standardabweichung einiger Elemente (Konzentration 10 ng/g) bei Verwendung der beiden Pumpen und der verschiedenen Aufbauten gezeigt. Die Analyten werden bei den DIN-Messungen als Innere Standards verwendet und durch die Pumpe geleitet, wodurch sich ein konstantes Signal ergibt. Die Meßdauer beträgt jeweils 10 Minuten und wird vom Rauschen der Pumpe dominiert. Die hohen Standardabweichungen bei der Messung von Gold sind durch das vergleichsweise kleine Signal bedingt. In der Tabelle ist der Aufbau mit der in Reihe geschalteten Lastsäule nicht gezeigt, da hier der Innere Standard keine verwendbaren Ergebnisse liefert. In der Leistungsfähigkeit ist die Lastsäule aber mit dem Flußteiler vergleichbar.

Tab. 8.10 Relative Standardabweichung des Signals verschiedener Elemente bei Verwendung verschiedener Aufbauten. Meßdauer: 10 Minuten.

Pumpe	Aufbau	⁹ Be	⁵¹ V	⁶³ Cu	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁵³ Eu	¹⁹⁷ Au
Metrohm	Pumpe allein	7,7	6,5	6,5	5,1	10,6	3,5	15,5
	mit Flußteiler	5,9	5,6	6,8	4,4	10,7	4,4	17,8
	mit Pulsdämpfer	5,0	4,3	3,9	4,0	5,9	3,5	12,2
Sykam	Pumpe allein	10,3	11,4	11,2	9,8	11,6	9,3	18,4
	mit Flußteiler	8,8	7,3	9,3	6,8	9,0	5,9	17,2
	mit Pulsdämpfer	7,9	6,5	6,3	5,3	7,2	5,0	14,6

Insgesamt ist die Metrohm-Pumpe für den Betrieb vom DIN besser geeignet als die Sykam-Pumpe. Ihr Rauschen ist konstruktionsbedingt geringer und kann durch einen Pulsdämpfer noch weiter gemindert werden. Nachteilig sind allerdings die Bauteile aus Metall, die zu Blindwerten insbesondere von Fe, Cr, Al und der 1. Übergangsmetallreihe führen. Die Kombination von der Sykam-Pumpe und dem Pulsdämpfer zeigt eine vergleichbare Leistung wie die Metrohm-Pumpe allein, allerdings ist es nicht sinnvoll, eine metallfreie Pumpe mit dem Pulsdämpfer aus Metall zu kombinieren.

Bestimmung der Nachweisgrenzen

Die weiteren Messungen sind mit der Metrohm-Pumpe und dem Pulsdämpfer durchgeführt worden. Das geringere Rauschen des Signals bei diesem Aufbau ergibt einen positiven Einfluß auf die Nachweisgrenze. Die erhöhten Blindwerte fallen dagegen weniger stark ins Gewicht. Die verwendete Probenschleife hat ein Volumen von 100 µL, dadurch ergibt sich eine gesamte Signaldauer von etwa 1 Minute und ein stabiles Signal von mindestens 40 Sekunden. Abbildung 8.12 zeigt die Signale steigender Quecksilber-Konzentrationen. Auch die Signale hoher Konzentrationen fallen schnell wieder auf den Ausgangswert zurück. Hier zeigt sich der Vorteil der fehlenden Zerstäuber kammer und des geringen Totvolumens, bei dem keine Analytreste zurückbleiben können. Gerade Quecksilber zeigt beim Betrieb mit Zerstäuber und Zerstäuber kammer schwere Memory-Effekte und benötigt lange Zeiten zum Ausspülen des Signals.

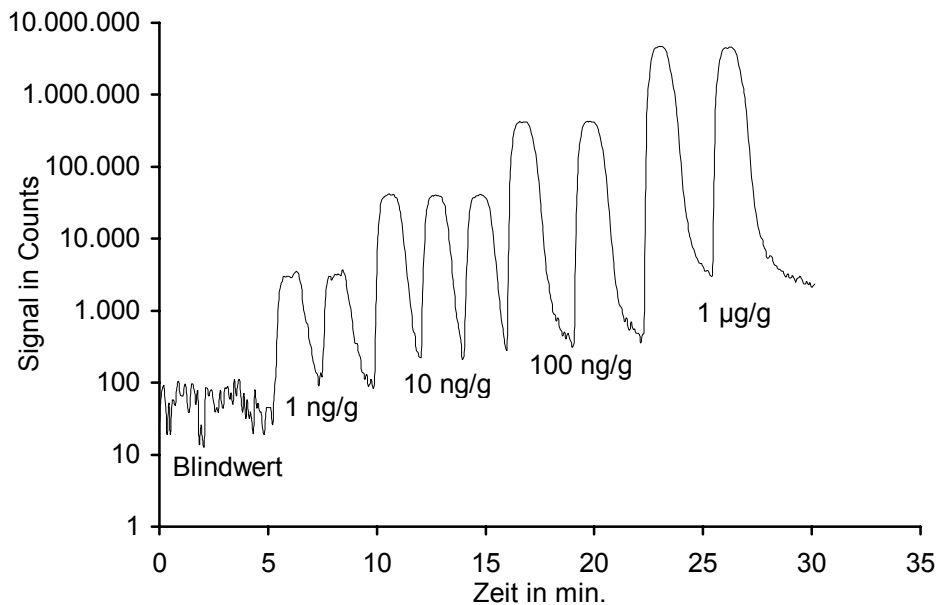


Abb. 8.12 Konzentrationsreihe mit steigender Quecksilber-Konzentration bei Messung mit dem DIN.

In Abbildung 8.13 sind die Signale mehrerer Analyten bei wiederholter Injektion einer Lösung der Konzentration 10 ng/g dargestellt. Die Signale steigen steil an, halten einen konstanten Maximalwerte und fallen dann schnell wieder ab. Für Magnesium ist im System ein Blindwert vorhanden.

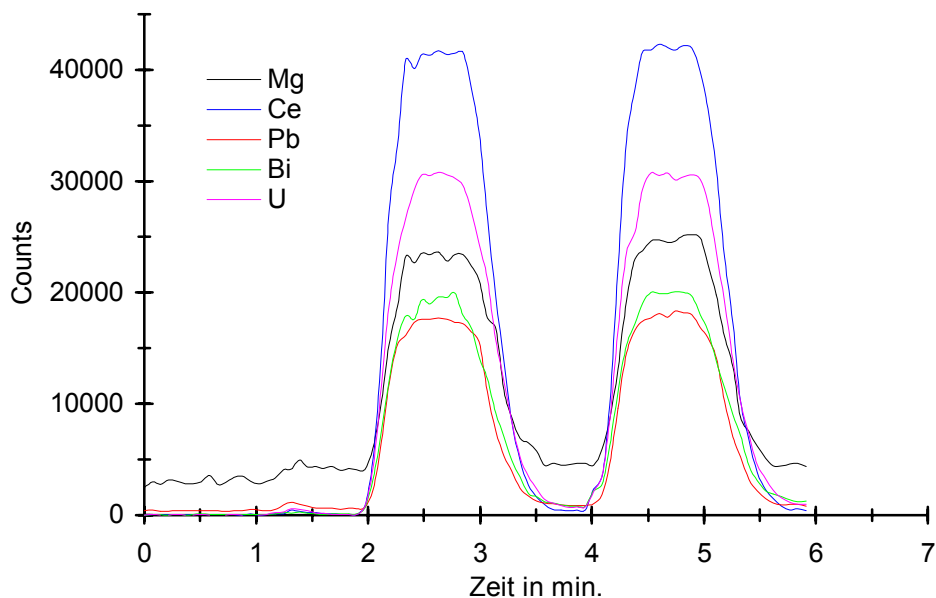


Abb. 8.13 Signale verschiedener Analyten mit einer Konzentration von jeweils 10 ng/g bei 2 Injektionen einer 100 µL-Probenschleife und Messung mit dem DIN.

Die Nachweisgrenzen können im Scan-Modus bestimmt werden, wenn die Messung zur Zeit des stabilen Signals gestartet wird. Daneben ist auch die transiente Messung möglich,

die den Vorteil hat, die Probe noch besser auszunutzen und auch die besseren Nachweisgrenzen liefert. In Tabelle 8.11 sind die Nachweisgrenzen einiger Elemente zusammengefaßt.

Tab. 8.11 Relative und absolute Nachweisgrenzen für den DIN, bestimmt aus transienten und Scan-Messungen.

Element	Nachweisgrenze Transiente Messung		Nachweisgrenze Scan-Modus	
	Relativ in pg/g	Absolut in pg	Relativ in pg/g	Absolut in pg
Be	10	0,3	30	1
Mg	50	1,7	90	3
Co	11	0,4	25	0,8
Ag	10	0,3	20	0,7
In	13	0,4	22	0,7
Ce	40	1,3	90	30
Pb	170	5,7	300	10
Bi	140	4,7	230	7,7
U	40	1,3	110	3,7

Die relativen Nachweisgrenzen vom DIN sind im Vergleich zum normalen Zerstäuberbetrieb mit einer gekühlten Zerstäuberchammer etwa um den Faktor 2 schlechter. Durch die kleineren Probenmengen sind die absoluten Nachweisgrenzen beim DIN allerdings deutlich besser.

Die Bestimmung von Isotopenverhältnissen ist mit dem DIN ebenso wie im Zerstäuberbetrieb möglich. Das Silberisotopenverhältnis kann in beiden Betriebsarten mit einer Standardabweichung von 0,5 % bestimmt werden (vergl. Abbildung 5.10 zur Silberisotopenmessung mit dem DIN).

Das Plasma beim Betrieb vom DIN verhält sich ähnlich wie das Plasma beim Zerstäuberbetrieb mit ungekühlter Zerstäuberchammer, was beim Vergleich der Ceroxid- und Ce^{2+} -Raten deutlich wird, wie in Tabelle 8.12 gezeigt wird.

Tab. 8.12 Vergleich von Ceroxid- und Ce^{2+} -Raten beim DIN- und beim Zerstäuberbetrieb.

	Normalplasma, Zerstäuberchammer: 0° C	Normalplasma, Zerstäuberchammer 25° C	DIN
Ce^{2+} -Rate	< 0,5 %	2 - 3 %	2,6 %
CeO-Rate	< 0,5 %	> 5 %	6,3 %

Der Grund für die hohen Oxidraten ist die höhere Wasserfracht, die das Plasma beim Betrieb vom DIN erreicht. Das liegt an der fehlenden Zerstäuberkammer, die bei Kühlung auf 0° C vor allem eine Wasserabscheidung bewirkt (vergl. [Kapitel 5.1](#)).

Zusammenfassung zum Betrieb vom DIN

Die Vorteile vom DIN sind der geringe Probenverbrauch und die kleine Oberfläche, die mit der Probe in Berührung kommt. Somit treten nur wenige Memory-Effekte von der Probe auf. Eventuelle Blindwerte können aber durch die benötigte Pumpe verursacht werden. Die Arbeit vom DIN kann über Interne Standards, die dem Carrier zugesetzt werden, einfach und komfortabel überwacht werden. Hinsichtlich der Elementauswahl bestehen gegenüber dem normalen Betrieb keine Einschränkungen.

Allerdings erfordert der Betrieb vom DIN eine sorgfältige Optimierung und viel Übung in der Handhabung. Das Plasma ist deutlich mehr belastet als beim Betrieb mit einem normalen Zerstäuber und kann ohne ersichtlichen Grund plötzlich erlöschen. Die dünne Kapillare ist empfindlich, verstopft leicht und insbesondere bei erhöhten Matrixkonzentrationen treten Verstopfungen an der Zerstäuberspitze auf. Trotz des kleinen Totvolumens entstehen aufgrund des langen Weges zwischen Probenaufgabeschleife und Plasma bei der kleinen Flußrate für die Verhältnisse bei der ICP-MS lange Wartezeiten von ca. 1:30 Minuten, bevor die Probe nach Umschaltung des Injektionsventils das Plasma erreicht. Wichtig für die Messung ist eine Pumpe, die pulsationsarm auch kleine Flußraten gegen den Staudruck vom DIN liefern kann. Die beiden verwendeten Pumpen waren hierfür nicht optimal geeignet. Eine weitere Verbesserung könnte durch eine HPLC-Pumpe erreicht werden, die für kleine Flußraten geeigneter ist.

8.3 Neue Bauform von Sampler und Skimmer

Weitere Steigerungen der Empfindlichkeit sind nicht nur durch verbesserte Zerstäubertechniken, sondern auch durch Veränderungen am ICP-MS selber erreichbar. Verluste der im Plasma gebildeten Ionen entstehen insbesondere im Interface und in den Ionenlinsen. Hier kann eine Leistungssteigerung durch eine geänderte Geometrie der Conen [86] und der Expansionskammer erreicht werden.

Den Anfang machen hier die Metallconen. Die herkömmlichen Sampler und Skimmer (genauer Mini-Sampler und Mini-Skimmer genannt) können durch neuere Bauformen ersetzt werden, die kommerziell erhältlich sind. Diese neuen Conen werden als Mikro-Sampler und Mikro-Skimmer (μ -Sampler bzw. μ -Skimmer) bezeichnet. Ihr Vorteil ist nicht nur die geänderte Geometrie, die zu einer verbesserten Transmission führt, sondern auch eine vereinfachte Montage der Conen in der Expansionskammer. Abbildung 8.14 zeigt ein Foto der alten Mini-Conen (links) und der neuen μ -Conen (rechts.)



Abb. 8.14 Alte Mini-Conen (links) und neue μ -Conen (rechts) für das PQ2. Von oben nach unten: Sampler, Skimmer und Skimmer-Mountingplate.

Sampler und Skimmer sind nicht nur für die Empfindlichkeit der Analyten verantwortlich, sondern sind auch maßgeblich an der Bildung von Oxiden und doppelt geladenen Teilchen beteiligt. Zwar ändern sich die Bildungsraten auch mit den Plasmaparametern und hier insbesondere mit dem Aux-Gasfluß, doch was nach der Optimierung noch an Oxiden oder $2+$ -Teilchen entsteht, ist von den Conen abhängig. Abbildung 8.15 zeigt den Signalverlauf von Co und Ce und die Bildungsraten von CeO und Ce²⁺ in Abhängigkeit vom Aux-Gas und der Verwendung der alten Mini-Sampler und Mini-Skimmer. Abbildung 8.16 zeigt den Signalverlauf unter Verwendung der neuen μ -Sampler und μ -Skimmer, gemessen mit dem V-Spalt Zerstäuber.

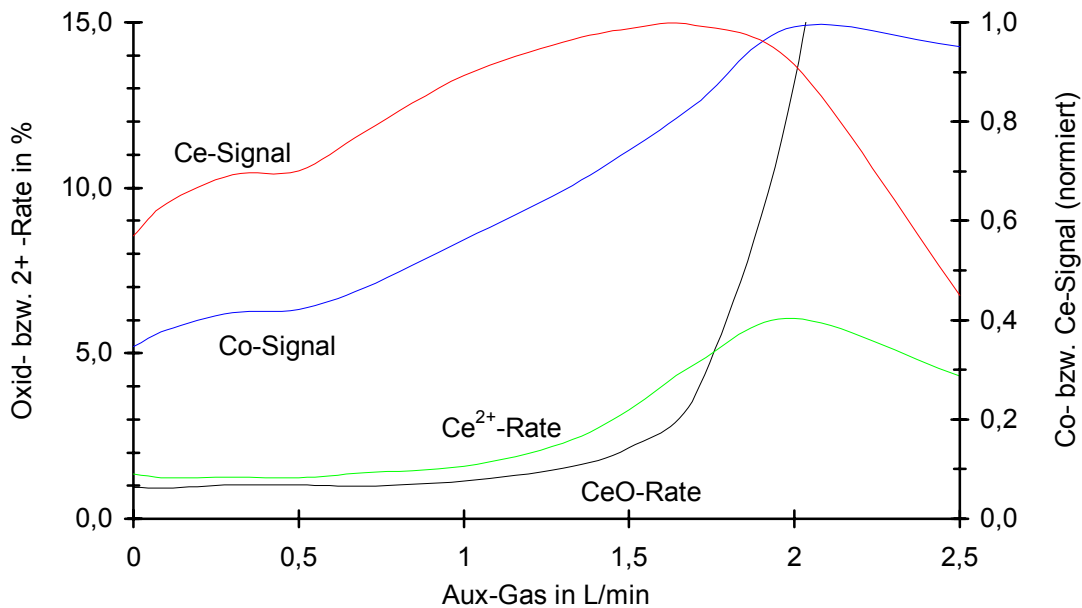


Abb. 8.15 Normierter Signalverlauf der Analyten Co und Ce sowie Bildungsraten von CeO und Ce^{2+} in Abhängigkeit vom Aux-Gas beim Mini-Sampler und -Skimmer.

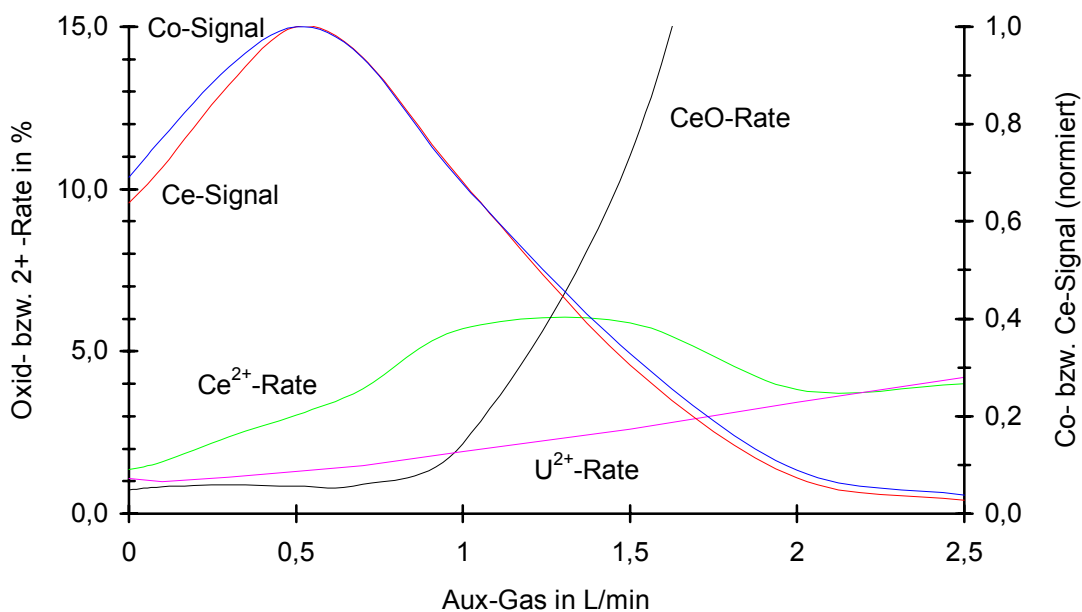


Abb. 8.16 Normierter Signalverlauf der Analyten Co und Ce sowie Bildungsraten von CeO und Ce^{2+} in Abhängigkeit vom Aux-Gas beim μ -Sampler und -Skimmer.

Der Verlauf der Oxidrate ist bei beiden Systemen ähnlich. Beim μ -Sampler und μ -Skimmer fällt das Maximum der Analytsignale allerdings in den Bereich kleiner Oxidraten. Dafür sind die 2+ -Raten beim μ -System größer als beim Mini-System. Das gilt nicht nur für die hier abgebildete Ce^{2+} -Rate, sondern auch für andere Analyten. So hat beispielsweise Uran beim Mini-System eine 2+ -Rate von etwa 0,1 %, die vom Aux-Gas nahezu unabhängig ist. Beim μ -System steigt die U^{2+} -Rate dagegen kontinuierlich von 1 auf 4 %.

Mit der gesteigerten Empfindlichkeit für die Analyten verbessern sich auch die Nachweisgrenzen, wie sie in Tabelle 8.13 gezeigt sind. Die Messungen wurden nach der üblichen Geräteoptimierung gemacht. Die neuen μ -Sampler und μ -Skimmer liefern hier sehr gute Ergebnisse, während das Mini-System schlechtere Werte zeigt. Erfahrungsgemäß werden die Nachweisgrenzen durch den μ -Sampler und μ -Skimmer für die schweren Elemente um bis zu einer Zehnerpotenz verbessert; für leichte Elemente ist der Vorteil geringer.

Tab. 8.13 Gemessene Nachweisgrenzen in Reinstwasser in pg/g für Mini-Sampler und -Skimmer (oben), bzw. μ -Sampler und μ -Skimmer (unten) bei jeweils 8 Wiederholmessungen für Multielementbestimmungen.

H																	He
Li 100 75	Be 290 128											B 1330	C	N	O	F	Ne
Na	Mg 180 170											Al 235 184	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca 9480 2200	Sc 85 30	Ti 47 9,6	V 61 16	Cr 87 21	Mn 74 26	Fe 74400 32800	Co 79 15	Ni 46 29	Cu 69 37	Zn 95 69	Ga 230 10	Ge 408 31	As 216 127	Se 511 397	Br	Kr
Rb 69 11	Sr 44 4,9	Y 31 3,8	Zr 78 6,1	Nb 59 5,4	Mo 44 19	Tc	Ru 81 14	Rh 58 2,4	Pd 120 11	Ag 53 13	Cd 117 22	In 60 4,5	Sn 76 35	Sb 128 19	Te 262 93	I	Xe
Cs 35 3,5	Ba 58 5,1	La 64 17	Hf 96 4,9	Ta 41 10	W 58 9,3	Re 82 6,2	Os	Ir 88 8,8	Pt 120 31	Au 269 54	Hg	Tl 66 5,3	Pb 143 25	Bi 96 14	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanoide	Ce 39 8,2	Pr 92 1,5	Nd 68 10	Pm	Sm 50 8,9	Eu	Gd 32 9,3	Tb 79 2,2	Dy 57 7,0	Ho 67 2,9	Er 41 5,9	Tm 65 2,5	Yb 45 7,8	Lu 72 4,3			
Actinoide	Th 109 1,9	Pa	U 80 4,9	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

8.4 „S-Option“

Eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit des ICP-MS bietet die kommerziell erhältliche S-Option [246, 247]. Diese Erweiterung besteht neben μ -Sampler und μ -Skimmer aus einer in der Geometrie geänderten Expansionskammer und einer zusätzlichen Drehschieberpumpe für die Expansionskammer. Die S-Option wirkt sich besonders auf die leichten Elemente bis etwa zur Masse 60 aus, die Empfindlichkeit für schwerere Elemente bleibt unverändert. Für die Steigerung der Empfindlichkeit soll nicht nur das verbesserte Vakuum, sondern auch die Kombination aus Vakuum und geänderter Geometrie der Expansionskammer verantwortlich sein. Die neue Pumpe hat ein Saugvermögen von $65 \text{ m}^3/\text{h}$, die alte Pumpe arbeitet nur mit einem Saugvermögen von $25 \text{ m}^3/\text{h}$. Durch die zusätzliche Pumpe verbessert sich das Vakuum in der Expansionskammer von bisher $3,2 \cdot 10^0 \text{ mbar}$ beim alten Interface auf bis zu $7,2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ mit der S-Option. Das Vakuum kann mit Hilfe eines Ventils verändert werden. In Tabelle 8.14 sind die Drucke in der Expansionskammer bei Betrieb der verschiedenen Pumpen zusammengestellt. Das bessere Vakuum in der Expansionskammer wirkt sich auch auf das Hochvakuum aus, wie die Tabelle ebenfalls zeigt.

