

**Entwicklung einer spurenanalytischen Methode zur
direkten Bestimmung von Elementspuren in
verdünntem Meerwasser mit Hilfe der induktiv
gekoppelten Plasma Massenspektrometrie mit
integrierter Reaktions-/Kollisionszelle**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Umweltwissenschaften
der Universität Lüneburg

vorgelegt von

Peter Leonhard

Gischow

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck

Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. Andreas Prange

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1999 bis Dezember 2002 am Institut für Küstenforschung des GKSS-Forschungszentrums in Zusammenarbeit mit dem Institut für Ökologie und Umweltchemie der Universität Lüneburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Ing. W. Ruck danke ich sehr herzlich für die freie Gestaltungsmöglichkeit der Arbeit ebenso wie für seine immer wohlwollende und wertvolle Unterstützung und Förderung.

Ich danke besonders Herrn Priv. Doz. Dr. A. Prange für die Überlassung des interessanten Themas sowie für das Engagement und Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. B. Neidhart gilt mein besonderer Dank für die vielfältigen Anregungen und Unterstützung.

Herrn Dr. R. Pepelnik und N. Yamada gilt mein Dank für die vielfältigen Erklärungen, Diskussionen und Anregungen.

Allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der Abteilung für Element- und Elementspeziesanalyse danke ich für die gute Zusammenarbeit und zahlreiche Diskussionen.

Der Firma Agilent Technologies danke ich für die hervorragende Unterstützung meiner Arbeit.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die Unterstützung durch ein Promotionsstipendium.

Verzeichnisse	3
Abkürzungen.....	6
1 Einleitung und Problemstellung.....	7
2 Elementspuren in Meerwasser und ihre Analytik	9
2.1 Elementspurenverteilung in Meerwasser.....	9
2.2 Analysenmethoden zur Elementbestimmung in Meerwasser.....	12
3 Theoretische Teil zur Analysenmethode.....	18
3.1 Geräteaufbau	19
3.1.1 Zerstäuber.....	19
3.1.1.1 V-Spalt Zerstäuber	20
3.1.1.2 Cross-Flow Zerstäuber.....	21
3.1.1.3 Konzentrische Zerstäuber	22
3.1.1.4 Ultraschall Zerstäuber.....	22
3.1.1.5 Mikro-Konzentrischer Zerstäuber (MCN).....	23
3.1.1.6 Direkt Injektions Zerstäuber.....	24
3.1.2 Sprühkammer.....	25
3.1.3 Plasma.....	26
3.1.4 Interface und Ionenoptik.....	28
3.1.5 Massenfilter.....	30
3.1.6 Detektor	32
3.2 Interferenzen	33
3.2.1 Isobare Interferenzen.....	33
3.2.2 Doppelt geladene Ionen.....	34
3.2.3 Oxidbildung	35
3.2.4 Polyatomare Interferenzen	35
3.2.5 Nichtspektrale Interferenzen	37
3.3 Reaktions- und Kollisionszellen.....	41
3.3.1 Kollisionen-induzierte Dissoziation.....	42
3.3.2 Ionen-Molekülreaktionen.....	45
3.3.2.1 Reaktionen im Argon Wasserstoff System	47
3.3.2.2 Reaktionen im Metallionen Wasserstoffsystem.....	47
3.3.3 Energie Diskriminierung.....	49
4 Praktischer Teil	50
4.1 Systematische Untersuchungen zu der eingesetzten Analysenmethode.....	50
4.1.1 Spurenanalytische Arbeitsbedingungen.....	52
4.1.1.1 Laborinfrastruktur.....	52
4.1.1.2 Probengefäße.....	53
4.1.1.3 Reagenzien.....	54
4.1.2 Eingesetzte Zerstäuber und Sprühkammer.....	55
4.1.3 Plasmafackel.....	56

4.1.4 Interface.....	57
4.1.5 Ionenoptik.....	58
4.1.6 Systematische Untersuchungen zu der eingesetzten Reaktionszelle.....	61
4.1.6.1 Optimierung der Reaktions-Gasflüsse unter Verwendung eines Babington Zerstäubers	62
4.1.6.2 Optimierung des Gasflusses unter Verwendung eines PFA Micro-Flow Zerstäubers	68
4.1.7 Systematische Untersuchungen zur Energiediskriminierung	72
4.1.8 Ermittlung der optimalen Probenverdünnung.....	75
4.1.9 Stabilität.....	77
4.2 Analytische Charakterisierung der angewandten Methode.....	79
4.2.1 Blindwerte.....	79
4.2.2 Nachweisgrenze.....	79
4.2.2.1 Instrumentelle Nachweisgrenzen.....	81
4.2.2.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen in 0,3 %iger Natriumchloridlösung.....	82
4.2.2.3 Bestimmung der Nachweisgrenze in künstlichem Meerwasser.....	83
4.2.2.4 Bestimmung der Nachweisgrenze in verdünntem Meerwasser.....	85
4.2.3 Quantifizierung	86
4.2.3.1 Interner Standard.....	86
4.2.3.2 Kalibrierung.....	87
4.2.4 Validierung der Analysenmethode anhand von Elementbestimmungen in zertifiziertem Referenzmaterial.....	88
4.2.4.1 Element Spurenbestimmung zertifizierter Referenzmaterialien mit ICP-QMS (ORS) und Babington Zerstäuber	90
4.2.4.2 Element Spurenbestimmung des zertifizierter Referenzmaterialien mit ICP-QMS (ORS) und PFA Micro-Flow Zerstäuber.....	96
4.2.5 Kombinierte Standard-Unsicherheit der Analysenergebnisse.....	101
5 Zusammenfassende Diskussion und Bewertung der Ergebnisse	110
5.1 Blindwerte.....	111
5.2 Nachweisgrenzen.....	111
5.3 Anzahl der bestimmaren Elemente.....	113
5.4 Richtigkeit.....	113
5.5 Zeitaufwand.....	114
5.6 Störanfällig- und Routinetauglichkeit.....	114
5.7 Kosten	115
5.8 Unbedenklichkeit der eingesetzten Reagenzien.....	115
6 Zusammenfassung.....	116
7 Literatur.....	118

Verzeichnisse

Abbildungen

Abbildung 1: Aufbau einer ICP-QMS am Beispiel des ELAN 6000 (Perkin Elmer)	19
Abbildung 2: Babington Zerstäuber.....	20
Abbildung 3: Cross Flow Zerstäuber.....	21
Abbildung 4: Konzentrischer Zerstäuber.....	22
Abbildung 5: Ultraschall Zerstäuber.....	23
Abbildung 6: Mikrokonzentrischer Zerstäuber.....	23
Abbildung 7: Direkt Injektions- Zerstäuber.....	24
Abbildung 8: Tropfengröße mit und ohne Sprühkammer.....	25
Abbildung 9: Scott Doppelpass Sprühkammer.....	25
Abbildung 10: Plasmafackel.....	27
Abbildung 11: Shield Torch System.....	28
Abbildung 12: Interface.....	28
Abbildung 13: Ionenoptik mit Photonenstopp.....	29
Abbildung 14: Ionenoptik Ionenstrahlumlenkung.....	30
Abbildung 15: Quadrupol Massenfilter.....	31
Abbildung 16: Elektronenvervielfacher.....	32
Abbildung 17: Ionisierung.....	38
Abbildung 18: Raum-Ladungs-Effekt.....	38
Abbildung 19: Matrixeinfluss bei der Elementbestimmung.....	39
Abbildung 20: Standardadditions Verfahren.....	40
Abbildung 21: Schematischer Aufbau einer Reaktionszelle (Agilent 7500c).....	42
Abbildung 22: Kollisions- Reaktionszelle.....	46
Abbildung 23: Energiediskriminierung.....	49
Abbildung 24: Aufbau der verwendeten ICP-QMS mit Oktopol Reaktionssystem.....	51
Abbildung 25: ICP-QMS mit gekapseltem Probenwechsler.....	52
Abbildung 26: Schematischer Aufbau des Linsensystems.....	58
Abbildung 27: Ionenoptik und Reaktionszelle.....	59
Abbildung 28: Zählraten für Reinstwasser (Rw) und Isotope von Mn, Fe und Se mit einem Elementgehalt von 1 µg/L in Abhängigkeit von der Wasserstoffzuleitung in die Reaktionszelle.....	62
Abbildung 29: BEC für die Isotope Mn ⁵⁶ , Fe ⁵⁶ und Se ⁷⁸ in Reinstwasser.....	63
Abbildung 30: Zählraten für V ⁵¹ und As ⁷⁵ mit 1 µg/L in einer 0,3%igen NaCl-Lösung in Abhängigkeit eines Heliumgasflusses in der Reaktionszelle.....	64
Abbildung 31: BEC für V ⁵¹ und As ⁷⁵ in 0,3%iger NaCl- Lösung in Abhängigkeit des Heliumgasflusses in der Reaktionszelle.....	65
Abbildung 32: BEC bestimmt in 0,3%iger NaCl- Lösung mit PFA Micro-Flow Zerstäuber mit Helium als Reaktionsgas.....	68
Abbildung 33: BEC ermittelt in einer 0,3%igen NaCl- Lösung mit PFA Micro-Flow Zerstäuber mit Wasserstoff als Reaktionsgas.....	69
Abbildung 34: BEC Werte für künstliches Meerwasser mit Wasserstoff als Reaktionsgas.....	69
Abbildung 35: BEC von künstlichem Meerwasser mit Helium als Reaktionsgas.....	70
Abbildung 36: BEC von 10-fach verdünntem Meerwasser NASS-5 mit Helium als Reaktionsgas.....	71
Abbildung 37: BEC für verdünntes Meerwasser NASS-5 mit Wasserstoff als Reaktionsgas.....	71

Abbildung 38: Zählraten in Abhängigkeit von den Quadrupol Parametern, mit Helium als Reaktionsgas und Elementkonzentrationen von 1 µg/L für Co und Y in a), in b) ist die Abhängigkeit für Reinstwasser dargestellt (Oktopol Bias für a) und b)-15 Volt)	72
Abbildung 39: Reduzierung der Interferenzen auf der Masse 56 in Abhängigkeit von der Heliumflussrate und der Energiediskriminierung.....	73
Abbildung 40: V, ClO, Cu, NaAr, As, ArCl Intensitäten in Abhängigkeit von He als Reaktionsgas	74
Abbildung 41: Signaltabilität einer 10fach verdünnten Meerwasserprobe über 4 Stunden	78
Abbildung 42: Unsicherheitsquellen bei der Bestimmung von Element Spurengehalten in Meerwasser.....	102

Tabellen

Tabelle 1: Durchschnittliche Verweildauer einiger Elemente.....	9
Tabelle 2: Typische Elementverteilung im Meerwasser	12
Tabelle 3: Minimale erforderliche Auflösung zur Trennung von Interferenz- und Analytsignal	17
Tabelle 4: Isobare Interferenzen.....	34
Tabelle 5: Mögliche Interferenzen bei der Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser.....	36
Tabelle 6: Dissoziations- und Kollisionsenergien	44
Tabelle 7: Zerstäuber- und Sprühkammerparameter.....	56
Tabelle 8: Einstellungen Ionenlinsen.....	60
Tabelle 9: BEC mit Helium als Zellengas (Babington Zerstäuber).....	66
Tabelle 10: BEC mit Wasserstoff als Zellengas (Babington Zerstäuber).....	66
Tabelle 11: Bestimmung der Elementgehalte in SLEW-3 in verschiedenen Verdünnungen mit Babington Zerstäuber.....	75
Tabelle 12: Bestimmung der Elementgehalte in NASS 5 in verschiedenen Verdünnungen mit Babington Zerstäuber.....	76
Tabelle 13: Bestimmung der Elementgehalte in CASS 2 in unterschiedlichen Verdünnungen mit Babington Zerstäuber.....	77
Tabelle 14: Stabilität einer unverdünnten Meerwasserprobe über 80 min.....	78
Tabelle 15: Instrumentelle Nachweisgrenzen ermittelt nach Kalibriergeradenfunktion in Reinstwasser mit 1% Salpetersäure	81
Tabelle 16: Nachweisgrenzen in 0,3% iger Natriumchloridlösung.....	82
Tabelle 17: Gegenüberstellung der Nachweisgrenzen und der Elementgehalte in NASS 5	83
Tabelle 18: Bestimmung der Nachweisgrenzen in künstlichem Meerwasser.....	84
Tabelle 19: Bestimmung der Nachweisgrenze in verdünntem Meerwasser NASS 5	85
Tabelle 20: Verwendete Referenzmaterialien	89
Tabelle 21: Vergleich der zertifizierten und der in 10fach verdünntem CASS 2 ermittelten Konzentrationen	90
Tabelle 22: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in BCR 505.....	91

Tabelle 23: Vergleich zwischen TXRF und ICP-QMS Messergebnisse der Elementkonzentrationen in dem zertifizierten Referenzmaterial BCR 505	92
Tabelle 24: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in SLEW 3.....	93
Tabelle 25: Vergleich der zertifizierten mit bestimmten Elementgehalten in BCR 403.....	94
Tabelle 26: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in NASS 5	95
Tabelle 27: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in NASS 5 mit PFA Micro-Flow Zerstäuber.....	97
Tabelle 28: Vergleich der zertifizierten mit bestimmten Elementgehalten in SLEW 3 mit PFA Micro-Flow Zerstäuber	98
Tabelle 29: Untersuchte Referenzmaterialien mit erzielten Wiederfindungsraten	100
Tabelle 30: Konzentrationen in der Stammlösung.....	103
Tabelle 31: Unsicherheiten für die eingesetzten Pipetten.....	104
Tabelle 32: Kombinierte relative Standard-Unsicherheit für die Elementgehalte in den Kalibrierstandards	106
Tabelle 33: Werte für die Unsicherheit der Messung für eine typische Kalibrierung in ng/L.....	106
Tabelle 34: Relative Standard- Unsicherheiten für die Verdünnung der Probe....	107
Tabelle 35: Beiträge zur relativen kombinierten Standard-Unsicherheit der Analysenfunktion.....	108
Tabelle 36: Beiträge der Summanden zur Unsicherheit des Analysenergebnisses	108
Tabelle 37: Ermittelte Konzentrationen in NASS 5 mit erweiterter Messunsicherheit.....	109
Tabelle 38: Vergleich von herkömmlichen und neuen Analysemethoden zur Bestimmung von Elementen in Meerwasser, anhand der Nachweisgrenzen	112

Abkürzungen

AAS	atomabsorptions-Spektrometrie
asw	artificial seawater
BEC	background equivalent concentration
cps	counts per second
DPASV	differential pulse anodic stripping voltametry
eV	Elektronenvolt
ETV	elektrothermische Verdampfung
ORS	Oktopol Reaktionssystem
HR-ICP-MS	Hochauflösende induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie
ICP-MS	induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie
ICP-QMS	induktiv gekoppelte Plasma Quadrupol Massenspektrometrie
INAA	instrumentelle Neutronenaktivierungsenergie
KID	Kollisionen induzierte Dissoziation
MCN	Mikro-Konzentrischer Zerstäuber
NAA	Neutronenaktivierungsenergie
PEEK	Polyetherketon
PFA	Perfluoralkoxy Polymer
PP	Polypropylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RW	Reinstwasser
TRFA	Totalreflexions- Röntgenfluoreszenzanalyse
u.N.	unterhalb der Nachweisgrenze
WF	Wiederfindung
WFR	Wiederfindungsrate

1 Einleitung und Problemstellung

Um die Verteilung und Auswirkungen von chemischen Elementen und Verbindungen in der Umwelt zu verstehen, ist es notwendig, die komplexe Umwelt möglichst genau zu erfassen. Eine Überwachung der Umwelt in Bezug auf Schwermetallkonzentrationen muss dabei in den Umweltkompartimenten Boden, Wasser und Luft geschehen um, den biogeochemischen Kreislauf der Elemente und ihren Einfluss auf die Nahrungskette des Menschen besser verstehen zu können.

Ein wichtiges Stadium im biogeochemischen Kreislauf der Elemente bildet das Meer als größtes Biom der Erde.

Neben den natürlichen Quellen wie z.B., Verwitterung des Ausgangsgesteins und Vulkanismus sind seit der Industrialisierung im stetig steigendem Maße anthropogene Aktivitäten mitverantwortlich für die spezifische Verteilung von Elementspuren im Meerwasser. Anthropogene Schwermetallquellen sind Verhüttungs- und Wärmegewinnungsprozesse, Krafffahrzeugverkehr, die Verwendung schwermetallhaltiger Werkstoffe und Chemikalien, die Korrosion technischer Bauwerke und Abfalldeponierung. Schwermetalle werden fluvial und über die trockene beziehungsweise nasse Deposition in das Meer eingebracht.

Durch die räumliche Nähe zu den anthropogenen Quellen kann eine stärkere Belastung zunächst in den Astuarien und Küstengewässern festgestellt werden. Aufgrund der zum Teil sehr langen Verweilzeiten und Umwälzprozesse wird bei anhaltendem anthropogenem Eintrag von Schwermetallen auch der Anstieg von Schwermetallkonzentrationen im Bereich der offenen Ozeane feststellbar sein.

Für viele Schwermetalle besteht unterhalb einer bestimmten Schwelle eine essentielle Funktion. Fast alle Schwermetalle sind aber bei entsprechender Dosierung toxisch und gelangen vom Meerwasser über die Nahrungskette zum Menschen.

Obwohl die Konzentrationen an Schwermetallen im Schwebstoff und den Sedimenten höher ist, kommt der Erfassung von Schwermetallkonzentrationen in der gelösten Phase eine besondere Bedeutung zu, da die Bioverfügbarkeit hier am größten ist. Schwebstoffe und Sedimente wirken im biogeochemischen Kreislauf eher als Senke, die allerdings durch Remobilisierungseffekte für ein relatives Gleichgewicht in der Verteilung der Elementspuren in Meerwasser sorgen.

Für die Bestimmung von Schwermetallen in Meerwasser, die eine Konzentration von $\mu\text{g/L}$ bis ng/L vorweisen, werden sehr hohe Anforderungen an den geamtanalytischen Analyseprozess gestellt. Die meisten der bisher eingesetzten Analysenmethoden zur Bestimmung von Elementspuren im Meerwasser sind entweder Einzelelementmethoden oder eignen sich erst durch den Einsatz spezifischer Probenvorbereitungen zur Bestimmung ausgewählter Elemente. Für eine analytische Verarbeitung umfangreicher Probenmengen von regelmäßigen Beprobungskampagnen sind leistungsfähigere Analysenmethoden wünschenswert.

Geeignet erscheint in dieser Hinsicht besonders die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) die als Multielementmethode durch ihre besondere Nachweisstärke in allen Bereichen der Umweltanalytik an Bedeutung gewonnen hat.

Eine direkte Bestimmung von Elementspuren mit ICP-MS in Meerwasser wird durch die Salzmatrix derart erschwert, dass der Nachweis der zum Teil sehr niedrigen Elementspurengehalte unmöglich ist. Neben verschiedenen chemischen Anreicherungs- bzw. Abtrennungsverfahren ist besonders die Einführung von Kollisions- /Reaktionszellen in Kombination mit ICP-MS für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser von besonderem Interesse.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war, eine spurenanalytische Methode zur Bestimmung von gelösten Schwermetallen in Meerwasser zu entwickeln, die mit einem minimalen Maß an Probenvorbereitung auskommt. Es wurde erstmals ein ICP-MS mit integrierter Reaktions-/Kollisionszelle zur direkten Bestimmung von Elementspuren in verdünntem stabilisiertem Meerwasser eingesetzt und auf seine Eignung hinsichtlich Nachweisgrenzen, Genauigkeit und Richtigkeit untersucht.

2 Elementspuren in Meerwasser und ihre Analytik

Die Zusammensetzung von Meerwasser bezüglich seiner Hauptbestandteile ist bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt. Die Gehalte an Elementspuren bzw. Schwermetallspuren können allerdings erst seit den 80iger Jahren des 20. Jahrhunderts als richtig ermittelt angesehen werden. Ermöglicht wurde die korrekte Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser erst durch die fortgeschrittenen spurenanalytischen Arbeitsmethoden, die insbesondere durch die Vermeidung von Kontaminationen bzw. Verlust von Elementspuren gekennzeichnet sind.

Erst durch die Möglichkeit zuverlässige Daten zu erhalten, konnten die geochemischen Prozesse im Meer und die damit zusammenhängende Verteilung von Elementspuren im Meer weiter untersucht werden.

2.1 Elementspurenverteilung in Meerwasser

Die Zusammensetzung des Meerwassers bezüglich der Elementverteilung wird durch die Verweildauer der Elemente in den Ozeanen bestimmt. Die Verweildauer ist definiert als durchschnittliche Dauer, die ein Element in einem Reservoir gespeichert ist.

Durch das unterschiedliche chemische Verhalten der gelösten Elemente entsteht eine differenzierte Elementverteilung.

Tabelle 1: Durchschnittliche Verweildauer einiger Elemente (Franz, 2001)

Element	Verweildauer [Jahre]
Cl ⁻	100000000
Na ⁺	68000000
K ⁺	13000000
Ca ⁺	1000000
Si	20000
Mn	1300
Al	600
Fe	200

Alkali- und Erdalkali- Ionen haben mit Ausnahme von Beryllium relativ lange Verweildauern in den Ozeanen. Aluminium, Titan, Chrom und Eisen haben aufgrund ihrer Neigung leicht schwerlösliche Hydroxide zu bilden, relativ kurze Verweilzeiten.

Elemente die in der Zusammensetzung der Lithosphäre eine große Rolle spielen, aber eine kurze Verweilzeit in den Ozeanen haben, wie z.B. die Elemente Aluminium, Eisen und Titan, sind in der Hydrosphäre, speziell in den Ozeanen als Elementspuren zu bezeichnen.

Die Elemente lassen sich bezüglich ihrer Verteilung in konservative und nicht konservative einteilen. Konservative Elemente kommen in großen Mengen vor und besitzen relativ konstante Konzentrationen (z.B. Chlor, Natrium). In der Praxis sind dies Elemente mit einem Gehalt $> 1\text{mg/kg}$ in ozeanischen Gewässern (Culkin, 1965). Die konstanten Konzentrationen werden darauf zurückgeführt, dass sie bio- und geochemisch in Relation zu ihrer hohen Konzentration wenig aktiv sind und damit Verweilzeiten in Ozeanen erreichen, die erheblich größer als die Dauer einer ozeanischen Durchmischung sind. Eine Durchmischung der Ozeane findet etwa alle 1000 Jahre statt. Diese Bestandteile konnten sich daher innerhalb langer Zeiträume gleichmäßig verteilen und weisen dementsprechend untereinander konstante Verhältnisse auf (Prange, 1983).

Gegenüber dem extrem niedrigen Metallspurengehalt von insgesamt 5 mg/kg werden die Hauptbestandteile auch als Salzmatrix einer Meerwasserprobe bezeichnet.

Die Konzentrationen von nicht konservativen Elementen variieren stark in den Ozeanen. Neben den anthropogenen Einflüssen, die in erster Linie die Küstengewässer beeinträchtigen, sind bedeutende Schwankungen für einige Metalle einem biogeochemischen Zyklus zuzuordnen.

Für einige Elemente wie Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium konnten Korrelationen zu Nährstoffen wie Phosphat und Silikat festgestellt werden. Für diese Elemente ist eine Abreicherung der Konzentration im Oberflächengewässer und eine Anreicherung im Tiefengewässer charakteristisch. Zink korreliert mit Silikat (Bruland, Knauer und Martin, 1978), Cadmium hingegen zeigt eine stärkere Korrelation mit Phosphat (Bruland, Knauer und Martin, 1978). Für Nickel konnte eine Korrelation sowohl mit Phosphat als auch mit Silikat festgestellt werden (Sclater, Boyle und Edmond, 1976). Die charakteristische vertikale Verteilung der Metalle und der Nährstoffe ist bedingt durch den inneren Zyklus im Ozean. Im Oberflächengewässer werden Nährstoffe und die mit ihnen korrelierten Metalle aufgenommen und verbraucht, und mit dem absinkenden Detritus in tiefere Gewässerzonen transportiert. Durch Zersetzung und Freigabe in die gelöste Phase

erfolgt eine biologische und chemische Umwandlung des Detritus und eine Anreicherung von Metallen in tieferen Gewässerzonen bzw. im Sediment.

Im Gegensatz zu erhöhten Konzentrationen in tiefem Gewässerzonen konnten für einige Elemente wie Mangan (Landing und Bruland, 1980), Kobalt (Knauer, Martin, Gordon, 1982) und Blei (Schaule und Patterson, 1981) erhöhte Konzentrationen in Oberflächenwasser festgestellt werden. Eine Erhöhung der Konzentration im Oberflächengewässer deutet meist auf einen atmosphärischen oder fluvialen, durch anthropogene Aktivitäten bedingten Eintrag hin. Durch Adsorption an sinkenden Partikeln verringern sich die Konzentrationen der oben genannten Metalle in der gelösten Phase.

Durch eine relativ kurze Verweilzeit im Ozean kann auch eine kurzfristige Zufuhrsteigerung sowohl im Oberflächenwasser als auch im Tiefenwasser beobachtet werden. Für die nährstoffkorrelierten Elementspuren sind die Verweilzeiten groß gegenüber der Zyklusdauer der Wassersäule von 1000 Jahren. Bei einer Verweilzeit von 10000 Jahren (Nickel und Kupfer) bis zu 180000 Jahre (Cadmium) spielt die äußere Zufuhr im vertikalen Konzentrationsprofil eine untergeordnete Rolle.

Bei der Betrachtung der horizontalen Konzentrationsprofile lässt sich eine deutliche Zunahme in Küstennähe feststellen. Die Zunahme der Elementkonzentrationen im Küstenbereich sind durch fluviale Einträge, küstennahen Auftrieb und Remobilisierung aus den Oberflächensedimenten zu erklären.

Für reine Küstengewässer wie z.B. die Ostsee können eindeutige Korrelationen nicht erkannt werden. Dies liegt an den besonderen hydrographischen Bedingungen, wie z.B. für die Ostsee zutreffende dichte diskontinuierliche Schichtungen, anoxische Tiefenwasser und ein zum Teil hoher fluvialer und atmosphärischer Metalleintrag (Prange, 1983). Zum einen sind die Metalleinträge zu hoch um eine Veränderungen in der vertikalen Verteilung beobachten zu können und zum anderen sind die Wassertiefen in der Ostsee zu gering, um die Immobilisierungs- und Remobilisierungsprozesse relevanter Metalle wie Kupfer oder Nickel in einem biologischen Zyklus vollständig zu durchlaufen.

Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung von Elementkonzentrationen in Meerwasser aus unterschiedlichen Tiefen und unterschiedlichen Entfernungen zur Küste.

Tabelle 2: Typische Elementverteilung im Meerwasser (McLaren, 1998, Grasshoff, Kremling und Ehrhardt, 1999)

Element	Konzentration mg/L	Element	Konzentration ng/L
Cl	19700	Mo	5000 - 12000
Na	10900	Zn	10 - 11000
Mg	1290	U	1800 - 2800
S	920	V	1200 - 3200
Ca	420	As	1000 - 3100
K	400	Mn	4 - 2800
Br	68	Cu	30 - 1900
C	27	Ni	120 - 1400
Sr	8	Fe	1 - 1300
B	4.6	Cr	90 - 260
		Se	18 - 180
		Cd	0.1 - 110
		Co	0.2 - 60
		Pb	0.6 - 50

Zusammenfassend ist festzustellen, dass in verschiedenen Bereichen des Meeres sowohl vertikal als auch horizontal Elementspurenmuster vorhanden sind, die einen Konzentrationsbereich von mehreren Größenordnungen abdecken.

Vorraussetzung für die Erfassung derart niedriger Elementkonzentrationen und die Beschreibung der Elementverteilung im Ozean ist die Bereitstellung einer besonders leistungsfähigen Analytik. Einer der derzeitigen Forschungsschwerpunkte im Bereich der Meerwasseranalytik liegt weiterhin bei der methodischen Entwicklung entsprechender Analysenverfahren.

2.2 Analysenmethoden zur Elementbestimmung in Meerwasser

Da es sich bei der Bestimmung von außerordentlich niedrigen Gehalten von gelösten Schwermetallen in Meerwasser um ein besonderes Problem der Spurenanalytik handelt, wurden in den vergangenen Jahrzehnten viele

unterschiedliche Analysenprinzipien und -methoden eingesetzt um dieses zu lösen. Eine vollständige Beschreibung aller Methoden soll hier nicht geschehen, für eine detaillierte Beschreibung siehe Grasshoff (Grasshoff, Kremling und Ehrhardt, 1999). Die am häufigsten eingesetzten Analysenprinzipien und -methoden werden hier kurz beschrieben.

- Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS). Die Atomabsorptions-Spektrometrie hat seit ihrer Einführung in den 50er Jahren eine weite Verbreitung gefunden und ist in der Verbindung mit verschiedenen Probenvorbereitungstechniken häufig in der Meerwasseranalytik eingesetzt. Als Probenvorbereitung wurden in Kombination mit der AAS verschiedene chemische Anreicherungen bzw. Abtrennungen eingesetzt. Chelamin wird als Ionenaustauscherharz eingesetzt um insgesamt 6 Metalle anzureichern und nacheinander zu detektieren (Blain, Appriou und Handel, 1993). Chelex-100 wurde von mehreren Arbeitsgruppen erfolgreich eingesetzt um die störende Salzmatrix abzutrennen (Kingston, *et al.*, 1978). Der wesentliche Nachteil der chemischen Trennung bzw. Anreicherung besteht in den sehr selektiven Wirkungen der Ionenaustauscher. Es können nur eine begrenzte Anzahl von Elementen angereichert bzw. von der Matrix getrennt werden, die Trennungen ist stark vom pH-Wert abhängig und durch die Auswahl des pH-Wertes wird die Anzahl der zu bestimmenden Analyten festgelegt. Neben dem Einsatz von Puffern sind mehrfache Spülschritte notwendig. Die Vielzahl der eingesetzten Reagenzien erhöht das Risiko einer Kontamination.

Neben den chemischen Anreicherungen wurde in Verbindung mit AAS auch die elektrothermische Verdampfung eingesetzt (Cabon und Le Bihan, 1995). Bei der elektrothermischen Verdampfung wird die flüssige Probe einer Graphitküvette zugeführt. Die gefüllte Küvette wird bis auf den Siedepunkt des Lösemittels erhitzt, das Lösemittel verdampft und wird ausgeblasen. Die Küvette wird dann auf hohe Temperatur erhitzt, um die Elemente zu atomisieren. Die Atomwolke wird der Anregungsquelle zugeführt. Für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser sind die Matrixbestandteile so hoch, dass vorher eine Matrixabtrennung erfolgen muss (Pozebon, Dressler und Curtius, 1998). Neben der grundsätzlichen Kontaminationsgefahr durch Probenvorbereitungsschritte besteht bei der ETV zusätzlich die Gefahr, dass es zu Verunreinigung durch Kohlenstoff aus der Küvette kommt (Gregoire und Sturgeon, 1993).

Der grundsätzliche, von der Probenvorbereitung unabhängige, Nachteil der AAS ist, dass es sich um eine Einzelelementmethode handelt und damit die

Bestimmung mehrerer Elemente nacheinander ein Mehraufwand an Zeit und Probenmaterial bedeutet.

- Elektrochemische Methoden. Von den elektrochemischen Methoden wird hauptsächlich die „differential pulse anodic stripping voltametry“ (DPASV) in der Meerwasseranalytik eingesetzt (Culkin, 1965). Die DPASV ist eine für einige Elemente empfindliche und relativ kostengünstige Methode zur Bestimmung einer begrenzten Anzahl von Elementen in Meerwasser. Im Gegensatz zu anderen Analysenprinzipien stört der hohe Salzgehalt des Meerwassers nicht, das Salz übernimmt die für die Voltametrie erforderliche Leitelektrolytfunktion. Ein wesentlicher Vorteil der DPASV besteht in der Möglichkeit für einige Metalle zwischen hydratisierten und komplexierten Metallionen zu unterscheiden.

Zum Teil werden die Zielanalyten mit Dimethylglyoxime (Pihlar, Valenta und Nürnberg, 1981), Ammonium Pyrolidin Dithiocarbamat (van den Berg, 1984), 8-Hydroxychinolin (Van den Berg, 1986) und anderen Komplexbildnern detektiert.

Neben dem bereits bei den chemischen Trennverfahren in Verbindung mit der AAS genannten Nachteil der Kontaminationsanfälligkeit sind die Elektrochemischen Methoden zur Meerwasseranalytik nur bedingt multielementfähig. Neben einem hohen Bedarf an Probenmenge sind die direkten elektrochemischen Methoden zur Meerwasseranalytik für viele Elemente relativ unempfindlich in Bezug auf ihre Nachweisstärke.

- Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Bei der Neutronenaktivierungsanalyse wird die Erzeugung von radioaktiven Isotopen durch neutroneninduzierte Kernreaktion zur Identifizierung und quantitativen Analyse von Elementspuren genutzt (Kruger, 1971). Die Probe wird dabei z.B. mit thermischen Neutronen aus einem Kernreaktor oder mit Neutronen, die beim spontanen Zerfall schwerer Nuklide entstehen, bestrahlt. Durch den Einfang eines Neutrons in den Kern bildet sich ein Zwischenkern. Abhängig von der Neutronenenergie und der elementaren Zusammensetzung des bestrahlten Materials gibt der Zwischenkern seine Energie über einen oder mehrere Zerfallsprozesse ab. Der radioaktive Kern zerfällt mit einer Halbwertszeit $T_{1/2}$ unter Aussendung eines Elektrons oder Positrons. Die Zerfälle werden fast immer von Gamma-Strahlung begleitet, die z.B. mit einem energiedispersiven Spektrometer mittels Germanium-

Halbleiterdetektoren für analytische Zwecke genutzt werden. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgt über die Energie und Intensität der spezifischen Emissionslinien im Gamma-Spektrum.

Die Neutronenaktivierungsanalyse ist eine Multielementmethode mit hoher Empfindlichkeit. Durch den Aktivierungsvorgang wird die Elementspurenverteilung fixiert und ist dann praktisch gegenüber Kontaminationen unempfindlich. Besonders bei der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) ist man an die Standorte von Bestrahlungseinrichtungen mit erforderlichen Schutzmaßnahmen beim Umgang mit radioaktiven Präparaten gebunden. Durch die langen Abklingzeiten des durch die Bestrahlung erzeugten Na-24 sind die Analysenzeiten sehr lang bei der Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser. Für die Bestimmung der Elemente Cadmium, Blei und Selen in Meerwasser, die zum Teil in sehr geringen Konzentrationen vorliegen ist die Empfindlichkeit der NAA relativ gering.

- Totalreflexions- Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA). Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse stellt eine instrumentelle Weiterentwicklung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) dar. Dringt Röntgenstrahlung aus Luft oder Vakuum in Materie wie z.B. Quarz ein, so wird sie an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren (Luft) und dem optisch dünneren Material (Quarz) reflektiert und gebrochen. Trifft die Röntgenstrahlung unterhalb des kritischen Winkels auf die Materie auf, hat dies eine Verringerung der Eindringtiefe und eine Totalreflexion zur Folge. Ein optisch polierter Quarzträger führt aufgrund seiner Reflektivität zu einer starken Reduzierung des spektralen Untergrunds. Da die Probenbestandteile auf dem Quarzträger sowohl durch den einfallenden als auch durch den reflektierten Strahl angeregt werden, ist die Fluoreszenzintensität, welche für die Quantifizierung genutzt wird verdoppelt. Erst dieser instrumentelle Fortschritt gegenüber der RFA hat dazu beigetragen die TRFA in der Meerwasseranalytik einzusetzen. Obwohl die TRFA im Allgemeinen als matrixunabhängige Methode beschrieben wird, verhindern hohe Konzentrationen von, im Meerwasser enthaltenen, Salzen eine direkte Bestimmung der Elemente.

Bei einem erstmals von Prange (Prange, 1983) eingesetzten Verfahren zur Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser werden die zu bestimmenden Elemente mit Natriumdibenzyl-dithiocarbamat komplexiert. Die wasserunlöslichen Komplexe werden auf einer „reversed-phase“ Silica

Gel Säule adsorbiert, während Alkali und Erdalkalimetalle mit der wässrigen Phase eluiert werden. Die Komplexe werden mit einer Mischung aus Methanol und Chloroform von der Säule eluiert und ein Aliquot auf einen Quarzträger aufgebracht und eingetrocknet. Der wesentliche Nachteil dieser Methode liegt in der möglichen Kontamination durch die vielfältigen Probenvorbereitungsschritte und den eingesetzten Reagenzien.

Als weitere Probenvorbereitung in Kombination mit TRFA zur Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser kann eine elektrochemische Anreicherung auf Glaskohlenstoff Probenträgern, mit nachfolgender Detektion mittels TXRF eingesetzt werden (Griesel, Reus und Prange, 2001). Die Nachteile dieser Methode liegen in der großen benötigten Probenmenge und der zum Teil nicht ausreichenden Nachweisstärke für einzelne Elemente.

- Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie. Die induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS) hat sich seit ihrer Einführung zu der am meisten verbreiteten Multielementmethode entwickelt. Geräteaufbau und grundlegende Prozesse werden in einem eigenen Kapitel 3 behandelt. In der Meerwasseranalytik gibt es eine Vielzahl von Anwendungen mit ICP-MS. Erstmals setzte McLaren (McLaren, et al., 1985) ein ICP-MS für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser ein. Da die hohen Salzkonzentrationen die Bestimmung von Elementspuren mit ICP-MS stören wurden unterschiedliche Chelat- und Komplexbildner zur Abtrennung der Salzmatrix eingesetzt. McLaren setzte zur Abtrennung der Salzmatrix Silica Gel immobilisiertes 8-Hydroxichinolin ein um danach die Metalle mit einem anderen Lösungsmittel und/oder einem veränderten pH-Wert von der Säule zu eluieren und mit ICP-MS zu bestimmen. Dieses Verfahren findet bis heute Anwendung in der Meerwasseranalytik (Measures, Yuan und Resing, 1995; Halicz, Gavrieli und Dorfman, 1996). Als Ionenaustauscher kommen im wesentlichen Chelex[®] 100 (Ferrarello, et al., 2001; Guéguen, Dominik und Perret, 2001), Iminodiacetate (Hirata, et al., 2001, Willie, Tekgul und Sturgeon, 1998, Willie, et al., 2001, Willie und Sturgeon, 2001, Nicolai, et al., 1999, Keil, Dahmen und Volmer, 1999, Nelms und Greenway, 1996) sowie Dithiocarbamate (Wen, et al., 1998; Batterham, Munksgaard und Parry, 1997; Bortoli, 1996) zum Einsatz. Die Auswahl der eingesetzten Reagenzien begrenzt die Auswahl der Analyten. Durch eine starke pH-Wert Abhängigkeit der Ionenaustausch- und Komplexbildungs- Prozesse sind meistens neben den Extraktionsmitteln, Puffer und zwischenzeitliche

Spülung mit Reinstwasser notwendig. Durch den Einsatz vieler Reagenzien besteht die Gefahr, die Probe zu kontaminieren und etwaige Kontaminanten neben den Zielanalyten anzureichern.

Neben der chemischen Probenvorbereitung wird die ICP-MS auch in Kombination mit ETV (Chapple und Byrne, 1996) eingesetzt, mit den gleichen Nachteilen wie in Kombination mit AAS bereits beschrieben.

Eine Sonderstellung nimmt die hochauflösende ICP-MS (HR-ICP-MS), bei der durch eine instrumentelle Weiterentwicklung die Trennung von Analyt- und Interferenzsignal möglich ist. Für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser ist eine hohe Auflösung nötig.

Tabelle 3: Minimale erforderliche Auflösung zur Trennung von Interferenz- und Analytsignal (Broekaert, 2002)

Isotop	Polyatomare Interferenz	erforderliche Auflösung
^{51}V	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	2573
^{52}Cr	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$	2367
^{55}Mn	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$	2670, 2034
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$	2502, 2479
^{60}Ni	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$	2409
^{63}Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	2790,
^{66}Zn	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}$	3481
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	7775
^{78}Se	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$	9970

Für die simultane Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser ist die höchste Auflösung von 10000 bzw. 9000 erforderlich. Unter diesen Bedingungen verliert ein HR-ICP-MS im Gegensatz zur niedrigen Auflösung einen Faktor 100 an Empfindlichkeit und ist damit für die Elementspurenbestimmung in Meerwasser für einige Elemente zu unempfindlich.

3 Theoretische Teil zur Analysenmethode

Die ICP-MS gehört zu den am meisten verwendeten Multielementmethoden zur Bestimmung von Elementgehalten in den unterschiedlichsten Matrices. Der besondere Vorteil dieser Multielementmethode liegt in der besonderen Nachweisstärke. Nachfolgend werden die einzelnen Prozesse im ICP-MS am Beispiel einer flüssigen Probe dargestellt und erläutert.

Prozesse	Probe	Ort
1. Zerstäubung	Die flüssige Probe wird zerstäubt	Zerstäuber Sprühkammer
2. Desolvatisierung	Trocknung	Plasma
3. Verdampfung	Partikelbildung	Plasma
4. Atomisierung	Molekülbildung Atombildung	Plasma
5. Ionisierung	Atome werden ionisiert	Plasma
6. Ionentransport	Die Ionen werden zur Detektion geleitet	Interface und Ionenoptik
7. Massentrennung	Ionen werden nach Masse und Ladung getrennt	Massenfilter z.B. Quadrupol
8. Detektion	Die nach Masse und Ladung getrennten Ionen werden gezählt	Detektor

3.1 Geräteaufbau

In Abbildung 1 ist stellvertretend eine ICP-QMS von Perkin Elmer dargestellt der Aufbau der Geräte unterscheidet sich nur geringfügig von Hersteller zu Hersteller.

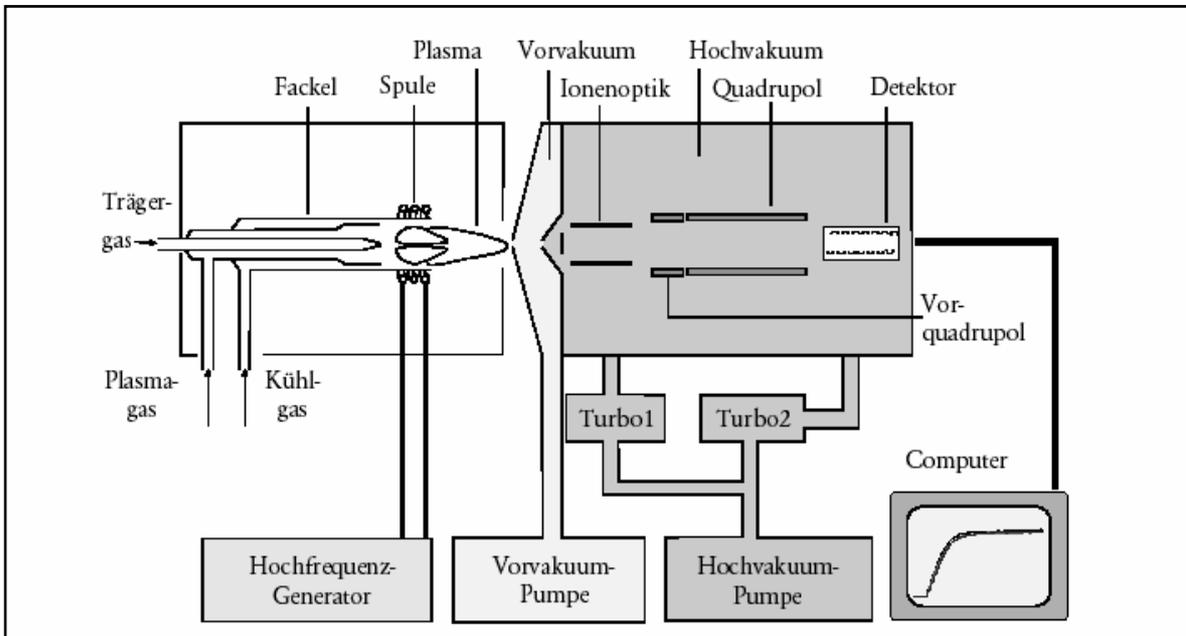


Abbildung 1: Aufbau einer ICP-QMS am Beispiel des ELAN 6000 (Perkin Elmer)

Neben den Quadrupol Massenspektrometern gibt es noch Sektorfeld-Massenspektrometer. In einem Sektorfeld-Massenspektrometer werden die Ionen in einem magnetischen und elektrischen Sektorfeld entsprechend den Masse/Ladungs-Verhältnissen aufgetrennt. Mit Sektorfeld-Massenspektrometern (ICP-SFMS) kann gegenüber Quadrupol-Geräten entweder im Betrieb mit kleiner Auflösung ($m/\Delta m \approx 300$) eine Verbesserung der Nachweisgrenzen oder im höheraufgelösten Betrieb ($m/\Delta m \approx 3000$ oder $m/\Delta m \approx 10000$) eine weitgehende Beseitigung von spektralen Interferenzen erzielt werden unter Verringerung der Nachweisstärke.

Nachfolgend werden die einzelnen Bestandteile eines ICP-QMS mit ihrer besonderen Bedeutung für die Meerwasseranalytik beschrieben.

3.1.1 Zerstäuber

Der Zerstäuber hat die Aufgabe aus der zugepumpten Probenflüssigkeit durch turbulente Strömung des Zerstäubergases (Argon) ein Aerosol zu erzeugen. Neben Argon als Zerstäubergas werden auch noch Helium (Chan und Montaser,

1985, Montaser, 1998, Montaser, Chan und Koppenaal, 1987, Montaser und Golightly, 1992) Argon/Stickstoff und andere Gase (Montaser, 1998) als Plasmagas eingesetzt. Argon hat aus Kostengründen die meiste Bedeutung als Zerstäuber- und Plasmagas gewonnen. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Zerstäuber für flüssige Proben, die in Kombination mit einem ICP-MS eingesetzt werden. Am häufigsten werden pneumatische Zerstäuber eingesetzt, deren Hauptvertreter V-Spalt Zerstäuber, konzentrische Zerstäuber und Cross-Flow Zerstäuber (Nölte und Mann, 2001) sind. Für die Meerwasseranalytik bedeutsam ist, dass wegen des hohen Matrixanteils möglichst geringe Mengen der Probe in das Analysengerät gelangen sollen. Durch den hohen Salzanteil kommt es bei einigen Zerstäubertypen zu Verstopfungen

3.1.1.1 V-Spalt Zerstäuber

Der Babington Zerstäuber gehört in die Gruppe der V-Spalt Zerstäuber. Er ist aus Polyetherketonen (PEEK) gefertigt und mit Ausnahme von konzentrierter Salpetersäure, gegen Säuren und Laugen beständig.

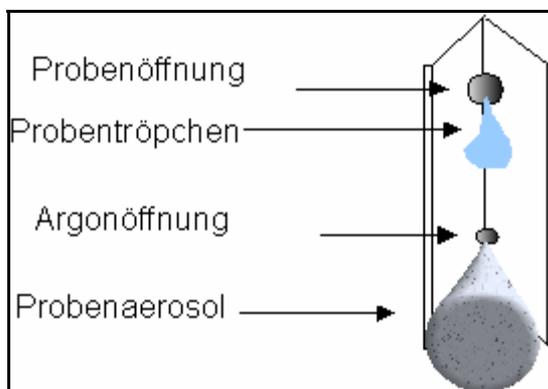


Abbildung 2: Babington Zerstäuber

Die Probe wird über eine Peristaltikpumpe durch eine obere, größere Öffnung zugeführt. Die Probe fließt durch einen V-Spalt nach unten und wird durch das Zerstäubergas, welches durch eine kleinere Öffnung unterhalb der Probenöffnung entströmt, fein vernebelt.

Die Vorteile des Babington Zerstäubers sind seine hohe Feststofftoleranz und die

Fähigkeit Proben mit hohem Matrixanteil zu zerstäuben, da die Probenöffnung sehr groß ist.

Die Nachteile des Babington Zerstäubers sind sein hoher Probendurchfluss von 1-2 mL/min, Memory-Effekte und dadurch bedingte langen Auswaschzeiten.

3.1.1.2 Cross-Flow Zerstäuber

Der Cross-Flow Zerstäuber besteht aus einem Platin Kapillare und einer Saphir Zerstäuberdüse.

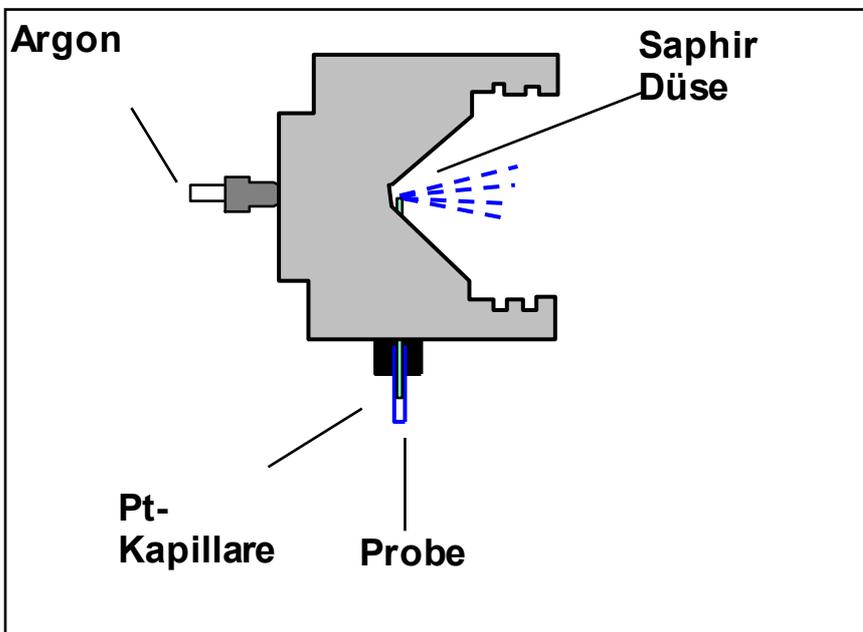


Abbildung 3: Cross Flow Zerstäuber

Der Cross-Flow Zerstäuber ist beständig gegenüber den meisten Chemikalien, ausgenommen Königswasser und Wasserstoffperoxyd. Die Probe wird über eine Peristaltikpumpe durch die Platin Kapillare zugeführt. Die Zerstäubung erfolgt über das durch die Saphiröffnung zufließende Zerstäubergas.

Bei der Zerstäubung von Proben mit hohem Matrixanteil kommt es gelegentlich zum Verstopfen.

3.1.1.3 Konzentrische Zerstäuber

Konzentrische Zerstäuber bestehen aus Pyrex, Quarz (Meinhard®) oder Perfluoralkoxy Polymer (PFA).

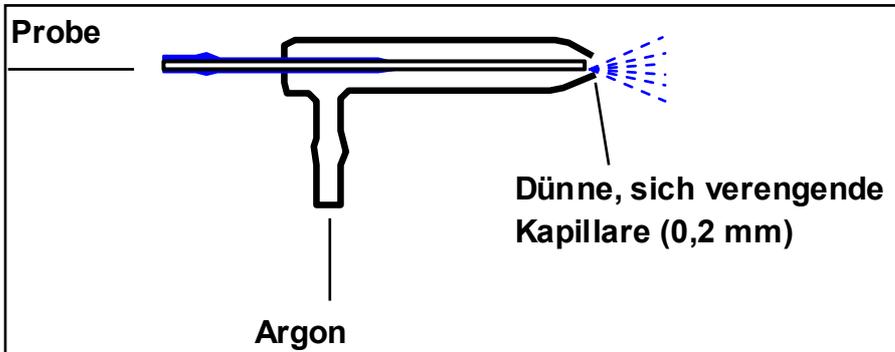


Abbildung 4: Konzentrischer Zerstäuber

Abhängig von den eingesetzten Materialien sind konzentrische Zerstäuber unterschiedlich resistent gegenüber Säuren und Laugen. Die Probe wird entweder selbstansaugend oder mit einer Peristaltikpumpe einer engen Kapillare zugeführt. Ein konzentrischer Gasstrom um die Kapillare zerstäubt die Probe.

Vorteil der konzentrischen Zerstäuber aus Quarz / PFA, sind ihre Beständigkeit gegen Königswasser. Konzentrische Zerstäuber können selbstansaugend betrieben werden und besitzen ein schnelles Auswaschverhalten.

