

4 Verdünnung in einer mit mikroporösem Material gefüllten Zelle

4.1 Einführung

Um den analytischen Fehler möglichst klein zu halten, ist es am besten, nur eine Messmethode zur Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelemente in geologischen oder archäologischen Proben zu verwenden. Neben- und Spurenelemente können mit ICP-MS nachgewiesen werden. In geologischen, archäologischen und umwelttechnischen Proben sind die Haupt- und einige Nebenelemente allerdings in viel zu hoher Konzentration enthalten, um mit ICP-MS direkt in den Probenlösungen gemessen zu werden. Außerdem ist der Salzgehalt der aufgeschlossenen Proben so hoch, dass mit großen Matrixeffekten gerechnet werden muss.

Mehrfache manuelle Verdünnung kann zur Verfälschung der Konzentration durch Pipettierfehler oder zur Verunreinigung der Lösung führen. Um das Risiko von Kontamination zu minimieren, wurden für die AAS, die auf Grund ihres kleinen dynamischen Bereichs Verdünnungen erforderlich macht, verschiedene online Verdünnungssysteme entwickelt.

Im einfachsten Fall wird die Probenlösung in einen Lösungsmittelstrom injiziert. Die Vermischung erfolgt dann durch Diffusion in einem langen Schlauch^{1,2}. Eine Abwandlung dieser Methode stellt die Zonendurchdringung dar³, die, wenn mehrfach hintereinander verwendet, auch als Kaskadenmethode⁴ bekannt ist. Das Problem all dieser Methoden ist ihre Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels sowie dem Profil der Probenzone. Kleine Änderungen der Pump rate z.B. durch Pulsation der Pumpen, führen zu signifikanten Fehlern bei der Verdünnung. Dies gilt besonders für die Kaskadenverdünnung. Effektiver als die Vermischung von Probe und Lösungsmittel durch Diffusion ist die Verwendung einer Einheit zur aktiven Vermischung der beiden Lösungen, z.B. durch Rühren der vorbeiströmenden Flüssigkeit in einer Mischzelle^{5,6}. Allerdings ist die dabei erhaltene relative Standardabweichung (RSD) mit 4%⁶ deutlich höher als die normalerweise bei ICP Messungen tolerierten 1%.

In unserer Arbeitsgruppe wurde in Zusammenarbeit mit L.N. Moskvin in St. Petersburg eine Chromatomembranzelle entwickelt. Diese enthält eine dreiteilige Füllung aus biporösem PTFE-Material, deren Teilstücke durch eine mikroporöse hydrophobe Membran getrennt sind. Entwickelt wurde sie zur Extraktion, Anreicherung und Entgasung von flüssigen oder gasförmigen Proben^{7,8,9}. Da auch für Extraktionsmethoden die optimale Vermischung zweier Phasen die Voraussetzung für gute Ergebnisse ist, sollte die Zelle bei Entfernung der hydrophoben Membranen auch für online Verdünnungen geeignet sein. Bei der Verdünnung einer Probe durch Diffusion in einem Schlauch

kommt es auf Grund des Fließverhaltens der Lösung zu periodischen Schwankungen der Konzentration. Wie J. F. Tyson et al.² zeigen konnten, lassen sich diese Schwingungen dadurch dämpfen, dass die Lösung geteilt und durch Schläuche unterschiedlicher Länge geführt wird. Durch die unterschiedlichen Weglängen kommt es zu Oszillationen mit unterschiedlichen Frequenzen in den beiden Schläuchen. Wird die Lösung wieder zusammengeführt, heben sich die Oszillationen teilweise gegenseitig auf. Der in der Chromatomembranzelle enthaltene PTFE-Block bietet der durchströmenden Flüssigkeit viele verschiedene Wege, so dass dieser Effekt mehrfach auftritt, was zu einer noch stabileren Verdünnung führt. Um dies zu überprüfen wurde die Chromatomembranzelle nach Vorversuchen mit der UV/VIS an ein ICP-OES gekoppelt. Der Grund dafür ist, dass die ICP-OES empfindlich genug für sehr kleine Konzentrationen ist, aber höhere Salzfrachten verträgt als die ICP-MS.

4.2 Verwendete Geräte

Um eine möglichst stabile und reproduzierbare Verdünnung zu erhalten, wurden Zellen mit unterschiedlichen Geometrien getestet.

Für die Vorarbeiten mit der UV-VIS wurde die in unserer Arbeitsgruppe für Extraktionen verwendete Zelle (im weiteren Z_S genannt) benutzt (Abb. 4.1). Sie besteht aus zwei gleich großen, runden Außenkompartments und einem ovalen Mittelteil, durch den bei Extraktionen die polare Phase fließt. Die Blöcke A und M bestehen aus porösem Material (gepresstes PTFE der Firma Bohlander) mit einer Porengröße von $50\ \mu\text{m}$. Die Bohrungen für die Einlässe der Zelle sind $0,88\ \text{mm}$.

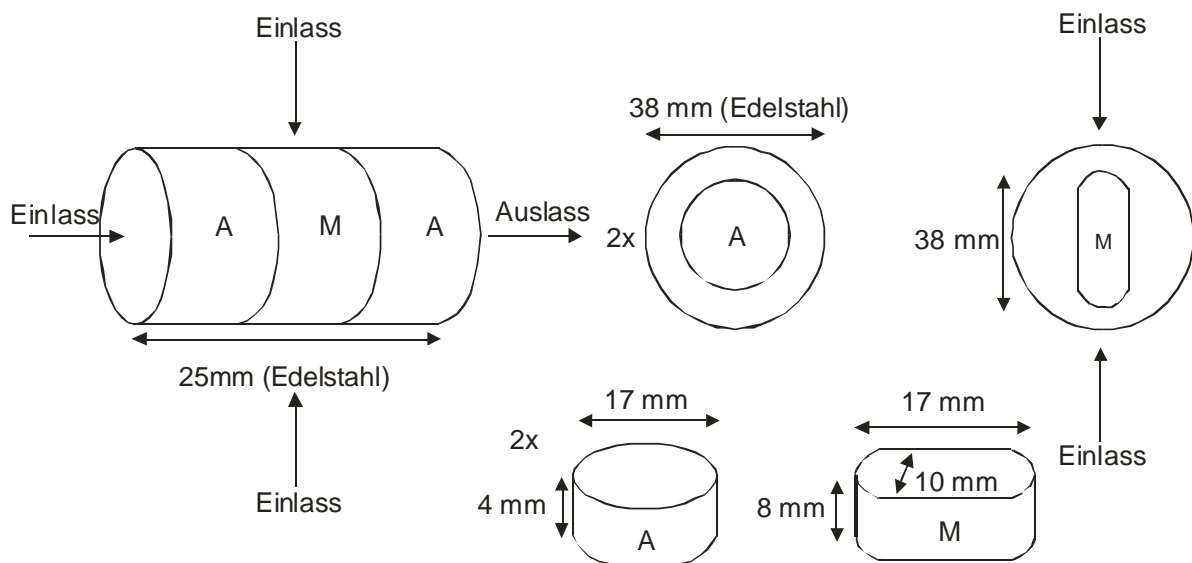


Abb. 4.1: Abmessungen der in unserer Gruppe verwendeten Extraktionszelle. Sie wurde hier nur für Vorversuche verwendet. Die Blöcke A und M sind mit porösem PTFE mit einer Porengröße von $50\ \mu\text{m}$ gefüllt.

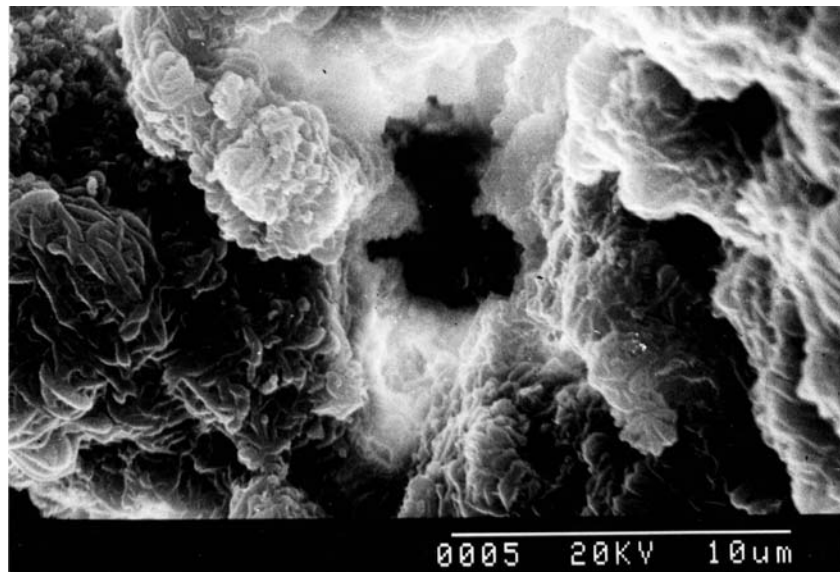


Abb. 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Zellfüllmaterials der Firma Bohlender. Es lassen sich deutlich verschiedene Kanäle erkennen.