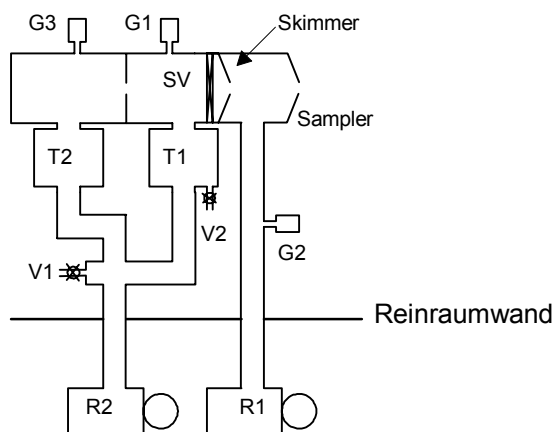
Tab. 8.14 Vakuum in der Expansionskammer und im Hochvakuumbereich bei Betrieb der verschiedenen Expansionskammerpumpen.

	Expansionskammer	Hochvakuum
Alte Pumpe, altes Interface (zum Vergleich)	$3,2 \cdot 10^0 \text{ mbar}$	$5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$
S-Option, beide Pumpen	$7,2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$	$6,5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
S-Option, nur neue Pumpe	$9,0 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$	$8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
S-Option, nur alte Pumpe	$1,6 \cdot 10^0 \text{ mbar}$	$2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$
Einstellung für Multielementmessungen (siehe unten)	$9,5 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$	$9,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$

Durch die Änderungen in der Expansionskammer hat sich auch die Führung des Kühlwassers in der Expansionskammer geändert mit der Folge, daß die Expansionskammer und der Sampler im Betrieb wärmer werden als beim alten System. Die höhere Temperatur kann Einflüsse auf die Empfindlichkeit für Analyten und auf Plasmaspezies haben.

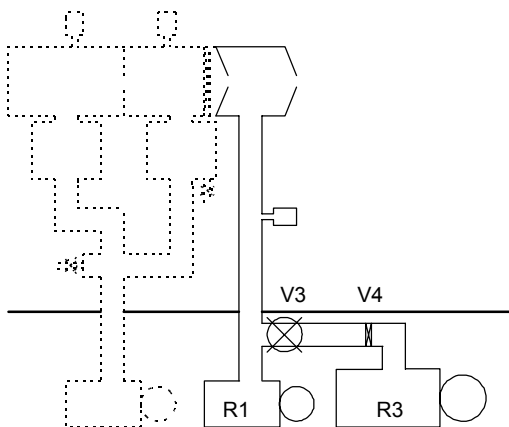
In Abbildung 8.17 ist der Aufbau vom Vakuumsystem beim PlasmaQuad II im Originalaufbau gezeigt, in Abbildung 8.18 das Vakuumsystem nach Installation der S-Option.

Quadrupol - Ionenlinsen - Expansionskammer



T1, T2	Turbo-Pumpen für Hochvakuum
R1	Rotationspumpe Expansionskammer
R2	Rotationspumpe für Turbo-Pumpen
G1, G2	Pirani-Manometer
G3	Penning-Manometer
SV	Slide-Valve
V1	Air Admit Valve (manuell)
V2	Argon Admit Valve (automatisch)

Abb. 8.17 Vakuumsystem beim PlasmaQuad II (nach [62]) und Einbau im Reinraum.



R1	Originalpumpe Expansionskammer
R3	Zusätzliche Pumpe für die Expansionskammer
V3	Drosselventil Zusatzpumpe (manuell)
V4	Absperrventil (manuell)

Abb. 8.18 Vakuumsystem nach Installation der S-Option. Vergleiche auch Abbildung 8.17.

Der ursprüngliche Aufbau der S-Option, wie ihn Abbildung 8.18 zeigt, sieht vor, daß wahlweise ein Betrieb mit oder ohne S-Option möglich ist. Dazu kann je nach Bedarf die S-Pumpe R3 zugeschaltet und das Ventil V4 geöffnet werden, während die alte Expansionskammerpumpe R1 immer mitläuft. Dieser Aufbau hat jedoch zwei Nachteile:

- Es gibt nur wenige Proben, die unbedingt ohne S-Option gemessen werden müssen, weil die Empfindlichkeit vom ICP-MS zu groß ist.
- Der Betrieb mit zwei Pumpen ist mit den nachfolgend genannten Schwierigkeiten verbunden und unnötig.

Wenn bei einer Messung beide Pumpen gelaufen sind und abgeschaltet werden, wird das Vakuum belüftet. Diese Belüftung erfolgt zum Teil durch die Öffnung vom Sampler, zum anderen durch die Expansionskammerpumpen. Die neue Pumpe hat ein Ventil, das verhindert, daß beim Belüften Pumpenöl in den Vakuumbereich mitgerissen wird. Die alte Pumpe hat eine solche Vorrichtung nicht, und das Öl der Pumpe sammelt sich im Vakuumschlauch zwischen Pumpe und Expansionskammer. Das ICP-MS ist in einem Reinraum aufgestellt, alle Drehschieberpumpen sind außerhalb vom Reinraum platziert und durch einen Vakuumschlauch mit dem Meßgerät verbunden. Der Schlauch ist fest in der Reinraumwand eingebaut und es ist umständlich, das gesammelte Öl zu entfernen.

Eine einfache Lösungsmöglichkeit wäre die Nachrüstung der alten Pumpe mit einem Rückschlagventil. Die komfortabelste Lösung ist der Einbau eines automatischen Belüftungsventils, das für die komplette Belüftung sorgt, sobald die Pumpen ausgeschaltet werden. Noch einfacher ist allerdings die ausschließliche Benutzung der neuen Pumpe und das komplette Abschalten der alten Pumpe. Die neue Pumpe kann allein das Vakuum von $9,0 \cdot 10^{-1}$ mbar liefern, was für den Betrieb ausreichend ist, wie die Erfahrung zeigt. Daher wird das Vakuumsystem so geändert, daß ein Betrieb vom ICP-MS ohne die alte Pumpe möglich ist und sie bei Bedarf zugeschaltet werden kann. Die Änderungen zeigt Abbildung 8.19. Zusätzlich wurde das Drosselventil direkt hinter die Expansionskammer gesetzt und ist somit innerhalb des Reinraumes zu bedienen.

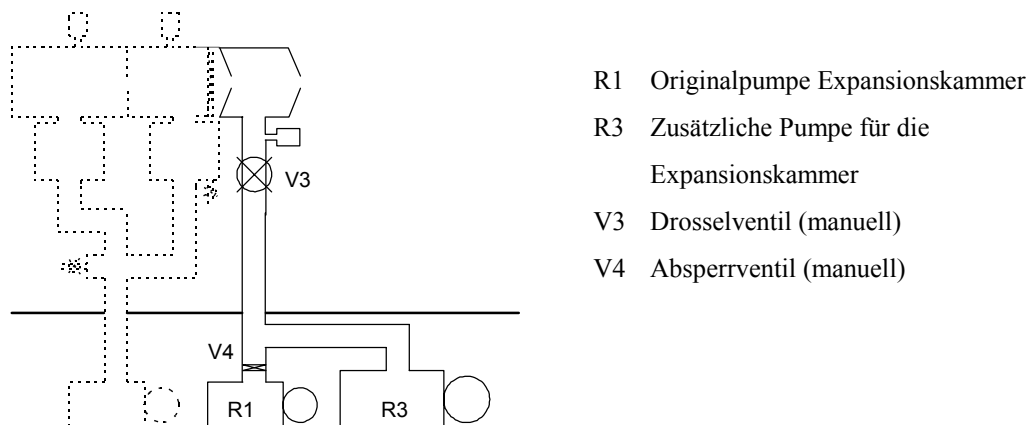


Abb. 8.19 Geändertes Vakuumsystem für die S-Option. Vergleiche auch Abbildung 8.17 und 8.18.

Ein weiterer Vorteil dieser Änderung ist, daß das Plasma beim Start der Pumpen nicht mehr erlischt. Werden beide Pumpen gleichzeitig gestartet, wird durch den plötzlichen und kräftigen Sog beider Pumpen das Plasma in der Regel „ausgesaugt“. Beim Starten nur einer Pumpe bleibt das Plasma an.

Neben dem Umbau der Expansionskammer erfordert die Installation der S-Option auch Änderungen an der Torchbox. Im Betrieb waren diese Änderungen dann für ein verstärktes Rauschen der Signale und Instabilitäten vom Quadrupol und Penning-Manometer verantwortlich. Zur Lösung dieser Probleme wurde die Erdung zwischen Torchbox und Expansionskammer verbessert und ein zusätzliches Blech zur Abschirmung der ICP-Hochfrequenz in der Torchbox angebaut.

Allerdings hat die verstärkte Abschirmung auch Auswirkungen auf das ICP selber. Die Reflected Power bei der Zerstäubung von Wasser hat sich von ca. 5 W vor dem Umbau auf ca. 10 W erhöht. Eine Reflected Power dieser Größenordnung stellt für die Messungen allerdings kein Problem dar.

Durch die Änderungen in der Torchbox muß die Sampling-Tiefe neu eingestellt werden. Die Sampling-Tiefe ist der Abstand vom Plasma zur Öffnung vom Sampler. Da aber der Abstand von der Spule zum Sampler schwierig zu messen ist und der Abstand vom Torchende zum Sampler auch von der Position der Torch in der Spule abhängig ist, ist für eine reproduzierbare Einstellung ein anderes Maß erforderlich. Die Stellschraube für die Z-Achsenposition auf der Oberseite der Torchbox drückt zwei Bleche auseinander, wobei eines der Bleche fest steht und das andere die Spule samt Torch verschiebt. Der Abstand dieser Bleche ist mit einer Schieblehre einfach und zuverlässig zu messen. In Tabelle 8.15 ist der Vergleich vom Abstand der Bleche bei der Stellschraube mit dem Abstand von Torchöffnung bis zum Sampler gezeigt.

Tab. 8.15 Vergleich der Einstellung der Bleche an der Stellschraube mit dem Abstand von der Torchöffnung zum Sampler.

Abstand an der Stellschraube	2,6 cm	2,7 cm	2,8 cm	2,9 cm	3,0 cm	3,1 cm	3,2 cm
Sampling-Tiefe (Abstand Torch-Sampler)	10 mm	9 mm	8 mm	7 mm	6 mm	5 mm	4 mm

In Abbildung 8.20 sind die normierten Signale verschiedener Analyten sowie die Oxid- und $2+$ -Raten gezeigt. Hier wird deutlich, daß leichte Elemente von einer kleinen Sampling-Tiefe, schwere Elemente von einer großen Sampling-Tiefe profitieren. Der Einfluß auf die doppelt geladenen Teilchen ist gering und auch zwischen Ce^{2+} und U^{2+} ist kein großer Unterschied erkennbar. Um aber die Oxidraten niedrig zu halten, sollte die Sampling-Tiefe nicht zu klein gewählt werden. Eine Sampling-Tiefe von 8 bis 9 mm ist ein guter Ausgangswert für die weiteren Optimierungen.

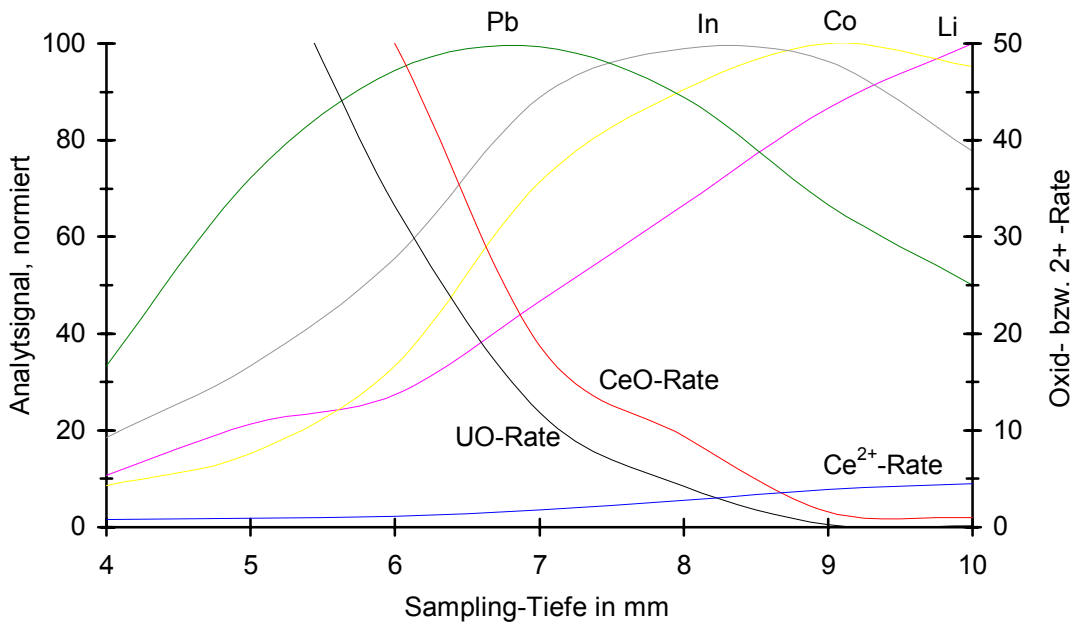


Abb. 8.20 Signalverlauf für verschiedene Analyten und Bildungsrate von Analytspezies bei unterschiedlichen Sampling-Tiefen.

Durch die zusätzliche Expansionskammerpumpe und das zwischengeschaltete Ventil ist eine einfache Variation des Vakuums in der Expansionskammer möglich. In Abbildung 8.21 ist der Signalverlauf von Analyten und Analytspezies bei unterschiedlichen Drucken in der Expansionskammer dargestellt.

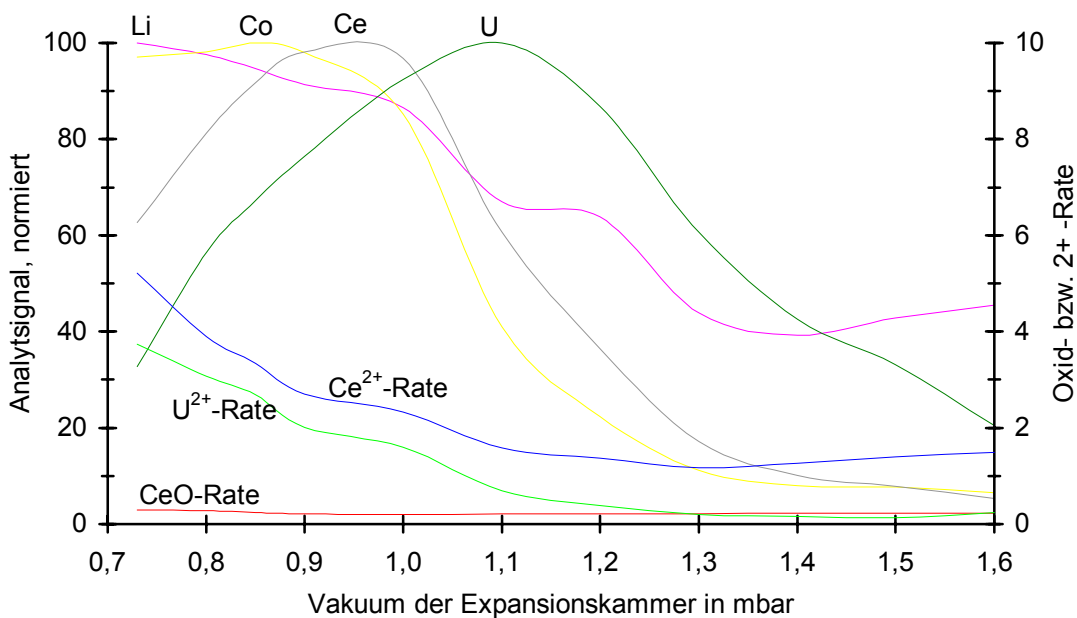


Abb. 8.21 Signalverlauf für verschiedene Analyten und Bildungsrate von Analytspezies in Abhängigkeit vom Expansionskammervakuum und 0,4 L/min Aux-Gas.

Die maximale Empfindlichkeit für die Analyten ist abhängig von der Masse. Leichte Elemente profitieren besonders von einem guten Vakuum. Allerdings steigt mit besserem Va-

kuum auch die $2+$ -Rate, so daß auch hier für eine Multielementbestimmung ein Kompromiß gemacht werden muß. Im Gegensatz zu der Sampling-Tiefe ist der Einfluß vom Expansionskammervakuum auf die Oxidraten gering. Zur Multielementmessung empfiehlt sich ein Expansionskammerdruck von 9 bis $9,5 \cdot 10^{-1}$ mbar, wie im Folgenden noch gezeigt wird. Neben dem Vakuum hat insbesondere noch die Flußrate des Aux-Gases einen großen Einfluß sowohl auf die Empfindlichkeit der Analyten wie auch auf die Analytspezies, wie Abbildung 8.22 zeigt.

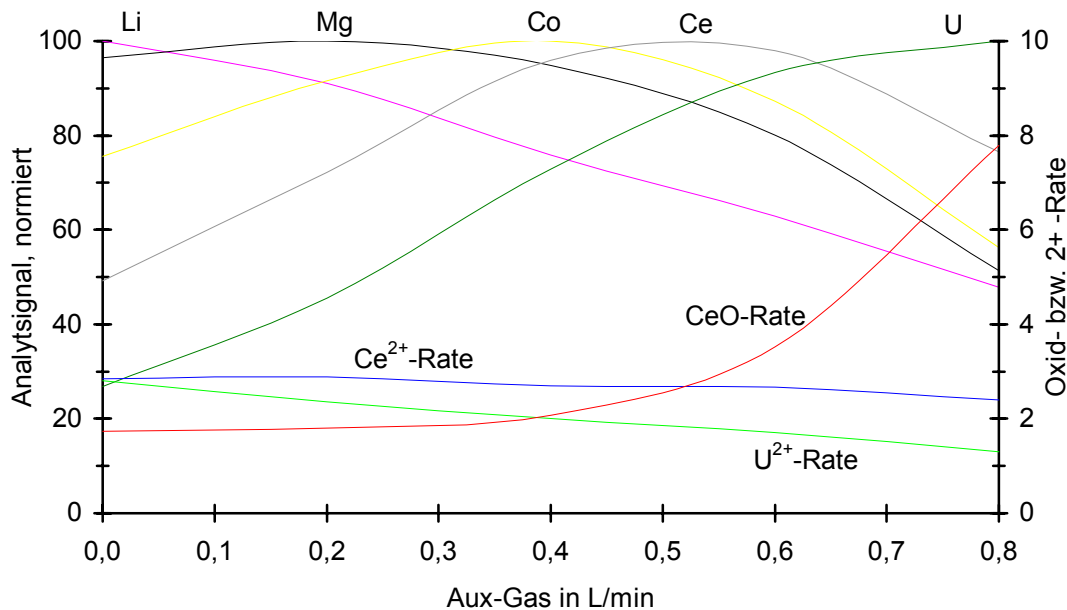


Abb. 8.22 Signalverlauf für verschiedene Analyten und Bildungsrate von Analytspezies in Abhängigkeit vom Fluß des Aux-Gases bei einem Expansionskammerdruck von 0,9 mbar.

Auch für den Fluß des Aux-Gases ist die maximale Empfindlichkeit von der Analytmasse abhängig. Die Bildungsrate doppelt geladener Spezies wird vom Aux-Gas nur wenig beeinflusst, die Oxidrate steigt bei hohen Flußraten des Zusatzgases jedoch stark an.

Die Flußrate des Plasmagases hat praktisch keinen Einfluß auf die Analytempfindlichkeit oder auf die Analytspezies. Der Zusammenhang zwischen Aux-Gas und Expansionskammervakuum ist allerdings ziemlich komplex und von der Analytmasse abhängig. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 8.23 bis 8.28 anhand von 3D-Grafiken für einige Analyten und Analytspezies gezeigt.

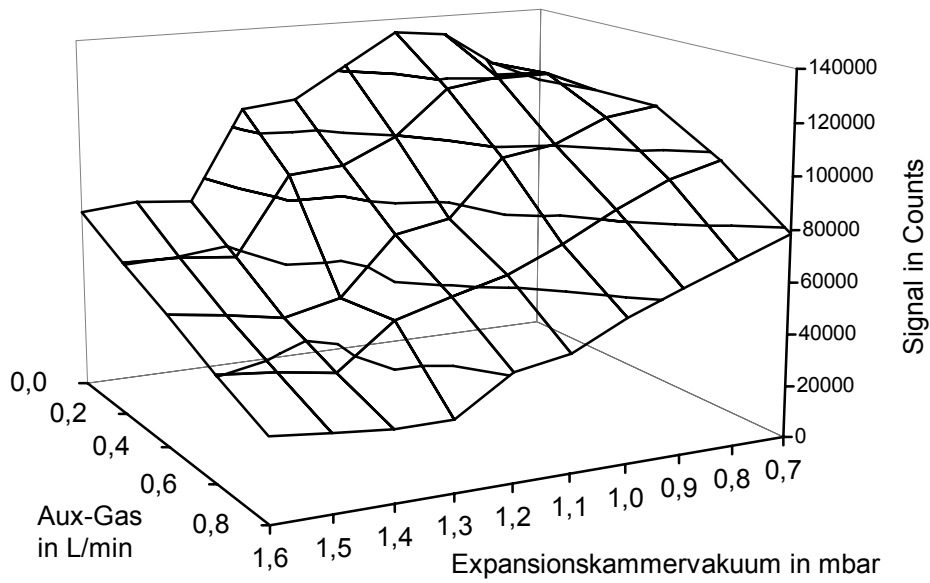


Abb. 8.23 Signal von 10 ng/g Lithium in Abhängigkeit vom Aux-Gas und dem Expansionskammervakuum.