Als Nachteil der klassischen Meinhard® Zerstäuber aus Quarz gilt das Blockieren bei hohen Matrixgehalten, Zerbrechlichkeit, und Unbeständigkeit gegenüber Flusssäure.

3.1.1.4 Ultraschall Zerstäuber

Bei einem Ultraschall Zerstäuber wird die Probe über eine Peristaltikpumpe auf eine Quarzplatte eines Ultraschallgebers, die mit hoher Frequenz schwingt, aufgebracht.

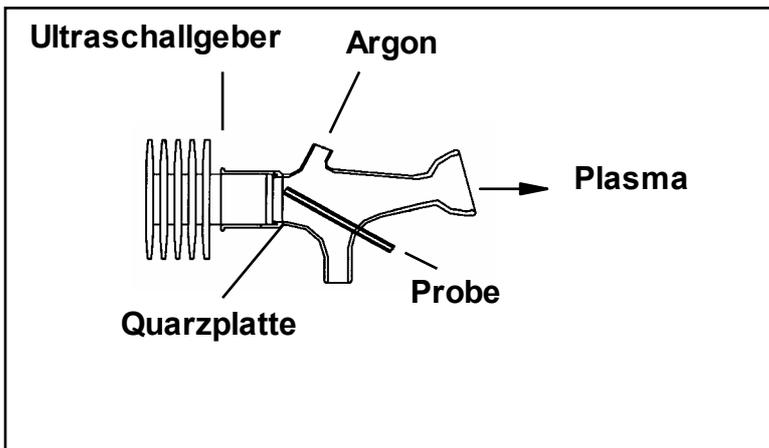


Abbildung 5: Ultraschall Zerstäuber

Durch die Schwingungen dispergiert die Probe und bildet ein sehr feines Aerosol. Das Aerosol wird erhitzt, um Lösemittel zu entfernen. Zusätzlich ist eine Membrandesolvatisierung möglich (Gray und Date, 1983).

Die Vorteile der Ultraschall Zerstäubung sind die Steigerung der Empfindlichkeit um das 5-10 fache gegenüber pneumatischen Zerstäubern und niedrigere Oxidbildungsraten, da besonders wenig Lösungsmittel in das Plasma eingebracht wird.

Die Nachteile des Ultraschallzerstäubers sind Memory-Effekte durch langen Probenweg, Matrixempfindlichkeit und durch komplexe Optimierungsschritte, lange Analysenzeiten.

3.1.1.5 Mikro-Konzentrischer Zerstäuber (MCN)

Der Mikro-Konzentrische Zerstäuber besteht aus einem Polyvinylidenfluorid (PVDF) Körper, einer Polyamid Kapillare für die Probe und einer Saphiröffnung für das Zerstäubergas. Das Funktionsprinzip ist wie bei den Konzentrischen Zerstäubern, nur die Kapillare ist enger.

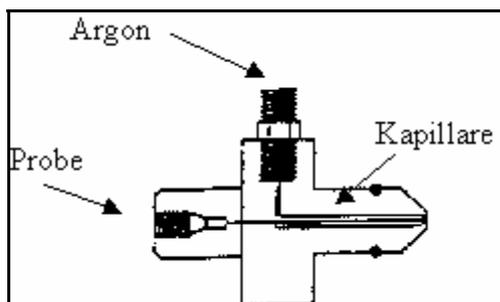


Abbildung 6: Mikrokonzentrischer Zerstäuber

Der MCN benötigt nur sehr wenig Probe ($20\mu\text{L}/\text{min}$), bei vergleichbarer Empfindlichkeit zu den „normalen“ Konzentrischen Zerstäubern. Zudem ist der MCN beständig gegen Säure. Ein MCN verstopft und zerbricht leicht und ist daher nicht geeignet für die Zerstäubung matrixbeladener Proben.

3.1.1.6 Direkt Injektions Zerstäuber

Eine Besonderheit unter den Zerstäubern stellt der „Direkt Injektions Zerstäuber“ dar, da er die Probe direkt im Innenrohr der ICP-Fackel zerstäubt.

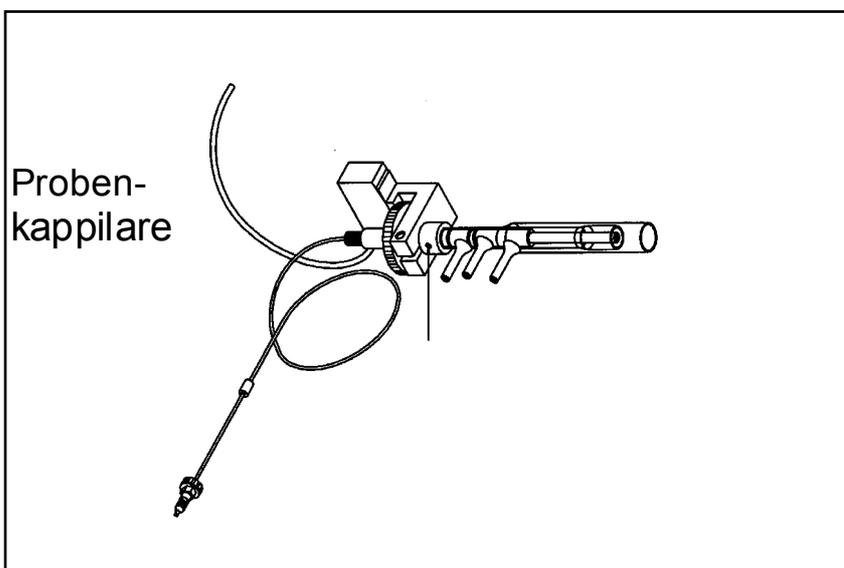


Abbildung 7: Direkt Injektions- Zerstäuber

Das Funktionsprinzip ist dem des MCN sehr ähnlich. Eine feine Kapillare bildet ein feines Aerosol, das direkt in das Plasma eingeführt wird.

Der Direkt Injektions Zerstäuber benötigt nur geringe Probenmenge und aufgrund der kurzen Auswaschzeiten wird ein hoher Probendurchsatz ermöglicht (Minnich und Montaser, 2000). Nachteilig für die Praxis ist die komplexe Optimierung.

3.1.2 Sprühkammer

Die Sprühkammer soll die entstandenen Tropfen in große und kleine Aerosoltropfen trennen und nur kleine Tropfen in das Plasma leiten.

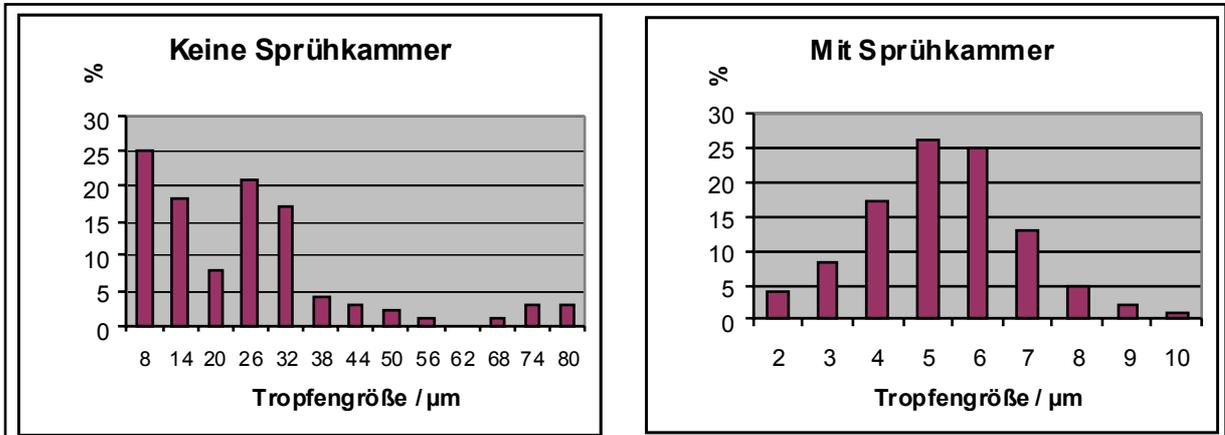


Abbildung 8: Tropfengröße mit und ohne Sprühkammer

Kleinere Aerosoltropfen haben den Vorteil, dass das Plasma unter stabilen Bedingungen arbeitet und die Ionisierung unter optimalen Bedingungen geschieht. Abbildung 8 macht deutlich, dass der Einsatz einer Sprühkammer die Tröpfchengröße deutlich reduzieren kann. Kleinere Tröpfchen lassen sich leichter desolvatisieren.

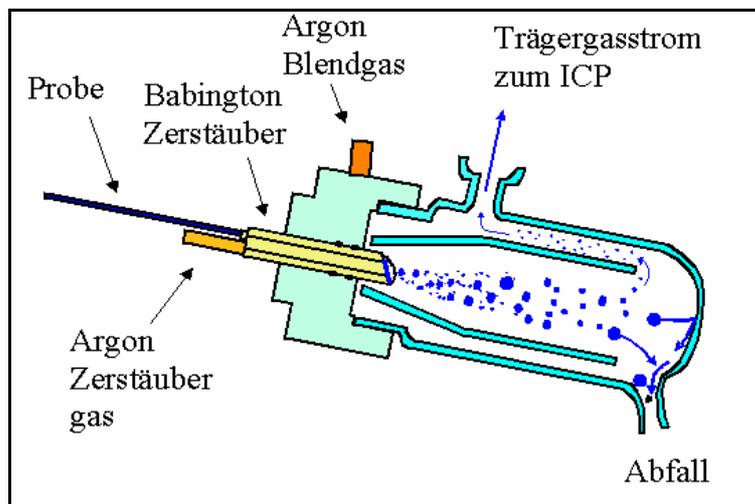


Abbildung 9: Scott Doppelpass Sprühkammer

Das Plasma hat eine höhere Temperatur und daraus folgend eine erhöhte Ionisationsrate und verbesserten Matrixaufschluss. Polyatomare Interferenzen werden durch eine niedrige Wasserbeladung des Plasmas vermindert.

Bei der Elementbestimmung in Umweltproben werden meistens Scott Doppelpass

Sprühkammern aus Glas oder Quarz verwendet. Die Tröpfchengrößenverteilung wird beim durchströmen der Doppelpass Sprühkammer durch Sedimentation, Fliehkraftabscheidung und Verdampfung des Wassers bzw. Lösungsmittels eingeeengt. Zusätzlich kann noch eine Kühlung eingesetzt werden, um eine Kondensation der größeren Tröpfchen zu beschleunigen.

3.1.3 Plasma

Unter einem Plasma versteht man in der Physik ein strahlendes, quasineutrales und elektrisch leitfähiges Gas, welches aus Molekülen, Atomen, Ionen, Radikalen und freien Elektronen besteht.

Das Plasma wird durch Induktion einer hochfrequenten Wechselspannung in Argon-Gas erzeugt (Schwedt, 1992). Das Argon strömt durch ein inneres Quarzglasrohr, das von den Windungen der Spule umgeben ist. Beim Starten wird durch einen Zündfunken ein geringer Anteil des Argons ionisiert. Aus dem oszillierenden Magnetfeld der Spule wird nun Strom in das Gas induziert, der dieses aufheizt und zur Ionisation weiterer Argonatome führt. Nach dem Zünden stellt sich ein stabiler Zustand ein, in dem das zuströmende Argon im Bereich der Spule ionisiert wird und dort ein ortsstabiles Plasma bildet. Die Argonionen bewegen sich dabei auf kreisförmigen Bahnen innerhalb des ringförmigen Magnetfeldes der Spule. Um die Quarz-Fackel vor den hohen Temperaturen des Plasmas zu schützen wird im äußerstem Quarzrohr ein Kühlstrom aus Argon eingeleitet (Gebel, 2000).

Das mittlere Quarzrohr leitet das Hilfsgas mit 0-5 L/min Argon und dient dem „Anheben“ des Plasmas und dadurch Schutz der Plasmafackel vor Ablagerungen und Hitze.

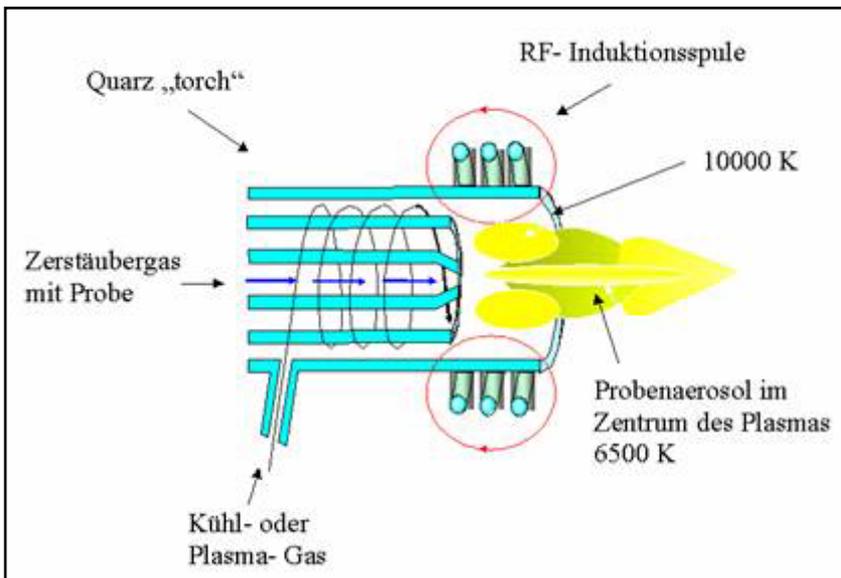


Abbildung 10: Plasmafackel

Das innere Quarzrohr leitet das Probenaerosol in das Plasma. Die hier beschriebene Anordnung wird auch „Fassel-torch“ genannt und geht zurück auf die ersten Veröffentlichungen zum induktiv gekoppelten Plasma von Greenfield und Fassel, in den sechziger Jahren (Greenfield, Jones und Berry, 1964, Wendt und Fassel, 1965).

Das Plasma besteht vor allem aus neutralem Argon, gefolgt von Ar^+ und bei einem Eintrag von wässrigen Lösungen O^+ und H^+ (Niu und Houk, 1996). Im Zentralkanal des Plasmas wird die wässrige Probe über einen Argon-Strom eingebracht. Innerhalb des Plasmabereichs wird die Probe getrocknet, in ihre Moleküle zerlegt, atomisiert und schließlich ionisiert.

Neben Helium und Stickstoff/Argon, wird Argon (Montaser und Golightly, 1992) fast ausschließlich als Plasmagas verwendet. Argon hat ein erstes Ionisationspotential von 15,75 Elektronenvolt (eV) und liegt damit höher als das erste Ionisationspotential der meisten anderen Elemente und niedriger als das zweite der meisten anderen Elemente. Die meisten Ionen liegen im Argon Plasma als einfach positiv geladene Ionen vor.

In modernen ICP-MS Geräten werden die Plasmafackeln mit einem Metallschild abgeschirmt (shield torch). Normalerweise werden auf diese Weise abgeschirmte Plasmafackeln in Verbindung mit einer reduzierten Leistung und einem höherem Gasfluss, für die so genannte „kalt Plasma“ - Technik eingesetzt (Jiang, Stevens und Houk, 1988), (Sakata und Kawabtta, 1994) und (Nonose, *et al.*, 1994). Die „kalt Plasma“ -Technik wird für Bestimmung von leicht ionisierbaren Elementen verwendet.

In Verbindung mit einem heißen Plasma wird mit einem abschirmten Plasma die Bildung von doppelt geladenen Ionen minimiert und die Empfindlichkeit gesteigert (Becker und Dietze, 1999).



Abbildung 11: Shield Torch System

3.1.4 Interface und Ionenoptik

Das Plasma arbeitet unter Atmosphären-Druck, das Massenspektrometer bei einem Vakuum von $10 \text{ E}^{-5} \text{ Pa}$. Um diesen Druckunterschied zu gewährleisten werden die Ionen durch einen Sampler-Konus mit einem Innendurchmesser von 1 mm in das Vorvakuum zwischen Sampler- und Skimmer-Konus geleitet.

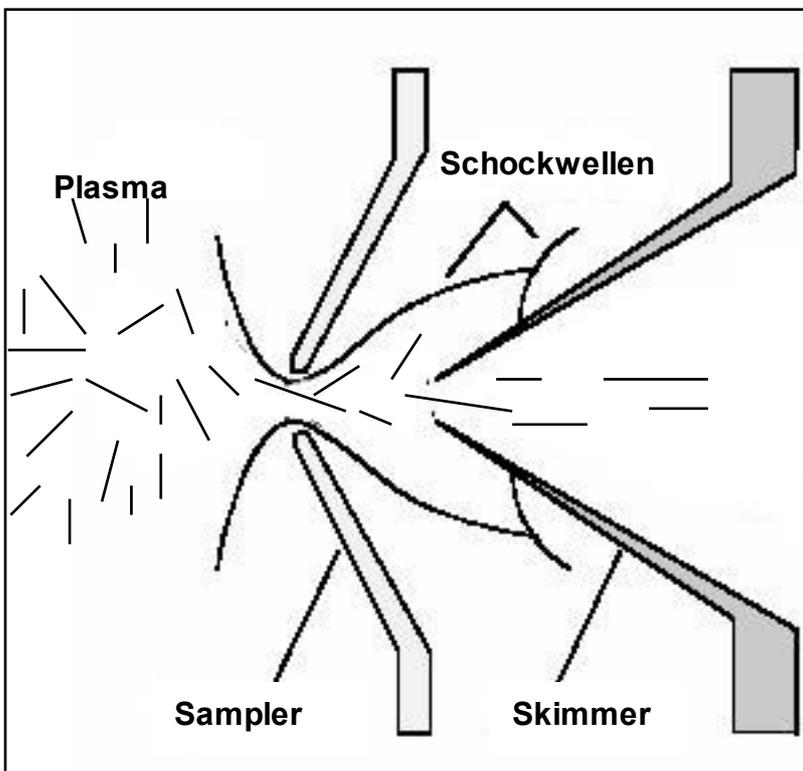


Abbildung 12: Interface

Das Schild, um den Sampler aus einer kälteren Gasschicht, verhindert die Erdung des Plasmas, sodass eine hohe Ionentransmission gewährleistet ist. Bei dem Durchtritt durch den Sampler expandiert das Plasma adiabatisch im Vorvakuumbereich. Durch Kollisionen der Teilchen im Samplerbereich und dahinter, geht ihre ungerichtete Bewegung in eine gerichtete über (Kläntschi, *et al.*, 1996) und erreicht Überschallgeschwindigkeit. Der Skimmer-Konus, mit einem Innendurchmesser von 0,4 mm ist so installiert, dass sich die Schallmauer hinter der empfindlichen Spitze ausbildet. Auf diese Weise wird verhindert, dass die auftretenden Schockwellen zur Zerstörung des Skimmers führen.

Im Interfacebereich zwischen den Konen herrscht ein Druck von 10^2 Pa. Im Vorvakuum zwischen den Konen werden die Spezies aus dem Plasma zusammen mit neutralem Argon aus dem Interface extrahiert, wobei ein Großteil des neutralen, leichten Argons abgesaugt wird. Danach passieren die Ionen den Ionenlinsenbereich, um in das Hochvakuum des Massenspektrometers zu gelangen.

Das Plasma ist nicht nur eine intensive Quelle für Ionen, sondern auch für Photonen und Neutralteile.

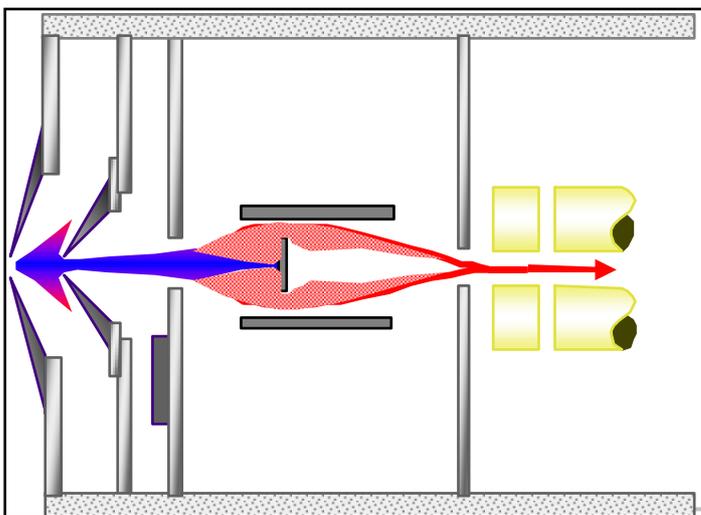


Abbildung 13: Ionenoptik mit Photonenstopp

Da der Detektor für Neutralteilchen und Photonen genauso empfindlich ist wie für Ionen muss gewährleistet werden, dass nur Ionen den Detektor erreichen.

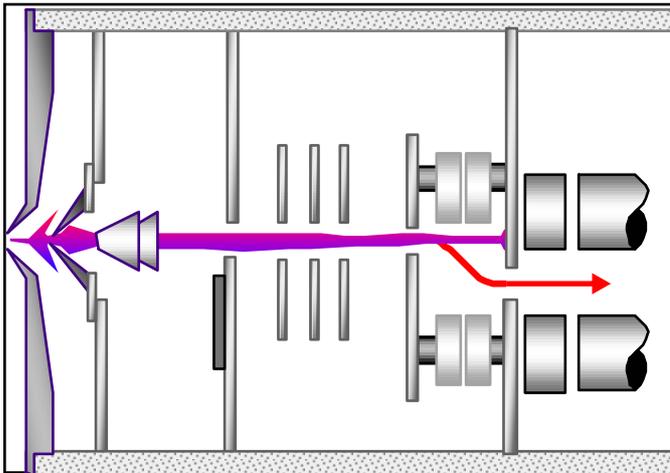


Abbildung 14: Ionenoptik Ionenstrahlumlenkung

In den Abbildungen 13 und 14 sind zwei Möglichkeiten der Trennung von Ionen und Photonen bzw. Neutralteilchen dargestellt.

Die Ionenoptik besteht aus elektrostatischen Linsen und soll die Auftrennung zwischen geladenen Ionen und Photonen bzw. Neutralteilchen bewerkstelligen.

Abbildung 13 zeigt den Einsatz eines Photonenstops, bei dem die Ionen nach einer physikalischen Barriere refokussiert werden und danach in den Quadrupol geleitet werden.

Abbildung 14 zeigt eine „Off Axis“ Anordnung, bei der die geladenen Ionen abgelenkt und in den Quadrupol geleitet werden.

3.1.5 Massenfiter

Bei einem ICP-QMS wird als Massenfiter ein Quadrupol eingesetzt. Der Quadrupol- Massenfiter besteht aus vier Stäben die einander gegenüber in einem Kreis angeordnet sind. Die Stäbe stehen unter Gleichspannung, die zwischen gegenüberliegenden Stäben gleiche, zwischen benachbarten Stäben, entgegengesetzte Vorzeichen haben. Durch Anlegen einer Wechselspannung entsteht zwischen den Stäben ein elektrisches Feld, auf dem sich die Ionen in spiralförmiger Flugbahn in Abhängigkeit ihrer Masse und Ladung zum Detektor bewegen. Für eine gegebene Kombinationen von Wechsel- und Gleichspannung

lässt der Quadrupol nur Ionen eines spezifischen Masse zu Ladungsverhältnisses (m/z) zum Detektor passieren.

Um von einer Masse auf eine größere Masse zu wechseln wird bei konstanter Frequenz der Wechselspannung sowohl die Wechselspannung als auch die Gleichspannung erhöht. Zwar erhöht auch die Änderung der Wechselspannung allein den Wechsel zu einer anderen Masse, jedoch variiert bei diesem Vorgehen die Breite des Massenbereichs, der den Quadrupol passieren kann. Bei hoher Wechselspannung und niedriger Gleichspannung ist es unter Umständen möglich, dass Ionen mit mehreren benachbarten Massen gleichzeitig den Quadrupol durchqueren. Die Parameter des Quadrupol Massenfilters werden durch die Mathieu-Gleichung beschrieben (Schmidt und Gebel, 1999).

$$\frac{m}{z} \propto \frac{DC \times RF \times r_0}{W} \quad (1)$$

m : Masse

DC : Gleichspannung

r_0 : Radius des Quadrupols

W : Frequenz der Wechselspannung

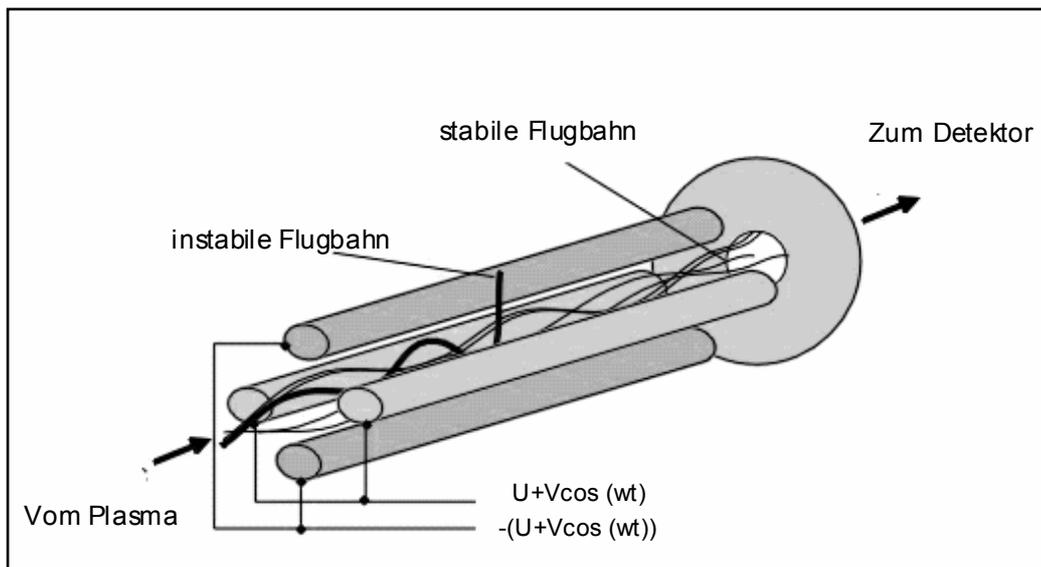


Abbildung 15: Quadrupol Massenfilter

Durch das Funktionsprinzip bedingt, ist es nicht möglich mit einem Quadrupol gleichzeitig mehrere Massen zu trennen. Die an den Stäben anliegenden Spannungen können innerhalb weniger Millisekunden verändert werden, so dass durch ein sehr schnelles Springen von einer zu einer anderen Masse eine quasi-simultane Detektion möglich ist.