Nach den ersten Vorversuchen wurde eine zweiteilige Zelle verwendet. Das poröse Material bestand jetzt aus einem zylinderförmigen Block, der in der Länge der Summe der drei Innenteile von Z_S entspricht. Dadurch wird das Problem, die Zelle dicht zu verschließen, verringert. Es wurden zwei verschiedene Varianten der Zelle verwendet. Die Einlässe der einen Zelle stehen wie in der ursprünglichen Zelle senkrecht zueinander (im weiteren Z_{4E} genannt). Die andere Zelle hat nur drei Öffnungen, wobei die Einlässe parallel sind (im weiteren Z_{3E} genannt). Die Zellen bestehen aus PTFE. Da dieses Material sehr weich ist, sind die Außenabmessungen etwas größer als von Z_S . Der Wechsel des Gehäusematerials war nötig, da die Probenlösungen der Keramikproben sauren Charakter haben, was zu einer Korrosion der Zellumhüllung und damit zu einer Kontamination der Probe führen würde.

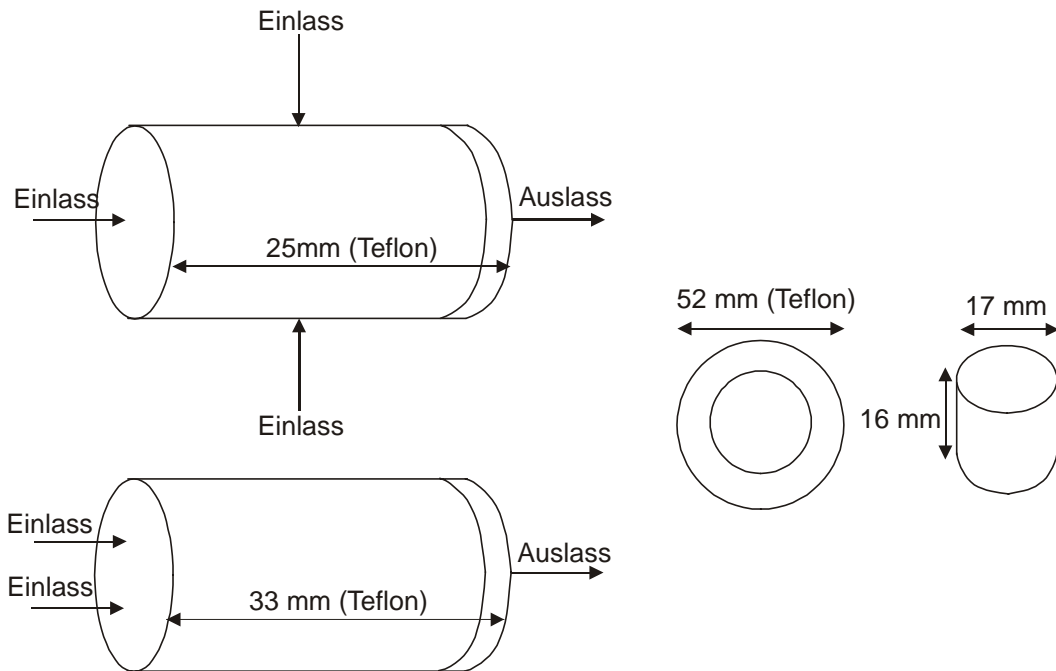


Abb. 4.3: Abwandlungen der ursprünglichen Zelle. Diese Zellen enthalten das poröse PTFE in einem Block. Das Zellengehäuse besteht aus PTFE, deshalb müssen die Außenabmessungen größer sein als in der ursprünglichen Zelle.

Als eine weitere Variation wurde noch eine Zelle mit deutlich kleinerem Volumen verwendet (im folgenden Z_K genannt). Durch das kleinere Volumen wird die Verdünnung bei kleinen Probenfördermengen deutlich beschleunigt. Die schrägen Einlässe an den Seiten ermöglichen eine reproduzierbare und stabile Vermischung von Probenlösung und Lösungsmittel. Die Zelle ist ebenfalls dreiteilig, um das Füllen der Zelle mit porösem Material zu erleichtern.

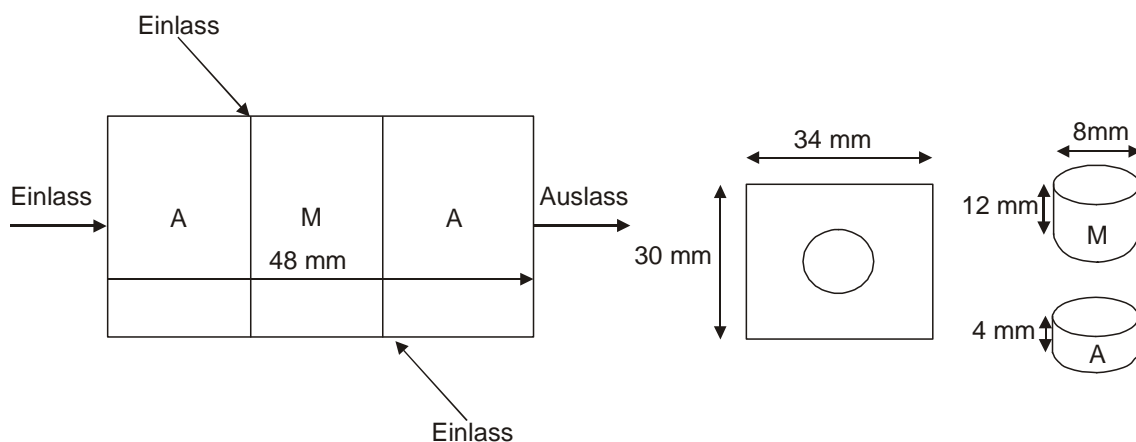


Abb. 4.4: Zelle mit kleinem Volumen zum Verdünnen von Mikroproben. Das Zellengehäuse besteht aus KELF.

Für höhere Flussraten wurden die Pumpen Minipuls 2 bzw. 3 der Firma Gilson Abimed verwendet. Die Förderung von Mikroproben erfolgte mit der Pumpe 101U von Watson-Marlow.

4.3 Vorarbeiten mit UV/VIS

Da die Chromatomembranzelle bis jetzt nur in Verbindung mit einer mikroporösen Membran verwendet wurde, musste erst getestet werden, ob die Zelle auch für Verdünnungen geeignet ist.

Dazu wurde eine Lösung von $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Cu, die 1% NH_3 enthielt, in der Zelle verdünnt. Anschließend wurde die Konzentration und der Verdünnungsfaktor durch Absorptionsmessung mit UV-VIS (SPE-550 von PYE UNICAM) bei 560 nm bestimmt.

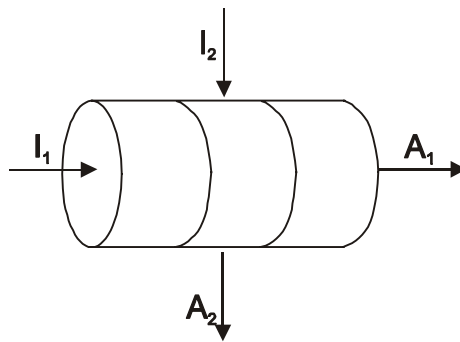


Abb. 4.5: Für die Vorversuche wurde mit der ursprünglichen Chromatomembranzelle ohne mikroporöse Membran gearbeitet. Die Bezeichnung von Ein- und Auslässen entspricht der in Tab. 4.1 verwendeten.

Nach definierten Zeiten wurde eine Probe genommen und mit UV/VIS gemessen, da die Schwächung des Lichtstrahls in der Durchflussküvette so groß war, dass die geringen Konzentrationen, die man bei der Verdünnung erhielt, nicht mehr gemessen werden konnten. Zuerst wurden verschiedene Kombinationen von Ein- und Auslässen untersucht. Dabei ließ sich feststellen, dass die Verdünnungsrate deutlich von dem Weg der Probe durch die Zelle abhängt. Die Kombinationen von verwendeten Ein- und Auslässen, sowie die dazugehörige durchschnittliche Verdünnungsrate sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Flussraten von I_1 und I_2 betragen jeweils $2,2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Am Auslass A_1 betrug der Fluss $1,57 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$, am Auslass A_2 $2,91 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Dies zeigt, dass der Widerstand des Füllmaterials in Richtung A_1 größer ist.

Tab. 4.1: Vergleich des Grads der Verdünnung für verschiedene Kombinationen von Ein- und Auslässen. Als Probe wurde $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ verwendet.