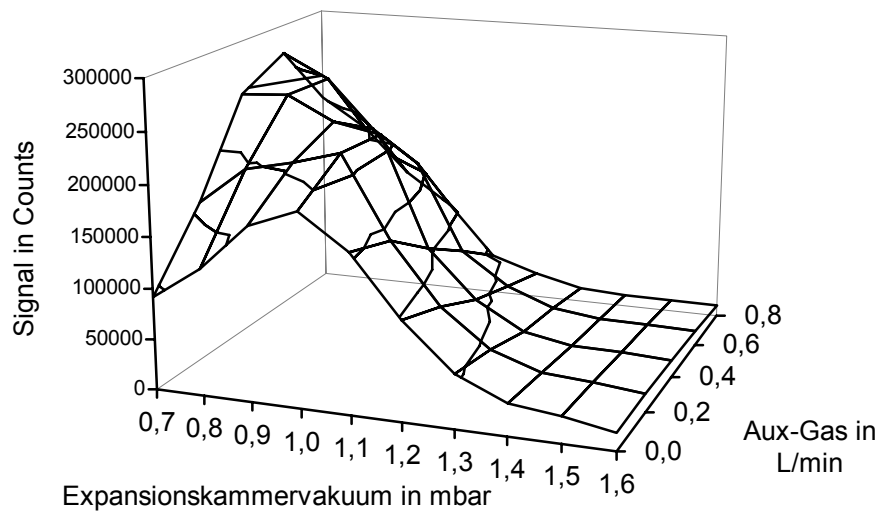


Abb. 8.24 Signal von 10 ng/g Cobalt in Abhängigkeit vom Aux-Gas und dem Expansionskammervakuum.

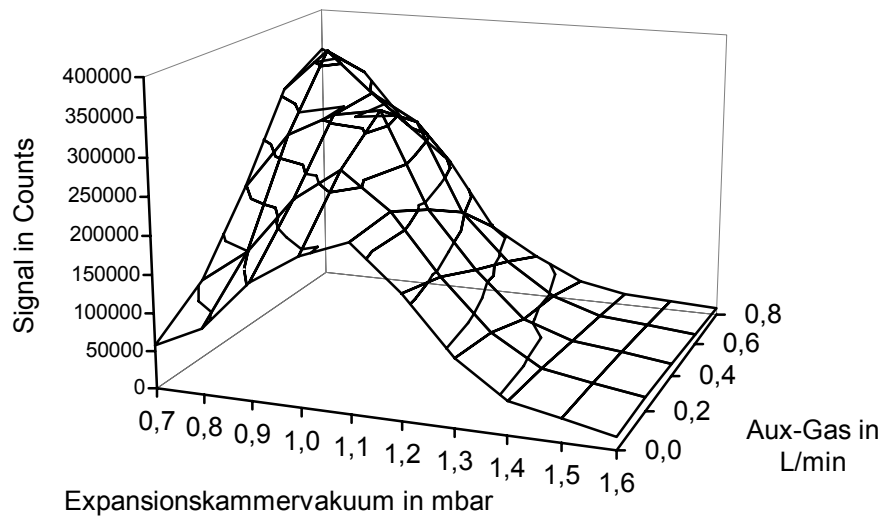


Abb. 8.25 Signal von 10 ng/g Cer in Abhängigkeit vom Aux-Gas und dem Expansionskammervakuum.

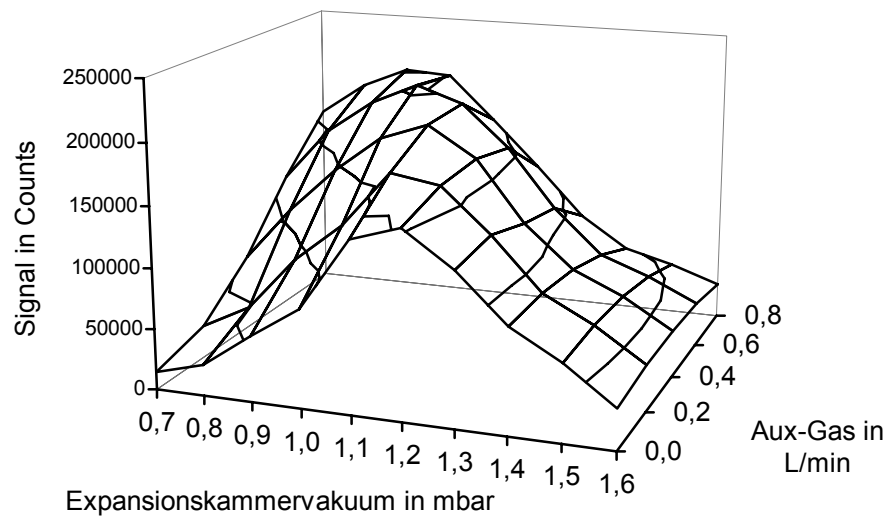


Abb. 8.26 Signal von 10 ng/g Uran in Abhängigkeit vom Aux-Gas und dem Expansionskammervakuum.

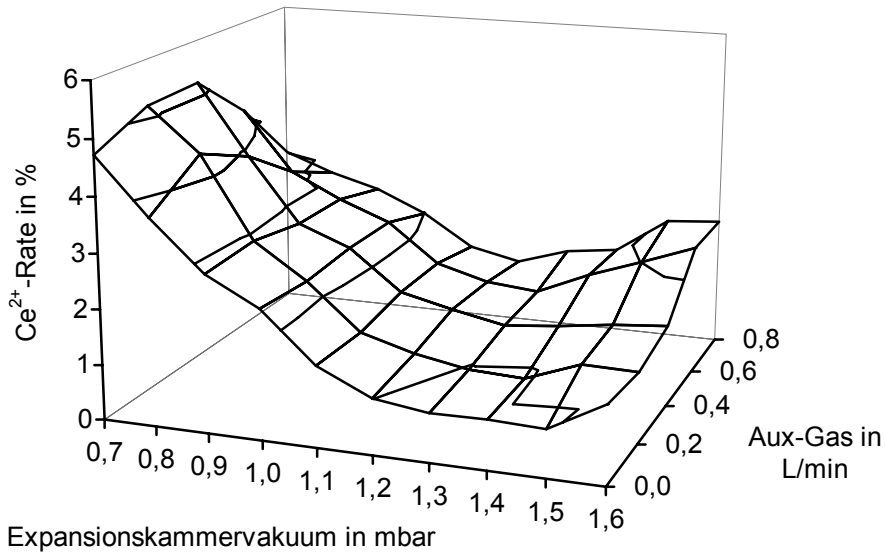


Abb. 8.27 Bildungsrate von Ce^{2+} in Abhängigkeit vom Aux-Gas und dem Expansionskammervakuum.

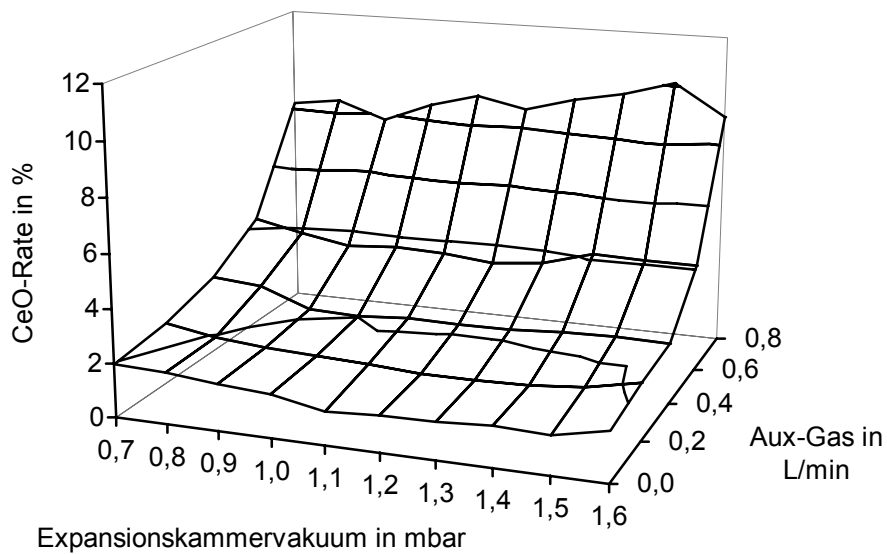


Abb. 8.28 Bildungsrate von CeO in Abhängigkeit vom Aux-Gas und dem Expansionskammervakuum.

Mit steigender Analytmasse verschiebt sich die maximale Empfindlichkeit zu einem schwächeren Vakuum und einem höheren Fluß des Aux-Gases. Die Bildungsrate doppelt geladener Spezies ist stark vom Expansionskammerdruck abhängig, aber kaum vom Aux-Gas. Die Bildung von Oxidspezies hingegen ist stark vom Aux-Gas, aber praktisch nicht vom Expansionskammervakuum abhängig. Als Einstellungen für eine Multielementmessung werden ein Gasfluß für das Aux-Gas von 0,4 L/min, eine Sampling-Tiefe von 9 mm und ein Expan-

sionskammervakuum von $9,5 \cdot 10^{-1}$ mbar verwendet. Mit diesen Parametern ergeben sich die in Tabelle 8.16 gezeigten Nachweisgrenzen in Reinstwasser.

Tab. 8.16 Gemessene Nachweisgrenzen mit der S-Option in Reinstwasser in pg/g für Multielementbedingungen bei 8 Wiederholungsmessungen.

H																He	
Li 33	Be 46											B 320	C	N	O	F	Ne
Na 27	Mg 27											Al 42	Si	P	S	Cl	Ar
K 1900	Ca 38	Sc 8,4	Ti 9,7	V 126	Cr 26	Mn 3100	Fe 6,2	Co 80	Ni 21	Cu 66	Zn 27	Ga 26	Ge 73	As 731	Se	Br	Kr
Rb 23	Sr 22	Y 19	Zr 16	Nb 19	Mo 30	Tc	Ru 20	Rh 19	Pd 31	Ag 15	Cd 29	In 25	Sn 37	Sb 26	Te 158	I	Xe
Cs 19	Ba 18	La 25	Hf 24	Ta 30	W 27	Re 24	Os	Ir 12	Pt 21	Au 86	Hg	Tl 11	Pb 13	Bi 11	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanoide	Ce 27	Pr 18	Nd 22	Pm	Sm 13	Eu	Gd 17	Tb 10	Dy 15	Ho 12	Er 13	Tm 10	Yb 45	Lu 16			
Actinoide	Th 17	Pa	U 19	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

8.5 Kaltes Plasma - neue Elemente

Ein ICP-MS ist in der Lage, fast alle Metalle mit hoher Empfindlichkeit zu bestimmen. Leider sind einige wichtige Elemente nicht bestimmbar, vor allem $^{39}\text{K}^+$ wegen Überlappungen mit dem direkt benachbarten $^{40}\text{Ar}^+$ aus dem Plasmagas, $^{40}\text{Ca}^+$ wegen der Überlagerung mit $^{40}\text{Ar}^+$ und $^{56}\text{Fe}^+$ wegen der Überlagerung mit $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$. Um die Bestimmbarkeit der Problemelemente zu verbessern, sind technische Änderungen beim ICP-MS erforderlich.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung von Problemelementen bietet das hochauflösende Sektorfeld ICP-MS, wie es in [Kapitel 4.3](#) beschrieben wurde. Hier wird versucht, die Überlagerungen zu vermeiden, indem die Auflösung der Massenskala verbessert wird. Neben der Abtrennung der Plasmaspezies, die die Schwierigkeiten verursachen, gibt es auch die Möglichkeit, das Entstehen dieser Spezies zu verhindern, oder sie zumindest auf dem Weg vom Plasma zum Massenspektrometer wieder zu zerstören. Eine solche Technik bieten Quadrupol-ICP-MS Geräte, die zusätzlich mit einer Kollisionszelle ausgerüstet sind. Da diese Kollisionszelle in der Regel einen Hexapol beinhaltet, werden die Geräte manchmal auch als ICP-HEX-MS bezeichnet. In der Kollisionszelle wird das im Plasma gebildete ArO^+ zerstört und vorhandenes Ar^+ zu neutralem Ar umgesetzt [248, 249].

Mit einem geringeren technischen Aufwand arbeitet das sogenannte Kaltplasma, bei dem das ICP mit verminderter Leistung betrieben wird (600 bis 900 W statt üblicherweise 1350 W). In neueren ICP-MS Geräten ist diese Option serienmäßig vorhanden, bei einigen älteren Geräten kann sie nachgerüstet werden.

Der erste Ansatz zur Erzeugung „kälterer“ Bedingungen im Plasma war die Einstellung extrem großer Sampling-Tiefen (bis zu 30 mm) und ein gesteigerter Fluß des Zerstäubergases [250]. Diese Einstellungen bringen aber keinen großen Erfolg und haben sich nicht durchgesetzt. Eigene Versuche zeigten zwar eine geringfügige Verbesserung vom Signal/Untergrund-Verhältnis, allerdings bei verminderter Empfindlichkeit und einem drastisch gestiegenem Rauschen.

Besser geeignet sind die Kaltplasmen, die mit einer verminderten Plasmaleistung arbeiten. Es reicht jedoch nicht aus, einfach den Generator auf die kleinere Leistung einzustellen, um auf diese Weise ein kaltes Plasma zu erhalten. Zwar brennt das Plasma auch mit der verminderten Leistung stabil, im Spektrum erscheinen aber nur wenige Analytsignale mit schlechter Empfindlichkeit und eine hohe Bildungsrate von doppelt geladenen Teilchen. Verantwortlich hierfür sind eine breite Energieverteilung der Ionen im Plasma und Sekundärentladungen im Interface.

Das kalte Plasma, obwohl noch immer elektrisch neutral, erscheint nach außen hin als elektrisch geladen. Dieses Potential des Plasmas bewirkt eine Potentialdifferenz zwischen Plasma und dem geerdeten Sampler. Dies wiederum führt zu einer schnellen Korrosion der Samplerspitze, erkennbar an einem roten Glühen der Spitze. Außerdem steigt die Bildungsrate von doppelt geladenen Teilchen stark an, bedingt durch Sekundärentladungen am Sampler. Diese Art der Sekundärentladungen werden schon im normalen Heißplasma beobachtet [251] und treten bei verminderter Leistung noch stärker zutage. Neben Änderungen am Impedance Matching Network in der Torchbox hat insbesondere der Aufbau der Spule einen entscheidenden Einfluß auf das Plasmapotential [252]. Das Plasmapotential kann durch einen geerdeten, geschlitzten Metallzylinder, der zwischen Torch und Spule geschoben wird, entscheidend gemindert werden. Das Shield ändert auch bei einer Leistung von 1200 W die Bildungsrate der Plasmaspezies und führt zu einer schmaleren Energieverteilung der Ionen im Plasma [253].

Die einzelnen Gerätehersteller realisieren das Kaltplasma und die notwendige Kontrolle vom Plasmapotential auf unterschiedliche Weise. Die Firma Varian arbeitet mit zwei ineinandergesetzten Spulen, die an den entgegengesetzten Enden geerdet sind, Perkin-Elmer verwendet einen „balanced load coil“, eine spezielle Elektronik in der Torchbox. Beide Techniken verhindern das Entstehen des Plasmapotentials. Die Firmen VG Elemental und Hewlett Packard verwenden den schon vorgestellten Metallzylinder, der bei VG „Plasma-Screen“ und bei HP „Shield Torch“ genannt wird. Im folgenden Text wird dieses eingeschobene Metall als Shield bezeichnet, obwohl es sich bei dem verwendeten Gerät um eins der Firma VG Elemental handelt. Abbildung 8.29 zeigt Torch, Spule, Plasma und die Conen im Heißplasma (oben) und mit eingeschobenem Shield im Kaltplasma (unten). Das kalte Plasma ist deutlich kleiner und nicht mehr so hell.

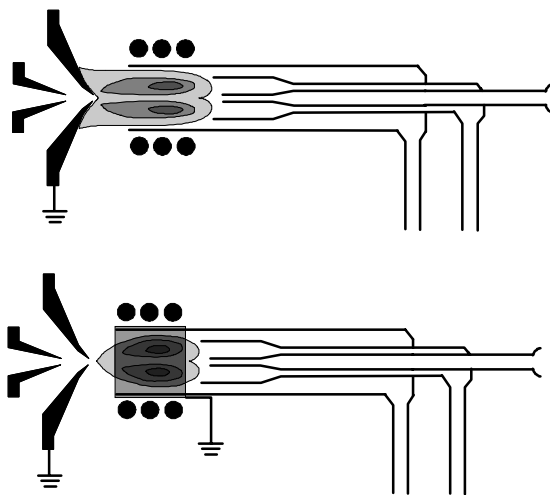


Abb. 8.29 Zeichnung vom Heißplasma mit Torch, Spule, Sampler und Skimmer (oben) und Kaltplasma mit geerdetem Shield zwischen Torch und Spule (unten).

Die Vorgänge, die zur Ionisierung der Analyten im Kaltplasma führen, sind noch nicht genau bekannt, und es gibt erst wenige Untersuchungen hierzu [51, 253-256]. Sicher ist jedoch, daß der Untergrund vom Kaltplasma von anderen Spezies dominiert wird als im Heißplasma. Die Hauptspezies, die im Heißplasma vorliegen, sind O^+ , OH^+ , Ar^+ , ArH^+ und ArO^+ . Im Kaltplasma dominieren H_2O^+ , H_3O^+ , NO^+ , O_2^+ und eventuell weitere Wassercluster, wie z. B. $H_2O \cdot H_3O^+$. Die einzelnen Autoren erhalten bei ihren Beobachtungen des Kaltplasmas unterschiedliche Ergebnisse. Auch die in dieser Arbeit im Folgenden gezeigten eigenen Ergebnisse stimmen teilweise nicht mit den Beobachtungen anderer Autoren überein. Allerdings haben bisher auch nur wenige Autoren über ihre Erfahrungen im Umgang mit dem Kaltplasma berichtet.

Mögliche Gründe für die verschiedenen Beobachtungen sind Unterschiede beim verwendeten Gerätetyp und bei den eingestellten Parametern. Wahrscheinlich hat das Gerät und die eingesetzte Technik bei Messungen im Kaltplasma einen deutlich größeren Einfluß auf die Empfindlichkeit der Analyten und den Untergrund als im Heißplasma. Außerdem sind die eingesetzten Meßparameter für ein Kaltplasma nicht so sehr „standardisiert“, jeder Autor kommt bei seinen Optimierungen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die größten Unterschiede macht die verwendete Plasmaleistung aus, hier reichen die Einstellungen von 600 W [256] bis 900 W [257].

Unstrittig in der Literatur ist, daß das Kaltplasma am besten für die Analyse von Reinstwasser oder verdünnten Säuren geeignet ist [258, 259] und seine Leistungsfähigkeit durch den Eintrag von Matrix stark beeinträchtigt wird. [256, 260].

8.6 Messungen mit dem Kaltplasma

Der Betrieb des Kaltplasmas ist relativ unproblematisch. Das Plasma wird im Heißplasma-Modus mit einer Leistung von 1350 W und zurückgezogenem Shield gezündet. Anschließend kann die Generatorleistung sofort zurückgenommen, das Shield zwischen Spule und Torch geschoben und geerdet werden. Das Plasma läuft sehr stabil und ist unempfindlich gegen den Wechsel von Proben oder Veränderungen in den Gasströmen. Nach dem Umschalten vom Heiß- zum Kaltplasma und umgekehrt ist allerdings erst eine Einlaufphase von mindestens 30 Minuten erforderlich, damit sich die Temperatur in der Expansionskammer stabilisieren kann. Nach dem Einlaufen ist ein neues Tuning von Gasströmen und Linsenspannungen notwendig, wobei sich die einzustellenden Werte aus der letzten Messung ergeben. Sehr empfindlich reagiert das kalte Plasma auf Veränderungen vom Fluß des Zerstäubergases. Der optimale Bereich für das Zerstäubergas ist ungewöhnlich schmal und außerdem abhängig von der Generatorleistung. Bei einer Generatorleistung von 620 W werden 0,89 L/min Zerstäubergas benötigt, beim 900 W Plasma sind es 1,05 L/min.

Prinzipiell ist der Betrieb des Kaltplasmas auch ohne die in [Kapitel 8.4](#) vorgestellte S-Option möglich. Allerdings steigert die S-Option in Kombination mit dem Kaltplasma die Empfindlichkeit speziell für die leichten Elemente um über eine Zehnerpotenz. Aber auch mit der S-Option verschlechtert sich das Vakuum in der Expansionskammer durch die größere Dichte des kälteren Plasmas. Wenn das Expansionskammervakuum im Heißplasmabetrieb auf $9,5 \cdot 10^{-1}$ mbar eingestellt ist, werden im Kaltplasma nur $1,1 \cdot 10^0$ mbar erreicht.

Bei der Optimierung des Kaltplasmas kann es verschiedene Ziele geben: Die maximale Empfindlichkeit für viele Analyten (eine Art Multielementbedingungen) oder ein geringes Untergrundsignal auf den Massen 40 und 56, um so das Signal/Untergrundverhältnis für Ca und Fe zu verbessern. Die Optimierung auf Ca und Fe führt allerdings zu einem Empfindlichkeitsverlust bei den anderen Elementen.

Abbildung 8.30 zeigt die Änderung von Analytsignalen und Argonspezies in Abhängigkeit der Sampling-Tiefe. Die Analyten haben ihre maximale Empfindlichkeit bei einer Sampling-Tiefe von 7 mm. Sie ist damit etwas geringer als die 9 mm im Heißplasma-Modus.