3.1.6 Detektor

Nach der erfolgten Trennung im Quadrupol erreichen die Ionen den Detektor. Bei den meisten ICP-MS Geräten wird ein Zwei-Stufen Multiplier mit diskreten Dynoden verwendet. Bei diesem Detektortyp setzen die auftretenden Ionen aus der ersten Dynode, an der eine Spannung von etwa -2500 Volt anliegt, mehrere Elektronen frei, die dann über weitere Dynoden mit immer weiter abnehmender Spannung verstärkt werden. Etwa in der Mitte der Dynodenanordnung wird ein Teil des Stroms als Analogsignal abgegriffen, elektronisch verstärkt, in ein digitales Signal gewandelt und an den Messrechner übertragen. Der Reststrom gelangt auf die nächste geerdete Dynode und wird mit einer Spannung von etwa +1200 Volt über die zweite Hälfte der Dynoden weiter verstärkt.

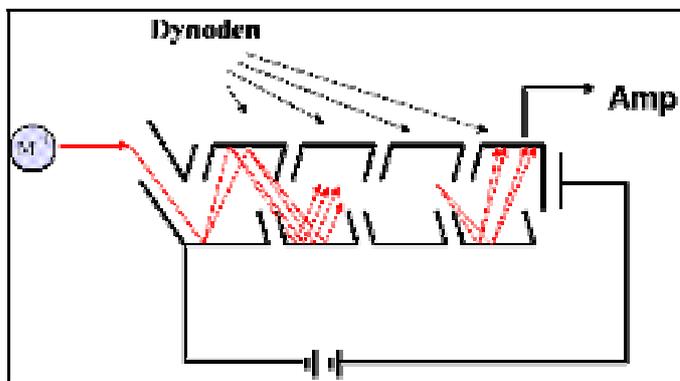


Abbildung 16: Elektronenvervielfacher

Nach etwa 20 Dynoden wird das ankommende Signal mit einer Diskriminatorschaltung in Form von Pulsen gezählt (Schmidt und Gebel, 1999). Um den Detektor vor Schaden durch zu hohe Ströme zu bewahren, wird hinter dem Abgriff der Analogsignale die Spannungsversorgung einer Dynode unterbrochen, sobald das Signal eine bestimmte Höhe überschreitet. Die typischen Zählraten, die zu einer Abschaltung des Puls-Signals führen, betragen etwa 2-5 Millionen Ereignisse pro Sekunde (cps). Wenn mehr Ionen registriert werden, wird nur das Analogsignal für die Auswertung herangezogen (Kläntschi, et al., 1996).

3.2 Interferenzen

Die bei der Bestimmung von Elementgehalten, mit dem ICP-MS, auftretenden Störungen (Interferenzen) lassen sich in zwei Gruppen einteilen.

- Spektrale Interferenzen entstehen aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des eingesetzten Quadrupol Massenfitters zur Trennung von Analyt- und Molekülsignalen bzw. Isotope anderer Elemente auf der „gleichen“ Masse
- Nichtspektrale Interferenzen sind, durch Matrix ausgelöste, Signalsuppressionen oder –erhöhungen.

Im Folgenden soll auf die unterschiedlichen Störungen eingegangen werden, die bei der Bestimmung von Elementgehalten in wässrigen Lösungen entstehen, unter besonderer Berücksichtigung von Meerwasser als Probe.

3.2.1 Isobare Interferenzen

Isobare Interferenzen bezeichnen die Störungen, die durch das Auftreten von Atomen mit der gleichen Massenzahl, aber unterschiedlichen Ordnungszahlen auftreten (z.B. ^{204}Pb & ^{204}Hg). Die chemischen Eigenschaften sind verschieden, aber die physikalischen Eigenschaften sind ähnlich.

Bei Isotopen hingegen ist die Atomzahl (Zahl der Protonen) gleich, aber Zahl der Neutronen ist verschieden (z.B. ^{204}Pb & ^{208}Pb).

Die chemischen Eigenschaften von Isotopen sind gleich, aber die physikalischen Eigenschaften sind verschieden.

Isobare Interferenzen gehören zu den Spektralen Interferenzen und entstehen durch die Überlappung der Massenpeaks von zwei oder mehr Elementen.

Tabelle 4: Isobare Interferenzen

Isotop	AMU	Häufigkeit [%]
V	50	0,25
Ti	50	5,4
Cr	50	4,35
Zr	96	2,8
Ru	96	16,68
Mo	96	5,52
Pb	204	1,4
Hg	204	6,87

Die in Tabelle 4 exemplarisch dargestellten isobaren Interferenzen können mathematisch korrigiert werden, wenn ein störungsfreies Isotop des isobaren Elementes bestimmbar ist. Die Intensität der Interferenz kann über die Isotopenverhältnisse des interferierenden Elementes berechnet und von dem Signal des Zielanalyten subtrahiert werden.

$$^{204}\text{Pb Signal} = ^{204}\text{ Gesamtsignal} - ^{204}\text{Hg}$$

$$^{204}\text{Hg Signal} = ^{200}\text{Hg Signal} \left(\frac{^{204}\text{Hg Isotopenhäufigkeit}}{^{200}\text{Hg Isotopenhäufigkeit}} \right)$$

$$^{204}\text{Pb Signal} = (^{204}\text{Signal}) - \{^{200}\text{Hg Signal} (6,87 / 23,1)\}$$

$$^{204}\text{Pb Signal} = ^{204}\text{Gesamtsignal} - ^{200}\text{Hg Signal} (0,297) \quad (2)$$

3.2.2 Doppelt geladene Ionen

Da der Quadrupol-Massenfilter die Ionen nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung trennt, werden doppelt geladene Elementionen bei der halben Masse des Elementes detektiert. Elemente mit einem zweiten Ionisationspotential über dem des Argon (15 eV) und hoher Differenz zwischen dem ersten und dem zweiten Ionisierungspotential bilden selten doppelt geladene Ionen (Hongsen und Houk, 1996). Die Elemente Kalzium, Strontium und Barium, mit einem zweiten Ionisationspotential von 11,6 eV, 11 eV, 10 eV und einem geringen Unterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Ionisationspotential sind leicht doppelt zu ionisieren. Bei der Bestimmung von Strontium in einer kalziumhaltigen Matrix würde das bedeuten, dass $^{88}\text{Sr}^{++}$ mit dem ^{44}Ca Isotop interferieren würden. Als

Gegenmaßnahmen kann man ein interferenzfreies Isotop auswählen, die Matrix eliminieren, die Plasmatemperatur erhöhen sowie ein abgeschirmtes Plasma einsetzen. Möglichkeiten mit Hilfe der eingestellten Geräteparameter die Bildung doppelt geladener Ionen zu minimieren, finden sich bei Hongsten (Hongsen und Houk, 1996), Vaughan (Vaughan und Horlick, 1986) und Vanhaecke (Vanhaecke, *et al.*, 1992).

3.2.3 Oxidbildung

Neben doppelt geladenen Ionen wird häufig auch die Oxidbildung als Beschreibungsparameter für die Plasmabedingungen benutzt. Oxide werden genau wie Elementionen nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung detektiert. Auftretende Oxide behindern auf den entsprechenden Massen die Detektion der Elementionen. Eine der wichtigsten Oxidstörungen bei der Bestimmung von Elementspuren sind $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ und $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ auf der Masse 56, dem Hauptisotop des Eisens. Die Gegenmaßnahmen sind dieselben wie zur Reduzierung von doppelt geladenen Ionen.

3.2.4 Polyatomare Interferenzen

Eine weitere wichtige Quelle von Störungen sind Molekül- und Clusterionen (Polyatome) mit der gleichen Gesamtmasse wie die der Zielanalyten. Sie können zum einen durch nicht vollständige Zerlegung der Matrix entstehen, zum anderen durch Reaktion im Plasma von Ionen mit Argon, Wasserstoff, Wasser, Sauerstoff und aus allen in der Probenmatrix enthaltenen Bestandteilen.

Tabelle 5: Mögliche Interferenzen bei der Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser

Isotope	Interferierende Spezies	Literatur
V-51	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$, $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}$	Corey, 1992; Xiao, 1994; Gossens, 1992; Reed, 1994
Cr-52	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{NH}$	McLaren, 1987; Evans, 1993; Vaughan, 1991; Vanhoe, 1993
Mn-55	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$, $^{39}\text{K}^{16}\text{O}$, $^{23}\text{Na}^{32}\text{S}$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$	Longbottom, 1994; Vandecasteele, 1993; Tan, 1986
Fe-54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{OH}$, $^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}$	Gossens, 1992; Vaughan, 1991
Fe-56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$	Corey, 1992; Tan, 1986; Reed, 1994
Co-59	$^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{OH}$, $^{23}\text{Na}^{35}\text{ClH}$	Stroh, 1993; McLaren, 1993; Vanhoe, 1994; Platzner, 1994
Ni-58	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$	McLaren, 1985; Platzner, 1989
Ni-60	$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$, $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}$	Longerich, 1990; Reed, 1994; Beauchemin, 1988
Cu-63	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$, $^{40}\text{Ca}^{23}\text{Na}$	Evans, 1993; Longbottom, 1994; Vanhoe, 1993
Cu-65	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}$, $^{40}\text{Ar}^{24}\text{MgH}$	Huang, 1993; Friel, 1990; Gossens, 1992
Zn-64	$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$, $^{40}\text{Ar}^{23}\text{NaH}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$	Laborda, 1994; Vandecasteele, 1993; Tan, 1986
Zn-66	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}$	Vandecasteele, 1993; Evans, 1993; Gossens, 1992
Zn-68	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2$	Vandecasteele, 1993; Evans, 1993; Gossens, 1992
As-75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$	Campbell, 1994; Vanhoe, 1993; Platzner, 1994
Se-78	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{ClH}$, $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ca}$	Völlkopf, 1995; Longbottom, 1994; Laborda, 1994
Se-80	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3$, ^{79}BrH	Balaram, 1993; Ebdon, 1994
Mo-98	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$	Beary, 1993; Vandecasteele, 1993
Cd-111	$^{79}\text{Br}^{32}\text{S}$, $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	McLaren, 1987; Beary, 1993
Cd-112	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$	Graham, 1994
Cd-114	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$	Graham, 1994
Sb-123	$^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{87}\text{Sr}$	Graham, 1994

In Tabelle 5 sind einige der Interferenzen aufgeführt die bei der Elementbestimmung in Meerwasser mittels ICP-QMS stören. Polyatomare Interferenzen können durch den Einsatz eines heißen Plasmas minimiert werden (Vanhaecke, *et al.*, 1992). Um das Plasma nicht abzukühlen, muss die Beladung mit Wasser minimiert und die Plasmaleistung erhöht werden. Um eine möglichst vollständige Dissoziation zu gewährleisten, muss die Verweildauer des Probenaserosols im Plasma erhöht werden. Eine verlängerte Verweildauer im Plasma erreicht man durch einen größeren Abstand zwischen Plasmafackel und Interface, einen großen

Innenrohrdurchmesser der Plasmafackel sowie durch eine optimierte Probenzuführung und Gaseinstellung.

3.2.5 Nichtspektrale Interferenzen

Nichtspektrale Interferenzen resultieren aus der vorhandenen Probenmatrix. Die einfachste zu beobachtende nichtspektrale Interferenz ist die Ablagerung von Matrixbestandteilen an Bauteilen wie Probenzuführung, Sample- und Skimmer-Konen und Ionenoptik (Evans und Giglio, 1993). Ablagerungen auf den Bauteilen innerhalb des ICP-MS können einerseits zu einer Drift der Signale führen, auf der anderen Seite kann es beim späteren Ablösen der Ablagerungen zu Memoryeffekten kommen. Nichtspektrale Interferenzen entstehen zusätzlich aus der Änderung der Aerosolbildung und der damit verbundenen Ionisierung der Probenbestandteile in Abhängigkeit von der Probenmatrix.

Die Tröpfchengröße, des im Zerstäuber erzeugten Aerosols ist abhängig von den Lösemittleigenschaften, wie der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Dichte (Broekaert, 2002). Die Lösemittleigenschaften ändern sich durch die jeweils enthaltene Matrix. Durch den Eintritt von größeren Tröpfchen in das Plasma steigt der Energiebedarf für die Desolvatisierung beziehungsweise Ionisierung. Das auf diese Weise abgekühlte Plasma kann die Probenbestandteile nur verzögert oder nicht mehr vollständig ionisieren.

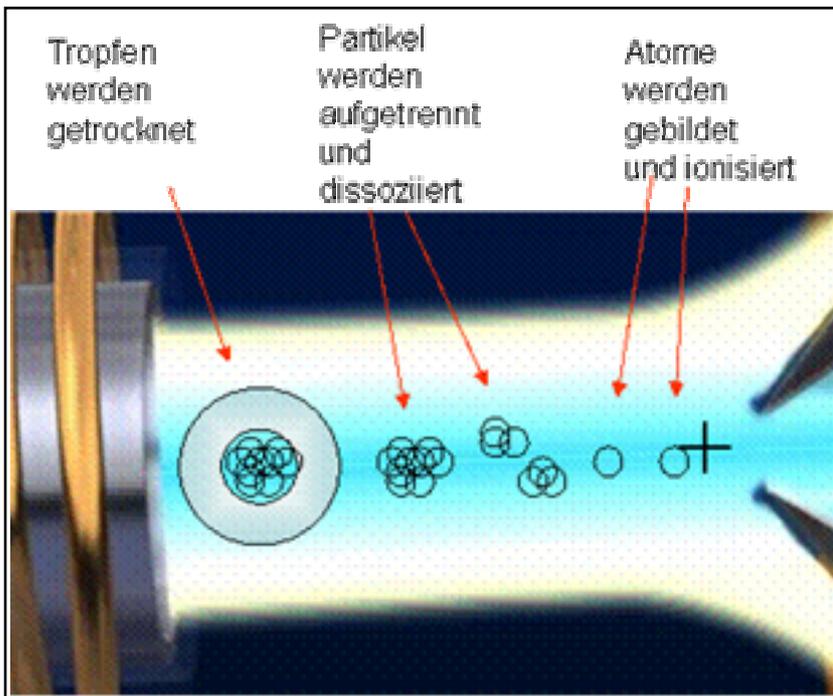


Abbildung 17: Ionisierung

Die Plasmazone, in der alle Analyten ionisiert sind, verschiebt sich in Richtung Interface und führt zu einer Veränderung der Empfindlichkeit.

Elemente großer Massen beeinflussen das Signal von Elementen mit geringer Masse. Bei diesem Raum-Ladungs-Effekt (Space Charge Effect) werden, wie in Abbildung 18 schematisch gezeigt, die Ionen leichter Massen von denen mit großen Massen aus dem zentralen Ionenstrahl verdrängt (Li, Duan und Hieftje, 1995, Chen und Houk, 1996).

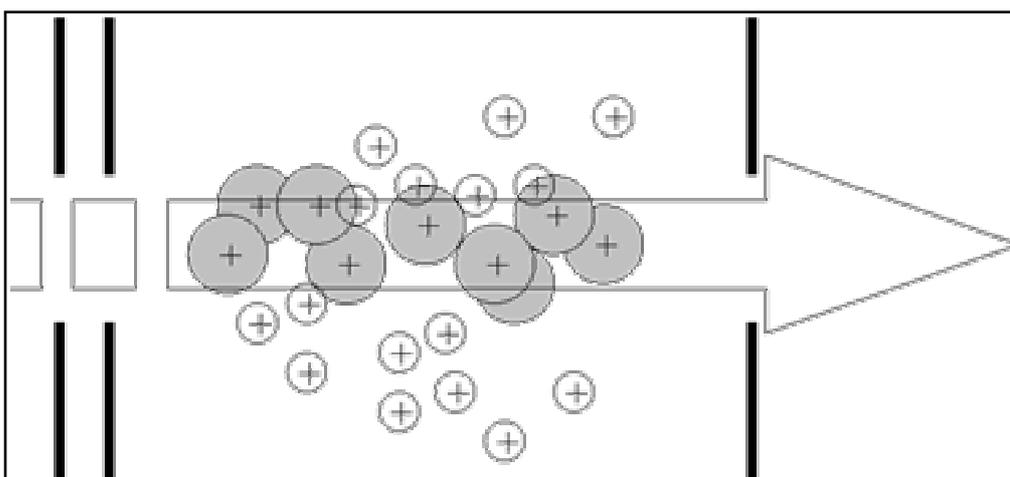


Abbildung 18: Raum-Ladungs-Effekt

Leicht zu ionisierende Elemente wie Natrium und Kalium verbrauchen zuerst die zu Verfügung stehende Ionisationsenergie. Bei einem starken Überschuss leicht zu

ionisierender Elemente können Elemente mit einem höheren Ionisationspotential zum Teil nicht mehr ionisiert werden (Olivares und Houk, 1986).

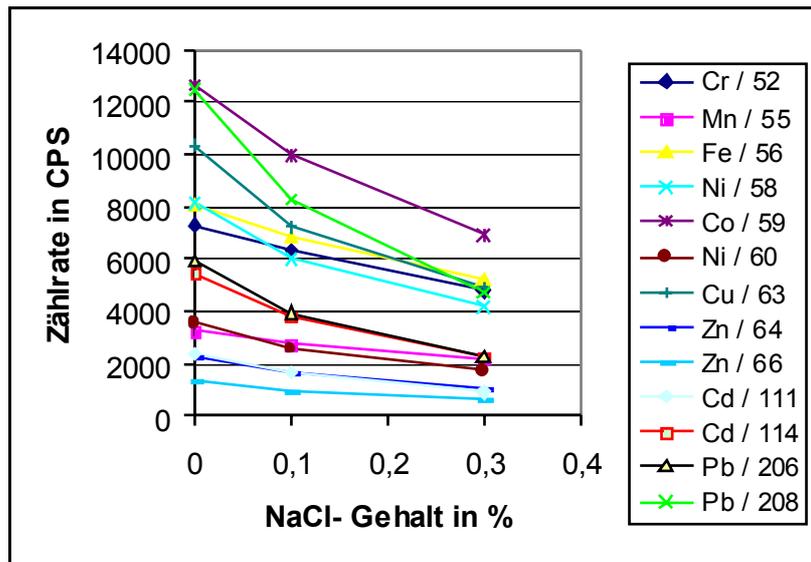


Abbildung 19: Matrixeinfluss bei der Elementbestimmung

Abbildung 19 zeigt die Abhängigkeit von Probenmatrix und Analytsignal. Alle drei Proben wurden mit einer Multielement-Lösung mit jeweils 1 µg/L pro Element versetzt. Der Natriumchloridgehalt variiert von 0 über 0,1 bis 0,3%. Es ist deutlich eine Signalsuppression durch Natriumchlorid als Matrix erkennbar.

Durch die Verdünnung der Probe können nichtspektrale Interferenzen minimiert werden, da der Matrixeffekt von der absoluten und nicht von der relativen Konzentration der Matrixbestandteile abhängt (Geisler, 1999). Eine Veränderung in der Empfindlichkeit kann durch den Einsatz eines internen Standards, der sich ähnlich wie die Zielanalyten verhält, kompensiert werden, da die Analytsignale relativ zum internen Standard aufgenommen werden.

Eine optimierte Probenzuführung mit gekühlter Sprühkammer hilft das Plasma weniger mit Lösungsmitteln zu beladen und die Plasmatemperatur aufrecht zu erhalten. Zusätzlich muss die Verweildauer im Plasma erhöht werden und die Plasmaleistung gesteigert werden.

Um die auftretenden Matrixeffekte bei der Kalibrierung zu berücksichtigen, können die Kalibrierlösungen der Probenlösung angepasst werden. Für besonders komplexe Matrices oder Elementbestimmungen im Ultra-Spurenbereich, wo kein geeigneter Blindwert verfügbar ist, kann das Standard-Additionsverfahren angewendet werden.

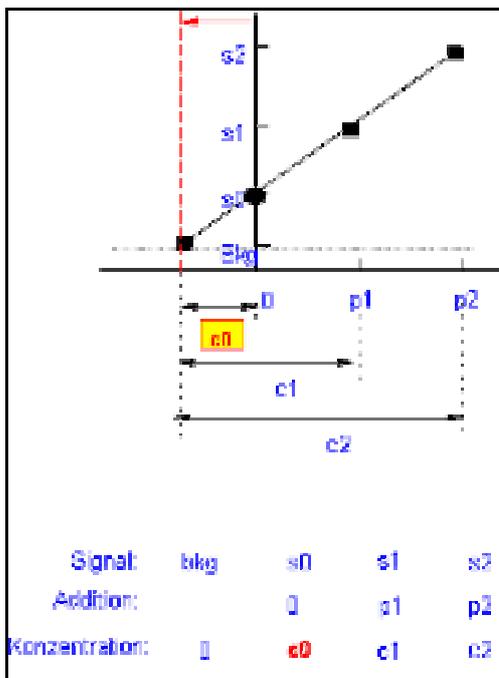


Abbildung 20: Standardadditions Verfahren

Für das Standard-Additionsverfahren wird die Probe in mehrerer Teilproben geteilt. Die Kalibrierstandards mehrerer Konzentrationen werden den Teilproben zugeführt. Die Elementgehalte werden in der Originalprobe und den aufgestockten Teilproben gemessen, die Kalibrierung basiert auf der Summe des Matrixsignals und des Signals der zugegebenen Analyten. Die Konzentration in der Originalprobe c_0 wird, wie in Abbildung 20 gezeigt, aus der erhaltenen Kalibriergeraden berechnet. Für Proben mit gleicher oder ähnlicher Matrix lässt sich die Standard-Addition in eine externe Kalibriergerade überführen.

Zum Ausgleich nichtspektraler Interferenzen eignet sich auch die Isotopenverdünnungs-Analyse (Diemer und Heumann, 1997).

3.3 Reaktions- und Kollisionszellen

In den vergangenen Jahren haben Reaktions- und Kollisionszellen als potentielle Lösungsmöglichkeit für die Reduzierung plasmabasierter Interferenzen wesentlich an Bedeutung gewonnen. Bei Kollisions- beziehungsweise Reaktionszellen wird versucht, die Anzahl der entstandenen Polyatome in einem Multipol durch Kollisionen beziehungsweise Reaktionen mit eingeleiteten Gasen zu minimieren. Der Haupteinsatz ist die Bestimmung von Elementspuren in matrixbeladenen Proben und besonders präzise Isotopenverteilungsmessungen (Becker und Dietze, 2000, Boulyga, *et al.*, 2000). In der Vergangenheit wurden die meisten Arbeiten über Kollisions- und Reaktionszellen von den Herstellern der Geräte veröffentlicht. Dies führte dazu, dass versucht wurde streng zwischen Kollisions- und Reaktionszellen zu unterscheiden (Ingle, *et al.*, 2001). Da Kollisionen induzierte Dissoziationen (KID) ebenso eine Reaktion darstellt, wird im Folgenden der Einfachheit halber von Reaktionszellen gesprochen.

Die Kenntnisse über Ionen-Molekülreaktionen kommen aus der organischen Massenspektrometrie mit Tandem Massenspektrometer (Douglas, 1998), aus der Kernchemie (Lias und Ausloos, 1975), aus der Grundlagenforschung (Barker und Ridge, 1976, Bass, *et al.*, 1975, Su und Su, 1978) und aus den Arbeiten mit Ionenfallen (Koppelaar, Barinaga und Smith, 1994, Eiden, Barinaga und Koppelaar, 1997, March, 2000). Für die Reduzierung von Interferenzen bei Elementbestimmungen mit ICP-QMS wurden als Gase in Reaktionszellen N_2 , Ar, O_2 (Douglas, 1989), He/ H_2 - Mischungen (Ingle, *et al.*, 2001, Du und Houk, 2000, Feldmann, Jakubowski und Stuewer, 1999, Feldmann, *et al.*, 1999), Xe (Rowan und Houk, 1989), CH_4 (Rowan und Houk, 1989, Sloth und Larsen, 2000), NH_3 (Tanner und Baranov, 1999, Tanner, Baranov und Bandura, 2002, Tanner, Baranov und Völlkopf, 2000), H_2 (Turner, *et al.*, 1997). Zum Teil sind die eingesetzten Gase nicht für Reaktionen eingesetzt worden, sondern dienen in der Reaktionszelle als Puffergas zur Fokussierung des Ionenstrahls (Hattendorf und Günther, 2000).

Als Reaktionszellen wurden bisher Oktopole und Hexapole eingesetzt. Der Vorteil von einer Oktopol Anordnung gegenüber einer Hexapol Anordnung liegt in dem kleineren Koeffizienten von Poldurchmesser zu Felddurchmesser, was kleinere Abmessungen der Reaktionszelle erlaubt (Rao und Bhuthani, 1999). Eine Optimierung der Ionentransmission kann durch den Einsatz von konischen oder segmentierten Polstäben (Lock und Dyer, 1999) erreicht werden.