A ₁	A ₂	I ₁	I ₂	Konzentration	Verd.-faktor
offen	geschlossen	H ₂ O tridest.	Probe	$2,29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	2,19
geschlossen	offen	H ₂ O tridest.	Probe	$2,26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	2,21
offen	geschlossen	Probe	H ₂ O tridest.	$2,61 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	1,92
geschlossen	offen	Probe	H ₂ O tridest.	$2,63 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	1,90

Abb. 4.6 zeigt die Stabilität der einzelnen Kombinationen von Ein- und Auslässen über einen Zeitraum von etwa 20 min. Die erste Kombination aus Buchstabe und Zahl gibt den offenen Auslass an, die zweite den Einlass, über den die Probe in die Zelle gelangte. Wie auch aus Tab. 4.1 ersichtlich wird, sind die Verdünnungsraten bei den Kombinationen, bei denen die Probenzufuhr über I₂ erfolgt, etwas höher. Da sich aber die Kombination A₁ I₁ am stabilsten erwies, wurde die etwas niedrigere Verdünnungsrate in Kauf genommen und diese Kombination dann im Folgenden beibehalten.

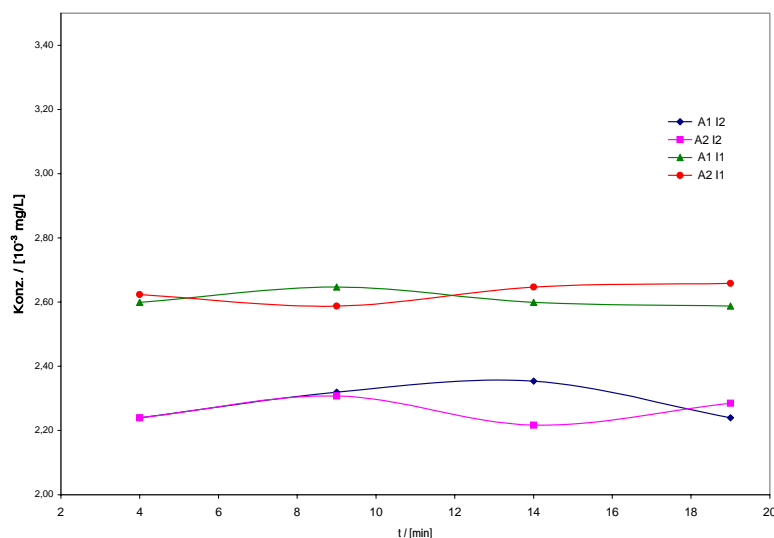


Abb. 4.6: Stabilitätsmessung für die verschiedenen Kombinationen von Ein- und Auslässen. Die erste Kombination von Buchstabe und Zahl gibt den offenen Auslass an, die zweite den Proben-einlass (vgl. Tab. 4.1).

Da für Messungen mit ICP-OES Flussraten um $2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ erforderlich sind, wurden die Flussraten so gewählt, dass sich ein entsprechender Gesamtfluss einstellte. Über die Variation der Flussraten sollte die Verdünnungsrate weiter erhöht werden. Tab. 4.2 zeigt die verwendeten Flussraten und die dadurch erhaltenen Konzentrationen nach dem Passieren der Dispersionszelle. Des Weiteren sind die Schwankungen und die Verdünnungsfaktoren angegeben.

Tab. 4.2: Verwendete Flussraten für die Verdünnung einer $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ Lsg. und die daraus resultierenden Konzentrationen mit den Verdünnungsfaktoren für verschiedene Probenflüsse (Probeneinlass I_1). Der Gesamtfluss wurde bei etwa $2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ konstant gehalten.

$I_1 / [\frac{\text{mL}}{\text{min}}]$	$I_2 / [\frac{\text{mL}}{\text{min}}]$	Konz. / $[10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{L}}]$	RSD / [%]	Verd.-faktor
1	1	2,29	6	2,18
0,54	1,55	1,21	2	4,13
0,27	1,73	0,58	1	8,62
0,021	1,73	0,079	15	63,29

Bei der letzten Verdünnung war die Nachweisgrenze des UV-VIS-Spektrometers erreicht, was sich in einer großen Schwankung der gemessenen Konzentrationen zeigt. Da die bisherigen Ergebnisse vermuten ließen, dass noch wesentlich höhere Verdünnungsraten erreicht werden könnten, wurden alle weiteren Messungen mit ICP-OES ausgeführt, die eine bessere Empfindlichkeit besitzt.

4.4 Messung der verdünnten Probenlösung mit ICP-OES

4.4.1 Verdünnung in verschieden aufgebauten Zellen

Da Magnesium bei 279,553 nm eine Emissionslinie von sehr hoher Intensität besitzt, wurde diese Linie zur Bestimmung des Verdünnungsfaktors mit Hilfe der ICP-OES verwendet. Die Probenzufuhr erfolgte in allen Fällen mit einer Fördergeschwindigkeit von $14 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$ (der minimalen Fördermenge der Pumpe U101 von Watson-Marlow). Es wurden Zellen mit verschiedenen Arten der Lösungsmittelzuführung auf ihre Stabilität und den erreichten Grad der Verdünnung untersucht. Zuerst wurde die Zelle Z_S , die in den Vorversuchen mit UV/VIS charakterisiert wurde, mit ICP-OES gekoppelt. Es wurde die Einlass-/Auslass-Kombination $A_1 I_1$ verwendet, die sich, wie bereits erwähnt, am praktikabelsten gezeigt hatte. A_2 wurde zur weiteren Zufuhr von Lösungsmittel genutzt, was die Stabilität der Verdünnung deutlich erhöhte. Der Gesamtfluss des Lösungsmittels zur Verdünnung betrug in jeder Zelle weiterhin $2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Die im Folgenden angegebenen Flussraten wurden immer am Einlass der Zellen gemessen.

Des Weiteren wurde die Zelle Z_{3E} mit nur drei Öffnungen zur Verdünnung verwendet. Die Probe und das Lösungsmittel treten durch parallele Einlässe in die Zelle ein. Der Gesamtfluss, der in Zelle Z_S herrschte, wurde beibehalten.

Das Innenvolumen von Zelle Z_{4E} entspricht im Wesentlichen dem der Zelle Z_S . Der Unterschied liegt in der Füllung, die nicht wie in Z_S dreiteilig ist, sondern aus einem Block besteht. Da diese Zelle sehr große Schwankungen im Verdünnungsfaktor aufwies, wurde die Probe durch ein direkt hinter die Einlassöffnung gelegtes Filterpapier großflächiger verteilt, was die Vermischung mit dem Lösungsmittel erleichtert und so die Verdünnung stabilisiert.

Z_K ist eine Zelle mit deutlich kleinerem Volumen. Diese Zelle ist wie Z_S dreiteilig, allerdings ist ihr Mittelteil ebenfalls zylinderförmig. Die Einlässe an den langen Seiten der Zelle, die für die Lösungsmittelzufuhr verwendet werden, sind schräg in den Mantel der Zelle eingebohrt und einander entgegen gerichtet. Dies ermöglicht eine bessere Vermischung mit der Probe, die von der kurzen Seite her in die Zelle gebracht wird. Wie in Tabelle 4.3 zu sehen ist, führt diese Anordnung zu einer deutlich geringeren Standardabweichung.

Die zu entwickelnde Verdünnungsmethode sollte nicht nur in Verbindung mit ICP-OES verwendet werden, sondern auch mit ICP-MS. Da die Konzentrationen der Hauptelemente in keramischen Proben weit über dem Messbereich von ICP-MS liegen, ist ein größerer Verdünnungsfaktor als bei ICP-OES nötig. Deshalb wurde die Zelle Z_K mit der Zelle Z_{4E} gekoppelt. Diese Kombination wird im Folgenden als Tandemzelle bezeichnet. Da in beiden Zellen ein Lösungsmittelfluss von jeweils

$2 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ herrscht, wurde nach der Zelle Z_{4E} der Fluss durch ein T-Stück geteilt, um wieder auf den für ICP benötigten Fluss zu kommen. Es hat sich gezeigt, dass für die Schwankungen in der Verdünnung hauptsächlich der erste Verdünnungsschritt, also die erste Zelle in der Kombination, verantwortlich ist.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse aller oben genannten Anordnungen zur Verdünnung zusammengefasst. Die relative Standardabweichung ergibt sich aus 10 aufeinander folgenden Messungen mittels ICP-OES.

Tab. 4.3: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Verdünnungsexperimenten mit verschiedenen Zelltypen. Gemessen wurde bei einer Flussrate von $1,02 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ an jedem Lösungsmittelleinlass.