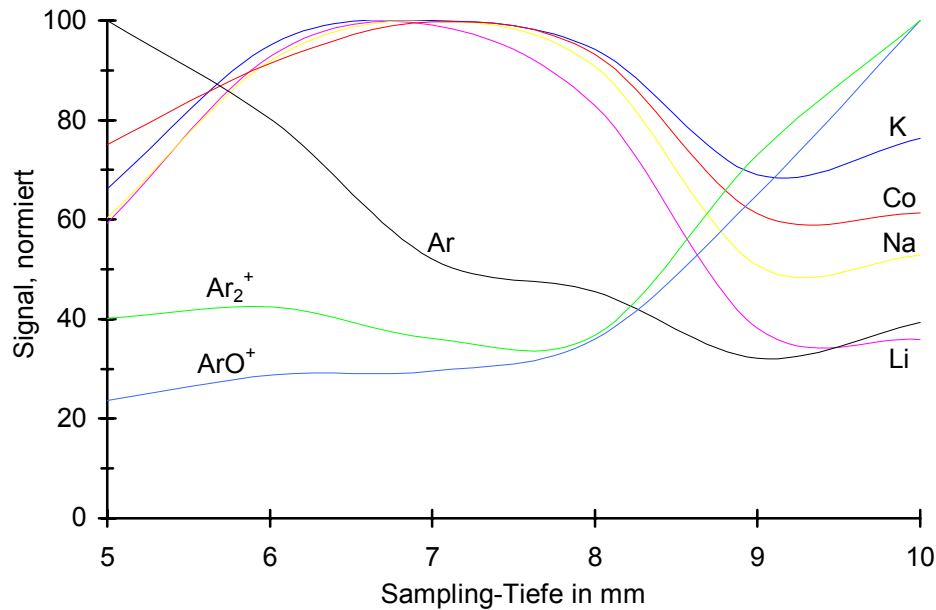


Abb. 8.30 Signale von Analyten und Argonspezies bei Änderung der Sampling-Tiefe im Kaltplasma-Modus bei 620 W.

Ohne Bedeutung bei der Optimierung ist die Beobachtung von Oxid- oder doppelt geladenen Teilchen. Die Bildungsrate der doppelt geladenen Teilchen ist bei einem geerdeten Shield kaum sichtbar. Die Oxidrate beträgt für viele Elemente 100 %. Bei diesen Elementen werden die Oxide nicht erst im Plasma gebildet, sondern es werden die schon in der Analysenlösung vorliegenden Analyt-Sauerstoffbindungen in dem energiearmen Plasma nicht mehr gespalten. Tabelle 8.17 zeigt die Sauerstoff-Bindungsenergie verschiedener Elemente, allerdings bei 298 K. Ab einer Bindungsenergie von etwa 7,5 eV ist mit einer Oxidrate von nahezu 100 % zu rechnen. Die Vorgänge im Plasma können so nicht beschrieben werden, dazu muß auch die Ionisierungsenergie der Elemente betrachtet werden. Elemente wie La und Ce haben Oxidraten von 100 %, lassen sich aber wegen ihrer kleinen Ionisierungsenergie als Oxide recht empfindlich messen. Sc und Y haben dagegen eine schlechte Empfindlichkeit sowohl für das Element als auch für das Oxid. Ein Grund hierfür ist nicht bekannt, möglicherweise werden diese Elemente als Oxid auf der Rückseite des kalten Samplers oder in der kalten Expansionskammer abgelagert [260].

Tab. 8.17 Sauerstoff-Bindungsenergie in eV bei 298K. Umgerechnet aus den Angaben in kJ/mol aus [261]. Hell unterlegt: Bindungsenergie > 6,0 eV, dunkel unterlegt: Bindungsenergie > 7,5 eV.

H 4,43																	He
Li 3,46	Be 4,51											B 8,38	C 11,16	N 6,54	O 5,17	F 2,30	Ne
Na 2,65	Mg 3,76											Al 5,30	Si 8,29	P 6,21	S 5,41	Cl 2,79	Ar
K 2,88	Ca 4,17	Sc 7,06	Ti 6,97	V 6,50	Cr 4,44	Mn 4,18	Fe 4,05	Co 3,99	Ni 3,96	Cu 2,79	Zn 1,65	Ga 3,66	Ge 6,83	As 4,99	Se 4,82	Br 2,44	Kr 0,08
Rb 2,64	Sr 4,41	Y 7,46	Zr 8,04	Nb 8,00	Mo 5,81	Tc	Ru 5,48	Rh 4,20	Pd 3,95	Ag 2,28	Cd 2,44	In 3,32	Sn 5,51	Sb 4,50	Te 3,90	I 2,58	Xe 0,38
Cs 3,07	Ba 5,82	La 8,28	Hf 8,31	Ta 8,28	W 6,96	Re 6,50	Os 5,96	Ir 4,30	Pt 4,06	Au 2,30	Hg 2,29	Tl	Pb 3,96	Bi 3,49	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanoide		Ce 8,24	Pr 7,80	Nd 7,29	Pm 6,99	Sm 5,86	Eu 4,96	Gd 7,45	Tb 7,37	Dy 6,29	Ho 6,33	Er 6,37	Tm 5,20	Yb 4,11	Lu 7,03		
Actinoide		Th 9,11	Pa 8,17	U 7,87	Np 7,44	Pu 7,42	Am	Cm 7,63	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Im Kaltplasma hat die Generatorleistung einen großen Einfluß auf die Empfindlichkeiten der Analyten und die Art und Menge der gebildeten Untergrundspezies. Die großen Änderungen in der Verteilung der Untergrundspezies legen die Vermutung nahe, daß sich auch die Ionisationsmechanismen im Plasma ändern. Abbildung 8.31 zeigt die Empfindlichkeit verschiedener Analyten bei unterschiedlicher Leistung des Generators.

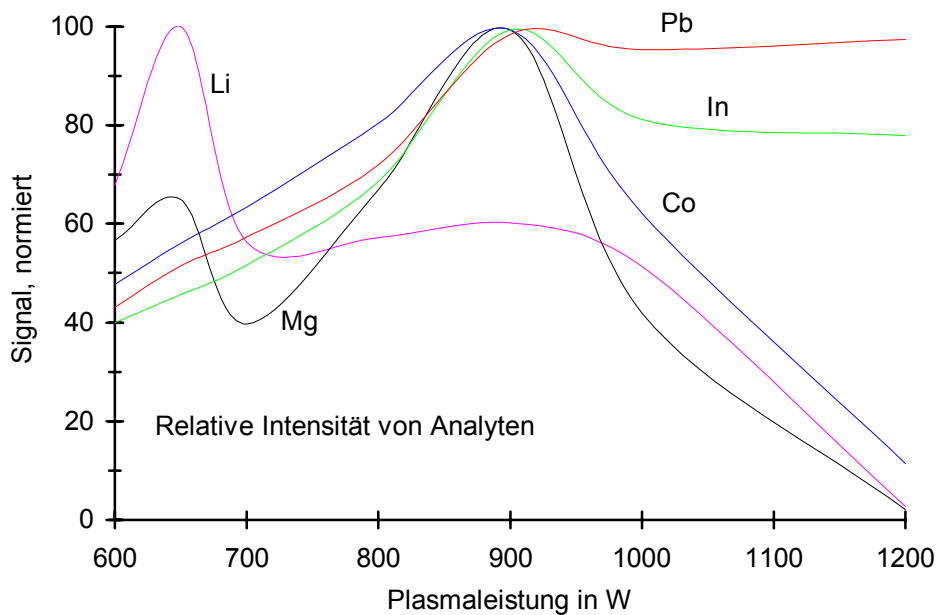


Abb. 8.31 Signale von Analyten in Abhängigkeit der Plasmaleistung.

Eine Änderung der Generatorleistung erfordert auch immer eine Neueinstellung der Ionenlinsen, um wieder die maximale Empfindlichkeit zu erhalten. Das Linsentuning ist stark abhängig von der Leistung. In der Abbildung 8.31 sind zwei mögliche Arbeitsbereiche zu erkennen, bei 650 W und bei 900 W. Bei noch kleineren Leistungen gehen die Signale aller Analyten zurück und sind ab etwa 580 W nicht mehr sichtbar. Bei 650 W haben die leichten Analyten Li, Na und Mg ein Maximum ihrer Empfindlichkeit, die schwereren Elemente sind bei 900 W empfindlicher zu messen. In Abbildung 8.32 sind verschiedene Plasmaspezies bei Änderung der Generatorleistung gezeigt.

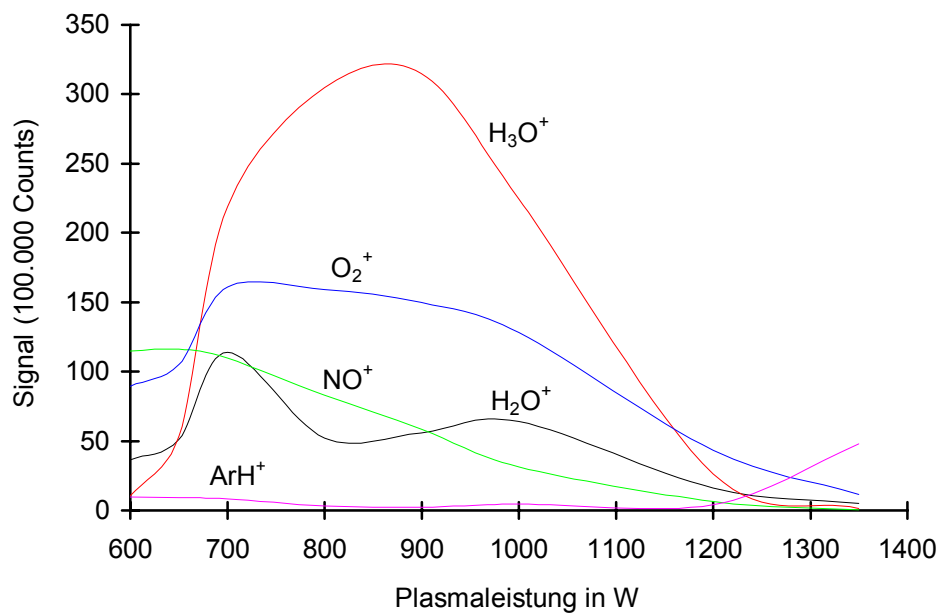


Abb. 8.32 Signale von Plasmaspezies in Abhängigkeit der Plasmaleistung.

In der Abbildung 8.32 sind die typischen Heißplasmaspezies Ar^+ und ArO^+ nicht gezeigt, da ihre Intensität zu klein ist. Auch beim Betrieb mit 1350 W mit Shield sind sie nicht sichtbar, allerdings sind auch Analytsignale kaum mehr nachweisbar. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar; andere Geräte profitieren dagegen von der Kombination aus Shield und einer Plasmaleistung von 1200 oder 1250 W [253, 255].

Die Abbildungen 8.33 und 8.34 zeigen die Untergrundspektren von Wasser im Kaltplasma-betrieb bei 650 W, 900 W und im Heißplasma. Abbildung 8.33 zeigt die Signale mit der größten Intensität, Abbildung 8.34 zeigt die kleineren Signale. Die hellgrau unterlegten Bereiche in Abbildung 8.34 sind von Plasmaspezies mit großer Intensität belegt und können in der Abbildung nicht mit dargestellt werden.

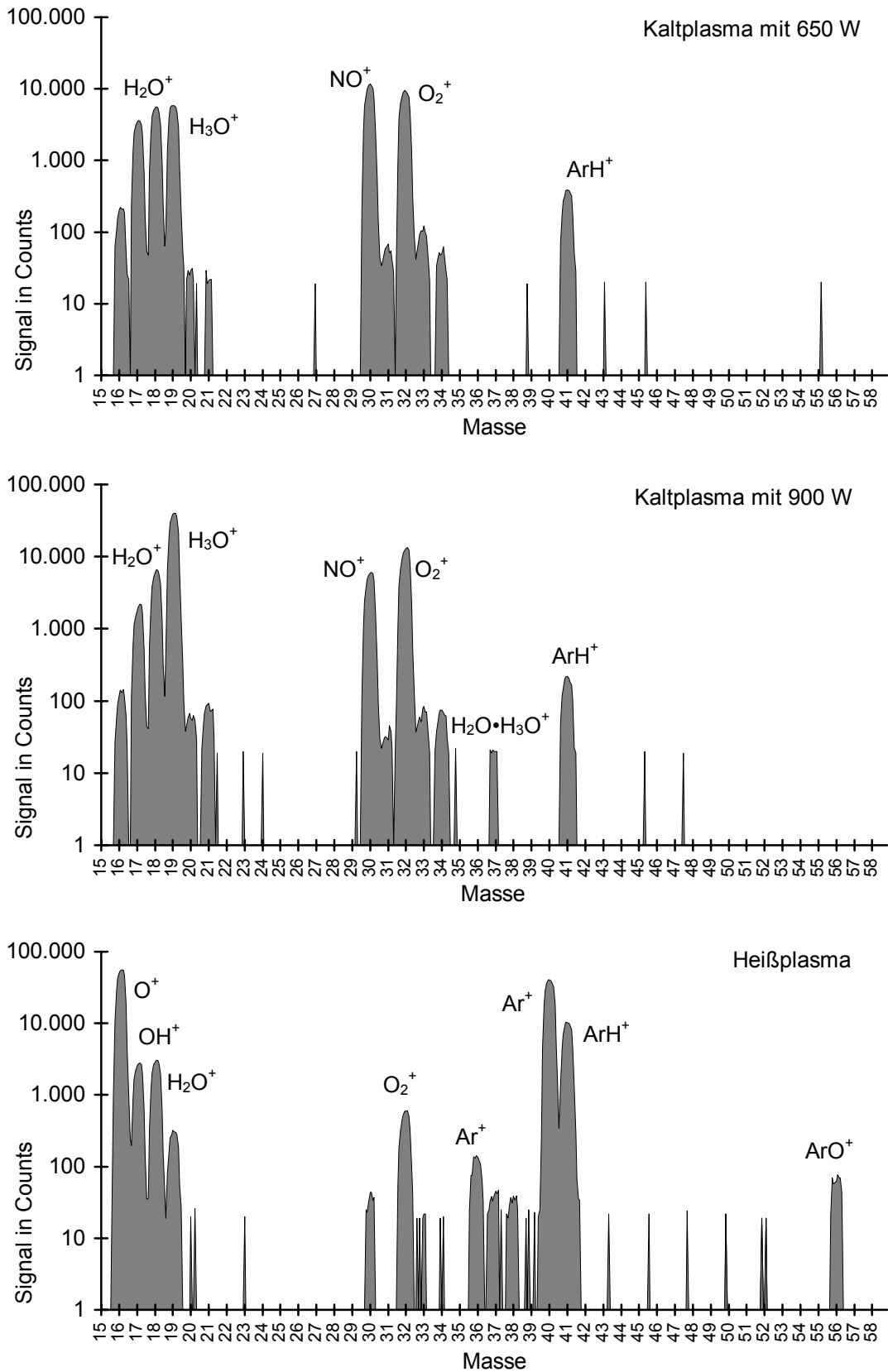


Abb. 8.33 Untergrundspektren von Wasser im Kaltplasma bei 650 W, 900 W und im Heißplasma, aufgenommen im EDR-Modus. Die kleinen, schmalen Signale gehören zum unspezifischen Untergrund vom Detektor. Der im EDR-Modus typische Untergrund von ca. 10 Counts ist in der Abbildung abgezogen.

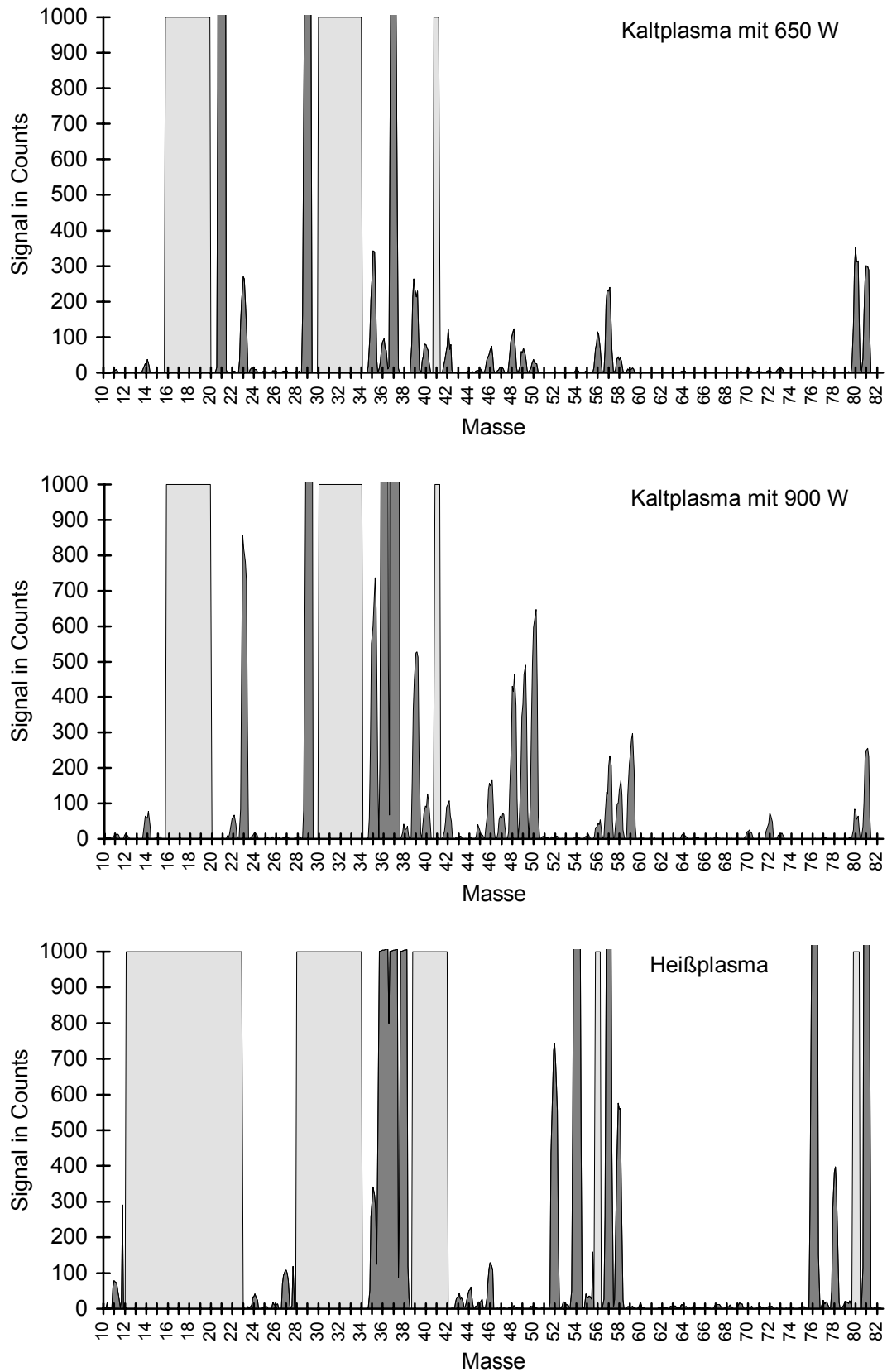


Abb. 8.34 Untergrundspektren von Wasser im Kaltplasma bei 650 W, 900 W und im Heißplasma. Die hellgrau unterlegten Bereiche sind mit Plasmaspezies belegt, vergl. hierzu Abbildung 8.33. Zur Bezeichnung der Signale vergl. Tabelle 8.18 und 8.19.

Auffällig sind die vielen Wasserspezies, die beim 900 W Kaltplasma im Spektrum vorhanden sind. Im 900 W Kaltplasma ist außerdem der Anteil an H_3O^+ noch größer als bei 650 W. Außerdem ist bei 900 W im Bereich von 36-40 amu der Untergrund durch Ar^+ und ArH^+ deutlicher sichtbar und das Signal auf Masse 23 ist im Vergleich zum 650 W Plasma größer geworden. Bemerkenswert ist im Kaltplasma der hohe Anteil von ArH^+ auf Masse 41 und der Anteil von ArOH^+ auf Masse 57. Das Kaltplasma erfüllt zwar seine Aufgabe und ermöglicht eine Messung von Ca auf Masse 40 und Fe auf Masse 56, aber durch den Untergrund auf den Massen 41 und 57 bleibt der Zugang zu einer ungestörten Messung der Isotopenverteilung von Ca und Fe noch immer verwehrt. In Tabelle 8.18 sind die wichtigsten Spezies aufgeführt, die im Untergrundspektrum von Wasser im Kaltplasma zu beobachten sind.

Tab. 8.18 Untergrundspezies im Spektrum von Wasser im Kaltplasma bei 650 W und 900 W.

	Masse	600 W	900 W
Hauptspezies	16	O^+	O^+
	17	OH^+	OH^+
	18	$\text{H}_2\text{O}^+, {}^{18}\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}^+, {}^{18}\text{O}^+$
	19	H_3O^+	H_3O^+
	20	H_2DO^+	H_2DO^+
	21	---	$\text{HD}_2\text{O}^+, \text{H}_3{}^{18}\text{O}^+ ?$
	30	NO^+	NO^+
	31	NOH^+	NOH^+
	32	O_2^+	O_2^+
	33	HO_2^+	HO_2^+
	37	---	$\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$
	41	ArH^+	ArH^+
	Weitere Spezies	23	Na Blindwert?
29		N_2H^+	N_2H^+
36-40		wenig Ar^+	wenig Ar^+
46		---	NO_2^+
48		---	O_3^+
49		---	$\text{O}_2\cdot\text{OH}^+$
50		---	$\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}^+$
57		---	ArOH^+
58		---	$\text{Ar}\cdot\text{H}_2\text{O}^+$
59		---	$\text{Ar}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$

Die Spektren vom Heißplasma zeigen das gewohnte Bild. Die größten Signale kommen von Sauerstoff und den Argon-Isotopen. Außerdem sind die Signale von NO^+ , ArC^+ , ArN^+ , ArO^+ , ArOH^+ und die Dimere vom Argon vorhanden. Tabelle 8.19 zeigt die wichtigsten Spezies im Spektrum von Wasser im Heißplasma.

Tab. 8.19 Untergrundspezies im Spektrum von Wasser im Heißplasma.

	Masse	Heißplasma
Hauptspezies	16	O ⁺
	17-19	OH ⁺ , H ₂ O ⁺ , HDO ⁺
	30	NO ⁺
	32	O ₂ ⁺
	36-41	Ar ⁺ , ArH ⁺
	56	ArO ⁺
Weitere Spezies	46	NO ₂ ⁺
	52	ArC ⁺
	54	ArH ⁺
	57	ArOH ⁺
	76-81	Ar ₂ ⁺ , Ar ₂ H ⁺

In Tabelle 8.20 sind die Nachweisgrenzen und Empfindlichkeiten für verschiedene Elemente im Kaltplasma und zum Vergleich im Heißplasma gezeigt. Neben den Ergebnissen für Wasser sind auch die Werte für 5 % HNO₃ mit angegeben. Die durch die Salpetersäure verursachten Matrixeffekte werden weiter unten noch genauer diskutiert.