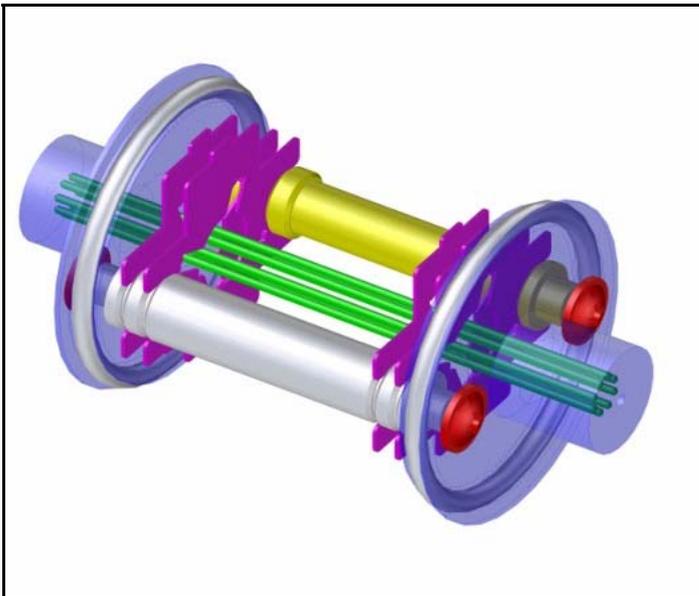


Abbildung 21: Schematischer Aufbau einer Reaktionszelle (Agilent 7500c)

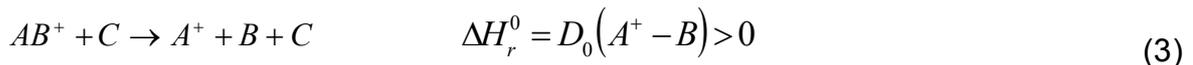
Es gibt verschiedene Wirkungsweisen von Reaktionszellen auf die im Einzelnen eingegangen wird:

- Kollisionen induzierte Dissoziation (KID)
- Ionen- Molekülreaktion
- Energiediskriminierung

3.3.1 Kollisionen-induzierte Dissoziation

Bei der ersten Anwendung einer Reaktionszelle in einer ICP-QMS (Douglas, 1989) wurde versucht, eine Fragmentierung von Polyatomen bei relativ niedrigem Druck (0,1 mPa) mit inerten Gasen wie Stickstoff und Argon herbeizuführen. Bei diesen ersten Versuchen stellte sich heraus, dass der Verlust an Analytzählrate im gleichen Maße erfolgt wie die Fragmentierung von Clusterionen.

Kollisionen induzierte Dissoziation:



$$\text{Kollisionsenergie: } E_{cm} = \frac{m_k}{m_k + m_p} E_{lab} \quad \text{Dissoziationsenergie } D_0(A^+ - B) \quad (4)$$

E_{cm} : Kollisionsenergie im Center of Mass

m_k : Masse des Kollisionsgases

m_p : Masse des Projektilions

E_{lab} : Kinetische Energie die durch den Potentialunterschied in der Laboranordnung im Messgerät erreicht wird

E_{lab} wird in Elektronenvolt (eV) angegeben. Ein Elektronenvolt entspricht der kinetischen Energie, die ein Elektron oder Proton beim Durchlaufen einer Spannungsdifferenz von einem Volt im Vakuum gewinnt (Römpp, 1997).

Für eine Kollisionen induzierte Dissoziation ist es wünschenswert, dass die Masse des neutralen Gases so groß wie möglich ist. Unter solchen Bedingungen wäre der Verlust an Analytsignal allerdings auch am größten (Tanner, Baranov und Bandura, 2002). Die in Tabelle 6 zusammengestellten Dissoziationsenergien sind der Literatur entnommen und beziehen sich ausschließlich auf die Ionen und nicht auf die neutralen Spezies. In den Fällen in denen unterschiedliche Werte in der Literatur angegeben wurden, sind in Tabelle 6 Bereiche für die Dissoziationsenergie angegeben.

Tabelle 6: Dissoziations- und Kollisionsenergien

Molekül	Isobares Element	Masse [amu]	Dissoziationsenergie [eV]	Autor	Kollisionsenergie E_{cm} mit $E_{lab}=17\text{eV}$ Helium
N_2^+	Si	28	8,73	Houk 2001	2,13
CO^+	Si	28	8,35	Nonose 1994	2,13
O_2^+	S	32	6,66	Huber 1979 Nonose 1994	1,89
ArH^+	K	39	3,4-4,04 (6,16)	Rosmus 1979 Pettitt 1980 Lorenzen 1980 Gianturco 1987 Nonose 1994	1,58
ArC^+	Cr	52	0,75 - 0,93	Frenking, 1990	1,21
ArN^+	Fe	54	1,9-2,2	Wong 1989 Frenking 1989 Nonose 1994	1,17
ArO^+	Fe	56	0,31 – 0,63	Nonose 1994 Frenking 1989	1,13
Ar_2^+	Se	80	1,24-1,33	Wadt 1978	0,81
ClO^+	V	51	4,65	Rosenstock 1977 Huber 1979 Baulch 1984	1,24
CaO^+	Fe	56	3,57	Fischer 1990	1,13
NaAr^+	Cu	63	0,16	Walter, 1998	1,01
MgAr^+	Zn	64	0,5	Pilgrim, 1994	1,00
ArCl^+	As	75	0,72 - 2,2	Deakney, 1999	0,86
CaAr^+	Se	80	0,1	Leung, 1999	0,81
SrO^+	Ru, Pd	104	4,88	Dalleska, 1994	0,63
ZrO^+	Ag	107	7,85	Kappes, 1981	0,61
BaO^+	Sm, Gd	154	4,1-5,6	Dalleska, 1994	0,43
LaO^+	Sm, Gd	154	8,23	Huber 1979	0,43
CeO^+	Gd	156	8,3-8,5	Huber 1979	0,43

Für die Berechnung der Kollisionsenergien wurde die bei dieser Arbeit verwendeten Geräteparameter zugrunde gelegt. Die Ionen treten durch die bei etwa 4 Volt eingestellte Extraktionslinse in das Hochvakuum ein und werden zu der Kollisionszelle geleitet, bei der eine Spannung von -13 Volt angelegt ist. Der Potenzialunterschied E_{lab} beträgt bei diesen Arbeitsbedingungen 17 eV. Die Berechnung der Kollisionsenergien in Tabelle 6 bezieht sich ausschließlich auf Helium als Kollisionsgas.

Nur für die in Tabelle 6 rot markierten Polyatome ist eine Kollisionen induzierte Dissoziation unter den gegebenen Voraussetzungen mit Helium als Kollisionsgas möglich.

3.3.2 Ionen-Molekülreaktionen

Im gleichen Jahr, in dem Douglas die Ineffizienz von Kollisionen zur Minimierung von Interferenzen beschrieb, zeigten Rowan und Houk (Rowan und Houk, 1989), dass durch eine gezielte Auswahl des Kollisionsgases isobare Interferenzen reduziert werden können. Bei dem Einsatz einer Reaktionszelle mit ICP-QMS gibt es verschiedene Arten der Ionen Molekülreaktion (Baranov und Tanner, 1999):

- Ladungstransfer
 - $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{Ar}$
- Protonen Transfer
 - $\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$
- Wasserstoffatom Transfer
 - $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$
- Oxidation
 - $\text{Ce}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}^+ + \text{O}$
- Assoziation
 - $\text{Na}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Na} \cdot \text{Ar}^+$

Die Reaktionsbedingungen können am besten mit Hilfe der Kollisionsgasdichte beschrieben werden:

$$I = I_0 \exp(-\sigma n L) = I_0 \exp(-L/\lambda) \quad (5)$$

I = Intensität der Ionen beim Austritt aus der Reaktionszelle

I_0 = Intensität der Ionen beim Eintritt in die Reaktionszelle

σ = Wirkungsquerschnitt

n = Dichte des Reaktionsgases in der Zelle

L = Länge der Zelle

$\lambda = 1/\sigma n$ = mittlere freie Weglänge

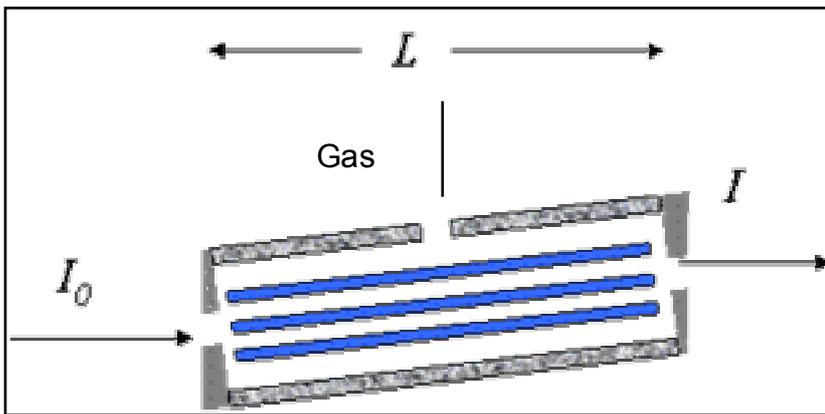


Abbildung 22: Kollisions- Reaktionszelle

Die Gasdichte n in der Reaktionszelle kann unter ausgeglichenen Umständen als proportional zum Gasfluss des Reaktionsgases betrachtet werden.

Für H_2 und He als Reaktionsgas mit einer Flussrate zwischen 0-10 mL/min ergibt sich

$$n = 0 - 2 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle pro cm}^3$$

Der Wirkungsquerschnitt σ kann durch die Langevin Theorie beschrieben werden:

$$\sigma = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \sqrt{\frac{2\alpha}{E_{cm}}} \propto \sqrt{\frac{\alpha}{E_{lab}} \frac{m_1 + m_2}{m_2}} \quad (6)$$

$$\approx 1 - 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad \text{mit } E_{lab} \approx 10 \text{ eV}$$

α Polarisierbarkeit der Gasmoleküle $0,8 - 2,2 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ($H_2 < H_2O < NH_3$)

E_{lab} kinetische Energie der Ionen unter Beobachtungsbedingungen 5- 50 eV

m_1 Ionenmasse 30 – 80 amu

m_2 Masse des Gasmoleküls 2- 20 amu $H_2 < H_2O < NH_3$

Die Langevin Theorie kann angenommen werden für Kollisionen bei thermaler Energie, bei der die Ionen bei neutralen Molekülen einen Dipol erzeugen. Wenn das neutrale Gasmolekül einen permanenten Dipol besitzt, muss für die Berechnung der Kollisionsrate die Langevin Theorie modifiziert werden. Für die Berechnung der Kollisionsrate bei permanenten Dipolen eignet sich die „Average Dipole Orientation“ Theorie (Tanner, Baranov und Bandura, 2002).

3.3.2.1 Reaktionen im Argon Wasserstoff System

Wasserstoff Atomtransfer:

Für den bei niedrigen Energien dominanten Wasserstoff Atomtransfer (Ervin und Armentrout, 1985) ergibt sich:



$$\sigma \approx 1,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad \text{bei } E_{\text{lab}} = 17 \text{ eV}$$

Ladungstransfer:

Ein Ladungstransfer ist dagegen bei hohen Energien dominant (Ervin und Armentrout, 1985) :



$$\sigma \approx 0,4 - 1,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad \text{bei } E_{\text{lab}} = 17 \text{ eV}$$

Der totale Wirkungsquerschnitt ergibt sich aus der Summe der beiden Reaktionen im Argonionen Wasserstoff System: $\sigma \approx 1,9 - 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$.

Beide Reaktionen sind exotherm und laufen daher ohne weitere Aktivierungsenergie ab, für den Fall, dass das Ion mit dem Gasmolekül kollidiert.

Bezogen auf eine Gasdichte von $0,2 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^3 und einer Kollisionszellenlänge von 8 cm ergeben sich nach σnL 0- 40 Kollisionen innerhalb der Kollisionszelle.

3.3.2.2 Reaktionen im Metallionen Wasserstoffsystem

Wasserstoff Atom Transfer:



$$\Delta H_r^0 = D_0(\text{H} - \text{H}) - D_0(\text{M}^+ - \text{H})$$

$$\Delta H_r^0 = 4,47 \text{ eV} - D_0(\text{M}^+ - \text{H})$$

$$\Delta H_r^0 > 0$$

Ladungstransfer:



$$\Delta H_r^0 = IP(H_2) - IP(M)$$

$$\Delta H_r^0 = 15,4eV - IP(M)$$

$$\Delta H_r^0 > 0$$

Sowohl der Wasserstoff Atom Transfer als auch der Ladungstransfer sind endotherm. Beide Reaktionen sind energetisch nicht bevorzugt und laufen daher sehr langsam ab.

Neben den bisher aufgezeigten Reaktionen, die darauf abzielen, die interferierenden Polyatome zu dissoziieren, besteht auch die Möglichkeit, eine Addition durchzuführen. Eiden und Mitarbeiter (Eiden, Barrinaga und Koppelaar, 1997) zeigten, dass Yttrium- und Zirkoniumionen mit der Masse 90 durch Sauerstoff oxidiert werden, wohingegen Strontium mit der Masse 90 nicht oxidiert wurde. Somit konnten für Strontium die isobaren Interferenzen auf der Masse 90 minimiert werden und eine Detektion auf dieser Masse ermöglicht wird.

Bandura et al. (Bandura, Baranov und Tanner, 2001, Bandura, *et al.*, 2001) konnten durch den Einsatz von N₂O als Reaktionsgas, Arsen auf der Masse 91 quantifizieren, da ⁷⁵As⁺ mit NO₂ reagierte und ⁹¹AsO⁺ bildete. Arsen als Monoisotop wird auf der Masse 75 durch ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ und ⁴⁰Ca³⁵Cl⁺ gestört, diese werden aber durch die Zugabe von N₂O nicht oxidiert, sodass. Ähnliche Reaktionen können bei polyatomaren Interferenzen für die Bestimmung von Eisen und Vanadium eingesetzt werden (Bandura, Baranov und Tanner, 2001).

Eine Addition kann nur dann erfolgreich sein, wenn nur die Zielanalyten reagieren und nicht die interferierenden Spezies. Die Masse, auf die der Zielanalyt addiert wird, darf nicht durch andere Ionen gestört sein. Bei Eisen bedeutet dies, dass Eisen mit der Masse 56 oxidiert wird. Eisen wird nach der Addition mit Sauerstoff auf der Masse 72 detektiert, auf der ein Hauptisotop des Germaniums liegt, welches selbst oxidiert wird und somit auf der Masse 88 dem Hauptisotop des Strontiums (Bandura, Baranov und Tanner 2000), liegt. Die Auswahl der geeigneten Reaktionsgase hat im Hinblick auf die möglicherweise entstehenden Nebenprodukte und möglichen neuen Interferenzen sehr sorgfältig zu geschehen.

3.3.3 Energie Diskriminierung

Durch Kollisionen im Inneren der Reaktionszelle werden die kinetischen Energien der durchströmenden Ionen abhängig von der Masse der Ionen, der Größe der Gasmoleküle und dem Wirkungsquerschnitt, reduziert.

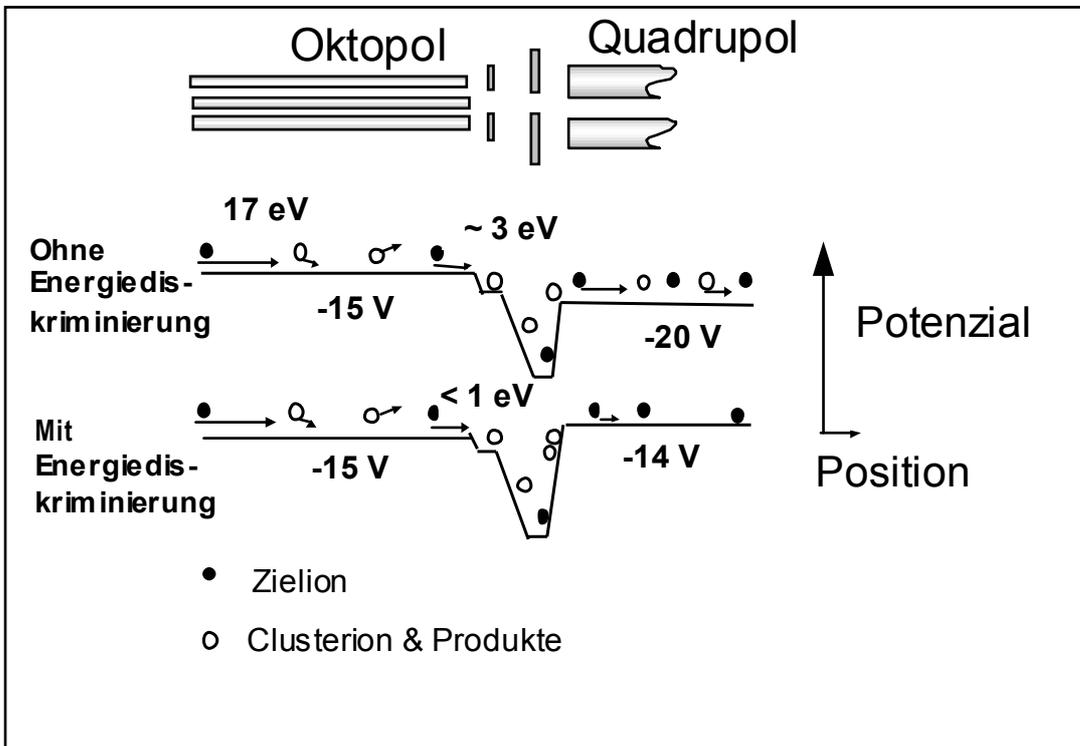


Abbildung 23: Energiediskriminierung

Abbildung 23 zeigt schematisch die Funktionsweise der Energiediskriminierung mit den dazu gehörigen instrumentellen Bauteilen. Die Reduzierung der kinetischen Energie durch wiederholte Kollisionen wird ausgenutzt, um die Reaktionszelle als zusätzlichen Massenfilter einzusetzen. Die Ionenlinsen zwischen der Reaktionszelle und dem Quadrupol haben in diesem Fall eine Filterwirkung und dienen als Barriere für Ionen niedriger kinetischer Energie. Alle kommerziell erhältlichen Reaktionszellen-Instrumente arbeiten unter verschiedenen Namen, wie, „band pass tuning“ (Latino, 2001; Perkin Elmer), „Collision Cell Technologie CCT^{ED}“ (Shaw, 2002; Thermo Elemental) und „Energiediskriminierung“ (Yamada, 2002; Agilent Technologie), mit der Technik der Energiediskriminierung.

4 Praktischer Teil

Der hier vorgestellte praktische Teil umfasst alle Arbeiten die durchgeführt wurden um die Analyse von Elementspuren in Meerwasser zu ermöglichen. Neben den allgemeinen spurenanalytischen Arbeitsbedingungen wird auf die speziellen gerätespezifischen Parameter detailliert eingegangen.

4.1 Systematische Untersuchungen zu der eingesetzten Analysemethode

Bei der vorliegenden Arbeit geht es um die spezielle Anwendung einer neuen Analysemethode für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser. Tabelle 2 auf Seite 12 gibt einen Überblick über die typische Zusammensetzung von Meerwasser.

Vergleicht man Tabelle 2 mit Tabelle 5 auf Seite 36 so wird deutlich, dass bei der Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser mit ICP-QMS eine Vielzahl von spektralen Interferenzen die Analyse stören.

Im Folgenden soll detailliert beschrieben werden, mit welchen Arbeitstechniken es bewerkstelligt werden kann, in einer Matrix, die in mehreren Größenordnungen über den Konzentrationen der Zielanalyten liegt, die Elemente im Ultraspurenbereich zu bestimmen. In Abbildung 24 auf der folgenden Seite sind die einzelnen Bereiche der Optimierung mit den betreffenden Kapitelnummern bezeichnet.

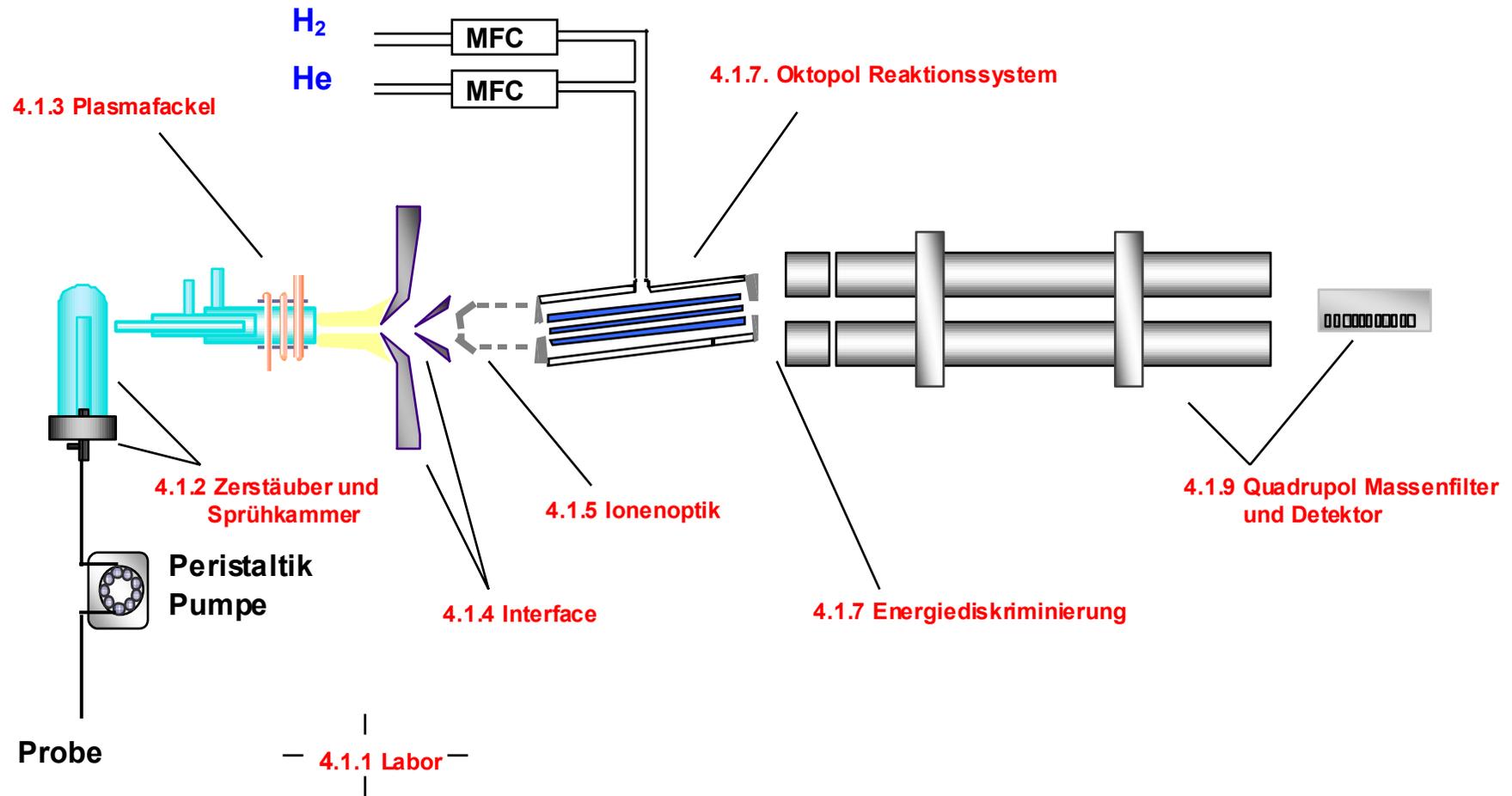


Abbildung 24: Aufbau der verwendeten ICP-QMS mit Oktopol Reaktionssystem

4.1.1 Spurenanalytische Arbeitsbedingungen

Meerwasser des offenen Ozeans gilt als eine der reinsten Flüssigkeiten. Abgesehen von den Hauptbestandteilen des Meerwassers, den Salzen, ist Meerwasser reiner als die meisten kommerziell erhältlichen Säuren. Meerwasser wird häufig in Laboren zur Reinigung und Konditionierung von Analysengeräten verwendet. Dementsprechend groß ist der Aufwand der betrieben werden muss um in einem so „sauberen“ Milieu Ultraspurenuntersuchungen durchzuführen. Ausführliche Beschreibungen zu spurenanalytischen Arbeitsbedingungen finden sich bei Grasshoff (Grasshoff, Kremling und Ehrhardt, 1999), Whyte (Whyte, 1991), Liebemann (Liebemann, 1992) und Howard (Howard und Statham, 1993).

4.1.1.1 Laborinfrastruktur

Das Analysengerät wurde in einem Reinraum der Klasse 10000 betrieben. Alle die Analyse betreffenden Vorbereitungsschritte wurden in diesem Reinraum durchgeführt. Die benutzten Standardlösungen wurden innerhalb des Reinraums in einer Cleanbench bereit.



Abbildung 25: ICP-QMS mit gekapseltem Probenwechsler

Der benutzte Probenwechsler wurde zusätzlich mit einer selbstgefertigten Acrylglashaube versehen, die über eine HEPA Filtermatte mit Raumluft versorgt wurde und über die Abluft des Analysengerätes entlüftet wurde. Neu verlegte Kupferversorgungsleitungen wurden mit Acrylfarbe versiegelt. Der gesamte Inhalt des Reinraums wurde soweit wie möglich metallfrei gehalten.

4.1.1.2 Probengefäße

Es wurden während der Arbeit verschiedene Probengefäße und Reinigungsverfahren auf ihre Eignung für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser untersucht. Die vor der Untersuchung vorhandenen Gefäße für die Umweltanalytik aus Polypropylen (PP) von Sarstedt (Nürnberg, Deutschland) mit farbigem Deckel eigneten sich nicht als Probengefäße für Meerwasser. Trotz mehrfachen Spülens mit verdünnter Salpetersäure waren die Beladungen mit Metallen zu hoch. Polypropylen Gefäße von Sarstedt mit ungefärbtem Deckel waren für die Untersuchungen von Meerwasser geeigneter, da sie weniger Verunreinigungen enthielten. Die Gefäße wurden dreimal mit verdünnter Salpetersäure zunehmender Reinheit jeweils für eine Woche gefüllt (Reimann, *et al.*, 1999).

Da die im vorangegangenen Absatz beschriebene Vorbehandlung von PP-Gefäßen zu aufwendig war, wurden Quarzgefäße (Quarzschmelze Geesthacht, Geesthacht, Deutschland) mit Teflondeckel (hauseigene Werkstatt) gefertigt. Die Quarzgefäße haben den Nachteil, dass die Teflonstopfen in das Gefäß gesteckt werden und damit eine Kontaminationsquelle darstellen.

Als Alternative zu Quarzgefäßen wurden 10 mL PFA Gefäße mit Schraubdeckel (VitLab, Seeheim-Jugenheim) verwendet. Die Kalibrierstandards wurden in PFA-Messkolben bereitet. Die Reinigung der Quarz- wie auch der PFA-Gefäße wurde in einer Dampfreinigungsapparatur der Fima Trabold (Bem, Schweiz) für etwa drei Stunden über siedender Salpetersäure durchgeführt. Die Teflonstopfen für Quarzgefäße wurden etwa eine Stunde in verdünnter Salpetersäure gekocht. Alle verwendeten Pipettenspitzen wurden mehrfach mit verdünnter Salpetersäure gespült.