Zelltyp	Anfangskonz. / [mg/L]	Endkonz. / [mg/L]	RSD / [%]	Verdünnungsfaktor
Z_S	100	0,66	2,87	152
Z_{3E}	1000	11,36	12,46	88
Z_{4E}	100	0,62	8,1	161
Z_{4E} mit vorgelegtem Filter	100	0,71	4,3	141
Z_K	100	0,75	1,2	133
Z_K+Z_{4E} (Tandem)	1000	3,88	1,5	258

Die Zellen mit dem einteiligen PTFE-Block (Z_{3E} und Z_{4E}) weisen viel höhere Standardabweichungen bei der Verdünnung auf als die ursprünglich verwendete Zelle Z_S . Durch den länglich ovalen Mittelteil in Zelle Z_S im Bereich der Lösungsmittelzufuhr kann sich das Lösungsmittel in diesem Bereich über die ganze Breite des PTFE-Blocks verteilen. Die Probenlösung wird durch den zylinderförmigen PTFE-Block direkt nach dem Probeneinlass erst großflächiger verteilt, damit sie im schmaleren Mittelteil die ganze zur Verfügung stehende Fläche benetzen kann. In den

Zellen mit einem PTFE-Block als Füllung kann dies durch ein zwischen Probeneinlass und PTFE-Block gelegtes Filterpapier erreicht werden. In Tabelle 4.3 ist zu sehen, dass die relative Standardabweichung der Verdünnung auf diese Weise halbiert wird.

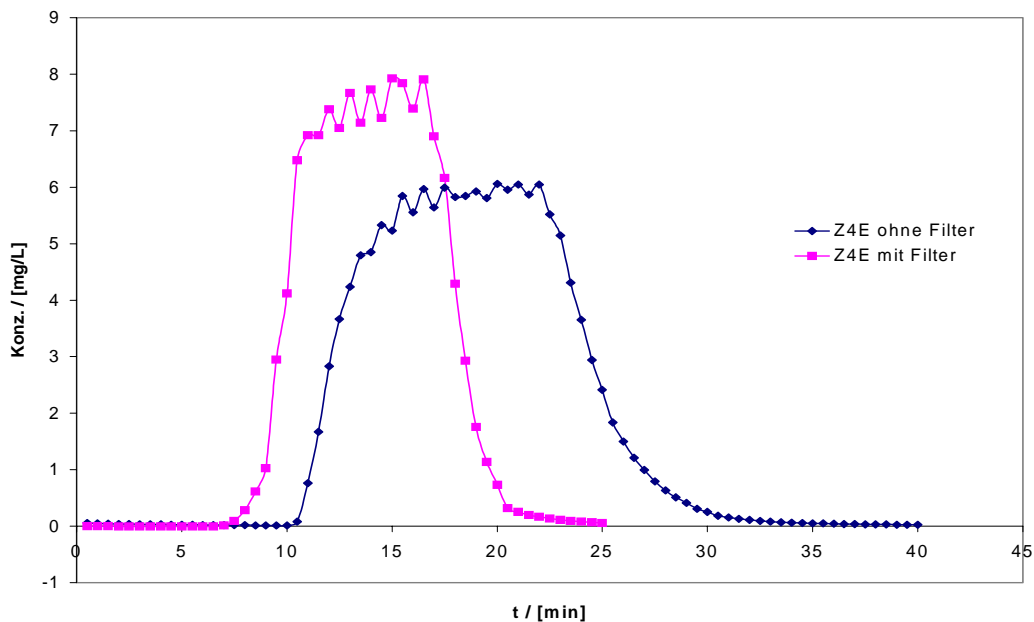


Abb. 4.7: Vergleich der Verdünnungen in der Zelle Z_{4E} ohne und mit vorgelegtem Filterpapier. Pumpraten und Injektionszeiten sind jeweils die gleichen. Messung mit ICP-OES.

Beim Vergleich der Verdünnung ohne und mit vorgelegtem Filterpapier sieht man, dass mit vorgelegtem Filterpapier der Peak enger wird. Der Anstieg zum Maximum ist steiler und auch das Tailing ist weniger ausgeprägt. Daneben ist zu beobachten, dass das Maximum eher erreicht wird. Der Nachteil ist, dass der Verdünnungsfaktor sich verschlechtert, da die gleiche Probenmenge in kürzerer Zeit ausgewaschen wird.

Die Verdünnung sollte hauptsächlich für die Verwendung in Verbindung mit ICP-MS entwickelt werden. Daher werden im Folgenden die einzelnen Zellen, die in der Tandemzelle gekoppelt wurden, und die Tandemzelle untersucht.

4.4.2 Untersuchung der Zellen Z_{4E} und Z_K

Die Verdünnungsfaktoren und relativen Standardabweichungen der Messungen mit den einzelnen Zellen sind in Kapitel 4.4.1 genannt und kurz diskutiert worden. Hier soll nun etwas näher auf das Verhalten der beiden Zellen eingegangen werden. Die Zelle Z_{4E} wurde, trotz der positiven Ergebnisse, ohne vorgelegten Filter verwendet, da durch die engen Poren des Filterpapiers der Eingangsdruck der zweiten Zelle (Z_{4E}) zu groß wurde. Dies hatte eine Druckerhöhung in der ersten Zelle (Z_K) zur Folge, was zum Abspringen der Schläuche von Zelle Z_K führte. Außerdem wird die RSD, wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt, hauptsächlich von der Stabilität der ersten in der Kombination verwendeten Zelle bestimmt.

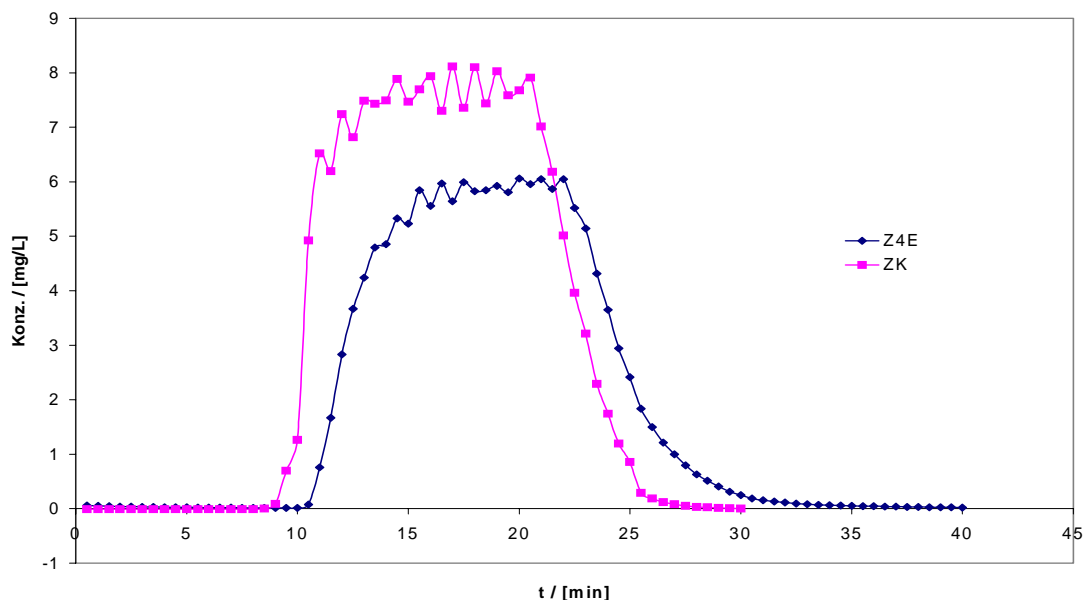


Abb. 4.8: Vergleich der Zelle Z_K mit kleinerem Innenvolumen und Zelle Z_{4E} mit größerem Innenvolumen.

Das Probenauswaschverhalten der beiden Zellen ist vergleichbar, was durch die ähnliche Peakform und -breite zum Ausdruck kommt. Allerdings ist der Verdünnungsfaktor von Z_K etwas niedriger als in Z_{4E} . Dies kann daher rühren, dass das Innenvolumen von Z_K kleiner ist als von Z_{4E} , was zu einem höheren Innendruck und damit zu kleineren Flussraten führt. So beträgt die Gesamtflussrate durch Z_K bei gleicher Umdrehungszahl der Pumpen $1,88 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$, durch Z_{4E} $2,4 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$.

Außerdem sollte überprüft werden, ob sich verschiedene Elemente auf Grund unterschiedlicher Adsorptionskonstanten beim Auswaschen aus der Zelle unterschiedlich verhalten. Dazu wurde eine Mischung mit jeweils $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Ca, Mg, Fe, Ti, Ba und Al hergestellt, da diese Elemente in den archäologischen Ziegelproben die höchste Konzentration aufweisen.