Tab. 8.20 Nachweisgrenzen (NWG) in pg/g berechnet aus 6 Wiederholungsmessungen und Empfindlichkeiten (Empfindl.) in Counts/pg/g für verschiedene Elemente in Wasser in 5 % HNO₃ im Kaltplasma mit 620 W und Vergleich mit dem Heißplasma.

Element	Wasser, Kaltplasma		Wasser, Heißplasma		5 % HNO ₃ , Kaltplasma		5 % HNO ₃ , Heißplasma	
	NWG	Empfindl.	NWG	Empfindl.	NWG	Empfindl.	NWG	Empfindl.
⁷ Li	0,1	66,9	60	4,2	2	0,9	135	1,7
¹¹ B	350	0,02	90	0,8	9600	0,0003	850	0,4
²³ Na	5	10,7	150	6,5	52	0,3	680	2,4
²⁴ Mg	7	6,7	25	3,8	15	0,2	40	1,3
²⁷ Al	10	4,2	30	3,7	85	0,1	90	1,5
³⁹ K	29	4,4	---	---	20	0,2	---	---
Ca*	80	2,3	880	0,4	130	0,09	2550	0,09
⁵² Cr	5	1,3	50	4,8	35	0,09	140	1,7
⁵⁵ Mn	3	2,6	10	7,3	10	0,2	55	2,6
Fe*	290	0,2	32800	0,04	190	0,1	19400	0,09
⁵⁹ Co	12	1,5	27	6,8	30	0,08	60	2,6
⁵⁸ Ni	55	1,0	15	3,7	60	0,03	155	0,6
⁶³ Cu	3	0,9	5	3,4	70	0,05	35	1,3
⁶⁴ Zn	150	0,2	120	1,9	1900	0,002	200	0,4
⁶⁹ Ga	10	0,5	20	2,1	15	0,09	65	1,3
⁷² Ge	7700	0,002	580	0,02	570	0,00002	60	0,8
¹⁰⁷ Ag	10	0,3	10	1,6	280	0,04	50	0,8
¹¹⁴ Cd	40	0,04	5	0,9			22	0,2
¹¹⁵ In	90	0,06	20	0,4	62	0,001	65	1,8
¹³⁸ Ba	180	0,09	520	3,1			62	1,3
²⁰⁸ Pb	27	0,09	35	0,6			60	0,4
²⁰⁹ Bi	2800	0,004	1400	0,03	470	0,03	240	0,5

* ⁴⁰Ca und ⁵⁶Fe für das Kaltplasma, ⁴⁴Ca und ⁵⁷Fe für das Heißplasma.

Refraktäre Elemente sind wegen ihrer hohen Ionisierungsenergie und/oder ihrer Oxidrate im Kaltplasma nicht meßbar. Die in der Tabelle genannten Empfindlichkeiten korrelieren nicht unbedingt mit ihren jeweiligen Ionisierungsenergien. Die Empfindlichkeit für Elemente wird nicht nur von der Ionisierungsenergie, sondern auch von der Stärke der Oxidbindung und möglicherweise noch von anderen Faktoren bestimmt [256].

Tabelle 8.20 zeigt deutlich, daß das Kaltplasma vor allem für leichte Elemente geeignet ist und besondere Vorteile für die Elemente Li, Na, Mg, K, Ca und Fe bietet. Die leichten Elemente und hierbei insbesondere das Lithium profitieren von einer gesteigerten Transmission im Kaltplasma durch eine verringerte Raumladung (Space Charge) im Interface [256]. Weitere Gründe für die Steigerungen bei diesen Elementen sind Verbesserungen bei der Empfindlichkeit und/oder Änderungen im Signal/Untergrundverhältnis. Sie unterscheiden sich aber bei den genannten Elementen. Tabelle 8.21 faßt die Verbesserungen für die einzelnen Elemente zusammen.

Tab. 8.21 Gründe für die Verbesserung der Empfindlichkeit bei einzelnen Elementen.

Element	Empfindlichkeit	Untergrund
Lithium	Verbesserung	Keine Änderung
Natrium	Verbesserung	Verringerung vom Untergrund
Magnesium	Verbesserung	Keine Änderung
Kalium	Verbesserung	Verringerung, keine Störung durch $^{40}\text{Ar}^+$
Calcium	Hauptisotop ist nutzbar	Deutliche Verringerung auf Masse 40
Eisen	Hauptisotop ist nutzbar	Verringerung vom Untergrund

Für das Element Natrium verbessert sich, wie erwartet, die Empfindlichkeit. Zusätzlich verringert sich der Untergrund; der Grund hierfür bleibt aber unbekannt. Im Heißplasma entspricht der Untergrund auf Masse 23 einer Natrium-Konzentration von etwa 3,3 ng/g, im Kaltplasma dagegen nur 0,2 ng/g. Die Kombination aus verringertem Untergrund und gesteigerter Empfindlichkeit im Kaltplasma verbessert die Nachweisgrenze für Natrium in Reinstwasser um den Faktor 30 im Vergleich zum Heißplasma. In Abbildung 8.35 sind die Empfindlichkeiten der sechs oben genannten Elemente in Wasser in 5 % HNO_3 und in Abbildung 8.36 der Untergrund dieser Elemente in Wasser dargestellt. Der Nachteil der großen Empfindlichkeit ist eine Verkleinerung des dynamischen Meßbereiches. Der Meßbereich umfaßt nur noch 5 Zehnerpotenzen für ^7Li und 5,8 Zehnerpotenzen für Na. Normalerweise umfaßt der Meßbereich beim ICP-MS etwa 7 Zehnerpotenzen für jedes Element.

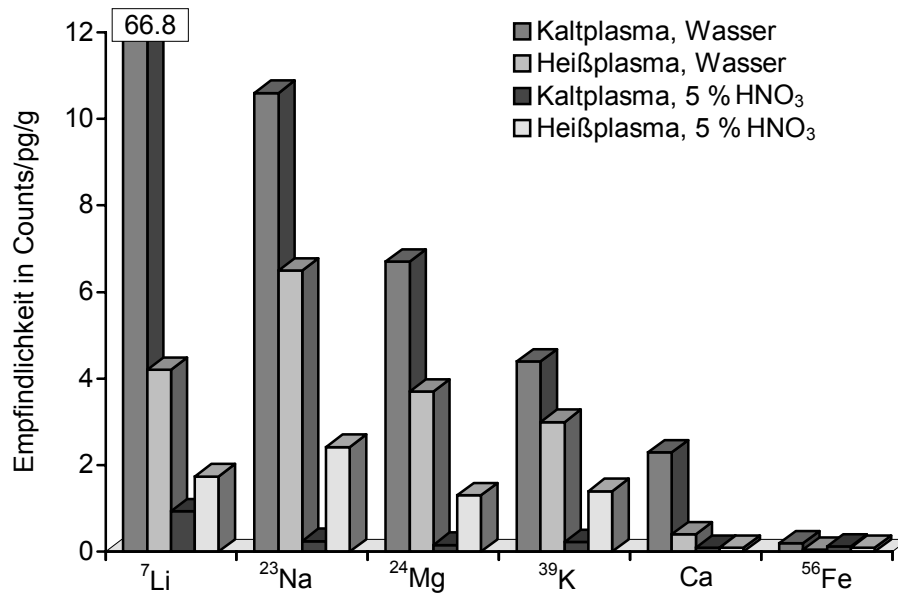


Abb. 8.35 Vergleich der Empfindlichkeiten für verschiedene Elemente im Kalt- und Heißplasma für Wasser und 5 % HNO₃. Die Ergebnisse für Calcium beziehen sich im Heißplasma auf ⁴⁴Ca, im Kaltplasma auf ⁴⁰Ca.

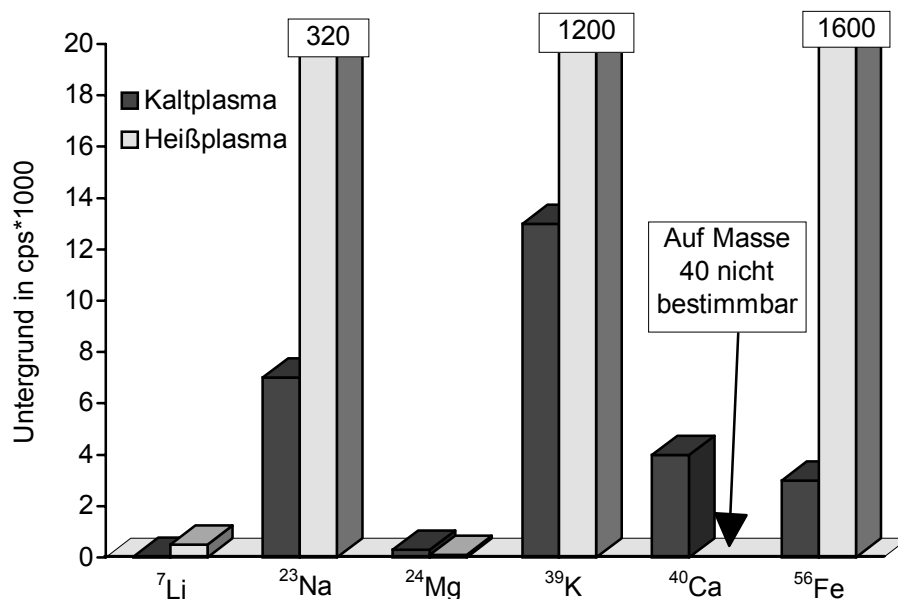


Abb. 8.36 Vergleich des Untergrundes für verschiedene Elemente im Kalt- und Heißplasma für Wasser.

In Abbildung 8.37 werden die Nachweisgrenzen einiger Elemente in Wasser bei der Messung mit Kaltplasma- und Heißplasma-ICP-MS mit den Nachweisgrenzen der Graphitrohr-AAS (GF-AAS) verglichen. Für die Problemelemente der Heißplasma-ICP-MS ist die GF-AAS die ideale Ergänzung, da gerade diese Elemente mit dem Graphitrohr empfindlich zu bestimmen sind.

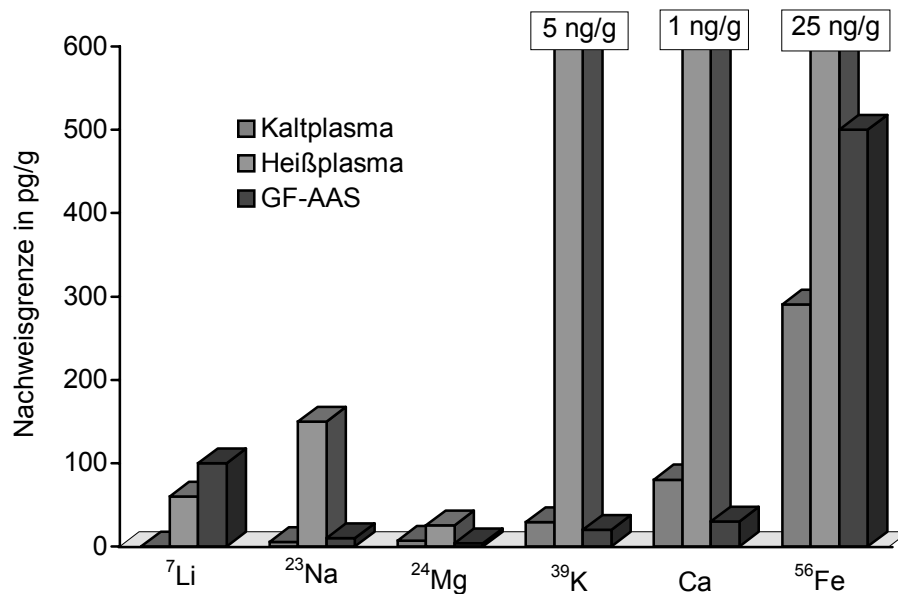


Abb. 8.37 Nachweisgrenzen in pg/g für Wasser für verschiedene Elemente bei der Kaltplasma- und Heißplasma-ICP-MS und Vergleich mit der Graphitrohr-AAS. Die Ergebnisse für Calcium beziehen sich im Heißplasma auf ^{44}Ca , im Kaltplasma auf ^{40}Ca .

Außer für Calcium ist das Kaltplasma dem GF-AAS in der Nachweisgrenze überlegen. In Abbildung 8.38 wird die Genauigkeit und die Präzision vom Kaltplasma und der GF-AAS für die Messung von Na und K im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 10 ng/g verglichen. Dieser Konzentrationsbereich entspricht dem Arbeitsbereich der GF-AAS, der ohne Verdünnung oder Anreicherung direkt gemessen werden kann.

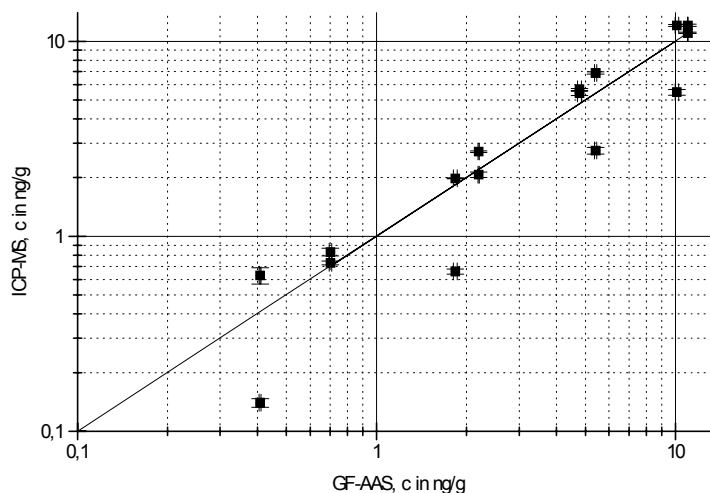


Abb. 8.38 Vergleich der Ergebnisse von Kaltplasma-ICP-MS und Graphitrohr-AAS bei der Messung von Proben gleicher Konzentration für Na und K.

Wie auch bei den Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen in Tabelle 8.20 und Abbildung 8.35 zu erkennen ist, bewirkt eine Matrix von 5 % HNO_3 für viele Elemente einen Rückgang der Empfindlichkeit. Allerdings ist der Rückgang der Nachweisgrenzen kleiner als die Änderungen bei der Empfindlichkeit vermuten lassen. Hier profitiert das Kaltplasma von einem geringeren Rauschen der Blindwerte im Kaltplasma, auch in Gegenwart von HNO_3 . In Abbildung 8.39 sind die Signale verschiedener Analyten und ihre Änderung bei steigender Salpetersäurekonzentration dargestellt.

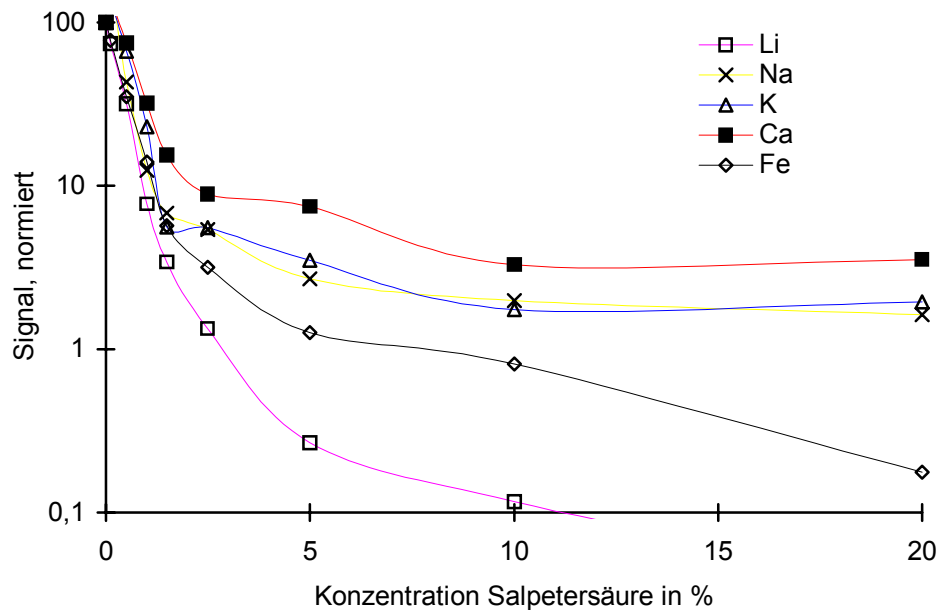


Abb. 8.39 Änderung des Analytsignals der Konzentration 10 ng/g bei steigender Salpetersäurekonzentration im Kaltplasma.

Der Rückgang der Empfindlichkeit ist am stärksten für Säurekonzentrationen bis 3 %, bei größeren Säurekonzentrationen bleibt die Empfindlichkeit nahezu konstant. Nach [256] sind für die schlechtere Empfindlichkeit Änderungen im Ionisationsmechanismus verantwortlich. Der genaue Mechanismus der Ionisierung im Kaltplasma ist aber noch unbekannt. Für die Analyse von säurehaltigen Proben bedeutet dies, daß sorgfältig auf die gleiche Matrixkonzentration in Probe und Standard geachtet werden muß. Auch andere Säuren oder andere Elemente in der Matrix beeinflussen die Signale im Kaltplasma sehr stark. Abbildung 8.40 zeigt den Matrixeinfluß von Natrium. Hier wird die Empfindlichkeit von allen Analyten beeinträchtigt, nur das Signal für Kalium steigt anfänglich. Hierfür kann aber auch ein Kalium-Blindwert in dem als Matrix verwendeten NaCl verantwortlich sein. Das NaCl enthält im Feststoff demnach 15 $\mu\text{g/g}$ Kalium. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß ein Signal auf Masse 39 durch ein $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$ verursacht wird, dessen Bildungsrate im Plasma unbekannt ist. Allerdings ist die Oxidbildung für Na nicht sehr wahrscheinlich. Das Plasma selber wird in seiner Stabilität nicht von der Na-Matrix beeinträchtigt und läuft auch

bei 1 mg/g Na noch stabil. Mit steigender Natriumkonzentration färbt sich das Plasma zunehmend gelb.

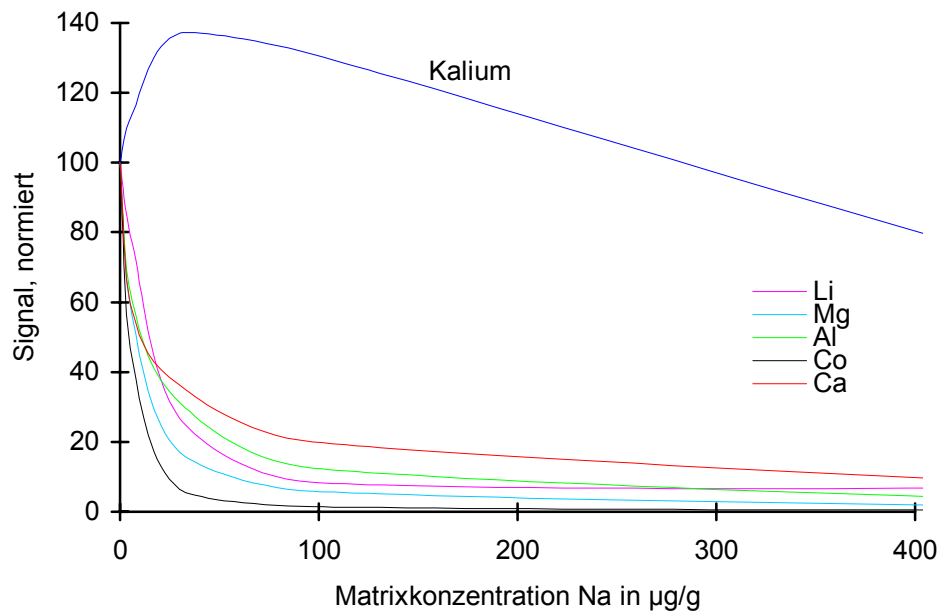


Abb. 8.40 Änderung des Analytsignals der Konzentration 10 ng/g bei steigender Salpetersäurekonzentration im Kaltplasma.

In der Literatur [256] wird berichtet, daß die Bestimmung von $^{56}\text{Fe}^+$ im Kaltplasma beim Vorliegen einer Calcium-Matrix durch die Bildung von $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ beeinträchtigt werden kann, da Ca eine Oxidrate von 30 % besitzt. Diese Beobachtung konnte nicht bestätigt werden, nach eigenen Messungen beträgt die Oxidrate für Ca nur 0,02 %, so daß nur sehr hohe Konzentrationen die Messung auf Masse 56 beeinträchtigen. Größer ist die Bildungsrate von $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ mit 0,1 %, die auf Masse 57 erscheint. Eine Messung auf Masse 57 ist im Kaltplasma aber ohnehin durch die Bildung von $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ gestört.

Das Kaltplasma ergänzt die Analytpalette vom ICP-MS um wichtige Elemente, deren Bestimmung bisher immer mit Schwierigkeiten verbunden war. Am deutlichsten profitieren die Elemente Li, Na, Mg, K, Ca und Fe von der Messung im Kaltplasma. Andere Elemente sind im Kaltplasma weniger gut oder gar nicht zu bestimmen. Je nach den in einer Probe gesuchten Elementen können zwei Messungen, eine mit Kaltplasma und eine mit dem Heißplasma, notwendig werden. Im Vergleich mit dem Heißplasma zeigt das Kaltplasma eine starke Beeinflussung durch die Matrix der Proben. Neben einem Rückgang der Nachweisgrenzen muß auch auf die Übereinstimmung der Matrixkonzentration in Probe und Standard geachtet werden, um systematische Fehler zu vermeiden. Speziell bei der Messung von Na und K in Reinstwasser muß wegen der Empfindlichkeit der Detektion verstärkt auf Kontaminationen von Proben und Geräten geachtet werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das ICP-MS ist ein komplexes Analysengerät, das in der Lage ist, eine große Anzahl von Analyten in kurzer Zeit in den unterschiedlichsten Proben mit hoher Empfindlichkeit zu messen. Diese Eigenschaften haben zur weiten Verbreitung und den vielfältigen Anwendungsbereichen der ICP-MS geführt. Dennoch gibt es wenige, aber wichtige systematisch bedingte Einschränkungen. Diese Schranken zu umgehen und die Leistungsfähigkeit weiter zu steigern, war das Ziel dieser Arbeit. Eine Leistungsverbesserung kann durch Steigerung der Empfindlichkeit, Senkung des Untergrundes, Verbesserung der Nachweisgrenzen, Verringerung des Signalrauschens oder Vermeidung von Interferenzen erfolgen. Zum Erreichen dieser Ziele wurden verschiedene Ansätze gemacht, die miteinander kombiniert werden können und sich in ihren Eigenschaften so ergänzen, daß sie im Zusammenspiel die Leistungsfähigkeit der ICP-MS steigern.