4.1.1.3 Reagenzien

Das eingesetzte Reinstwasser wurde mit einer Reinstwasseranlage Mili-Q plus mit vorgeschalteter Umkehrosmose Elix 3, (Millipore, Molsheim, Frankreich) mit einer Qualität von 18,2 M Ω /cm gewonnen. Die Multielementstammlösung für die Herstellung von Kalibrierstandards, wurde wöchentlich aus zertifizierten Einzel-elementstandards der Elemente Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Selen, Molybdän, Cadmium, Blei und Uran (Merck, Darmstadt, Deutschland) hergestellt. Die verdünnten Kalibrierstandards wurden täglich neu angesetzt. Die Verdünnungen der eingesetzten käuflichen Multielementstandards ICP-IV und VI (Merck, Darmstadt, Deutschland) wurden auf Bedarf frisch angesetzt. Für systematische Untersuchungen wurde ein künstliches Meerwasser aus 24,7 g/L NaCl, 0,67 g/L KCl (Suprapure, Merck, Darmstadt, Deutschland), 1,36 g/L Ca·2H₂O, 4,66 g/L MgCl₂·6H₂O, 6,29 g/L MgSO₄·7H₂O und 0,18 g/L NaHCO₃ (p.a. Merck, Darmstadt, Deutschland) angesetzt.

Alle Proben wurden zehnfach verdünnt und mit Salpetersäure auf 1 % v/v angesäuert. Für die Untersuchung von Meerwasser wurden Salpetersäuren von Merck (Suprapure), von Tamapur (Tama Chemicals, Tokyo, Japan) und im Subboilingverfahren selbstgereinigte Salpetersäure getestet. Die eingesetzten Säuren wurden mit Hilfe der Total Röntgenfluoreszenz Analyse auf ihre Reinheit untersucht und mit den zertifizierten Werten verglichen. Die Reinheit von suprapurer Salpetersäure mit zertifizierten Werten für die meisten Metalle <1 μ g/L reichte für die Untersuchung von Metallspuren in Meerwasser nicht aus, da bei einem Ansäuern der Proben mit 1 % dieser Salpetersäure der Elementgehalt in Meerwasser überschritten wird. Die durch das Subboiling-Verfahren gereinigte suprapure Salpetersäure zeigte nicht die gewünschte Reinheit.

Die Salpetersäure Tamapure-AA-100 konnte als einzige von den getesteten Salpetersäuren für das Ansäuern von Meerwasser eingesetzt werden. Für die Spüllösungen und zum Reinigung wurde Salpetersäure (suprapur) von Merck verwendet.

Die verwendeten Gase, Helium und Wasserstoff hatten eine Reinheit von 99,999 % (Messer-Griesheim, Lübeck, Germany). Untersuchungen von Yamada (Yamada, Takahashi und Kenichi, 2002) zeigten, dass die Reinheit der Gase ausreichend ist und wesentliche Reaktionen nicht von den Nebenbestandteilen in den Gasen verursacht wurden.

Eine Reinigung oder Trocknung der Gase wurde nicht eingesetzt.

4.1.2 Eingesetzte Zerstäuber und Sprühkammer

Für die Ultraspurenbestimmung von Elementen in stark Matrix beladenen Proben werden besondere Ansprüche an das Probenzuführungssystem gestellt. Die aus PFA bestehenden Probenzuführungsschläuche wurden so kurz wie möglich gehalten, um ein schnelles Probenwechseln mit minimierten Memoryeffekte zu ermöglichen. Die verwendeten Tygon[®] Peristaltikschläuche wurden auf 10 cm gekürzt und vor dem Einsatz eine Woche in Salpetersäure konditioniert, um mögliche Kontaminationen zu vermeiden. Da die zu untersuchenden Proben im Original einen Salzgehalt von etwa 3 % aufweisen, kamen für die Wahl des geeigneten Zerstäubers nur solche in Frage, die besonders geeignet sind hohe Salzfrachten zu tolerieren. Die besondere Problematik von hohen Salzfrachten liegt darin, dass die meisten Zerstäuber unter Salzmatrixeinfluss verstopfen, beziehungsweise die Salzkruste nicht reproduzierbar und unvermittelt abgeben. Wie in Kapitel 3.1.1 auf den Seiten 20 bis 22 beschrieben eignen sich für hohe Salzfrachten besonders ein Babington Zerstäuber aufgrund seiner großen Probenöffnung sowie ein aus PFA gefertigter Micro-Flow Zerstäuber, der aufgrund seiner inerten Oberflächen, nicht zur Salzkrustenbildung neigt.

Der Babington Zerstäuber wurde als standardmäßig installierter Zerstäuber der Firma Agilent Technologies verwendet. Ein PFA Micro-Flow Zerstäuber (Elemental scientific Instrumentation, Omaha NE, USA) mit einer angegebenen Zerstäubungsrate von 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ wurde mittels PFA Endkappe ohne Dichtringe auf die Glassprühkammer installiert. Beide Zerstäuber wurden auf ihre Eignung für die Elementspurenbestimmung in Meerwasser sorgfältig überprüft.

Sowohl der Babington als auch der PFA Micro-Flow Zerstäuber zeigten auch nach längeren Arbeiten mit Meerwasser keine Anzeichen von Salzverkrustungen. Der Babington Zerstäuber braucht 2 mL Probe in der Minute, der PFA Micro-Flow Zerstäuber braucht gemessene 400 μL in der Minute. Die Zerstäubungseffizienz liegt bei einem Babington Zerstäuber unter 5 %, bei dem verwendeten PFA Micro-Flow Zerstäuber bei ermittelten 11 %. Die Empfindlichkeit des ICP-QMS unter Verwendung eines Babington Zerstäubers liegt für Yttrium bei etwa 18000 Counts per second (CPS), unter Verwendung eines PFA Micro-Flow Zerstäuber bei 50000 CPS, jeweils ermittelt ohne zusätzliche Einleitung von Gasen in die Reaktionszelle.

Beide Zerstäuber sind sehr Robustheit gegenüber salzhaltigen Matrices und gut geeignet für die Untersuchung von Elementspuren in Meerwasser, der PFA Micro-Flow Zerstäuber ist aber aufgrund seiner höheren Effizienz und der mit ihm erreichten höheren Empfindlichkeit besser geeignet, um Elementspuren im Ultraspurenbereich mit einem ICP-QMS zu bestimmen.

Tabelle 7: Zerstäuber- und Sprühkammerparameter

	Babington Zerstäuber	PFA Micro- Flow- Zerstäuber
Pumpgeschwindigkeit	0,08 Umdrehungen pro Sekunde	0,15 Umdrehungen pro Sekunde
Carrier Gas	1,2 L/min	0,8 L/min
Makeup Gas	0 L/min	0,3 L/min
Sprühkammertemperatur	275 K	275 K

In Lösungen, bei denen die Matrixbestandteile ein niedrigeres Ionisationspotential als die Zielanalyten haben, wird ein Großteil der zur Verfügung stehenden Energie zuerst dafür verbraucht, die Matrixbestandteile zu ionisieren, bevor die Zielanalyten ionisiert werden können. Im Meerwasser stören auf diese Art besonders Natrium (5,1 eV) und Kalium (4,3 eV) die Ionisierung der meisten Metalle, mit einem ersten Ionisationspotential zwischen 6 und 9 eV.

Um dem erhöhten Energiebedarf gerecht zu werden muss die Temperatur im Plasma besonders hoch sein. Eine Temperaturerhöhung im Plasma kann unter anderem dadurch erreicht werden, dass die aufzuwendende Energie für die Desolvatisierung innerhalb des Plasmas minimiert wird. Eine Möglichkeit die Desolvatisierungsenergie zu minimieren, besteht darin, den Eintrag von Flüssigkeit in das Plasma zu minimieren. Ein minimierter Eintrag von Lösungsmittel kann zum einen durch einen effizienten Zerstäuber erreichen werden, zum anderen durch eine Reduzierung der Tröpfchengröße in einer gekühlte Sprühkammer, wie in Abbildungen 8 und 9 auf Seite 25 gezeigt. In der hier vorliegenden Arbeit wurde mit einer auf 275 K abgekühlten Sprühkammer gearbeitet. Zerstäuber und Sprühkammer mussten während der gesamten Meerwasseruntersuchungen nicht gereinigt werden.

4.1.3 Plasmafackel

Für die Meerwasseruntersuchungen wurde eine Standard „Fassel-Torch“ aus Quarz, mit einem Innenrohrdurchmesser von 2,5 mm verwendet. Durch den großen Innenrohrdurchmesser wird die Verweildauer des Probenaaerosols im

Plasma gesteigert. Wie unter 3.2.5 auf Seite 39 beschrieben wurde, ist es bei einer Probe mit leicht ionisierbaren Matrixbestandteilen wichtig, die Verweildauer und die Temperatur im Plasma zu erhöhen, um die vollständige Ionisation aller Probenbestandteile zu gewährleisten.

Das verwendete Analysengerät war zusätzlich mit einem Platinschild um das Ende der Plasmafackel ausgerüstet. Beobachtungen, nach denen die Oxidbildungsrate bei der Verwendung eines Schildes ansteigt, (Becker und Dietze, 1999) konnten nicht gemacht werden. Während der Untersuchungszeit wurde eine Oxidbildungsrate von etwa 1,5 % erreicht. Die Rate an doppelt geladenen Ionen konnte unterhalb von 2 % gehalten werden. Der Abstand zwischen Plasmafackel und Sampler wurde während des Untersuchungszeitraums von 10 mm auf 8 mm reduziert. Durch die Reduzierung des Abstandes wurde eine Steigerung der Empfindlichkeit erreicht.

Die Plasmafackel wurde zur Reinigung einmal im Monat in 5%iger Flusssäure gekocht.

4.1.4 Interface

Es wurden ausschließlich Konen aus Nickel verwendet. Der Einsatz von Platinkonen konnte in dieser Arbeit nicht erfolgen, da aufgrund der hohen Plasmatemperaturen eine hohe Wärmeableitung im Interfacebereich notwendig ist, die Platinkonen nicht gewährleisten können. Auf eine weitere Optimierung der Skimmer / Sampler Konfiguration soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie gerätetechnisch vorgegeben war. Nähere Erläuterungen zu den Extraktionsprozessen finden sich bei Niu und Houk (Niu und Houk, 1996).

Durch die starke Belastung mit Meerwasser wurde eine häufige Reinigung der Sampler- und Skimmerkone notwendig. Einmal pro Woche wurden beide Kone in 5%iger Salpetersäure im Ultraschallbad gereinigt.

4.1.5 Ionenoptik

Die Ionenlinsen haben die Aufgabe, den durch das Interface eintretenden Ionenstrahl zu bündeln und die im Plasma entstandenen Photonen und Neutralteilchen zu eliminieren. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten ICP-QMS wurde ein Teil der Ionenlinsen durch ein Oktopol-Reaktionssystem ersetzt, da dieses den Ionenstrahl ebenfalls bündelt. Das Design und die Einstellungen der Ionenlinsen können einen wesentlichen Beitrag zur Minimierung von Interferenzen bei ICP-QMS Messungen liefern.

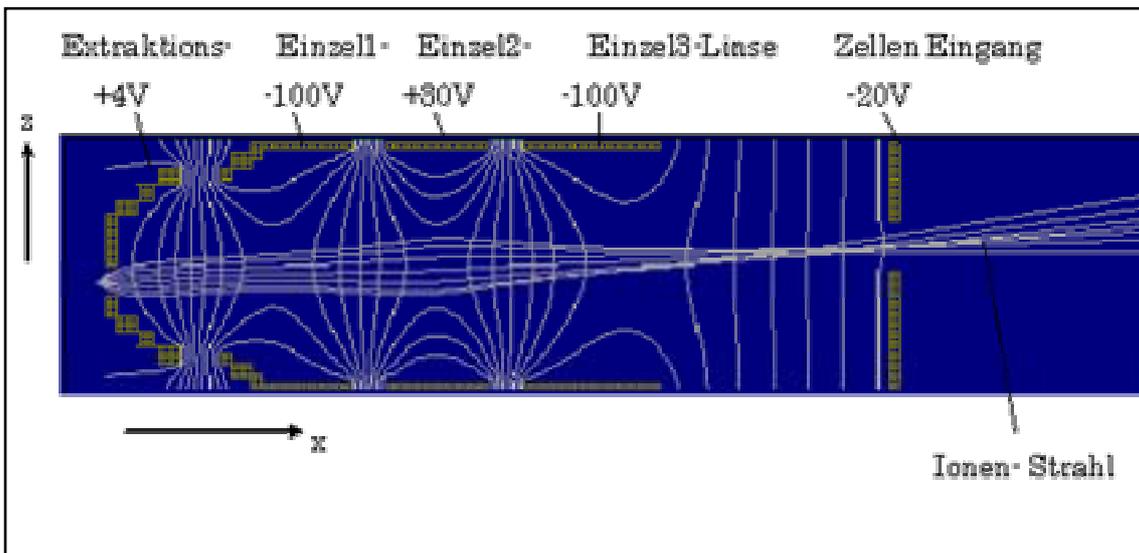


Abbildung 26: Schematischer Aufbau des Linsensystems

Besonders bei stark matrixhaltigen Proben muss die Einstellung der Ionenlinsen sehr sorgfältig geschehen, um eine vollständige Erfassung des Ionenstrahls zu gewährleisten.

Da bei der eingesetzten ICP-QMS, anders als in Abbildung 13 und 14 auf Seiten 29 und 30 dargestellt, sowohl ein Photonenstop als auch ein „off axis“ Linsensystem fehlt, musste das Design des Linsensystems verändert werden.

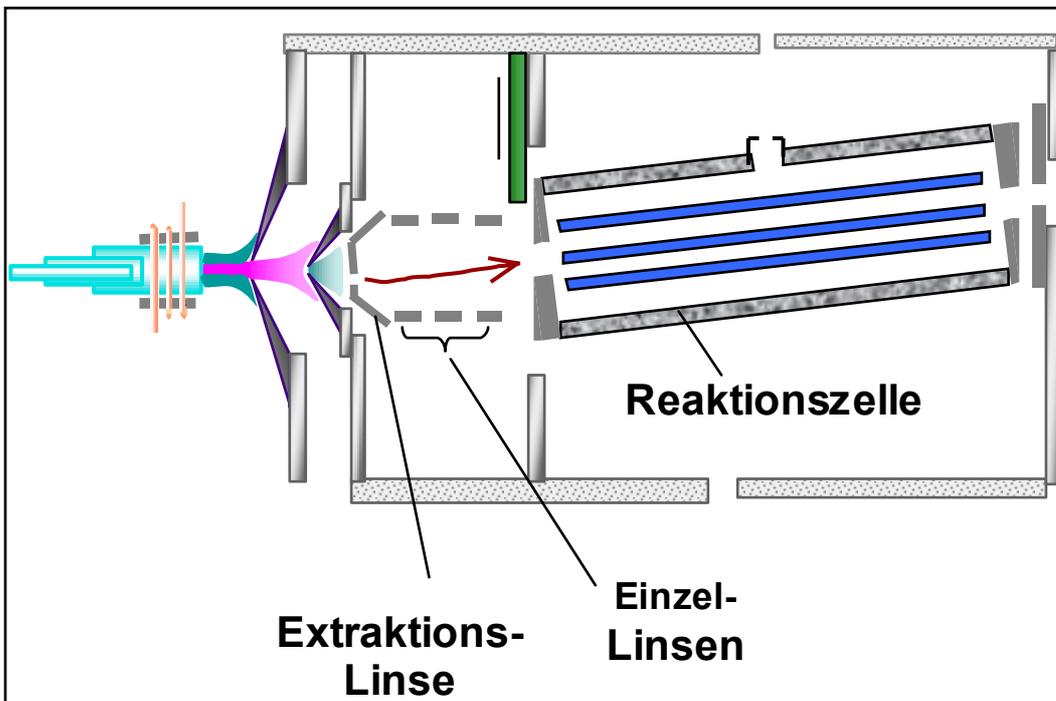


Abbildung 27: Ionenoptik und Reaktionszelle

Die in Abbildung 27 dargestellte Ionenoptik hat als Besonderheit, die Öffnung in der Extraktionslinse nicht in der Mitte, sondern außerhalb des Zentrums der Ionenflugbahn.

Diese Anordnung wurde in ähnlicher Form erstmals von Tanner (Tanner, Cousins und Douglas, 1994a, Tanner, Douglas und French, 1994) unter dem Namen „Reducer“ veröffentlicht, fand aber bisher in keinem kommerziell erhältlichen Gerät Anwendung. Tanner und Mitarbeiter fanden heraus, dass mit der Anordnung Sampler Konus, Skimmer Konus und Reducer sich die Raum-Ladungs Effekte deutlich reduzieren lassen und ein Verlust an Empfindlichkeit durch den Reducer auf diese Weise kompensiert werden kann. Durch die außerhalb des Zentrums des Ionenstrahls angebrachte Bohrung in der Extraktionslinse wird der Eintrag von Photonen und Matrixbestandteilen in das Ionenlinsensystem minimiert, so dass eine Reinigung der Linsen nur einmal im Monat zu erfolgen hat. Eine zusätzliche Barriere für Neutralteilchen bildet die schräg nach oben weisende Reaktionszelle.

Tabelle 8: Einstellungen Ionenlinsen

	Standard Modus	Reaktions Modus
Extraktionslinse [V]	3 bis 6	3 bis 6
Einzellinsen 1 und 3 [V]	-100 bis -80	-100 bis -80
Einzellinse 2 [V]	10 bis 20	10 bis 20
Reaktionszellen Eingang [V]	-15 bis -10	-25 bis -17
Reaktionszellen Ausgang [V]	- 9 bis -7	-17 bis -12
Plate Bias [V]	- 40 bis - 30	-40 bis -30
Oktopol RF Amplitude [V]	180 bis 200	180 bis 200
Oktopol Bias [V]	-8 bis -6	-15 bis -13
Quadrupol Bias [V]	Etwa 3 Volt über Oktopol Bias	Etwa 1 bis 1,5 Volt über Oktopol Bias

Bei der Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser wurde die Spannung der Extraktionslinse bei etwa 3-5 Volt gehalten, die normale Einstellung für die Elementbestimmung mit einem ICP-QMS liegt bei etwa -150 Volt. Die Einstellung der Extraktionslinse im leicht positiven Bereich wird weiche Extraktion (soft extraction) genannt. Eine weiche Extraktion wird eingesetzt um ein Ablösen der auf Extraktionslinse befindlichen Ablagerungen zu vermeiden. Die bei der Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser entstehenden Ablagerungen von Natrium- und Kalziumsalzen führen bei einer Ablösung zu Memoryeffekten. Die leicht positive Spannung ist geeignet, um Störungen durch Matrix zu reduzieren (Hu, Clemons und Houk, 1993, Hu und Houk, 1993a), zu Lasten einer niedrigeren Empfindlichkeit. Caruso und Mitarbeiter (Sheppard, Shen und Caruso, 1991) erniedrigten die Spannung der Extraktionslinse von -200 auf -300 Volt für die Bestimmung von Elementgehalten in stark matrixbeladenen Proben. Mit einer Extraktionsspannung von -150 Volt wurde in dieser Arbeit eine bessere Empfindlichkeit erreicht, durch den Anstieg der Hintergrundwerte war diese Einstellung jedoch nicht für Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser geeignet. Die Spannungen für die Einzellinsen 1 und 3 wurden auf niedrigste Hintergrundwerte optimiert. Durch eine Spannung von -100 Volt wurde eine höhere Empfindlichkeit erreicht aber auch höhere Hintergrundwerte. Das Optimum für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser liegt bei ca. -80 Volt, für die

Einzellinsen 1 und 3. Die Einstellungen für die Einzellinse 2 und den Plate Bias wurde täglich auf maximale Empfindlichkeit optimiert.

4.1.6 Systematische Untersuchungen zu der eingesetzten Reaktionszelle

Das verwendete ICP-QMS 7500c von Agilent Technologies verfügt über eine Oktopol Reaktionszelle. Die Reaktionszelle ist zwischen den Ionenlinsen und dem Massenfilter im Hochvakuum installiert. Die Länge der Zelle beträgt 8 Zentimeter die Ein- und Ausgänge haben einen Innendurchmesser von etwa 1 Millimeter. Die aus Edelstahl geformten acht gleichartigen Pole sind rund und nicht segmentiert. Die Zuleitungen der verwendeten Gase erfolgten über Edelstahlleitungen und wurden über Software gesteuerte Gasflussminderer, die auf die verwendeten Gase kalibriert waren, zwischen 0 und 10 mL/min reguliert. Eine Gasreinigung wurde nicht durchgeführt. Während des gesamten Untersuchungszeitraums wurde die Reaktionszelle mehrfach geöffnet und auf Ablagerungen hin untersucht. Eine Verschmutzung innerhalb der Reaktionszelle konnte nicht festgestellt werden.

Die Auswahl der verwendeten Gase für die Reaktionszelle erfolgte unter dem Gesichtspunkt, dass möglichst viele Elemente gleichzeitig bestimmt werden sollten. Daher fiel die Wahl auf Wasserstoff und Helium. Reaktivere Gase wurden nicht eingesetzt, da die Entstehung von Reaktionsbeiprodukten die Bestimmung von vielen Elementen gleichzeitig erschwert oder unmöglich macht.

Nach der Auswahl der Gase wurden für Wasserstoff und Helium die optimalen Gasflüsse ermittelt. Die optimalen Gasflüsse wurden zuerst unter Einsatz des Babington Zerstäubers und später auch mit einem PFA Micro-Flow Zerstäuber ermittelt.

4.1.6.1 Optimierung der Reaktions-Gasflüsse unter Verwendung eines Babington Zerstäubers

Für die Bestimmung des optimalen Gasflusses wurden, je nach zu erwartenden Interferenzen, unterschiedliche Methoden angewandt.

Für die Ermittlung der optimalen Gasflüsse zur Minimierung der Argonplasma-basierten-Interferenzen, wie auf den Massen 56 (ArO^+) und 78 (ArAr^+) ist eine Bestimmung der Elemente in Reinstwasser (RW) ausreichend. Bei der in Abbildung 28 dargestellten Gasflussabhängigkeit wurde mit dem Babington Zerstäuber und mit Reinstwasser gearbeitet.

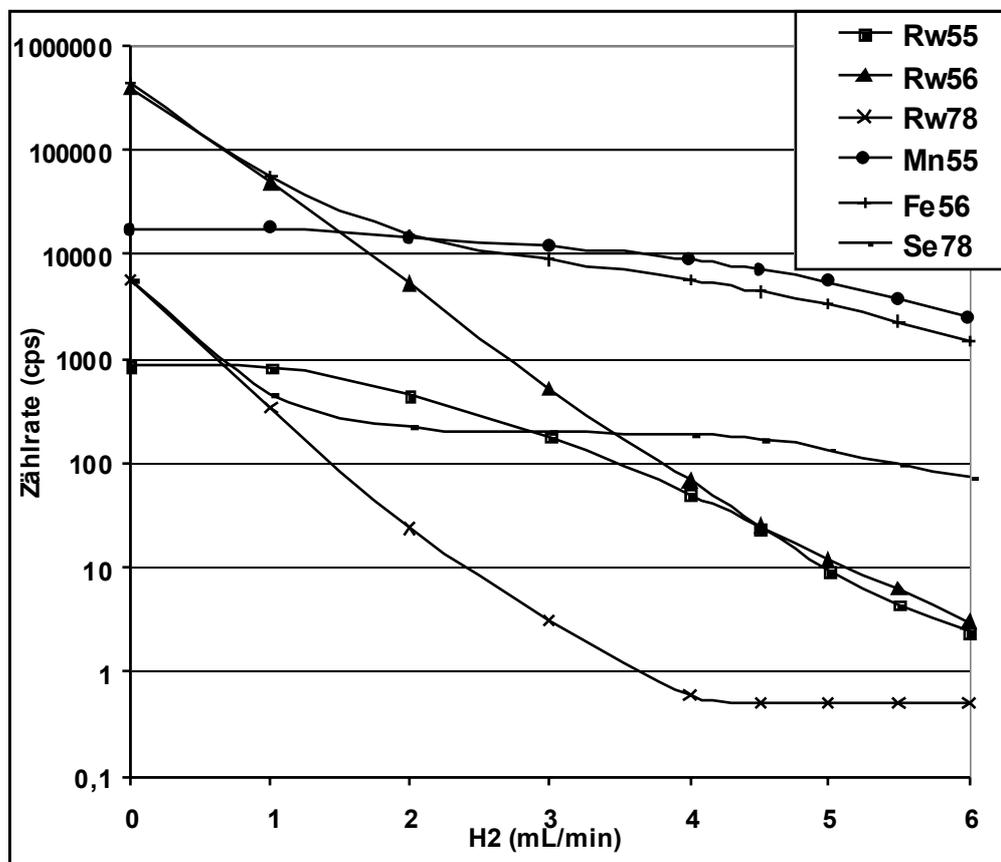


Abbildung 28: Zählraten für Reinstwasser (Rw) und Isotope von Mn, Fe und Se mit einem Elementgehalt von 1 $\mu\text{g/L}$ in Abhängigkeit von der Wasserstoffzufuhr in die Reaktionszelle

Für die Ermittlung der optimalen Gasflüsse wurde die „background equivalent concentration (BEC)“ ermittelt:

$$\text{BEC } [\mu\text{g/L}] = \frac{\text{Hintergrund Zählrate [cps]} \times \text{Konzentration in der Probe } [\mu\text{g/L}]}{\text{Zählrate Probe [cps]} - \text{Hintergrund Zählrate [cps]}} \quad (11)$$

In Abbildung 28 sind die BEC Werte für die Elemente Mangan, Eisen und Selen, ermittelt in Reinstwasser in Abhängigkeit von den eingestellten Wasserstoffgasflüssen dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass ohne die Zuführung von Wasserstoff die Elemente Eisen und Selen sich nicht bestimmen lassen, da die Zählraten für Reinstwasser und Probe mit 1 µg/L Gehalt fast identisch sind. Die BEC Werte wurden für alle Elemente mit beiden Gasen ermittelt. Der Übersichtlichkeit halber sind hier nur einzelne Beispiele dargestellt. Aus den ermittelten BEC Werten konnten die optimalen Gasflüsse für die Gase ermittelt werden. Die Gase, die für die Bestimmung der jeweiligen Elemente am besten geeignet sind, konnten ebenfalls aus den ermittelten BEC Werten bestimmt werden.