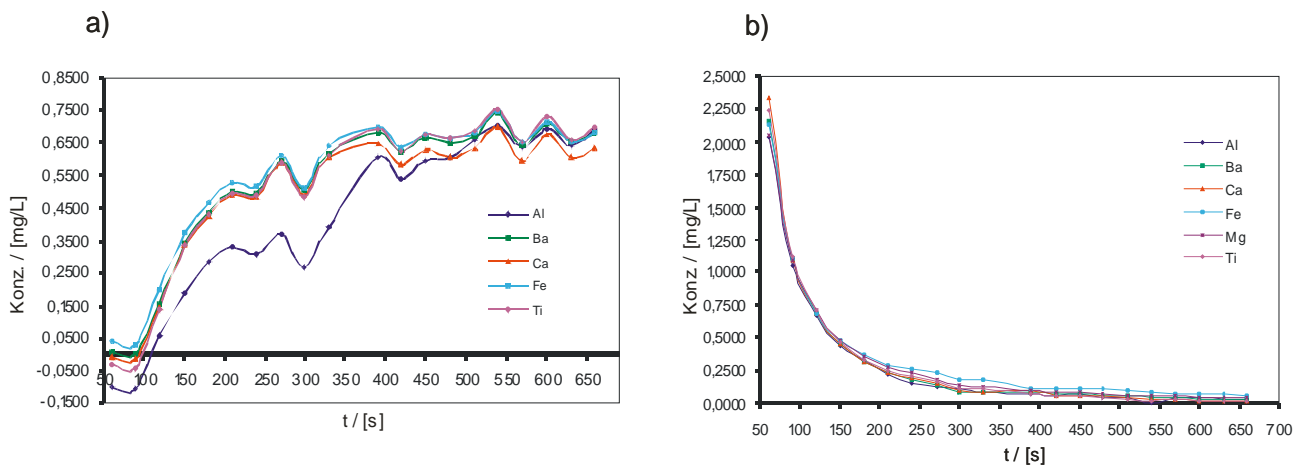


Abb. 4.9: Verhalten verschiedener Elemente in Zelle Z_{4E} : a) beim Verdünnen der Probenlösung mit Elementgehalten von jeweils $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$; b) beim Spülen der Zelle mit tridest. Wasser.

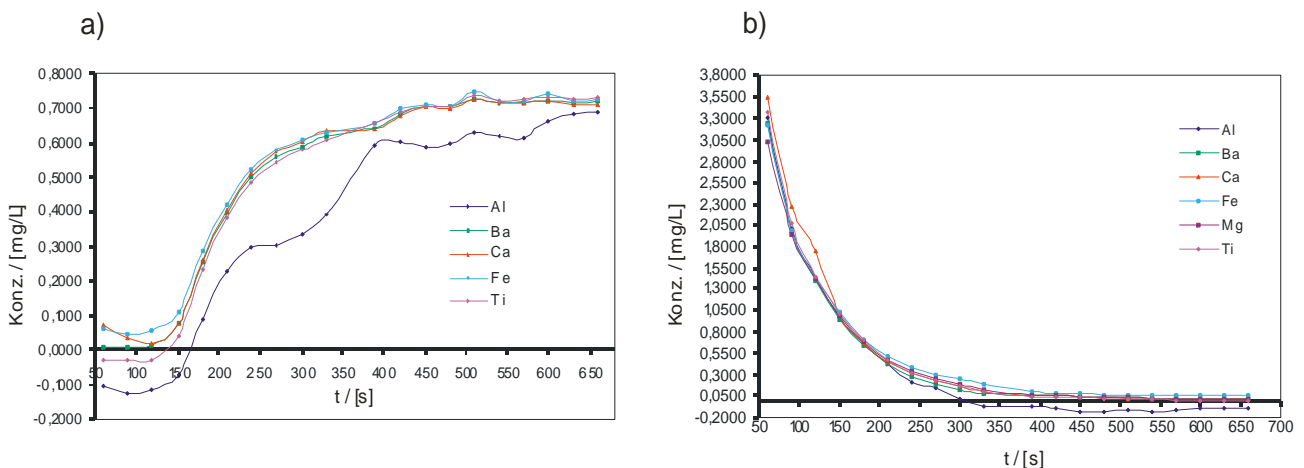


Abb. 4.10: Verhalten verschiedener Elemente in Zelle Z_K : a) beim Verdünnen der Probenlösung mit Elementgehalten von jeweils $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$; b) beim Spülen der Zelle mit tridest. Wasser.

Wie in Abb. 4.9 und 4.10 zu sehen ist, verhalten sich fast alle Elemente bei der Verdünnung in der Zelle und der anschließenden Reinigung mit tridest. Wasser in etwa gleich. Bei Zelle Z_{4E} ist ein starkes Überschwingen der Konzentration zu beobachten, wenn die Probenzone das Messgerät erreicht. Die Verdünnung in Zelle Z_K ist für alle Elemente deutlich gleichmäßiger, wie schon die relative Standardabweichung für die Messung von Mg in Tab. 4.3 zeigte. Auch fehlt hier der Ausschlag in der Konzentration am Anfang der Probenzone. Eine Akkumulation von Probenmolekülen

in der Zelle ist für kein Element zu beobachten. Das einzige Element, das von dem einheitlichen Bild abweicht, ist Aluminium. Dieses Element ist mit ICP-OES schwer zu erfassen, da es stark zum Driften neigt. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Abweichung gegenüber den anderen Elementen durch das Messgerät und nicht durch den Verdünnungsschritt bedingt ist. Gemessen wurde für Al bei 309,271 nm, für Ba bei 230,424 nm, für Ca bei 317,933 nm, für Fe bei 233,280 nm, für Mg bei 279,553 nm und für Ti bei 321,706 nm.

4.4.3 Kopplung von Z_{4E} und Z_K zur Tandemzelle

Nach den viel versprechenden Vorversuchen mit den einzelnen Zellen wurden Z_K und Z_{4E} zu einer Tandemzelle gekoppelt, um eine größere Verdünnung zu erreichen.

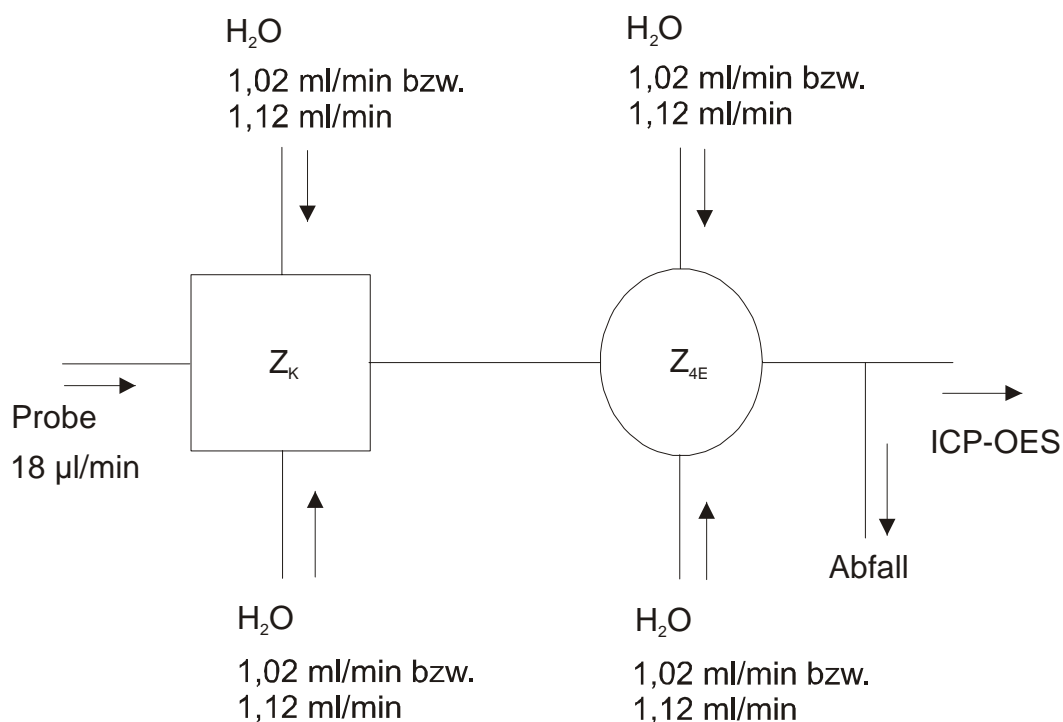


Abb. 4.11: Schema einer Tandemzelle aus Z_K und Z_{4E} mit den entsprechenden Flussraten.

Es wurden zwei verschiedene Pumpgeschwindigkeiten zur Verdünnung verwendet. Höhere Gesamtflussraten als $4,5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ wurden von der Zelle nicht toleriert, da sie dann undicht wurde. Mit der niedrigeren Flussrate konnte, wie in Tab. 4.3 gezeigt wurde, ein Verdünnungsfaktor von 258 bei einer relativen Standardabweichung von 1,5% erreicht werden. Bei der höheren Pumpgeschwindigkeit betrug der Verdünnungsfaktor 459 bei einer relativen Standardabweichung von 6,5%. Die Pulsationen der Pumpen, die für die Förderung des Lösungsmittels zuständig sind, machen sich

bei der höheren Förderleistung deutlich mehr bemerkbar, was durch die höhere RSD% zum Ausdruck kommt. Die größeren Schwankungen bei einer Förderrate von $1,12 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ im Vergleich zu denen bei einer Flussrate von $1,02 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ sind auch in Abb. 4.12 erkennbar.