Durch den Einsatz von hocheffektiven Zerstäubern konnte die Zerstäuberausbeute verbessert werden, da damit mehr Analyt in das Plasma gelangt. Da jedoch nicht gleichzeitig die Wasserfracht in das Plasma erhöht werden darf, um die Stabilität nicht zu beeinträchtigen, war der Einsatz von Desolvator-Kondensator-Systemen erforderlich. Die hocheffektiven Zerstäuber können auch mit einer geringen Probenzufuhr rate betrieben werden und erzeugen noch ausreichend Aerosol für eine Mikroanalytik. Eine noch bessere Ausnutzung der eingesetzten Proben bot der DIN, der mit einer Flußrate von 80-90 $\mu\text{L}/\text{min}$ arbeitet und die Probe vollständig ins Plasma einbringt. Der DIN erfordert allerdings eine Pumpe, die diese Flußrate pulsationsfrei liefern und gleichzeitig gegen den Staudruck vom DIN arbeiten kann. Die verwendeten HPLC-Pumpen waren hierbei nur eingeschränkt erfolgreich. Eine andere (HPLC-) Pumpe könnte hier Abhilfe schaffen.

Die Empfindlichkeit der Messungen konnte auch dadurch gesteigert werden, daß die Transmission der im Plasma erzeugten Ionen zum Detektor verbessert wurde. Hierzu wurden Änderungen an Sampler und Skimmer sowie an der Expansionskammer vorgenommen. Der Einsatz der S-Option wurde ergänzt durch eine zusätzliche Drehschieberpumpe, die den Druck in der Expansionskammer weiter senkt. Durch die zusätzlich geschaffte Regulierung des Vakuums konnte der Druck in der Expansionskammer optimiert werden. Durch die S-Option konnte die Empfindlichkeit vor allem auf den hohen Massen gesteigert werden. Zusätzlich zur Druckregulierung in der Expansionskammer könnte auch noch der Abstand zwischen Sampler und Skimmer variiert werden, was Auswirkungen auf die Empfindlichkeit und Untergrundspezies haben könnte.

Das ICP-MS ist zwar sehr empfindlich, die Meßwerte haben aber eine begrenzte Präzision und somit einen recht großen Analysenfehler, auch wenn nicht in der Nähe der Nachweisgrenze gearbeitet wird. Außerdem haben alle bisher beschriebenen Techniken die Eigenschaft, die Präzision noch weiter zu verschlechtern. Durch den Einsatz der Isotopenverdünnung konnte jedoch die Präzision der Messungen und auch die Richtigkeit gesteigert werden. Darüberhinaus konnte mit der Isotopenverdünnung als idealer Innerer Standard eine Kalibration auch in schwierigen Matrices vorgenommen werden.

Die Isotopenverdünnung konnte aber nur dann erfolgreich angewandt werden, wenn das Isotopenverhältnis sicher bestimmbar war. Voraussetzung für die sichere Bestimmung des Isotopenverhältnisses sind hohe Zählraten, wie sie bei einer empfindlichen (und idealerweise ungestörten) Messung erhalten werden. Die Isotopenverdünnung profitiert somit von hocheffektiven Zerstäubern und der S-Option. Umgekehrt profitieren diese Techniken wiederum von der durch die Isotopenverdünnung gesteigerten Präzision.

Ein geradezu klassisches Problem der ICP-MS ist die schlechte Bestimmbarkeit von analytisch wichtigen Elementen wie Na, K, Ca und Fe, die sich unter Schwierigkeiten und nur unempfindlich messen lassen. Eine verbesserte Möglichkeit zur Bestimmung dieser Elemente bot der Einsatz der Kaltplasmatechnik. Hierbei wurde das Plasma mit geringerer Leistung betrieben und die Auswirkungen auf das Untergrundspektrum untersucht. In Abhängigkeit von der Plasmaleistung wurden die isobaren Überlappungen von Plasmaspezies mit den genannten Elementen reduziert. Aber auch bei dem Betrieb vom Kaltplasma wurden einige Einschränkungen beobachtet. Es konnten nicht alle Analyten erfaßt werden, da die Ionisierung nur noch für Elemente mit einer niedrigen 1. Ionisierungsenergie erfolgte. Zusätzlich lagen viele Elemente nur als Oxide vor, da die niedrigere Energie nicht mehr ausreichend war, die stabilen Analyt-Sauerstoffbindungen aufzuspalten. Außerdem wurde die Empfindlichkeit stark von einer vorhandenen Matrix beeinflusst. Schon eine Salpetersäure geringer Konzentration verschlechterte die Empfindlichkeit verglichen mit Wasser erheblich.

Beim Betrieb des Kaltplasmas sind noch weitere Untersuchungen über die Generatorleistung nötig. Bei den beiden gewählten Einstellungen von 650 W oder 900 W stellte sich die Frage, welche Analyten von welcher Einstellung am meisten profitieren und wie sich die Anfälligkeit gegenüber der Matrix ändert. Durch Beobachtung der Untergrundspektren können noch weitere Rückschlüsse auf die Ionisationsbedingungen im Plasma gezogen werden, wobei auch die Auswirkungen von Änderungen im Expansionskammervakuum und im Abstand von Sampler zu Skimmer von Bedeutung sein können. Hierbei könnten sich Plasmapbedingungen ergeben, bei denen zusätzlich zu dem Untergrund auf Masse 40 auch der

im Kaltplasma ungewöhnlich hohe Untergrund von ArH^+ auf Masse 41 gesenkt werden kann, um dann die Isotopenverteilung von Calcium ungestört messen zu können. Das gleiche gilt für den Untergrund von ArOH^+ auf Masse 57 und die ungestörte Bestimmung der Isotopenverteilung von Eisen.

Bei der Analyse von Reinstwasser auf die Elemente Na, K und Fe mit dem Kaltplasma wurde das Blindwertproblem bei den Messungen besonders deutlich, obwohl es grundsätzlich für alle Elemente existiert. Für die Ultrapurenanalytik erwiesen sich die Probenvorbereitung und die Messungen in einem Reinraum als unvermeidlich, um zumindest Kontaminationen der Proben durch die Umgebung zu vermeiden.

Eine ganz andere Möglichkeit zum Einsatz des Quadrupol-MS ist die Kopplung mit einem anderen Plasma als Ionisierungsquelle. Erste eigene Versuche, ein Mikrowellenplasma an das vorhandene Interface zu koppeln, verliefen erfolgreich. Das MIP konnte stabil betrieben, und nach wenigen Anpassungen von dem MS-Teil des ICP-MS an das neue Plasma konnten Spektren aufgenommen werden. Auch bei diesen Versuchen erwies sich die S-Option als hilfreich, da bei dem kleinen Plasma sonst kein ausreichendes Vakuum in der Expansionskammer zu erzeugen ist. Beim Betrieb des MIP mit Argon gestaltete sich allerdings die Probenaufgabe schwierig. Da das MIP auch mit Helium betrieben werden kann, bietet ein MIP-MS einen möglichen Zugang zu einem Heliumplasma, in dem keine Störungen durch Plasmaspezies mehr auftreten.

Anhang 1: Geräte und Parameter

Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer

Hersteller:	VG Elemental, Winsford, UK
Gerätebezeichnung:	PlasmaQuad 2 Turbo+ Quadrupol ICP-MS
Generator:	Henry Radio Generator, Leistung max. 2000 W, Frequenz 27,12 MHz
ETV:	MicroTherm MK 2
Zerstäuber:	V-Spalt Zerstäuber
Zerstäuberkammer:	Scott Double-Pass Zerstäuberkammer, gekühlt auf 1 °C
Software:	PQDrive V3.2.1a für DOS und PQ Vision 4.30 für OS/2

Betriebsparameter für das Originalsystem:

Generatorleistung	1350 W, 5 W reflektiert
Plasmagas	11 L/min
Aux-Gas	0,5 L/min
Zerstäubergas	1,1 L/min
Sampling-Tiefe	11 mm Abstand Torch Sampler
Abstandsring für Skimmer	4 mm
Conen	Mini-Sampler und Mini-Skimmer aus Nickel
Expansionskammervakuum	$3,2 \cdot 10^0$ mbar

Änderungen der Conen:

Conen	μ -Sampler und μ -Skimmer aus Nickel
Expansionskammervakuum	$1,6 \cdot 10^0$ mbar

Betriebsparameter für die S-Option:

Generatorleistung	1350 W, 10 W reflektiert
Plasmagas	11 L/min
Aux-Gas	0,4 L/min
Zerstäubergas	1,0 L/min
Sampling-Tiefe	9 mm Abstand Torch Sampler
Abstandsring für Skimmer	3 mm
Conen	μ -Sampler und μ -Skimmer aus Nickel
Expansionskammervakuum	$9,5 \cdot 10^{-1}$ mbar

Betriebsparameter für das Kaltplasma:

Generatorleistung	650 W, 10 W reflektiert
Plasmagas	12 L/min
Aux-Gas	0,3 L/min
Zerstäubergas	0,90 L/min
Sampling-Tiefe	7 mm Abstand Torch Sampler
Abstandsring für Skimmer	3 mm
Conen	μ-Sampler und μ-Skimmer aus Nickel
Expansionskammervakuum	1,1·10 ⁰ mbar

Änderung der Generatorleistung:

Generatorleistung	900 W, 10 W reflektiert
Zerstäubergas	1,05 L/min

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer

Hersteller:	Analytik Jena GmbH, Jena, Deutschland
Gerätebezeichnung:	Atomabsorptionsspektrometer AAS 5 EA, Seriennummer: 42
Photometer:	sequentielles Einstrahlphotometer mit 6fach Lampenwechsler
Untergrundkorrektur:	Deuterium-Hohlkathodenlampe
Optik:	Monochromator nach Czerny-Turner
Atomisator:	Querbeheiztes Graphitrohr
Autosampler:	MPE 5 Probengeber
Kühler:	KM 5, Kühlmobil
Software:	AAS 5 EA, Version 3.9

Anhang 2: Chemikalien

- Millipore-Wasser: Milli-Q „Gradient“, Millipore GmbH, Eschborn, Deutschland
mit Q-Grad-Reinigungspack, UV-Oxidation und Quantum
Hochreinigungssäule IX,
Betrieben mit VE-Wasser aus Umkehrosmose
- SG-Wasser: System „Clear UV“ mit VE20 Vollentsalzungspatrone
SG Wasseraufbereitung GmbH, Barsbüttel, Deutschland
Betrieben mit VE-Wasser aus Umkehrosmose
- Salpetersäure: Riedel-de Haën p. a., gereinigt durch doppelte Oberflächendestillation
Merck Ultrapure 60 %, Chargen-Nr.: B664118
Riedel-de Haën Puranal, 65 %, Chargen-Nr.: 22680
- Salzsäure: Riedel-de Haën p. a., gereinigt durch doppelte Oberflächendestillation
Riedel-de Haën Puranal, 37 %, Chargen-Nr.: 22480
- Flußsäure: Merck Ultrapure 48%, Chargen-Nr.: B420713
Riedel-de Haën Picopure 38 %, Chargen-Nr.: 43560
- Schwefelsäure: Riedel-de Haën ULSI Puranal 95-97 %, Chargen-Nr.: 6116M
- Ammoniak: Riedel-de Haën SLSI Puranal 25-30 %, Chargen-Nr.: 5100
- Wasserstoffperoxid: p. a., ca. 40 %, gereinigt durch Ionenaustausch

Anhang 3: Wichtige Interferenzen

Matrix	Störung durch	Masse in amu	Gestörtes Element	Isotopen-Häufigkeit des Analyten in %
H ₂ O, H ₂ O ₂ , HNO ₃	¹⁴ N ₂ ⁺	28	Si	92,2
	¹⁴ N ₂ ¹ H ⁺	29	Si	4,7
	¹⁴ N ¹⁶ O ⁺	30	Si	3,1
	¹⁴ N ¹⁶ O ¹ H ⁺	31	P	100
	¹⁶ O ₂ ⁺	32	S	95
	¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺	33	S	0,75
	³⁸ Ar ¹ H ⁺	39	K	93,3
	⁴⁰ Ar ⁺	40	Ca	96,9
	⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	41	K	6,7
	⁴⁰ Ar ¹ H ₂ ⁺	42	Ca	0,65
	¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ⁺	44	Ca	2,1
	¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺	46	Ti	8
	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	54	Cr, Fe	2,4 / 5,8
	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺	55	Mn	100
	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	56	Fe	91,7
	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺	57	Fe	2,2
	³⁸ Ar ₂ ⁺	76	Ge, Se	7,8 / 9,0
	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	78	Se	23,6
	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	79	Br	50,7
	⁴⁰ Ar ₂ ⁺	80	Se	49,7
⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	81	Br	49,3	
Organische Stoffe	¹² C ₂ ⁺	24	Mg	79
	¹² C ₂ ¹ H ⁺	25	Mg	10
	¹² C ¹⁴ N ⁺	26	Mg	11
	¹² C ¹⁶ O ⁺	28	Si	92,2
	¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺	44	Ca	2,1
	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	52	Cr	83,8
H ₃ PO ₄	³¹ P ¹⁶ O ⁺	47	Ti	7,3
	³¹ P ¹⁶ O ¹ H ⁺	48	Ti	73,8
	³¹ P ¹⁶ O ₂ ⁺	63	Cu	69,2
	⁴⁰ Ar ³¹ P ⁺	71	Ga	39,9
H ₂ SO ₄	³² SO ⁺	48	Ti	73,8
	³² S ¹⁶ O ¹ H ⁺	49	Ti	5,5
	³⁴ S ¹⁶ O ⁺	50	Ti, Cr	5,4 / 4,4
	³² S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³² S ₂ ⁺	64	Zn	48,6
	³² S ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ³² S ₂ ¹ H ⁺	65	Cu	30,8
	³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³² S ³⁴ S ⁺	66	Zn	27,9
⁴⁰ Ar ³² S ⁺	72	Ge	27,4	
HCl	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺	51	V	99,8
	³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺	53	Cr	9,5
	³⁵ Cl ₂ ⁺	70	Ge	20,5
	³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺	72	Ge	27,4
	³⁷ Cl ₂ ⁺	74	Ge	36,5
	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺	75	As	100
	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺	77	Se	7,6

Anhang 4: Isotopentabelle

Natürliche Isotopenverteilung nach [212] und Isotopenverteilung in den Isotopenstandards (grau unterlegt). Vergleiche hierzu auch [Kapitel 7.1](#).

A>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	<A
H	99,99	0,012																			H
He				100																	He
Li						7,59	92,41														Li
Li						95,6	4,4														Li
Be									100												Be
B										19,9	80,1										B
B										79,8	2,2										B
C												98,93	1,07								C
N													99,63	0,37							N
O															99,76	0,04	0,21				O
F																			100		F
Ne																				90,48	Ne
A>	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	<A
(Ne)	0,27	9,25																			(Ne)
Na			100																		Na
Mg				78,99	10,00	11,01															Mg
Mg				4,0	94,6	1,4															Mg
Al							100														Al
Si								92,23	4,68	3,09											Si
P											100										P
S												94,93	0,76	4,29		0,02					S
Cl															75,78	24,22					Cl
Ar																0,34		0,06		99,60	Ar
K																			93,26	0,011	K
Ca																				96,94	Ca
A>	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	<A
(K)	6,73																				(K)
(Ca)		0,65	0,14	2,09		0,004		0,19													(Ca)
Sc					100																Sc
Ti						8,25	7,44	73,72	5,41	5,18											Ti
Ti						1,9	79,0	16,8	1,2	1,2											Ti
V										0,25	99,75										V
Cr										4,35		83,79	9,50	2,37							Cr
Cr										0,04		3,6	96,4	<0,1							Cr
Mn															100						Mn
Fe														5,85		91,75	2,12	0,28			Fe
Fe														0,12		5,7	94,2	0,12			Fe
Co																			100		Co
Ni																		68,08		26,22	Ni
Ni																		3,44		6,12	Ni
A>	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	<A
(Ni)	1,14	3,63		0,93																	(Ni)
(Ni)	88,84	1,4		0,2																	(Ni)
Cu			69,17		30,83																Cu
Cu			0,31		99,69																Cu
Zn				48,63		27,90	4,10	18,75		0,62											Zn
Zn				1,74		4,90	88,71	4,58		0,07											Zn
Ga									60,11		39,89										Ga
Ge										20,84		27,54	7,73	36,28		7,61					Ge
As															100						As
Se														0,89		9,37	7,63	23,77		49,61	Se
Se														<0,1		0,8	94,1	3,0		1,6	Se
Br																				50,69	Br
(Kr)																		0,35		2,28	(Kr)
A>	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	<A
(Se)		8,73																			(Se)
(Se)		0,5																			(Se)
(Br)	49,31																				(Br)
Kr		11,58	11,49	57,00		17,30															Kr
Rb					72,17		27,83														Rb
Sr				0,56		9,86	7,00	82,58													Sr
Sr				0,01		96,8	1,0	2,2													Sr
Y									100												Y
Zr										51,45	11,22	17,15		17,38		2,80					Zr
Zr										5,6	90,2	2,7		1,3		0,2					Zr
Nb													100								Nb
Mo												14,84		9,25	15,92	16,68	9,55	24,13		9,63	Mo
Mo												0,58		0,21	0,34	0,39	0,27	1,02		97,19	Mo
Tc																					Tc
(Ru)																5,54		1,87	12,76	12,60	(Ru)

A>	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	<A
Ru	17,06	31,55		18,62																	Ru
Rh			100																		Rh
Pd		1,02		11,14	22,33	27,33		26,46		11,72											Pd
Pd		0,01		97,7	1,0	0,7		0,4		0,2											Pd
Ag							51,84		48,16												Ag
Ag							97,99		2,01												Ag
Cd					1,25			0,8		12,49	12,80	24,13	12,22	28,73		7,49					Cd
Cd					--			--		0,12	0,12	1,28	95,8	2,47		0,21					Cd
In												4,29		95,71							In
Sn												0,97		0,66	0,34	14,54	7,68	24,22	8,59	32,58	Sn
Sn												<0,1		<0,1	0,1	2,6	84,1	9,5	1,2	2,1	Sn
(Sb)																					(Sb)
(Te)																				0,09	(Te)
A>	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	<A
(Sn)		4,63		5,79																	(Sn)
(Sn)		0,2		0,2																	(Sn)
Sb	57,21		42,79																		Sb
Sb	1,1		98,9																		Sb
Te		2,55	0,8	4,74	7,07	18,84		31,74		34,08											Te
I							100														I
Xe				0,09		0,09		1,92	26,44	4,08	21,18	26,89		10,44		8,87					Xe
Cs													100								Cs
Ba										0,11		0,10		2,42	6,59	7,85	11,23	71,7			Ba
Ba										--		0,03		0,27	93,86	3,03	0,65	2,15			Ba
La																	0,09		99,91		La
Ce																0,19		0,25		88,45	Ce
Ce																0,02		0,11		6,12	Ce
A>	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	154	158	159	160	<A
(Ce)		11,11																			(Ce)
(Ce)		94,20																			(Ce)
Pr	100																				Pr
Nd		27,2	12,2	23,8	8,3	17,2		5,7	5,6												Nd
Pm																					Pm
Sm				3,07			14,99	11,24	13,82	7,38		26,75		22,75							Sm
Eu											47,81		52,19								Eu
Gd												0,20		2,18	14,80	20,47	15,65	24,84		21,86	Gd
Tb																			100		Tb
(Dy)																0,06		0,10		2,34	(Dy)
A>	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	<A
Dy	18,91	25,51	24,90	28,18																	Dy
Ho					100																Ho
Er		0,14		1,61		33,61	22,93	26,78		14,93											Er
Tm									100												Tm
Yb								0,13		3,04	14,28	21,83	16,13	31,83		12,76					Yb
Lu															97,41	2,59					Lu
Hf														0,16	5,26	18,60	27,28	13,62	35,08		Hf
Hf														--	0,2	2,3	91,5	4,1	1,9		Hf
(Ta)																				0,01	(Ta)
(W)																				0,12	(W)
(W)																				0,05	(W)
A>	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	<A
Ta	99,99																				Ta
W		26,50	14,31	30,64		28,43															W
W		2,4	95,3	2,0		0,3															W
Re					37,40		62,60														Re
Re					94,35		5,65														Re
Os				0,02		1,59	1,96	13,24	16,15	26,26		40,78									Os
Ir											37,3		62,7								Ir
Pt										0,01		0,78		32,97	33,83	25,24		7,16			Pt
Pt										--		0,02		0,86	1,24	2,25		95,63			Pt
Au																	100				Au
(Hg)																0,15		9,97	16,87	23,10	(Hg)
A>	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	/	231	232	233	234	235	236	237	238	239	<A
Hg	13,18	29,86		6,87																	Hg
Tl			29,52		70,48																Tl
Tl			97,24		2,76																Tl
Pb				1,4		24,1	22,1	52,4													Pb
Pb				--		2,16	92,4	5,48													Pb
Bi									100												Bi
Th													100								Th
U															0,06	0,72			99,27		U
U															1,0	93,2			5,7		U
U															--	0,07	99,88		0,05		U