In Abbildung 29 ist zu erkennen, dass für Selen der optimale Wasserstoffgasfluss zwischen vier und fünf Millilitern pro Minute liegt. Für Mangan und Eisen liegt der optimale Gasfluss oberhalb von 5 mL/min. Da das Ziel eine möglichst schnelle Bestimmung von Elementen in Meerwasser war, ist die Einstellung des Gasflusses eine Kompromisslösung und wurde auf 5 mL/min Wasserstoff festgelegt.

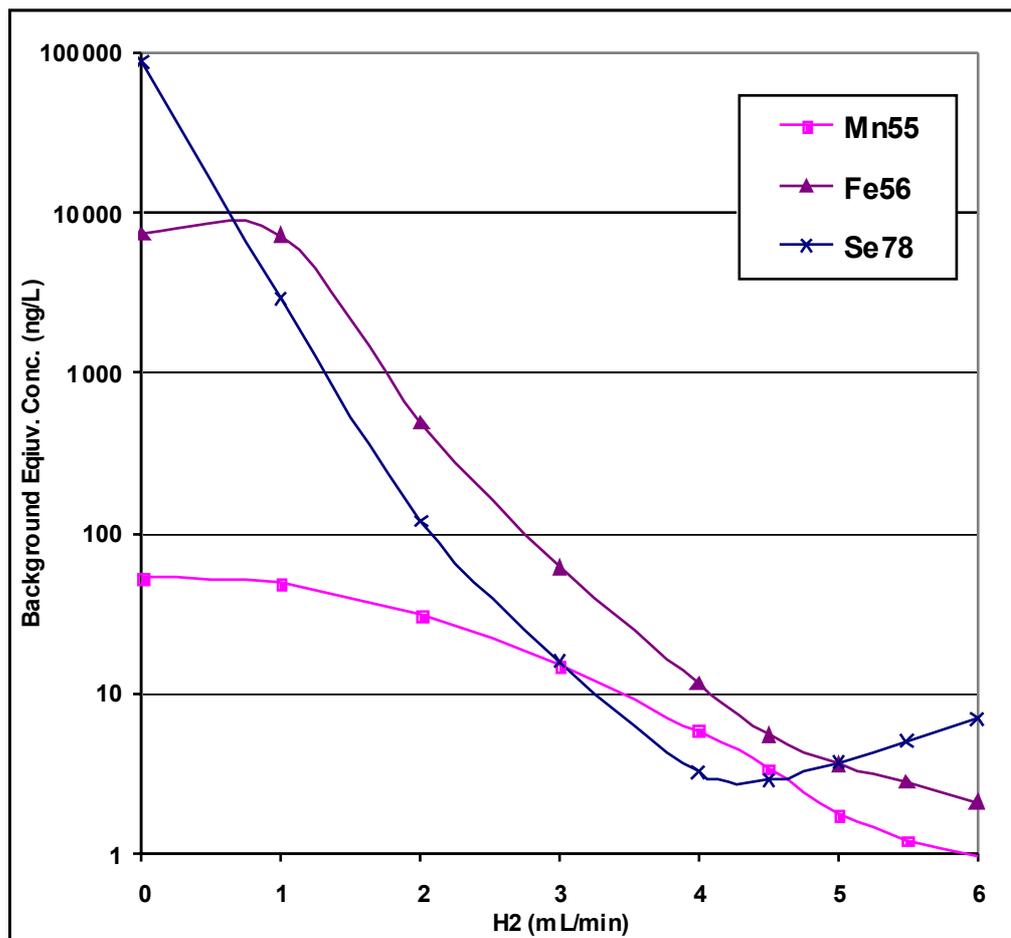


Abbildung 29: BEC für die Isotope Mn56, Fe56 und Se78 in Reinstwasser

Abbildungen 30 und 31 zeigen die Abhängigkeiten der Zählraten und des BEC vom Heliumgasfluss in der Reaktionszelle. Da Helium vorzugsweise eingesetzt wird, um Matrix basierte Interferenzen zu minimieren, wurde die Gasflussoptimierung in einer 0,3%igen NaCl-Lösung durchgeführt und nicht mit Reinstwasser. Eine 0,3 %ige Natriumchloridlösung entspricht in ihrem Natriumchloridgehalt einem 10fach verdünnter Meerwassermatrix und kann Na^+ und Cl^- bedingte polyatomare Interferenzen gut simulieren.

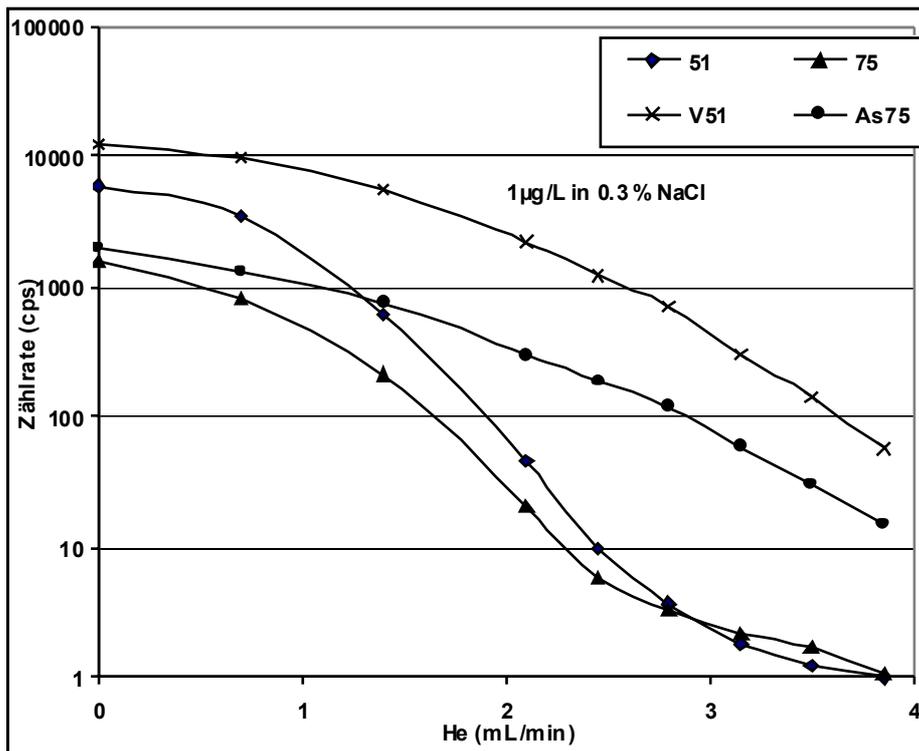


Abbildung 30: Zählraten für V51 und As75 mit 1 µg/L in einer 0,3%igen NaCl- Lösung in Abhängigkeit eines Heliumgasflusses in der Reaktionszelle

Aus Abbildungen 30 wird deutlich, dass durch eine Erhöhung des Heliumgasflusses zwar eine weitere Reduzierung des Hintergrundes erreicht werden könnte, gleichzeitig aber der Verlust an Analytsignal überwiegen würde. In allen Untersuchungen, die mit dem Babington Zerstäuber durchgeführt wurden, wurde der Gasfluss für Helium auf 3 mL/min und für Wasserstoff auf 5 mL/min festgesetzt. Die beiden festgesetzten Gasflüsse müssen als Kompromiss aus Empfindlichkeit / Interferenzminimierung und Geschwindigkeit der Analyse betrachtet werden. Für Einzelelementbestimmung kann es sinnvoll sein, den Gasfluss spezifisch anzupassen.

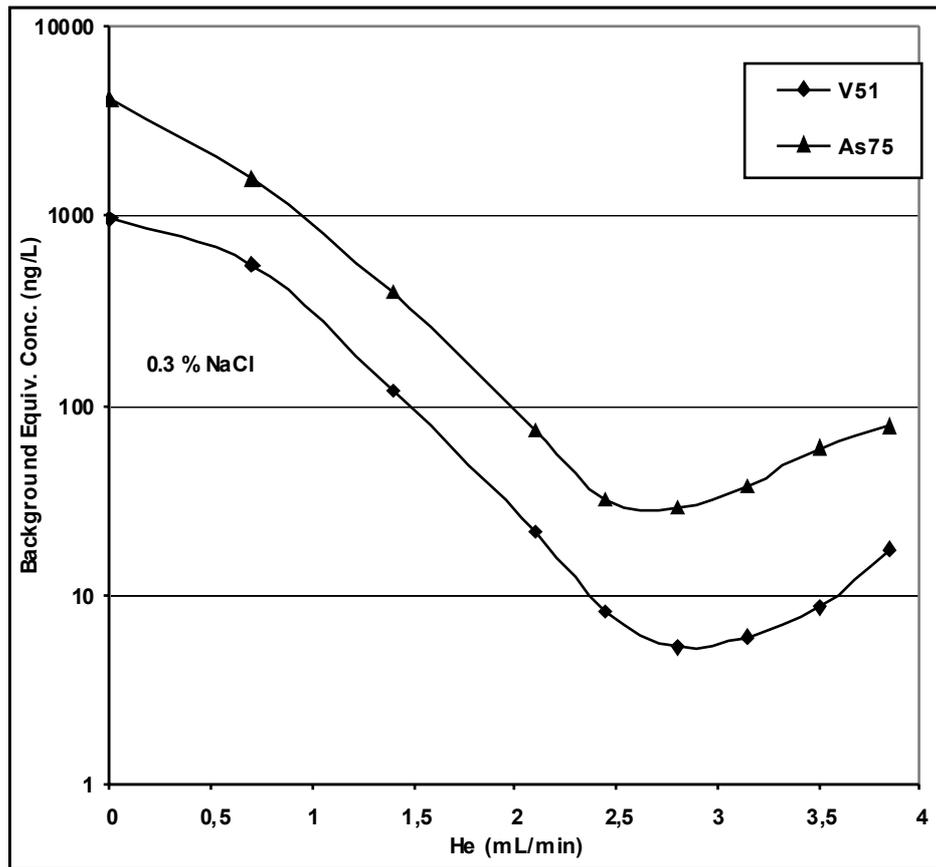


Abbildung 31: BEC für V51 und As75 in 0,3%iger NaCl- Lösung in Abhängigkeit des Heliumgasflusses in der Reaktionszelle

Die Werte in den Tabellen 9 und 10 sind mit 3 mL/min Helium beziehungsweise mit 5 mL/min Wasserstoff unter Verwendung eines Babington Zerstäubers ermittelt worden. Aus den Tabellen 9 und 10 geht bereits hervor, dass die Methode grundsätzlich geeignet sein könnte, Elementspurenbestimmung in Meerwasser zu betreiben, da die erreichten Hintergrundwerte niedrig sind. Es ist eindeutig zu erkennen, dass Helium nicht geeignet ist die Interferenzen auf den Massen 56 und 78 ausreichend zu reduzieren. Die BEC Werte die unter Einsatz von Wasserstoff als Zellengas erreicht wurden sind deutlich besser und lassen darauf schließen, dass in diesen Fällen eine Reaktion sinnvoller ist als eine Kollisionen induzierte Reaktion.

Tabelle 9: BEC mit Helium als Zellengas (Babington Zerstäuber)

Element	Isotop	Zählrate Wasser	RSD [%]	[cps/ppt]	SD n=3 [cps]	BEC [ng/L]
V	⁵¹ V	2,68	18,6	2,99	0,53	0,9
Cr	⁵² Cr	28	5,39	3,68	1,51	7,6
Mn	⁵⁵ Mn	28,1	7,91	2,33	2,22	12
Fe	⁵⁶ Fe	3500	1,53	2,99	53,6	1170
Co	⁵⁹ Co	2,29	22,2	4,99	0,51	0,5
Ni	⁵⁸ Ni	14,4	1,46	3,3	0,21	4,4
Ni	⁶⁰ Ni	31,3	4,61	1,27	1,43	24,6
Cu	⁶³ Cu	13,1	2,77	3,4	0,36	3,9
Zn	⁶⁴ Zn	106	1,45	0,927	1,54	114
Zn	⁶⁶ Zn	63,6	4,15	0,574	2,64	111
As	⁷⁵ As	3,5	27,4	0,369	0,96	9,5
Se	⁷⁸ Se	128	2,61	0,055	3,34	2328
Mo	⁹⁵ Mo	7,58	13,8	1,39	1,05	5,5
Cd	¹¹¹ Cd	0,707	14,3	0,579	0,1	1,7
Pb	²⁰⁸ Pb	9,36	14,2	3,67	1,33	2,6
U	²³⁸ U	2,53	4	6,78	0,1	0,4

Tabelle 10: BEC mit Wasserstoff als Zellengas (Babington Zerstäuber)

Element	Isotop	Zählrate Wasser	RSD [%]	[cps/ppt]	SD n=3 [cps]	BEC [ng/L]
V	⁵¹ V	8,08	7,5	1,02	0,61	7,9
Cr	⁵² Cr	6,7	13,6	0,705	0,91	9,5
Mn	⁵⁵ Mn	30,7	5,73	8,22	1,76	3,7
Fe	⁵⁶ Fe	98,2	6,15	5,15	6,04	19,1
Co	⁵⁹ Co	10,6	9,94	1,736	1,05	6,1
Ni	⁵⁸ Ni	1,11	24,1	0,44	0,27	2,5
Ni	⁶⁰ Ni	3,13	8,53	0,125	0,27	25,1
Cu	⁶³ Cu	12,7	7,65	0,032	0,97	397
Zn	⁶⁴ Zn	165	0,731	1,42	1,21	116
Zn	⁶⁶ Zn	99	2,45	0,888	2,43	111
As	⁷⁵ As	0,269	57,3	0,130	0,15	2,1
Se	⁷⁸ Se	0,64	18,2	0,213	0,12	3
Mo	⁹⁵ Mo	3,77	13,7	0,291	0,52	13
Cd	¹¹¹ Cd	0,471	32,7	1,38	0,15	0,3
Pb	²⁰⁸ Pb	20,8	1,75	9,78	0,36	2,1
U	²³⁸ U	4,18	11,4	20,2	0,48	0,2

Mit Hilfe der BEC-Bestimmungen konnten die Gase ermittelt werden, die für die Bestimmung der Elemente am besten geeignet sind:

Wasserstoff: ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{78}Se , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{238}U

Helium: ^{51}V , ^{52}Cr , ^{59}Co , ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{63}Cu , (^{64}Zn , ^{66}Zn), ^{75}As , ^{95}Mo

Die Auswahl der Gase und die Zuordnung der Elemente hat nur Gültigkeit für die spezielle Anwendung der Elementspurenbestimmung in Meerwasser. Für Proben, bei denen die Elementkonzentrationen in der Probe höher sind, muss eine Bestimmung der Elemente nicht mit beiden Gasen erfolgen. In den Fällen in denen alle Konzentrationen über den Nachweisgrenzen für ein Gas liegen, entfällt eine Aufteilung der Elementliste.

4.1.6.2 Optimierung des Gasflusses unter Verwendung eines PFA Micro-Flow Zerstäubers

Wie unter 4.1.6.1 beschrieben wurden die Gasflussbestimmungen auch mit einem PFA Micro-Flow Zerstäuber durchgeführt. Um die Gasflüsse optimal auf die zu untersuchenden Proben einzustellen, wurden die Gasflüsse in einer 0,3%igen Natriumchloridlösung, entsprechend dem Gehalt von 10-fach verdünntem Meerwasser, bestimmt.

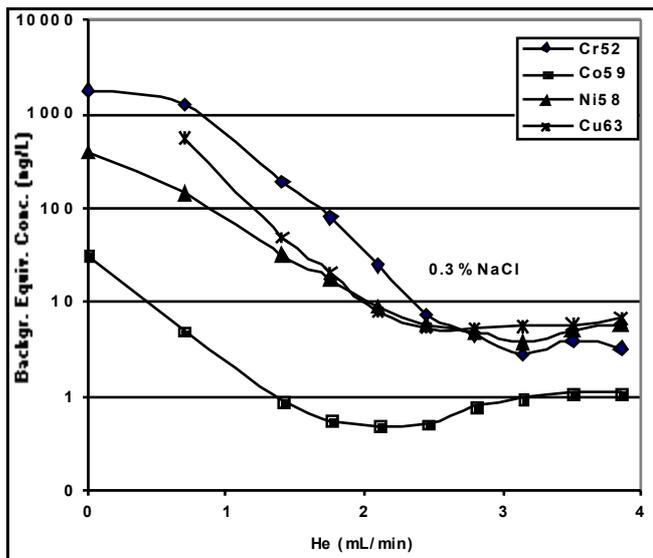


Abbildung 32: BEC bestimmt in 0,3%iger NaCl- Lösung mit PFA Micro-Flow Zerstäuber mit Helium als Reaktionsgas

Die Ermittlung der BEC Werte in 0,3%iger Natriumchloridlösung mit Helium als Reaktionsgas unter Verwendung eines PFA Micro-Flow Zerstäubers zeigte keinen großen Unterschied zu den mit einem Babington Zerstäuber ermittelten Werten. Die Reaktionsgaseinstellungen für Helium konnten übernommen werden.

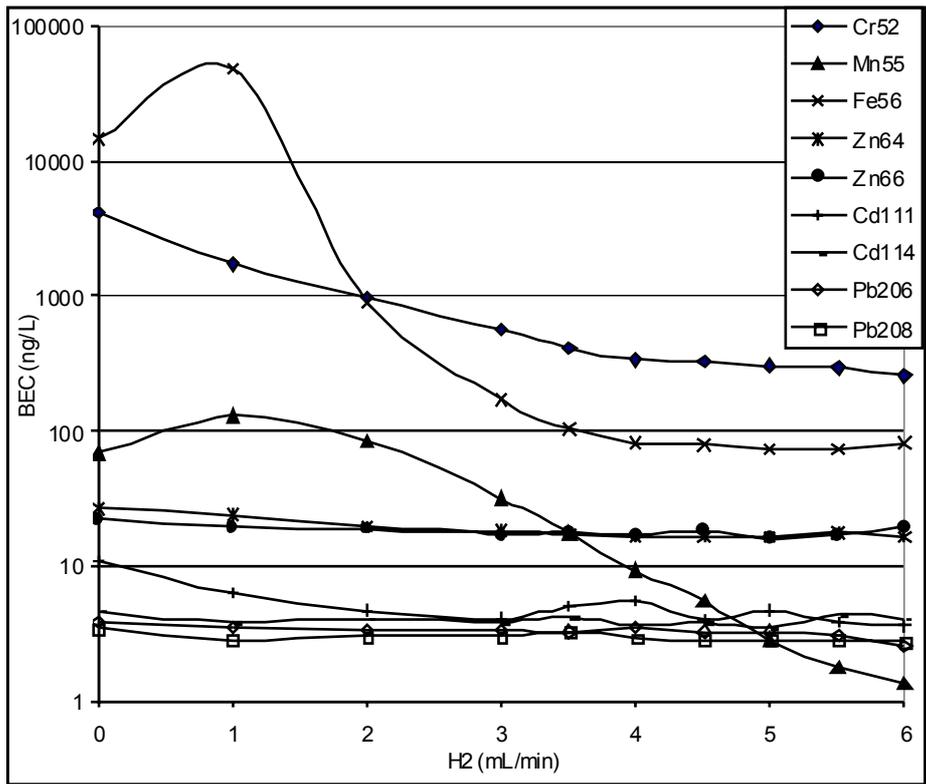


Abbildung 33: BEC ermittelt in einer 0,3%igen NaCl- Lösung mit PFA Micro-Flow Zerstäuber mit Wasserstoff als Reaktionsgas

Abbildung 33 zeigt, dass unter Verwendung eines PFA Zerstäubers der optimale Reaktionsgasfluss leicht angestiegen ist. Beide Isotope von Blei werden durch die Erhöhung des Wasserstoffflusses praktisch unverändert detektiert. Schwere Isotope werden durch Wasserstoff generell wenig beeinflusst. Mit einem BEC Wert von etwa 2,5 ng/L für Blei wäre eine Bestimmung des Bleigehaltes in 10-fach verdünntem Meerwasser nicht möglich (Pb ca. 1 ng/L). Der BEC-Wert von etwa 2,5 ng/L kann auf eine Kontamination des verwendeten Natriumchlorids zurückgeführt werden.

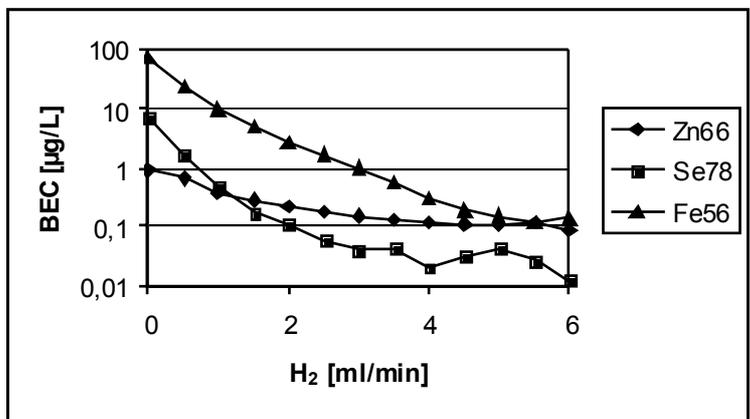


Abbildung 34: BEC Werte für künstliches Meerwasser mit Wasserstoff als Reaktionsgas

Da nicht alle Interferenzen auf Natriumchlorid zurückzuführen sind, wurden die Bestimmung der optimalen Gasflüsse auch mit künstlich hergestelltem Meerwasser durchgeführt (artificial seawater = asw).

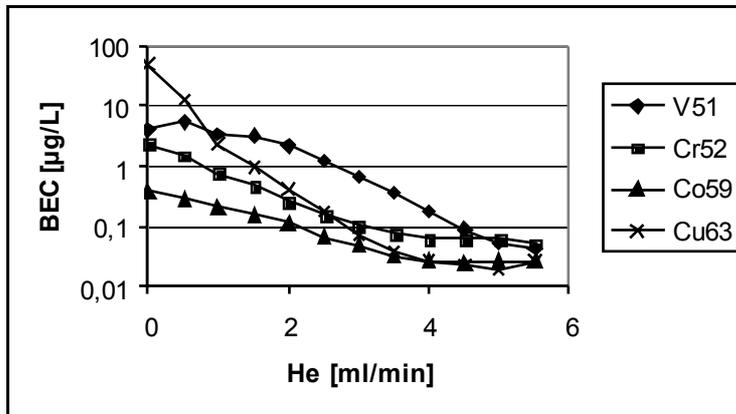


Abbildung 35: BEC v on künstlichem Meerwasser mit Helium als Reaktionsgas

Aus den Abbildungen 34 und 35 lässt sich erkennen, dass die BEC Werte, die für künstliches Meerwasser ermittelt wurden, nicht ausreichend sind, um Elementspuren in Meerwasser zu bestimmen. Die ermittelten BEC Werte sind zum Teil größer als die zu Elementgehalte in 10fach verdünntem Meerwasser. Der Grund für die hohen BEC Werte liegt in der Unreinheit der verwendeten Salze, die für die Herstellung des künstlichen Meerwassers verwendet wurden. Es wurde versucht das künstliche Meerwasser mit einem Ionenaustauscher (Chelex-100) zu reinigen. Durch diesen zusätzlichen Probenvorbereitungsschritt konnten die Kontaminationen im künstlichen Meerwasser jedoch nicht verringert werden.

Künstliches Meerwasser ist besser als Natriumchloridlösung dazu geeignet, den richtigen Gasfluss für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser zu ermitteln, da es weitere Matrixbestandteile beinhaltet. Für die Bestimmung von aussagekräftigen BEC Werten ist künstliches Meerwasser nicht geeignet, da es zu stark verunreinigt ist.

Am besten lassen sich die optimalen Gasflüsse ermitteln, indem man verdünntes Meerwasser verwendet, da es alle störenden Matrixbestandteile enthält, aber deutlich weniger Elementbeladung aufweist als künstlich hergestelltes Meerwasser.

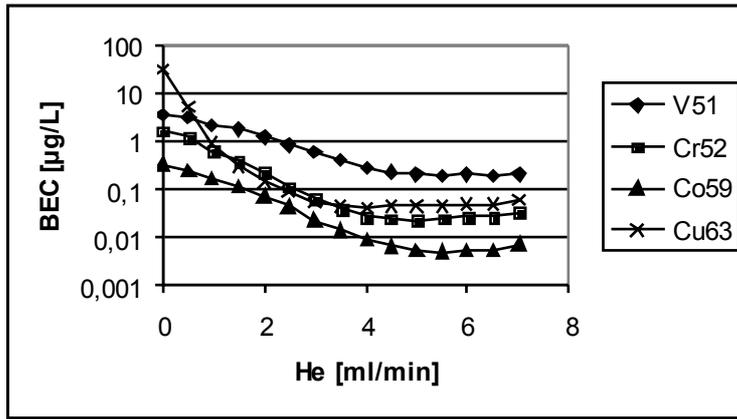


Abbildung 36: BEC von 10-fach verdünntem Meerwasser NASS-5 mit Helium als Reaktionsgas

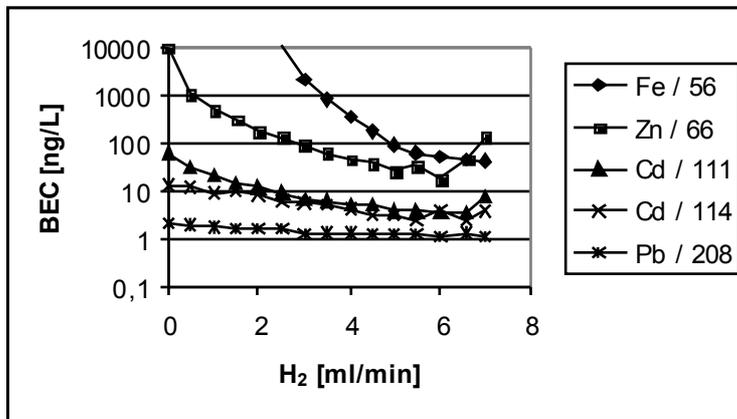


Abbildung 37: BEC für verdünntes Meerwasser NASS-5 mit Wasserstoff als Reaktionsgas

Für die Bestimmung der optimalen Gasflüsse wurde zertifiziertes Referenzmaterial NASS-5 des offenen Meeres, 10-fach verdünnt, verwendet. Da als Blindwert verdünntes Meerwasser genommen wurde, konnten die ermittelten BEC Werte nicht unterhalb der zertifizierten Elementgehalte in der Probe liegen.