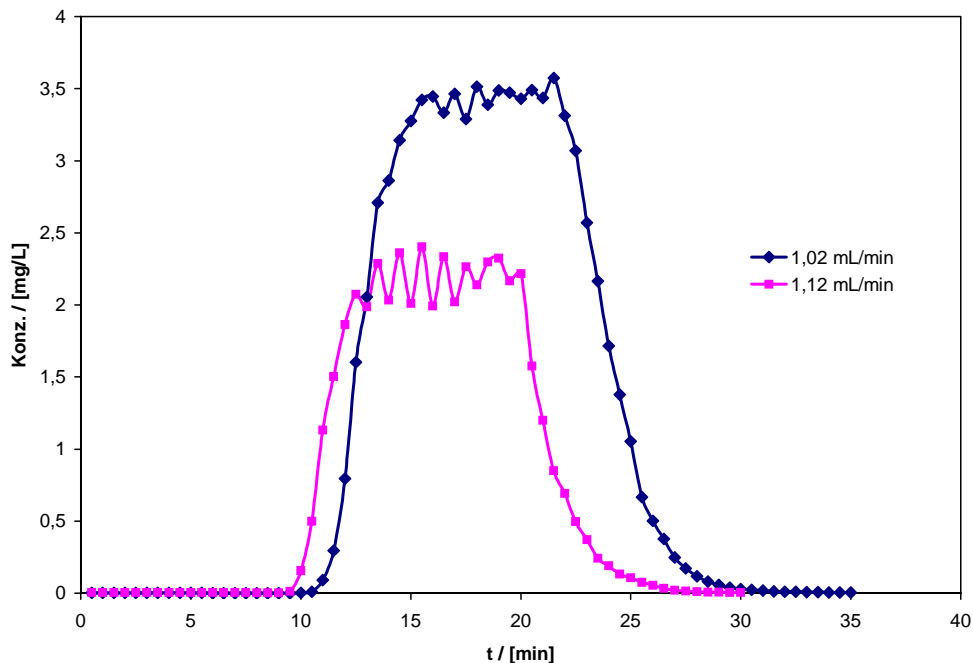
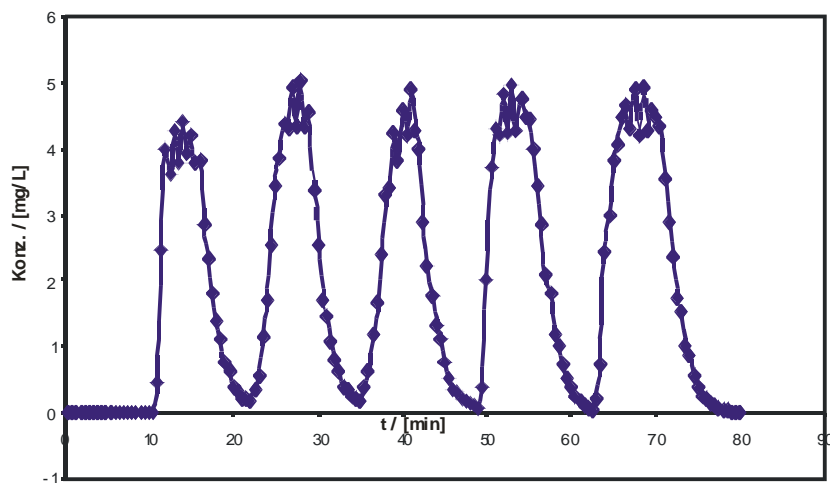


Abb. 4.12: Verdünnung einer $1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Mg Lösung mit unterschiedlichen Förderraten des zur Verdünnung benutzten tridest. Wasser. Die Dauer der Probennahme betrug 10 min.

Wie zu erwarten war, ist die Ausspülzeit bei der höheren Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels kürzer als bei einer niedrigeren. So beträgt die Ausspülzeit 7,5 min bei der Verwendung einer Flussrate von $1,12 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Um nach der Verdünnung mit einer Flussrate von $1,02 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ in etwa die gleiche Konzentration wie nach einer Verdünnung mit höherer Fließgeschwindigkeit zu erreichen, vergehen dagegen 11 min. Die Peakbreite ist allerdings annähernd unabhängig von der Fließgeschwindigkeit. Die Peaks sind annähernd symmetrisch und weisen kein Fronting und nur wenig Tailing auf. Die Konzentration geht nach den Peaks wieder auf den Ausgangswert zurück. Es kommt also in der Zelle zu keinerlei Verschleppungseffekten. Dies ist wichtig, damit sich beim späteren Routinebetrieb nicht aufeinander folgende Proben vermischen, was dann zu falschen Ergebnissen führt. Auch hier ist zu sehen, dass bei höherer Flussrate am Einlass der Zelle ein größerer Druck in der Zelle aufgebaut wird. So kommt es bei einer Erhöhung der Fließgeschwin-

digkeit um etwa 10% zu einem Unterschied in der Verdünnung von 36%. Die Durchschnittskonzentration im Peakmaximum verringert sich von $3,405 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ bei einer Flussrate von $1,02 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ auf $2,182 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ bei einer Flussrate von $1,12 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$.

Um evtl. Verschleppungen ausschließen zu können, wurde eine $1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Mg Lösung dann mehrmals hintereinander zur Verdünnung in die Zelle gebracht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.13 für $1,02 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ und in Abb. 4.14 für $1,12 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels an jedem Einlass dargestellt. Verwendet man die gleiche Fließgeschwindigkeit für Probennahme und Spülen des Schlauches so hat sich eine Spülzeit von mind. 6 min als erforderlich erwiesen, um wieder die Magnesiumkonzentration vom Beginn der Messreihe zu erhalten.



Probennahme	5 min
Spülzeit	6 min
Probennahme	5 min
Spülzeit	6 min
Probennahme	5 min
Spülzeit	6 min
Probennahme	6 min
Spülzeit	6 min
Probennahme	7 min
Spülzeit	6 min

Abb. 4.13: Mehrmaliges aufeinander folgendes Verdünnen einer $1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Mg Lösung nach dem rechts

stehenden Messprogramm bei einer Flussrate des tridest. Wassers von $1,02 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ an jedem

Einlass.

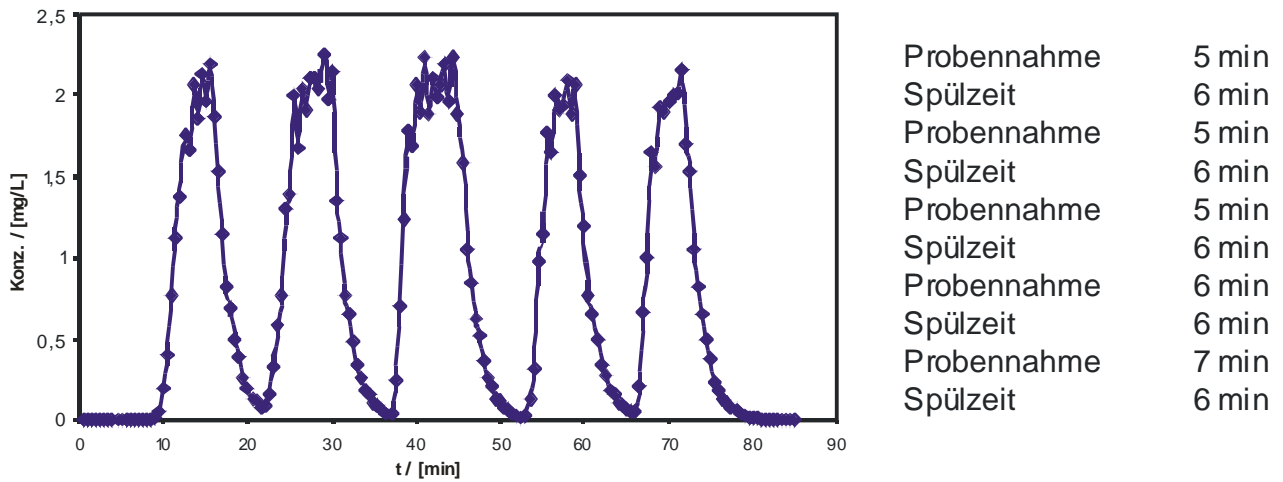


Abb. 4.14: Mehrmaliges aufeinander folgendes Verdünnen einer $1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Mg Lösung nach dem rechts stehenden Messprogramm bei einer Flussrate des tridest. Wassers von $1,12 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ an jedem Einlass.

Auch zwischen den Peaks geht die Konzentration an Magnesium immer wieder auf den Ausgangswert zurück. Am Peakmaximum wird jedes Mal in etwa die gleiche Konzentration und damit die gleiche Verdünnungsrate erhalten. Auch dies weist darauf hin, dass es in der Zelle zu keiner Verschleppung der Analysenlösung kommt. Die Peakbreite, nicht aber die Peakhöhe, ist abhängig von der Dauer der Probennahme.