- [1] Vanhaecke F., Moens L., Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 440-451
Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry
- [2] Sharp B. L., Batey J., Begley I. S., Gregson D., Skilling J., Sulaiman A. B., Verbogt G.,
J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 99-108
Information retrieval from the inductively coupled plasma
- [3] Horn M., Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 385-390
Applications of ICP-MS in semiconductor industry
- [4] Straßburg S.: Automatisierung der Ultraspurenanalytik für die Matrices Molybdän und Wolfram
Dissertationsschrift, Universität Hannover (1999)
- [5] Wildner H.: Thermische on-, in- und off-line Spuren-Matrix-Trennungen für die Mikro- und
Ultraspurenanalytik in höchstreinen Nichtmetallen und Prozeßchemikalien
Dissertationsschrift, Universität Hannover (1996)
- [6] Seubert A., Nowak M., Fresenius J. Anal. Chem. 360 (1998) 777-780
Trace analysis of bromate in drinking waters by means of on-line coupling IC-ICP-MS
- [7] Ulrich N., Fresenius J. Anal. Chem. 360 (1998) 797-800
Study of ion chromatographic behaviour of inorganic and organic antimony species by using
inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP-MS) detection
- [8] Seubert A., Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 404-409
A critical comparison of on-line coupling IC-ICP-(AES, MS) with competing analytical methods for
ultra trace analysis of microelectronic materials
- [9] Huber W.: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
In: Analytiker-Taschenbuch, Band 12, Seite 21-33, Springer-Verlag, 1994
- [10] Ebel S.: Fehler und Vertrauensbereiche analytischer Ergebnisse
In: Analytiker-Taschenbuch, Band 11, Seite 3-59, Springer-Verlag, 1993
- [11] Kaiser H., Specker H., Fresenius Z. Anal. Chem. 149 (1956) 46-66
Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren
- [12] Kaiser H., Fresenius Z. Anal. Chem. 209 (1965) 1-18
Zum Problem der Nachweisgrenze
- [13] DIN 32 645, Mai 1994
Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
- [14] Winefordner J. D., Petrucci G. A., Stevenson C. L., Smith B. W.,
J. Anal. At. Spectrom. 9 (1994) 131-143
Theoretical and Practical Limits in Atomic Spectroscopy
- [15] Prudnikov E. D., Barnes R. M., J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 27-31
Theoretical calculation of the standard deviation in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [16] Prudnikov E. D., Barnes R. M., Fresenius J. Anal. Chem. 362 (1998) 465-468
Estimation of the detection limits in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [17] DIN ISO 5725, Teil 1, November 1997
Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen
Allgemeine Grundlagen und Begriffe
- [18] Schwedt G.: Taschenatlas der Analytik
Thieme Verlag, Stuttgart, 1992

- [19] Großes Handlexikon in Farbe, Bertelsmann Lexikon-Verlag, Gütersloh, 1979
- [20] EN ISO 8402, März 1995, Deutsche Fassung
Qualitätsmanagement, Begriffe
- [21] EN ISO 8402, Beiblatt 1, August 1995, Deutsche Fassung
Qualitätsmanagement, Anmerkung zu Begriffen
- [22] Morkowski J. S.: Grundsätze der QS im Prüfwesen
In: Stavros Kromidas, Qualität im analytischen Labor, VCH Weinheim, 1995
- [23] ISO 9000, März 1987
Leitfaden zur Auswahl und Anwendung der Normen zu Qualitätsmanagement, Elementen eines
Qualitätssicherungssystems und zu Qualitätssicherungs-Nachweisstufen
- [24] ISO 9001, Juli 1994
Qualitätssicherungssysteme - Modell zur Darlegung eines Qualitätsmanagement-Systems in
Design/Entwicklung, Produktion, Montage und Wartung
- [25] ISO 9002, Juli 1994
Qualitätssicherungssysteme - Modell zur Darlegung des Qualitätsmanagement-Systems in
Produktion, Montage und Wartung
- [26] ISO 9003, Juli 1994,
Qualitätssicherungssysteme - Modell zur Darlegung des Qualitätsmanagement-Systems bei der
Endprüfung
- [27] ISO 9004, März 1987
Qualitätsmanagement und Elemente eines Qualitätssicherungssystems; Leitfaden
- [28] Czabon V., Fresenius J. Anal. Chem. 342 (1992) 760-763
The role of analytical testing in the quality system
- [29] Hartmann E., Fresenius J. Anal. Chem. 342 (1992) 764-768
Quality in analytical chemistry
- [30] Chemikaliengesetz (ChemG): Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen
Bundesgesetzblatt, 1990, Teil 1, Bonn
- [31] Merz W., Weberruß U., Wittlinger R., Fresenius J. Anal. Chem. 342 (1992) 779-782
„Does good laboratory practice“ automatically mean „good analytical practice“?
- [32] Kuhlmann U., c't (12, 1997) 90-95
Die Kunst der Chipherstellung
- [33] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 1, 1995
Reinraumtechnik: Grundlagen und Definitionen
- [34] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 5, 1996
Reinraumtechnik: Thermische Behaglichkeit
- [35] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 2, 1996
Reinraumtechnik: Bau, Betrieb und Instandhaltung
- [36] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 12, Entwurf, 1998
Reinraumtechnik: Sicherheits- und Umweltaspekte
- [37] Tauscher W.: Reinraumtechnik
Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg, 1988
- [38] Hess W. F.: Technik für Reine Räume: Verfahren, Systeme und Apparate
Vulkan Verlag, Essen, 1993

- [39] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 4, 1996
Reinraumtechnik: Oberflächenreinheit
- [40] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 8, 1995
Reinraumtechnik: Reinraumtauglichkeit von Fertigungseinrichtungen
- [41] Lamberty A., Moody J. R., van Duffel E., de Bièvre P., Broothaerts J., Taylor P., Lathen C., Fresenius J. Anal. Chem. 357 (1997) 359-363
The ultra-clean chemical laboratory (UCCL) at the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
- [42] Vidali S., Microchem J. 45 (1992) 336-342
Human Contamination Control in a Clean Room
- [43] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 6, 1996
Reinraumtechnik: Personal am Reinen Arbeitsplatz
- [44] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 3, Entwurf, 1993
Reinraumtechnik: Meßtechnik in der Reinraumluft
- [45] VDI-Richtlinie 2083, Blatt 11, 1999
Qualitätssicherung
- [46] Sakao S., Bunseki Kagaku 43 (1994) 1101-1105
Contamination from the surroundings in sample preparation for ultra-trace determination
- [47] Reust J. B.: Reinraumtechnologie im Umfeld der Bestimmung von Spurenkomponenten
In: Schriftenreihe Schweizerische Gesellschaft für Reinraumtechnik (SRRT),
Schriftenreihe Reinraumtechnik VII, Hrsg: Hans Schwarz, Felix Wurst AG, 1987
- [48] Reust J. B.: Die Clean Labors (Reinraum) für Elektroanalytik am Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie der Universität Bern: Aufbau und Betrieb
In: Schriftenreihe Schweizerische Gesellschaft für Reinraumtechnik (SRRT),
Schriftenreihe Reinraumtechnik VII, Hrsg: Hans Schwarz, Felix Wurst AG, 1987
- [49] Montaser A. (Ed.): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Wiley-VCH, New York, 1998
- [50] Jarvis K. E., Gray A. L., Houk R. S.: Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Blackie, Glasgow, 1992
- [51] Niu H., Houk R. S., Spectrochim. Acta 51B (1996) 779-815
Review: Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [52] Houk R. S., Anal. Chem. 58 (1986) 97A-105A
Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas
- [53] Bacon J. R., Crain J. S., McMahon A. W., Williams J. G.,
J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997) 407R-448R
Atomic Spectrometry Update - Atomic Mass Spectrometry
- [54] Broekaert J. A. C.: ICP-Massenspektrometrie
In: Analytiker Taschenbuch, Band 9, Seite 127-163
Herausgeber: Günzler H., Borsdorf R., Fresenius W., Huber W., Kelker H., Lüderwald I., Tölg G.,
Wisser H., Günzler et al., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1990
- [55] Houk R. S., Acc. Chem. Res. 27 (1994) 333-339
Elemental and Isotopic Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

- [56] Houk R. S., Fassel V. A., Flesch G. D., Svec H. J., Gray A. L., Taylor C. E.,
Anal. Chem. 52 (1980) 2283-2289
Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements
- [57] Douglas D. J., Houk R. S., Prog. Anal. At. Spectrosc. 8 (1985) 1-18
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
- [58] Houk R. S., Thompson J. J., Am. Mineral. 67 (1982) 238-243
Elemental and isotopic analysis of solutions by mass spectrometry using a plasma ion source
- [59] Gray A. L., Date A. R., Analyst 108 (1983) 1033-1050
Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction
- [60] Gray A. L., Date A. R., Dyn. Mass-Spectrom. 6 (1981) 252-266
Use of an inductively coupled plasma as an ion source for aqueous solution samples
- [61] Gray A. L., Spectrochim. Acta 40B (1985) 1525-1537
The ICP as an Ion Source: Origins, Achievements and Prospects
- [62] VG PlasmaQuad System Manual, VG Elemental, 1989
- [63] Montaser A., Golightly D. W. (Ed.): Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry
VCH-Verlag, Weinheim, 1987
- [64] Gray A. L.: The origins, realisation and performance of ICP-MS systems
In: Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Date A. R., Gray A. L. (Eds.), Blackie, Glasgow, 1989, Seite 1-42
- [65] Ying J. F., Douglas D. J., Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 649-652
High Resolution Inductively Coupled Mass Spectra with a Quadrupole Mass Filter
- [66] Vickers G. H., Wilson D. A., Hieftje G. M., Anal. Chem. 60 (1988) 1808-1812
Detection of negative ions by inductively coupled plasma mass spectrometry
- [67] Chtaib M., Schmit J. P., J. Anal. At. Spectrom. 3 (1988) 315-318
Negative-ion mode in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [68] Hollemann A. F., Wiberg N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie
91.-100. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag Berlin, New York, 1985
- [69] Greb U., Rottmann L., LaborPraxis 18 (1994) 42-47
Interferenzfreie Elementspurenanalytik mit der ICP-MS
- [70] Becker J. S., Dietze H.-J., J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997) 881-889
Double-focusing Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Highly Sensitive Multi-element and Isotopic Analysis
- [71] Marriott P., Fletcher R., Cole A., Beaumont I., Lofthouse J., Bloomfield S., Miller P.,
J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 1021-1025
Development of a new compact high resolution sector inductively coupled plasma mass spectrometer
- [72] Vanhaecke F., Moens L., Dams R., Papadakis I., Taylor P., Anal. Chem., 69 (1997) 268-273
Application of High-Resolution ICP-Mass Spectrometry for Isotope Ratio Measurements

- [73] Kim C.-K., Seki R., Morita S., Yamasaki S., Tsumura A., Takaku Y., Igarashi Y., Yamamoto M., *J. Anal. At. Spectrom.* **6** (1991) 205-209
Application of a High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer to the Measurement of Long-lived Radionuclides
- [74] Yamasaki S.-I., Tsumura A., Takaku Y., *Microchem. J.* **49** (1994) 305-318
Ultratrace Elements in Terrestrial Water Determined by High-Resolution ICP-MS
- [75] Becker J. S., Dietze H.-J., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1057-1063
Ultratrace and precise isotope analysis by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometer
- [76] Hamester M., Wiederin D., Wills J., Kerl W., Douthitt C. B., *Fresenius J. Anal. Chem.* **364** (1999) 495-497
Strategies for isotope ratio measurements with a double focusing sector field ICP-MS
- [77] Wildner H., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 573-578
Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for the fast and sensitive determination and isotope ratio measurement of non-metals in high-purity process chemicals
- [78] Wildner H., Hearn R., *Fresenius J. Anal. Chem.* **360** (1998) 800-803
Application of high resolution-ICP-MS (sector field-ICP-MS) to the fast and sensitive quality control of process chemicals in semiconductor manufacturing
- [79] Date A. L., Cheung Y. Y., Stuart M. E., *Spectrochim. Acta* **42B** (1987) 3-20
The influence of polyatomic ion interferences in analysis by inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS)
- [80] Tan S. H., Horlick G., *J. Anal. At. Spectrom.* **2** (1987) 745-763
Matrix-effect Observations in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [81] Evans E. H., Giglio J. J., *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 1-18
Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A Review
- [82] Becker J. S., Seifert G., Saprykin A., Dietze H.-J., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 643-648
Mass Spectrometric and Theoretical Investigations Into the Formation of Argon molecular Ions in Plasma Mass Spectrometry
- [83] Tan S. H., Horlick G., *Appl. Spectroscopy* **40** (1986) 445-460
Background Spectral Features in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry
- [84] Becker J. S., Dietze H.-J., *Fresenius J. Anal. Chem.* **359** (1997) 338-345
Investigations on cluster and molecular ion formation by plasma mass spectrometry
- [85] Goossens J., Moens L., Dams R., *Talanta* **41** (1994) 187-193
A mathematical correction method for spectral interferences on selenium in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [86] Jarvis K. E., Mason P., Platzner T., Williams J. G., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 689-696
Critical assessment of the effects of skimmer cone geometry on spectroscopic and non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [87] Lam J. W. H., Horlick G., *Spectrochim. Acta* **45B** (1990) 1327-1338
Effects of sampler-skimmer separation in inductively coupled plasma-mass spectrometry
- [88] Gray A. L., Williams J. G., *J. Anal. At. Spectrom.* **2** (1987) 599-606
System Optimisation and the Effect on Polyatomic, Oxide and Doubly Charged Ion Response of a Commercial Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Instrument

- [89] Crain J. S., Houk R. S., Smith F. G., *Spectrochim. Acta* **43B** (1988) 1355-1364
Matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry: some effects of skimmer orifice diameter and ion lens voltage
- [90] Vanhaecke F., Vandecasteele C., Vanhoe H., Dams R., *Mikrochim. Acta* **108** (1992) 41-51
Study of the Intensity of M^+ , M^{2+} and MO^+ Signals in ICP-MS as a Function of Instrumental Parameters
- [91] Schmit J.-P., Chauvette A., *J. Anal. At. Spectrom.* **4** (1989) 755-759
Simplex Approach to the Optimisation of the Ion Optics Bias Potentials of an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
- [92] Evans E. H., Caruso J. A., *Spectrochim. Acta* **47B** (1992) 1001-1012
Optimization strategies for the reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [93] Ford M. J., Ebdon L., Hutton R. C., Hill S. J., *Anal. Chim. Acta* **285** (1994) 23-31
Simplex optimization of the plasma parameters and ion optics of an inductively coupled mass spectrometer with pure argon and droplet argon plasmas, using a multi-element figure of merit
- [94] Thompson J. J., Houk R. S., *Appl. Spectrosc.* **41** (1987) 801-806
A study of internal standardization in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [95] Beauchemin D., McLaren J. W., Berman S. S., *Spectrochim Acta* **42B** (1987) 467-490
Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [96] Chen X., Houk R. S., *Spectrochim. Acta* **51B** (1996) 41-54
Spatially resolved measurements of ion density behind the skimmer of an inductively coupled plasma mass spectrometer
- [97] Stewart I. I., Olesik J. W., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 843-854
Transient acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry
- [98] Stewart I. I., Olesik J. W., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1313-1320
Steady state acid effects in ICP-MS
- [99] Haraldsson C. H., Pollak M., Öhman P., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 1183-1186
Simultaneous Determination of Antimony, Arsenic and Selenium in Natural Waters by Means of Hydride Generation Coupled to Plasma Source Mass Spectrometry
- [100] Debrah E., Denoyer E. R., Tyson J., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 127-132
Flow Injection Determination of Mercury With Preconcentration by Amalgamation on a Gold-Platinum Gauze by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [101] Wilke T., Wildner H., Wünsch G., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 1083-1086
Ester Generation for the Determination of Ultratrace Amounts of Boron in Volatile High-purity Process Chemicals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [102] Dean J. R., Ebdon L., Crews H. M., Massey R. C., *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 349-354
Characteristics of Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Trace Metal Analysis
- [103] Wang J., Shen W.-L., Sheppard B. S., Evans E. H., Caruso J. A., Fricke F. L., *J. Anal. At. Spectrom.* **5** (1990) 445-449
Effect of Ion-Lens Tuning and Flow Injection on Non-spectroscopic Matrix Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

- [104] Stroh A., Völlkopf U., Denoyer E. R., *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1201-1205
Analysis of Samples Containing Large Amounts of Dissolved Solids Using Microsampling Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [105] Browner R. F., Boorn A. W., *Anal. Chem.* 56 (1984) 786A-798A
Sample introduction: The Achilles' Heel of Atomic Spectroscopy?
- [106] Sharp B. L., *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 613-652
Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part I: Nebulizers
- [107] Sharp B. L., *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 939-963
Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part II: Spray chambers
- [108] McLaren J. A., Minnich M. G., Iacone L. A., Liu H., Montaser A.,
J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 829-842
Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon
- [109] Ivaldi J. C., Slavin W., *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 359-364
Cross-flow Nebulisers and Testing Procedures for Inductively Coupled Plasma Nebulisers
- [110] Clifford R. H., Montaser A., Sinex S. A. Capar S. G., *Anal. Chem.* 61 (1989) 2777-2784
Thimble Glass Frit Nebulizer for Atomic Spectrometry
- [111] Hutton R. C., Eaton A. N., *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 595-598
Role of Aerosol Water Vapour Loading in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [112] Meinhard-Produktinformationen unter <http://www.meinhard.com/product3.htm>
- [113] Tarr M. A., Zhu G., Browner R. F., *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 813-817
Transport Effects With Dribble and Jet Ultrasonic Nebulizers
- [114] Osborne S. P., *Spectroscopy* 7 (1992) 37-43
Ultrasonic-nebulization inductively coupled plasma spectroscopy. Optimization for various matrices
- [115] Nam S.-H., Lim J.-S., Montaser A., *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 1357-1362
High-Efficiency Nebulizer for Argon Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [116] Liu H., Montaser A., Dolan S. P., Schwartz R. S., *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 307-311
Evaluation of a Low Sample Consumption, High-efficiency Nebulizer for Elemental Analysis of Biological Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [117] Vanhaecke F., van Holderbeke M., Moens L., Dams R., *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 543-548
Evaluation of a Commercially Available Microconcentric Nebuliser for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [118] Lofthouse S. L., Greenway G. M., Stephen S. C., *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1373-1376
Microconcentric Nebuliser for the Analysis of Small Sample Volumes by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [119] Hettipathirana T. D., Davey D. E., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 483-488
Evaluation of a microconcentric nebuliser cyclonic spray chamber for flow injection simultaneous multielement inductively couple plasma optical emission spectrometry
- [120] MCN-100 System Manual, Cetac Corp.

- [121] Taylor K. A., Sharp B. L., Lewis D. J., Crews H. M., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1095-1100
Design and characterisation of a microconcentric nebuliser interface for capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry
- [122] Tsukahara R., Kubota M., *Spectrochim. Acta*, **45B** (1990) 581-589
Studies with desolvation in inductively coupled plasma-mass spectrometry
- [123] Jakubowski N., Feldmann I., Stuewer D., *Spectrochim. Acta* **47B** (1992) 107-118
Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation
- [124] Gustavsson A., *Spectrochim. Acta* **43B** (1988) 917-922
Characterization of a membrane interface for sample introduction into atom reservoirs for analytical atomic spectrometry
- [125] Gustavsson A., Hietala P., *Spectrochim. Acta* **45B** (1990) 1103-1108
A membrane interface for aqueous sample introduction into inductively coupled plasmas
- [126] McLaren J. W., Lam J. W., Gustavsson A., *Spectrochim. Acta* **45B** (1990) 1091-1094
Evaluation of a membrane interface sample introduction system for inductively coupled plasma mass spectrometry
- [127] Brenner I. B., Zander A., Plantz M., Zhu J., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 273-279
Characterization of an Ultrasonic Nebulizer-Membrane Separation Interface with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Trace Elements by Solvent Extraction
- [128] Wildner H., Wünsch G., *J. prakt. Chem.* **337** (1995) 542-547
Leistungsvergleich von hocheffektiven Zerstäubern mit thermischer Abscheidung der Matrix für die Analytik korrosiver Proben im Halbmikromaßstab durch ICP-Massenspektrometrie
- [129] McLean J. A., Zhang H., Montaser A., *Anal. Chem.* **70** (1998) 1012-1020
A Direct Injection High-Efficiency Nebulizer for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [130] Lawrence K. E., Rice G. W., Fassel V. A., *Anal. Chem.* **56** (1984) 289-292
Direct Liquid Sample Introduction for Flow Injection Analysis and Liquid Chromatography with Inductively Coupled Argon Plasma Spectrometric Detection
- [131] Wiederin D. R., Smith F. G., Houk R. S., *Anal. Chem.* **63** (1991) 219-225
Direct Injection Nebulization for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [132] Wiederin D. R., Houk R. S., *Appl. Spectroscopy* **45** (1991) 1408-1412
Measurements of Aerosol Particle Sizes from a Direct Injection Nebulizer
- [133] Shum S. C. K., Johnson S. K., Pang H.-M., Houk R. S., *Appl Spectroscopy* **47** (1993) 575-583
Spatially Resolved Measurements of Size and Velocity Distributions of Aerosol Droplets from a Direct Injection Nebulizer
- [134] Bedienungsanleitung D.I.N.-Torch MICRONEB 2000,
AHF analysentechnik, Tübingen, Deutschland
- [135] Powell M. J., Quan E. S. K., Boomer D. W., Wiederin D. R., *Anal. Chem.* **64** (1992) 2253-2257
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Direct Injection Nebulization for Mercury Analysis of Drinking Water
- [136] Shum S. C. K., Nedderson R., Houk R. S., *Analyst* **117** (1992) 577-582
Elemental Speciation by Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Direct Injection Nebulization

- [137] Zoorob G., Tomlinson M., Wang J., Caruso J., *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 853-858
Evaluation of the Direct Injection Nebulizer in the Coupling of High-performance Liquid Chromatography to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [138] Wiederin D. R., Smyczek R. E., Houk R. S., *Anal. Chem.* **63** (1991) 1626-1631
On-Line Standard Additions with Direct Injection Nebulization for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [139] Crain J. S., Kiely J. T., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 525-527
Waste Reduction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Flow Injection and a Direct Injection Nebulizer
- [140] Schramel P.: Anwendung der ICP-MS für die Spurenbestimmung in biologischen Materialien
In: Analytiker Taschenbuch, Band 15, Seite 89-120
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1997
- [141] Shen W.-L., Caruso J. A., Fricke F. L., Satzger R. D., *J. Anal. At. Spectrom.* **5** (1990) 451-455
Electrothermal Vaporisation Interface for Sample Introduction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [142] Gray D. J., Wang S., Brown R., *Appl. Spectrosc.* **48** (1994) 1316-1320
Stability and Sensitivity Enhancement Using ETV-ICPMS
- [143] Chapple G., Byrne J. P., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 549-553
Direct Determination of Trace Metals in Sea-water Using Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [144] Grégoire D. C., Goltz D. M., Lamoureux M. M., Chakrabarti C. L.,
J. Anal. At. Spectrom. **9** (1994) 919-926
Vaporization of Acids and Their Effect on Analyte Signal in Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [145] Laly S., Nakagawa K., Arimura T., Kimijima T., *Spectrochim. Acta* **51B** (1996) 1393-1401
Optimization of electrothermal vaporization, inductively coupled plasma mass spectrometry conditions for the determination of iron, copper, nickel and zinc in semiconductor grade acids
- [146] Samuel L., Nakagawa K., Kimijima T., *Fresenius J. Anal. Chem.* **356** (1996) 31-36
Optimization of ETV-ICP-MS conditions for the determination of multi-elements in semiconductor grade acids
- [147] Wildner H., Wünsch G., *Fresenius J. Anal. Chem.* **360** (1998) 520-526
Electrothermal vaporization-ICP-MS for the determination of metals in micro amounts of high-purity non-metals (P, As, Sb, S, Se, Te, I)
- [148] Hinds M. W., Grégoire D. C., Ozaki E. A., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 131-135
Direct Determination of Volatile Elements in Nickel Alloys by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [149] Voellkopf U., Paul M., Denoyer E. R., *Fresenius J. Anal. Chem.* **342** (1992) 917-923
Analysis of solid samples by ICP-mass spectrometry
- [150] Moor C., Boll P., Wiget S., *Fresenius J. Anal. Chem.* **359** (1997) 404-406
Determination of impurities in micro-amounts of silver alloys by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) after in-situ-digestion in the graphite furnace