4.4.4 Automatisierung der Verdünnung

Nach den erfolgreichen Vorversuchen, bei denen der Probenschlauch manuell von Analysenlösung zu Analysenlösung geführt wurde, sollte die Verdünnung automatisiert werden.



Abb. 4.15: Tandemzelle gekoppelt mit einem Autosampler und ICP-OES als Detektor.

Dazu wurde die Pumpe, die zur Förderung der Analysenlösung dient, mit einem Autosampler (TJA 300) gekoppelt. Dadurch musste der Schlauch zur Probenförderung deutlich verlängert werden, um zu gewährleisten, dass der Arm des Autosamplers auch jedes Probengefäß erreichen kann. Dies führte zu einer Verlängerung der Probennahmezeit. Behält man die Pumpgeschwindigkeit von 3 rpm ($\leftrightarrow 14 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$) bei, so vergehen 12,5 min, bis die Probe die Zelle erreicht. Diese Zeit wäre im Routinebetrieb nicht tolerierbar. Erhöht man die Pumprate, bis die Probenlösung die Zelle erreicht, und schaltet erst dann auf die für die Verdünnung benötigten 3 rpm zurück, lässt sich die Probennahmezeit deutlich verringern. Bei einer Pumpgeschwindigkeit 13 rpm ($\leftrightarrow 80 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$) beträgt die Zeit, bis die Probe die Tandemzelle erreicht, 61 s, bei einer Pumpgeschwindigkeit von 23 rpm ($\leftrightarrow 161 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$) 53 s. Bei höheren Pumpraten wird der Druck am Einlass der Zelle so hoch, dass ein dichtes Schließen des Anschlusses nicht mehr gewährleistet ist. Durch das Beibehalten letzterer Pumpgeschwindigkeit auch während des Spülens des Schlauches mit tridest. Wasser konnte die Spülzeit auf 3 min. verkürzt werden.

Es ergab sich folgendes Programm für den Autosampler:

- Spülzeit: **180 s** bei $161 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$
 - Verzögerung zwischen Beginn der Probennahme durch den Autosampler und dem Beginn der Messung: **600 s**, davon 53 s bei $161 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$, die restliche Zeit bei $14 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$
 - Spülzeit der ICP mit verdünnter Probelösung: **120 s** bei $14 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$
 - Integrationszeit der ICP-OES: **10 s** für den Bereich kleiner Wellenlängen, **20 s** für den Bereich großer Wellenlängen, jeweils 5 Messungen; während der Messung ebenfalls bei $14 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$ Fördergeschwindigkeit der Probe zur Zelle
- => Gesamtzeit der Messung: **1050 s** oder **17,5 min**

Bei mehrmaligem aufeinander folgendem Verdünnen einer $1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Mg Lösung ergab sich ein Graph entsprechend dem in Abb. 4.14. Es kommt also trotz des deutlich längeren Probenschlauchs zu keiner Verschleppung oder Vermischung von Analysenlösungen.

Nachdem mit Magnesium das Messprogramm erarbeitet wurde und Verschleppungseffekte ausgeschlossen werden konnten, wurde mit Messungen an realen Proben begonnen. Dazu wurden Kalibriergeraden für die Elemente Al, Ca, Fe, Mg und Ti aufgenommen. Gemessen wurde bei 396,152 nm für Al, bei 396,847 nm für Ca, bei 259,940 nm für Fe, 279,553 nm für Mg und bei 334,941 nm für Ti.

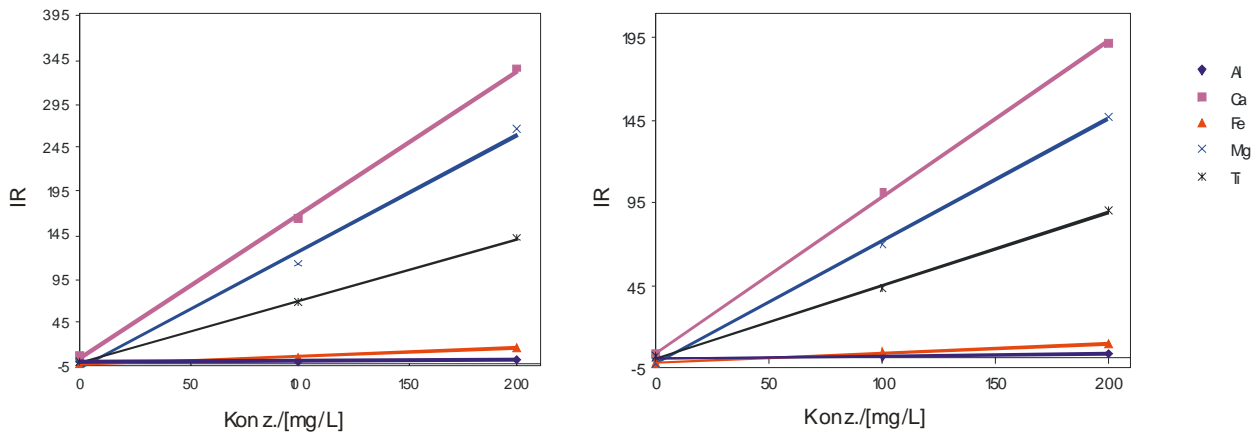


Abb. 4.16: Standardisierung der ICP-OES für Al, Ca, Fe, Ti und Mg. Verwendet wurden zwei Standards, jeweils mit $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ und $200 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ für jedes Element. Die rechte Graphik zeigt die Standardisierung bei einer Fördergeschwindigkeit des Wassers von $1,02 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ an jedem Einlass, die linke die Standardisierung bei einer Fördergeschwindigkeit von $1,12 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$.

Auf Grund der langen Messzeiten pro Probe wurden nur zwei Standards verwendet. Einer enthielt jeweils $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ der Elemente, der zweite $200 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$. In diesem Bereich werden die Konzentrationen der entsprechenden Elemente in den Ziegelproben erwartet. Die Kalibriergeraden weisen gute Linearität auf. Auf Grund der Form der Peaks der einzelnen Emissionslinien, die man bei der Messung mit ICP-OES erhält, lässt sich eine Interferenz von Emissionslinien der untersuchten Elemente ausschließen. Die $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Standardlösung wurde anschließend in drei Vials gefüllt und als drei Probenlösungen vermessen. Jede Lösung wurde nach einer Probenaufnahme 5 Mal hintereinander vermessen. Die relativen Standardabweichungen lagen alle mit Ausnahme der von Al unter 10%. Wie man an den Kalibriergeraden sehen kann, ist die Intensität der Al-Linie gering. Deshalb macht sich hier das Untergrundrauschen bemerkbar. Die intensivere Linie bei 309,271 nm wies allerdings einen so hohen Untergrund auf, dass die relative Intensitätsänderung nur sehr gering war und somit bei den niedrigen Konzentrationen ebenfalls nicht mehr gemessen werden konnte. Generell sind die relativen Standardabweichungen für die Messungen mit niedrigerer Flussrate geringer als bei Messungen mit höherer Flussrate, wie oben aufgezeigt. Die genauen Ergebnisse sind in Tab. 4.4 zu finden.

Tab. 4.4: Messergebnisse einer Lösung mit $100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Al, Ca, Fe, Mg und Ti mit jeweils 5 Wiederholung nach jeder Probenaufnahme mit Durchschnittskonzentration und Standardabweichungen.

Lösung	Al /	Al /	Ca /	Ca /	Fe /	Fe /	Mg /	Mg /	Ti /	Ti /
	[mg/L] 1,02mL/min	[mg/L] 1,12mL/min	[mg/L] 1,02mL/min	[mg/L] 1,12mL/min	[mg/L] 1,02mL/min	[mg/L] 1,12mL/min	[mg/L] 1,02mL/min	[mg/L] 1,12mL/min	[mg/L] 1,02mL/min	[mg/L] 1,12mL/min
1	100,6	101,1	96,97	104,7	98,18	100,1	98,7	98,84	98,52	98,52
	88,57	74,6	100,7	101,3	89,69	83,48	89,1	83,57	89,69	89,69
	75,25	46,46	83,94	82,14	96,29	93,96	97,45	96,86	96,99	96,99
	78,69	181,1	82,54	96,41	103,5	105,6	104	107,8	104,1	104,1
	92,87	161,4	103,7	105,3	93,06	88,43	92,49	86,08	92,21	92,21
2	106,6	159,6	102,6	100,3	94,82	79,79	94,02	80,6	93,15	93,15
	71,81	158,7	95,08	83,02	87,01	105,1	86,7	103,6	87,2	87,2
	78,69	200,7	80,87	116,8	102,1	101,2	102,2	98,97	102,5	102,5
	82,42	146,4	98,67	105,8	98,3	80,2	98,65	82,5	98,83	98,83
	83,4	130,8	98,32	83,64	88,73	105	87,97	103,3	88,17	88,17
3	71,8	77,89	92,49	103,6	85,35	80,66	87,74	78,61	87,04	87,04
	75,23	72,12	80,89	86,91	99,77	92,48	101,5	95,64	101,3	101,3
	97,21	44,88	99,36	85,24	102,1	97,95	103,1	94,07	102,7	102,7
	80,81	95,31	93,45	111,9	87,1	92,74	88,38	90,07	87,93	87,93
	69,68	69,65	81,38	91,1	99,52	86,85	101,2	85,23	100,6	100,6
Mittelwert	83,58	114,71	92,73	97,21	95,03	92,90	95,55	92,38	95,40	95,40
Stddev	10,90	49,06	8,19	10,84	5,94	9,06	6,14	8,95	6,10	6,10
RSD%	13,05	42,77	8,83	11,15	6,25	9,76	6,42	9,69	6,40	6,40