- [151] Sturgeon R. E., Lam J. W., *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 785-791
The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction
- [152] Liaw M.-J., Jiang S.-J., *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 555-560
Determination of Copper, Cadmium and Lead in Sediment Samples by Slurry Sampling
Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [153] Chen S.-F., Jiang S.-J., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1113-1117
Determination of cadmium, mercury and lead in soil samples by slurry sampling electrothermal
vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry
- [154] Berryman N. G., Probst T. U., Fresenius *J. Anal. Chem.* 355 (1996) 783-788
Parameter optimization of electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry
for oligoelement determination in standard reference materials
- [155] Byrne J. P., Grégoire D. C., Benyounes M. E., Chakrabarti C. L.,
Spectrochim. Acta 52B (1997) 1575-1586
Vaporization and atomization of the platinum group elements in the graphite furnace investigated by
electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry
- [156] Grünke K., Stärk H.-J., Wennrich R., Ortner H. M., Broekaert J. A. C.,
Fresenius J. Anal. Chem. 359 (1997) 465-468
An investigation of different modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma
mass spectrometry (ETV-ICP-MS)
- [157] Wanner B., Richner P., Magyar B., *Spectrochim. Acta* 51B (1996) 817-827
The role of modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry
(ETV-ICP-MS) for the determination of B, La and U
- [158] Heumann K. G.: Isotope Dilution Mass Spectrometry
In: *Inorganic Mass Spectrometry*
Adams F., Gijbels R. van Grieken R. (Eds.), Wiley, New York, 1988, Seite 301-376
- [159] Heumann K. G.: Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen
Isotopenverdünnungsanalyse
In: *Analytiker Taschenbuch, Band 9*, Seite 191-224
Herausgeber: Günzler H., Borsdorf R., Fresenius W., Huber W., Kelker H., Lüderwald I., Tölg G.,
Wisser H., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1990
- [160] Heumann K. G., *MS-Reviews* 11 (1992) 41-67
Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) of the elements
- [161] Heumann K. G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 118/119 (1992) 575-592
Isotope dilution mass spectrometry
- [162] Fassett J. D., Paulsen P. J., *Anal. Chem.* 61 (1989) 643A-649A
Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis
- [163] Heumann K. G., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 324 (1986) 601-611
High accuracy in the element analysis by mass spectrometry
- [164] Vanhaecke F., Boonen S., Moens L., Dams R., *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 125-130
Isotope Dilution as a Calibration Method for Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively
Coupled Plasma Mass Spectrometry

- [165] Seelmann-Eggebert W., Pfennig G., Münzel H., Klewe-Nebenius H.
Karlsruher Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 5. Auflage 1981
Kommunalschriften-Verlag J. Jehle München GmbH
- [166] Hulanicki A., *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 1905-1911
Absolute Methods in Analytical Chemistry
- [167] Quinn T. J., *Metrologia* **34** (1997) 61-65
Primary methods of measurement and primary standards
- [168] De Bièvre P., *Fresenius J. Anal. Chem.* **337** (1990) 766-771
Isotope dilution mass spectrometry: what can it contribute to accuracy in trace analysis?
- [169] De Bièvre P., *Anal. Proc.* **30** (1993) 328-333
Isotope Dilution Mass Spectrometry as a Primary Method of Analysis
- [170] Adriaens A. G., Kelly W. R., Adams F. C., *Anal. Chem.* **65** (1993) 660-663
Propagation of Uncertainties in Isotope Dilution Mass Spectrometry Using Pulse Counting Detection
- [171] Patterson K. Y., Veillon C., O'Haver T. C., *Anal. Chem.* **66** (1994) 2829-2834
Error Propagation in Isotope Dilution Analysis As Determined by Monte Carlo Simulation
- [172] De Bièvre P., *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 277-283
Stable isotope dilution: an essential tool in metrology
- [173] Watters Jr. R. L., Eberhardt K. R., Beary E. S., Fassett J. D., *Metrologia* **34** (1997) 87-96
Protocol for isotope dilution using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of inorganic elements
- [174] Klinkenberg H., Van Borm W., Souren F., *Spectrochim. Acta* **51B** (1996) 139-153
A theoretical adaptation of the classical isotope dilution technique for practical routine analytical determinations by means of inductively coupled plasma mass spectrometry
- [175] Alonso J. I. G., *Anal. Chim. Acta* **312** (1995) 57-78
Determination of fission products and actinides by inductively coupled plasma-mass spectrometry using isotope dilution analysis: a study of random and systematic errors
- [176] Horn M., Heumann K. G., *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 286-292
Comparison of heavy metal analysis in hydrofluoric acid used in microelectronic industry by ICP-MS and thermal ionization isotope dilution mass spectrometry
- [177] Ward D. B., Bell M., *Anal. Chim. Acta* **229** (1990) 157-162
Determination of Rubidium by isotope dilution-inductively-coupled plasma mass spectrometry as an alternative to thermal ionization mass spectrometry
- [178] Beary E. S., Paulsen P. J., Fassett J. D., *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1363-1369
Sample Preparation Approaches for Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Certification of Reference Materials
- [179] Pritzkow W., Riebe G., Tamberg T., *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 298-302
Determination of minor element concentrations in reference materials
- [180] McLaren J. W., Beauchemin D., Berman S. S., *Anal. Chem.* **59** (1987) 610-613
Application of Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Analysis of Marine Sediments

- [181] McLaren J. W., Mykytiuk A. P., Willie S. N., Berman S. S., *Anal. Chem.* **57** (1985) 2907-2911
Determination of Trace Metals in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Preconcentration on Silica-Immobilized 8-Hydroxyquinoline
- [182] Seubert A., Petzold G., McLaren J. W., *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 371-379
Synthesis and Application of an Inert Type of 8-Hydroxyquinoline-based Chelating Ion Exchanger for Sea-water Analysis Using On-line ICP-MS Detection
- [183] Akatsuka K., McLaren J. W., Lam J. W., Berman S. S., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 889-894
Determination of Iron and Ten Other Trace Elements in the Open Ocean Seawater Reference Material NASS-3 by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [184] Shabani M. B., Masuda A., *Anal. Chim. Acta* **261** (1992) 315-321
Determination of trace rhenium in sea water by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line preconcentration
- [185] Klinkenhammer G. P., Chan L. H., *Anal. Chim. Acta* **232** (1990) 323-329
Determination of Barium in marine waters by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- [186] Beauchemin D., McLaren J. W., Mykytiuk A. P., Berman S. S., *Anal. Chem.* **59** (1987) 778-783
Determination of Trace Metals in a River Water Reference Material by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [187] Packer A. P., Giné M. F., Miranda C. E. S., Reis B. F. D.,
J. Anal. At. Spectrom. **12** (1997) 563-566
Automated On-line Preconcentration for Trace Metals Determination in Water Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [188] Toole J., McKay K., Baxter M., *Anal. Chim. Acta* **245** (1991) 83-88
Determination of uranium in marine sediment pore waters by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- [189] Moreno J. M. B., Betti M., Nicolaou G., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1999) 875-879
Determination of caesium and its isotopic composition in nuclear samples using isotope dilution-ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry
- [190] Paulsen P. J., Beary E. S., Bushee D. S., Moody J. R., *Anal. Chem.* **60** (1988) 971-975
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Analysis of Ultrapure Acids
- [191] Dahmen J., Pfluger M., Martin M., Rottmann L., Weichbrodt G.,
Fresenius J. Anal. Chem. **359** (1997) 410-413
Trace element determination of high-purity chemicals for the processing of semiconductors with high resolution ICP-mass spectrometry using stable isotope dilution analysis (IDA)
- [192] Wollenweber D., Wildner H., Wünsch G., *Fresenius J. Anal. Chem.* **359** (1997) 414-417
Uranium determination in process chemicals: on the way to sub-pg/g concentrations
- [193] Beer B., Heumann K. G., *Fresenius J. Anal. Chem.* **347** (1993) 351-355
Isotope dilution mass spectrometry of microelectronically relevant heavy metal traces in high-purity cobalt
- [194] Beer B., Heumann K. G., *Fresenius J. Anal. Chem.* **343** (1992) 741-745
Trace analysis of U, Th and other heavy metals in high purity aluminium with isotope dilution mass spectrometry

- [195] Beary E. S., Paulsen P. J., *Anal. Chem.* **66** (1994) 431-439
Determination of Ultratrace Neodymium in High-Purity Lanthanum Compounds by High-Accuracy Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Analysis with Chemical Preconcentration
- [196] Park C. J., Park S. R., Yang S. R., Han M. S., Lee K. W., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 641-645
Determination of Trace Impurities in Pure Copper by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [197] Makishima A., Inamoto I., Chiba K., *Appl. Spectrosc.* **44** (1990) 91-95
Determination of Gallium in Pure Aluminium by Isotope Dilution Analysis with Solvent Extraction Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [198] Herzner P., Heumann K. G., *Microchim. Acta* **106** (1992) 127-135
Ultra-Trace Analysis of U, Th, Ca and Selected Heavy Metals in High Purity Refractory Metals with Isotope Dilution Mass Spectrometry
- [199] Paschal D. C., Caldwell K. L., Ting B. G., *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 367-370
Determination of Lead in Whole Blood Using Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry with Isotope Dilution
- [200] Veillon C., Patterson K. Y., Moser-Veillon P. B., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 727-730
Digestion and Extraction of Biological Materials for Zinc Stable Isotope Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [201] Koplík R., Mestek O., Fingerová H., Suchánek M., *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 241-245
Validation protocol for the determination of copper in plant samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- [202] Whittaker P. G., Barrett F. R., Williams J. G., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 109-113
Precise Determination of Iron Isotope Ratios in Whole Blood Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [203] Chang C.-C., Jiang S.-J., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 75-80
Determination of Copper, Cadmium and Lead in Biological Samples by Electrothermal Vaporization Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [204] Lee K.-H., Jiang S.-J., Liu H.-W., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1227-1231
Determination of mercury in urine by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- [205] Bowins R. J., McNutt R. H., *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1233-1236
Electrothermal Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Method for the Determination of Sub-ng ml⁻¹ Levels of Lead in Human Plasma
- [206] Naka H., Grégorire D. C., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 359-363
Determination of Trace Amounts of Sulphur in Steel by Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [207] Viczián M., Lásztity A., Wang X., Barnes R. M., *J. Anal. At. Spectrom.* **5** (1990) 125-133
On-line Isotope Dilution and Sample Dilution by Flow Injection and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [208] Specht A. A., Beauchemin D., *Anal. Chem.* **70** (1998) 1036-1040
Automated On-Line Isotope Dilution Analysis with ICP-MS Using Sandwich Flow Injection

- [209] Hwang T.-J., Jiang S.-S., *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 579-584
Determination of Cadmium by Flow Injection Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Vapour Generation Sample Introduction
- [210] Heumann K. G., Rottmann L., Vogl J., *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1351-1355
Elemental Speciation with Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Isotope Dilution Mass Spectrometry
- [211] Rottmann L., Heumann K. G., Fresenius *J. Anal. Chem.* **350** (1994) 221-227
Development of an on-line isotope dilution technique with HPLC/ICP-MS for the accurate determination of elemental species
- [212] Rosman K. J. R., Taylor P. D. P., *Pure & Appl. Chem.* **70** (1998) 217-235
Isotopic Composition of the Elements 1997
- [213] Riepe W., Kaiser H., Fresenius *Z. Anal. Chem.* **223** (1966) 321-335
Massenspektrometrische Spurenanalyse von Calcium, Strontium und Barium in Natriumazid durch Isotopenverdünnungstechnik
- [214] Heumann K. G., Kubassek E., Schwabenbauer W., Fresenius *Z. Anal. Chem.* **287** (1977) 121-127
Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse geringer Calciumkonzentrationen in Mineralien
- [215] Crouch E. A. C., Webster R. K., *J. Chem. Soc.* (1963) 118-131
Choice of the Optimum Quantity and Constitution of the Tracer Used for Isotopic Dilution Analysis
- [216] De Bièvre P. J., Debus G. H., *Nucl. Instr. and Meth.* **32** (1965) 224-228
Precision Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis
- [217] Russ III G. P., Bazan J. M., Date A. R., *Anal. Chem.* **59** (1987) 984-989
Osmium Isotopic Ratio Measurement by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [218] Lieser K. H., Fey W., Fresenius *J. Anal. Chem.* **351** (1995) 129-133
Isotopic fingerprint method: Assessment of the origin of rare earth compounds from the isotope ratios of lead impurities
- [219] Dean J. R., Ebdon L., Massey R., *J. Anal. At. Spectrom.* **2** (1987) 369-374
Selection of Mode for the Measurement of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and its Application to Milk Powder Analysis
- [220] Krause P., Kriews M., Dannecker W., Garbe-Schönberg C.-D., Kersten, M.,
Fresenius *J. Anal. Chem.* **347** (1993) 324-329
Determination of $^{206/207}\text{Pb}$ isotope ratios by ICP-MS in particulate matter from the North Sea environment
- [221] Russ III G. P., Bazan J. M., *Spectrochim. Acta* **42B** (1987) 49-62
Isotope ratio measurements with an inductively coupled plasma source mass spectrometer
- [222] Ting B. T. G., Janghorbani M., *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 325-336
Optimisation of Instrumental Parameters for the Precise Measurement of Isotope Ratios with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [223] Begley I. S., Sharp B. L., *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 171-176
Occurrence and Reduction of Noise in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Enhanced Precision in Isotope Ratio Measurement

- [224] Begley I. S., Sharp B. L., *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 395-402
Characterisation and Correction of Instrumental Bias in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Accurate Measurement of Lead Isotope Ratios
- [225] Becker J. S., Dietze H.-J., Fresenius J. *Anal. Chem.* 364 (1999) 482-488
Precise isotope ratio measurements for uranium, thorium and plutonium by quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometry
- [226] Furuta N., *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 199-203
Optimization of the Mass Scanning Rate for the Determination of Lead Isotope Ratios Using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [227] Quénel C. R., Thomas B., Donard O. F. X., Grousset F. E., *Spectrochim. Acta* 52B (1997) 177-187
Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma mass spectrometry
- [228] Denoyer E. R., *At. Spectrosc.* 15 (1994) 7-16
Optimization of Transient Signal Measurements in ICP-MS
- [229] Seubert A.: *Neue Einsatzgebiete der On-line-Kopplung Hochleistungsflüssigchromatographie-Atom-spektrometrie in der Elementanalytik*
Habilitationsschrift, Universität Hannover (1995)
- [230] Savitzky A., Golay M. J. E., *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627-1639
Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Square Procedures
- [231] Taylor P. D. P., De Bièvre P., Walder A. J., Entwistle A.,
J. Anal. At. Spectrom. 10 (1995) 395-398
Validation of the Analytical Linearity and Mass Discrimination Correction Model Exhibited by a Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Means of a Set of Synthetic Uranium Isotope Mixtures
- [232] Roehl R., Gomez J., Woodhouse L. R., *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 12-23
Correction of Mass Bias Drift in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Measurements of Zinc Isotope Ratios Using Gallium as an Isotope Ratio Internal Standard
- [233] Qi H. P., Berglund M., Taylor P. D. P., Hendrickx F., Verbuggen A., De Bièvre P.,
Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 767-773
Preparation and characterisation of synthetic mixtures of lithium isotopes
- [234] Catterick T., Fairman B., Harrington C., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1009-1013
Structured approach to achieving high accuracy measurements with isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- [235] van Heuzen A. A., Hoekstra T., van Wingerden B., *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 483-489
Precision and Accuracy Attainable With Isotope Dilution Analysis Applied to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Theory and Experiments
- [236] Longerich H. P., *At. Spectroscopy* 10 (1989) 112-115
The Application of Isotope Dilution to Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
- [237] Heumann K. G., Gallus S. M., Rädlinger G., Vogl J., *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1001-1008
Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry
- [238] Seubert A., Persönliche Mitteilung
- [239] Dahmen J., Firma Merck (Darmstadt), Persönliche Mitteilung

- [240] Coplen T. B., Peiser H. S., *Pure & Appl. Chem.* **70** (1998) 237-257
History of the Recommended Atomic-Weight Values from 1882 to 1997: A Comparison of Differences from Current Values to the estimated Uncertainties of Earlier Values
- [241] Wildner H., Persönliche Mitteilung
- [242] Straßburg S., Wollenweber D., Wünsch G., Fresenius J. *Anal. Chem.* **360** (1998) 792-794
Contamination caused by ion-exchange resin!? Consequences for ultra-trace analysis
- [243] Wilke T.: Ultraspurenbestimmung von Bor in hochreinen Prozeßchemikalien
Dissertationsschrift, Universität Hannover (1997)
- [244] Poussel E., Mermet J.-M., *Spectrochim. Acta* **51B** (1996) 75-85
Simultaneous measurements of the signal and background in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effects on precision, limit of detection and limit of quantitation
- [245] Carré M., Excoffier S., Mermet J.-M., *Spectrochim. Acta* **52B** (1997) 2043-2049
A study of the relation between the limit of detection and the limit of quantitation in inductively coupled plasma spectrochemistry
- [246] Günther D., Longerich H. P., Jackson S. E., *Can. J. Appl. Spectrosc.* **40** (1995) 111-116
A New Enhanced Sensitivity Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS)
- [247] Günther D., Longerich H. P., Jackson S. E., Forsythe L.,
Fresenius J. *Anal. Chem.* **355** (1996) 771-773
Effect of sampler orifice diameter on dry plasma inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) backgrounds, sensitivities, and limits of detection using laser ablation sample introduction
- [248] Turner P., Merren T., Speakman J., Haines C.: Interface Studies in the ICP-Mass Spectrometer
In: *Plasma Source Mass Spectrometry: Developments and Applications*, Seite 28-34
Herausgeber: Holland G., Tanner S. D., Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), 1997
- [249] Eiden G. C., Barinaga C. J., Koppelaar D. W., *Rapid Comm. Mass Spect.* **11** (1997) 37-42
Beneficial Ion/Molecule Reactions in Elemental Mass Spectrometry
- [250] Jiang S.-J., Houk R. S., Stevens M. A., *Anal. Chem.* **60** (1988) 1217-1221
Alleviation of Overlap Interferences for Determination of Potassium Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [251] Douglas D. J., French J. B., *Spectrochim. Acta* **41B** (1986) 197-204
An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)
- [252] Gray A. L., *J. Anal. At. Spectrom.* **1** (1986) 247-249
Influence of Load Coil Geometry on Oxide and Doubly Charged Ion Response in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- [253] Nonose N. S., Matsuda N., Fudagawa N., Kubota M., *Spectrochim. Acta* **49B** (1994) 955-974
Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [254] Park C. J., Noh S. M., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 715-720
Langmuir probe potential measurements of an inductively coupled plasma: effect of radiofrequency and shield between load coil and plasma
- [255] Duersch B. S., Patterson J. E., Farnsworth P. B., *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 615-619
The effects of a torch shield on performance of the vacuum interface of an inductively coupled plasma mass spectrometer

- [256] Tanner S. D., J. Anal. At. Spectrom. 10 (1995) 905-921
Characterization of Ionization and Matrix Suppression in Inductively Coupled 'Cold' Plasma Mass Spectrometry
- [257] Sakata K., Kawabata K., Spectrochim. Acta 49B (1994) 1027-1038
Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry
- [258] Tanner S. D., Paul M., Beres S. A., Denoyer E. R., At. Spectrosc. 16 (1995) 16-18
The Application of Cold Plasma Conditions for the Determination of Trace Levels of Fe, Ca, K, Na, and Li by ICP-MS
- [259] Wollenweber D., Straßburg S., Wunsch G., Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 433-437
Determination of Li, Na, Mg, K, Ca and Fe with ICP-MS using cold plasma conditions
- [260] Pilon F., Koller D., Raith A.: The Effect of High Uranium Matrix Concentration on Plasmascreen Torch - An Evaluation of the Improvement of Iron Analysis in Actinide Compounds
In: Plasma Source Mass Spectrometry: Developments and Applications, Seite 44-50
Herausgeber: Holland G., Tanner S. D., Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), 1997
- [261] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79. Auflage 1997-1998, Seite 9-51 ff.
CRC Press, Boca Raton, Florida

Lebenslauf

Name: Dirk Wollenweber
Anschrift: Ricklinger Stadtweg 62
30459 Hannover
Geburtsdatum: 19.03.1969
Geburtsort: Hannover
Staatsangehörigkeit: deutsch
Konfession: evangelisch - lutherisch
Familienstand: ledig

Schulbildung: 1975 - 1979 Mittelpunktschule Arnum
1979 - 1988 Carl-Friedrich-Gauß-Schule, KGS Hemmingen
19.05.1988 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst: 10.1988 - 12.1988 Heeresfliegerwaffenschule Bückeburg
01.1989 - 12.1989 Heeresfliegerversuchsstaffel Celle
Entlassungsdienstgrad: Obergefreiter

Studium: 01.10.1989 Studienbeginn Chemie (Diplom), Universität Hannover
06.12.1991 Vordiplom
05.09.1994 Diplom Chemie
Thema: Photometrische Untersuchungen von
Redox-Gleichgewichten
03.02.2000 Promotion zum Dr. rer. nat.
Thema: Instrumentelle Leistungssteigerungen der
ICP-MS Ultraspurenanalytik durch neue Zerstäuber
oder Kaltplasma und Einsatz der Isotopenverdünnung

Tätigkeiten: 11.1994 - 02.1995 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für
Anorganische Chemie, Universität Hannover
03.1995 - 04.1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie, Universität Hannover

Hannover, den 04.02.2000

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich,

Dirk Wollenweber, geboren am 19.03.1969 in Hannover,

an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt, alle Hilfsmittel angegeben und nur diese verwendet habe.

Hannover, den 06.01.2000