Da die Schlauchverbindung zwischen Z_K und Z_{4E} die Transportdauer der Probe zur ICP unnötig verlängert, wurden diese beiden Zellen in einem Block vereinigt. Volumen und Form der beiden Zellkörper, die durch ein PTFE-Blättchen von einander getrennt sind, sind dabei die gleichen wie die der einzelnen Zellen. Bei den ersten Messungen mit dieser Kombizelle ergab sich ein unerwartetes Bild. Die Konzentration oszillierte (Abb. 4.17a). Dies könnte durch eine Resonanzschwingung des dünnen Blättchens mit den Pulsationen der Pumpe verursacht worden sein. Selbst nach Änderungen in der Pumpgeschwindigkeit stellte sich nach einer gewissen Zeit wieder die gleiche Oszillation ein. Erst als in die Öffnung des Blättchens ein kurzes Stück Schlauch eingeführt wurde, verschwanden die Schwankungen (Abb. 4.17b).

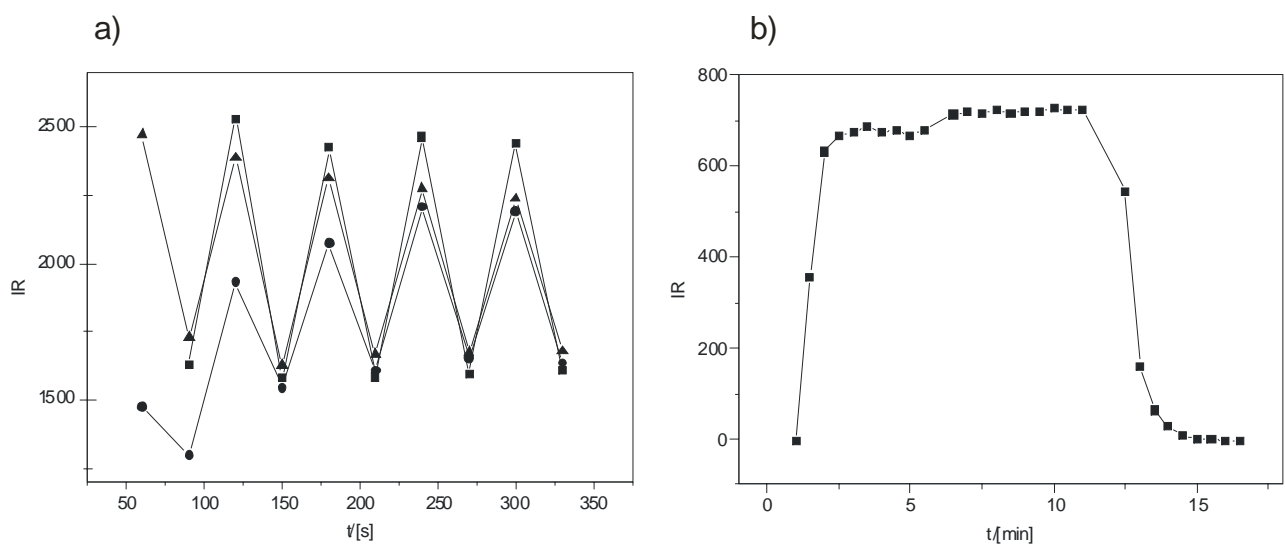


Abb. 4.17: Stabilität der Kombizelle aus Z_K+Z_{4E} . a) Beide Innenräume sind nur durch ein dünnes Blättchen getrennt. b) Ein kurzes Stück Schlauch wurde in die Öffnung des PTFE-Blättchens eingeführt.

Wie oben mehrfach erwähnt wurde, neigen die Zellen dazu, bei höheren Durchflussraten deutlichen Gegendruck aufzubauen. Da diese Kombizelle auch im Routinebetrieb eingesetzt werden soll, wurden hierfür die Drücke abhängig von der Flussrate ermittelt (Abb. 4.18).

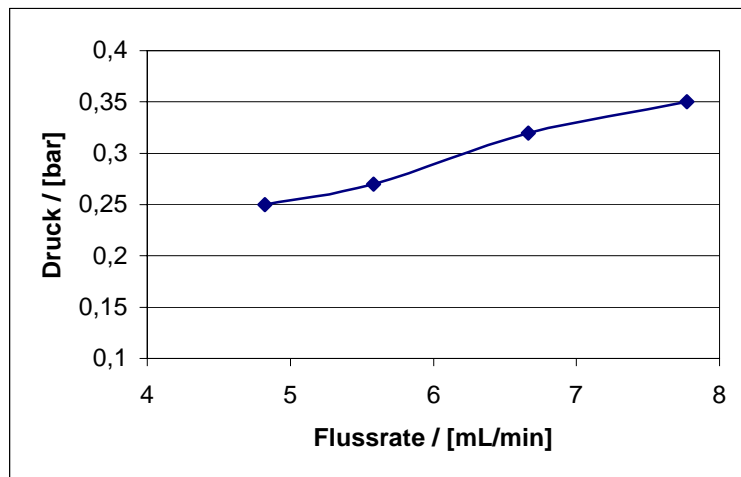


Abb. 4.18: Bestimmung des Drucks, der von einer Kombizelle aufgebaut wird, in Abhängigkeit von der Gesamtflussrate durch die Zelle gemessen an den Einlässen der Zelle.

Diese Zelle wurde im Weiteren zur Messung von geologischen Standards verwendet.

Die zwei Bodenstandards SS-1 und SS-2 der Firma SCP Science wurden aufgeschlossen und dann mit der Verdünnungsmethode vermessen. Nur der Magnesiumgehalt der Proben war nach der Verdünnung noch messbar. Alle anderen Elemente lagen unter der Nachweisgrenze der ICP-OES. Dies zeigt, dass die Methode auch zur Kopplung mit ICP-MS geeignet ist, um die Hauptelemente zu bestimmen. Die gemessenen Konzentrationen stimmen gut mit den zertifizierten Werten überein. Für SS-1 wurde ein Magnesiumgehalt von $9873 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ (zert. $9710 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$) mit einer RSD von 1,7% gefunden.

Für SS-2 wurde eine Konzentration von $14474 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ (zert. $14225 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$) mit einer RSD von 1,8% ermittelt.

Die gemessene Standardabweichung der Verdünnung ist nur geringfügig höher als die, vom Gerätehersteller der ICP-OES tolerierten, 1% RSD.

Literaturverzeichnis

- [1] Fang, Zhaolun; Welz, Bernhard; Sperling, Michael; Anal. Chem.; 65; 1682 – 1688; **1993**.
- [2] Tyson, Julian F.; Ge, Honghong; Denoyer, Eric R.; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; 12; 1163 – 1167; **1997**.
- [3] Xu, Shukun; Fang, Zhaolun; Microchemical Journal; 50, 145 – 150; **1994**.
- [4] Guo, T.; Baasner, J.; McIntosh, S.; Anal. Chim. acta; 331; 263 – 270; **1996**.
- [5] Garn, M.B.; Gisu, M.; Gross, H.; King, P.; Schmidt, W.; Thommen, C.; Analytica Chimica Acta; 207; 225 – 231; **1988**.
- [6] López García, I.; Viñas, P.; Campillo, N.; Hernández Córdoba, M.; Fresenius J. Anal. Chem.; 355; 57 – 64; **1996**.
- [7] Erxleben, H.; Simon, J.; Moskvina, L. N.; Nikitina, T. G.; Journal of Flow Injection Analysis; 18,1; 39 – 42; **2001**.
- [8] Erxleben, H.; Simon, J.; Moskvina, L. N.; Vladimirovna, L. O.; Nikitina, T. G.; Fresenius J. Anal. Chem.; 366,4; 332 – 335; **2000**.
- [9] Reinke, Regina; Simon, Jürgen; Anal. Bioanal. Chem.; 374; 1256 – 1260; **2002**.
- [10] Simon, J.; Bloch, C.; Erxleben, H.; Kirchhoff, A.; Separation; 19; 20 – 22; **1999**.