4.1.7 Systematische Untersuchungen zur Energiediskriminierung

Wie in Kapitel 3.3.1 auf den Seiten 42 bis 44 beschrieben, reichen die Kollisionen induzierte Dissoziation und Ionenreaktionen nicht aus, um die auftretenden Interferenzen ausreichend zu verringern. Zusätzlich zu den primären Reaktionen wird die Energiediskriminierung eingesetzt, um störende Interferenzen zu minimieren. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten ICP-QMS geschieht die Energiediskriminierung durch den Potentialunterschied zwischen Oktopol und Quadrupol. Umfangreiche Untersuchungen wurden durchgeführt um eine optimale Einstellung der Parameter zu finden, die eine schnelle Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser ermöglichen.

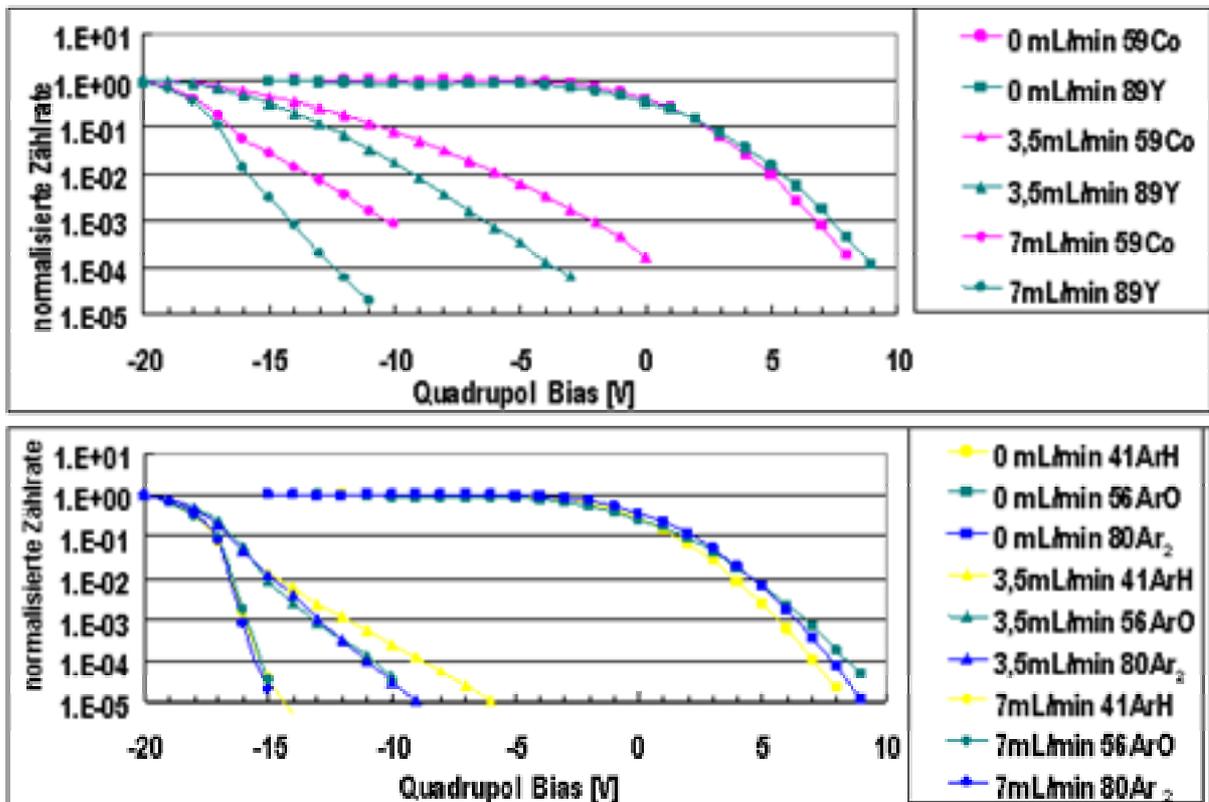


Abbildung 38: Zählraten in Abhängigkeit von den Quadrupol Parametern, mit Helium als Reaktionsgas und Elementkonzentrationen von 1 µg/L für Co und Y in a), in b) ist die Abhängigkeit für Reinstwasser dargestellt (Oktopol Bias für a) und b)-15 Volt)

Aus Abbildung 38 a) und b) geht hervor, dass eine weniger negative Einstellung des Quadrupol Bias im Vergleich zum Oktopol Bias geeignet ist, Analytsignale von Interferenzen zu trennen. Bei einem Heliumfluss von 7 mL/min reicht ein Potentialunterschied von 1 Volt, um die Interferenzen um 5 Größenordnungen zu Reduzieren (b), wobei die Analytsignale nur um 2 bis 3 Größenordnungen

reduziert werden (a). Bei einem Heliumgasfluss von 3,5 mL/min wird bei einem Potentialunterschied von 1 Volt die Analytzählrate halbiert, die Zählraten für die Interferenzen reduzieren sich dagegen um bis zu 3 Größenordnungen. Aus Abbildung 38 lässt sich weiterhin ablesen, dass die ideale Energiediskriminierung vom Gasfluss abhängig ist und daher für jeden Gasfluss spezifisch optimiert werden muss.

Mit Hilfe der Energiediskriminierung lassen sich einzelne Prozesse in der Reaktionszelle besser verstehen und optimieren.

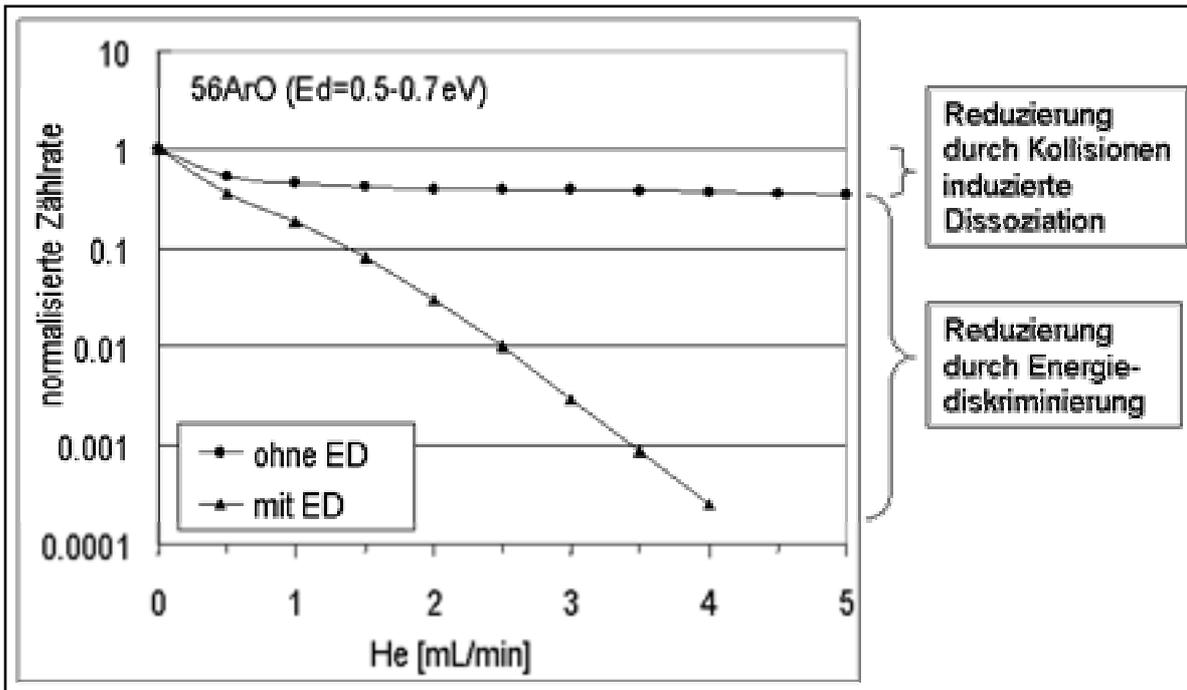


Abbildung 39: Reduzierung der Interferenzen auf der Masse 56 in Abhängigkeit von der Heliumflussrate und der Energiediskriminierung

Aus Abbildung 39 lässt sich erkennen, dass nur ein geringer Teil der Interferenzreduzierung auf Kollisionen induzierte Dissoziation zurückzuführen ist. Der größte Teil der Interferenzreduzierung ist auf die Energiediskriminierung zurückzuführen.

Mit Energiediskriminierung

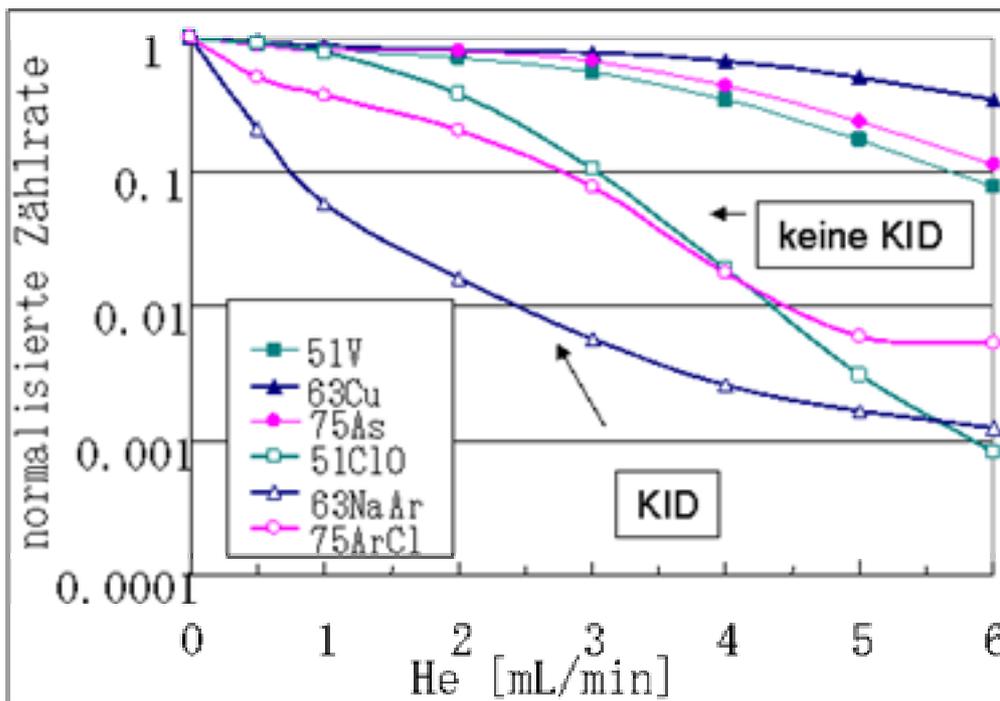


Abbildung 40: V, ClO, Cu, NaAr, As, ArCl Intensitäten in Abhängigkeit von He als Reaktionsgas

Aus Abbildung 40 lässt sich erkennen, dass die Reduzierung der Interferenzen auf unterschiedliche Weise erreicht wird. Nur für NaAr^+ auf der Masse 63 ist energetisch eine Kollisionen induzierte Dissoziation möglich (vgl. Tabelle 5 auf Seite 44). Das abweichende Verhalten von NaAr^+ lässt sich am schnelleren Abfallen der Zählraten, bei ansteigendem Helium-Gasfluss, in Abbildung 40 erkennen.

Polyatomare Ionen besitzen einen größeren Wirkungsquerschnitt als einfache Ionen. Durch einen größeren Wirkungsquerschnitt kommt es innerhalb der Reaktionszelle vermehrt zu Kollisionen und die kinetische Energie wird reduziert. Da der Verlust von kinetischer Energie größer für polyatomare Ionen als für Atomionen ist, ist die Reduzierung von polyatomaren Interferenzen größer, als der Verlust an Zielanalyten bei der Nutzung der Energiediskriminierung.

Die optimale Einstellung für den Oktopol und den Quadrupol wurden durch „stopping curve“ Messungen, wie in Abbildung 38 auf Seite 72 dargestellt, ermittelt. Als Optimum für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser wurde ein Oktopol Bias von -13 bis -12 Volt und ein Quadrupol Bias von -12 bis -11 Volt mit jeweils einem Volt Unterschied zwischen Oktopol und Quadrupol ermittelt.

4.1.8 Ermittlung der optimalen Probenverdünnung

Für die Ermittlung der optimalen Probenverdünnung wurden umfangreiche Verdünnungsreihen mit Proben mit unterschiedlich hohem Matrixanteil durchgeführt. Die systematischen Untersuchungen zur Probenverdünnung wurden anfänglich ausschließlich mit dem Babington Zerstäuber durchgeführt. Abweichend von der in der Literatur genannten 10-fachen Verdünnung (Field, Cullen und Sherrell, 1999, Ferrarello, *et al.*, 2001) wurden 3 fache, 5 fache, 8 fache sowie keine Verdünnung getestet. Es wurden zertifizierte Referenzmaterialien genutzt, um die Richtigkeit der Analysen zu überprüfen.

Tabelle 11: Bestimmung der Elementgehalte in SLEW-3 in verschiedenen Verdünnungen mit Babington Zerstäuber

	Zertifizierte Konz.	Gas	1:3		1:5		1:8		1:10	
			[ng/L]	Wiederfindung	[ng/L]	Wiederfindung	[ng/L]	Wiederfindung	[ng/L]	Wiederfindung
⁵¹ V	2570	He	3864	1,50	2780	1,08	4112	1,60	2850	1,11
⁵² Cr	183	He	321	1,75	280	1,53	312	1,70	240	1,31
⁵⁵ Mn	1610	H ₂	2352	1,46	1750	1,09	2368	1,47	1700	1,06
⁵⁶ Fe	568	H ₂	906	1,60	688	1,21	504	0,89	660	1,16
⁵⁹ Co	42	He	63	1,50	69	1,64	72	1,71	56	1,33
⁶⁰ Ni	1230	He	1650	1,34	1290	1,05	1600	1,30	1400	1,14
⁶³ Cu	1550	He	5637	3,64	1500	0,97	1648	1,06	1540	0,99
⁶⁶ Zn	201	H ₂	237	1,18	200	1,00	200	1,00	190	0,95
⁷⁵ As	1360	He	2619	1,93	1865	1,37	2904	2,14	1970	1,45
⁷⁸ Se		H ₂	222		140		184			
⁹⁵ Mo	5100	He	6942	1,36	5560	1,09	9168	1,80	5330	1,05
¹¹¹ Cd	48	H ₂	57	1,19	50,7	1,06	18,4	0,38	42	0,88
²⁰⁸ Pb	9,0	H ₂	7,5	0,83	10,1	1,12	20	2,22	9,4	1,04
²³⁸ U	1800	H ₂	1854	1,03	1665	0,93	1960	1,09	1800	1,00

In Tabelle 11 ist zu beachten, dass die Wiederfindung aus dem Analyseergebnis multipliziert mit dem Verdünnungsfaktor berechnet wurde. SLEW 3 (Sturgeon, 2000) wurde als Referenzmaterial der Ästuargewässer mit einer Salinität von 15 ausgewählt.

Die bestimmten Konzentrationen für Uran und Zink stimmen sehr gut mit den zertifizierten Werten in allen Verdünnungen überein. Die Elementkonzentrationen für Kupfer und Zink stimmen mit Ausnahme der 3fachen Verdünnung mit einer höchsten Abweichung von 18 %, gut mit den zertifizierten Werten überein. Vanadium, Mangan, Nickel, Cadmium und Blei zeigen mit den Verdünnungen 1 zu 5 und 1 zu 10 die besten Übereinstimmungen zu den zertifizierten Werten. Die für Chrom und Cobalt ermittelten schlechten Wiederfindungsraten lassen sich auf die geringen Konzentrationen zurückführen. Die schlechten Wiederfindungsraten für

Arsen lassen sich durch den starken Überschuss von Natriumchlorid und damit Störungen durch $40\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ auf der Masse des Arsens begründen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verdünnungen 1 zu 5 und 1 zu 10 die besten Resultate liefert, aber Aufgrund des Matrixeintrages eine 10fache Verdünnung vorzuziehen ist.

Tabelle 12: Bestimmung der Elementgehalte in NASS 5 in verschiedenen Verdünnungen mit Babington Zerstäuber

	Zertifizierte Konz. [ng/L]	unver- dünnt		1:3		1:5		1:8		1:10	
		ng/L	WF*	ng/L	WF*	ng/L	WF*	ng/L	WF*	ng/L	WF*
^{51}V	1200	1175	0,98	1542	1,29	810	0,68	872	0,73	1240	1,03
^{52}Cr	110	189	1,72	96	0,87	100	0,91	104	0,95	80	0,72
^{55}Mn	919	942	1,03	672	0,73	1150	1,25	656	0,71	870	0,94
^{56}Fe	207	350	1,69	243	1,17	240	1,16	288	1,39	<600	<3
^{59}Co	11	45	4,09	15,6	1,42	15	1,32	28,8	2,62	<14	<1,3
^{60}Ni	253	250	0,99	198	0,78	185	0,73	216	0,85	250	0,98
^{63}Cu	297	327	1,10	213	0,72	385	1,30	384	1,29	350	1,17
^{66}Zn	102	84	0,82	102	1,00	101	0,99	88	0,86	90	0,88
^{75}As	1270	1909	1,50	1158	0,91	1255	0,99	992	0,78	1150	0,91
^{78}Se	17	85	5,00			39	2,29	18,4	1,08	160	9,41
^{95}Mo	9600	6976	0,73	12426	1,29	10200	1,06	10200	1,06	9800	1,02
^{111}Cd	23	26	1,13	21	0,90	14,5	0,63	23,2	1,01	<30	<1,3
^{208}Pb	8,0	6,5	0,81	7,5	0,94	8,0	1,00	6,4	0,80	11	1,38
^{238}U	2600	1344	0,52	2919	1,12	2735	1,05	2848	1,10	2710	1,04

*: Wiederfindung

In Tabelle 12 ist zu beachten, dass die Wiederfindung (WF) sich aus dem Analysenergebnis, multipliziert mit dem Verdünnungsfaktor, berechnet wurde. NASS 5 ist ein zertifiziertes Referenzmaterial der offenen Meere mit einer Salinität von 35 (McLaren, 1998). Die Elementbestimmung in 10-fach verdünntem NASS-5 erzielten die besten oder gleich gute Übereinstimmungen mit den zertifizierten Werten. Unbefriedigend fielen die Analysenergebnisse in einer 10-fach verdünnten Probe für Chrom, Eisen, Cobalt, Selen, Cadmium und Blei aus, da die Konzentrationen zu dicht an der Nachweisgrenze liegen.

Tabelle 13: Bestimmung der Elementgehalte in CASS 2 in unterschiedlichen Verdünnungen mit Babington Zerstäuber

	Zertifizierte Konz. ng/L	1:5 [ng/L]	1:5 WF	1:8 [ng/L]	1:8 WF	1:10 [ng/L]	1:10 WF
⁵¹ V	1400	1420	1,01	1336	0,95	1430	1,02
⁵² Cr	121	195	1,61	184	1,52	200	1,65
⁵⁵ Mn	1990	2285	1,15	1984	1,00	2200	1,11
⁵⁶ Fe	1200	1530	1,28	1344	1,12	1580	1,32
⁵⁹ Co	25	40,5	1,62	47,2	1,89	44	1,76
⁶⁰ Ni	298	345	1,16	376	1,26	420	1,41
⁶³ Cu	675	1105	1,64			1470	2,18
⁶⁶ Zn	1970	2210	1,12	2128	1,08	1450	0,74
⁷⁵ As	1010	1930	1,91	1760	1,74	1780	1,76
⁷⁸ Se		80		160		180	
⁹⁵ Mo	9010	9510	1,06	8928	0,99	9230	1,02
¹¹¹ Cd	19	24,5	1,29	48	2,53	31	1,63
²⁰⁸ Pb	19						
²³⁸ U	2400	2405	1,00	360	0,15	2390	1,00

In Tabelle 13 ist zu beachten, dass die Wiederfindung sich aus dem Analysenergebnis multipliziert mit dem Verdünnungsfaktor, berechnet wurde. CASS 2 ist ein zertifiziertes Referenzmaterial eines Ästuargewässers mit einer Salinität von 29,2. Die Analysenergebnisse zeigen keine besondere Verbesserung durch weniger starke Verdünnung. Die generell schlechten Wiederfindungsraten liegen an der Kontamination der Originalprobe.

Eine 10fache Verdünnung wurde als der beste Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen angesehen. Mit einer 10fachen Verdünnung bleibt der Matrixeintrag in das Analysengerät so gering, dass eine einmalige Reinigung pro Woche ausreichend ist.

4.1.9 Stabilität

Die Stabilität der Signale in einer 10-fach verdünnten Meerwasserprobe über vier Stunden lässt sich aus Abbildung 41 ersehen. Die Relative Standardabweichung über diesen Zeitraum liegt für alle Elemente unter 5 %.

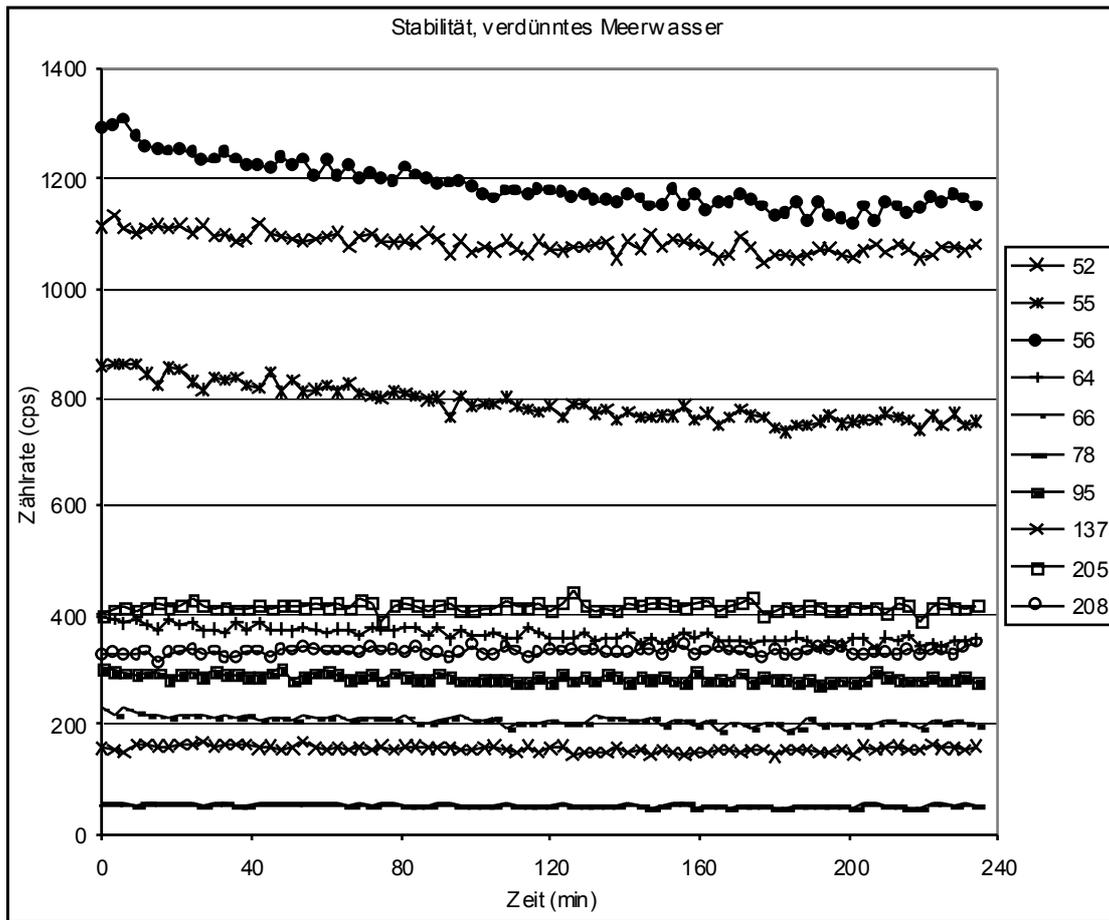


Abbildung 41: Signaltabilität einer 10fach verdünnten Meerwasserprobe über 4 Stunden

Die Stabilität der Signale über 4 Stunden zeigt, dass eine 10-fache Verdünnung der Meerwasserprobe sehr gut geeignet ist um eine starke Drift der Signale zu verhindern.

Tabelle 14: Stabilität einer unverdünnten Meerwasserprobe über 80 min

Isotop	Minimale Zählrate [cps]	Durchschnittliche Zählrate [cps]	Maximale Zählrate [cps]	Relative Standardabweichung [%]
⁷ Li	3900	4101	4230	1,7
⁴⁶ Ca	17798	20003	20722	3,0
⁵⁵ Mn	2341	2579	3260	6,9
⁵⁶ Fe	576	598	632,5	2,1
⁶⁶ Zn	34	54	124	36,7
⁷⁸ Se	20	37	48	15,9
⁹⁵ Mo	1194	1248	1287	2,0
¹¹¹ Cd	13	17	20	8,5
¹³⁷ Ba	3647	3744	3800	0,9
²⁰⁵ Tl	46	51	62	6,3
²⁰⁸ Pb	27	31	35	6,0
²³⁸ U	11695	12151	12996	3,1

Für die in Tabelle 14 dargestellten Messergebnisse wurde NASS-5, als Meerwasser, unverdünnt über den Zeitraum von 80 Minuten alle 2 Minuten analysiert. Eine 10-fache Verdünnung hat den Vorteil, wie in Abbildung 41 dargestellt, dass die Standardabweichungen deutlich geringer sind, als bei der Elementbestimmung in einer unverdünnten Probe, wie in Tabelle 14 dargestellt.

4.2 Analytische Charakterisierung der angewandten Methode

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dargestellt, die mit der eingesetzten Messmethode erzielt wurden. Insbesondere soll in den folgenden Unterkapiteln auf die Validierung des Systems hinsichtlich der Nachweisgrenzen und der Richtigkeit eingegangen werden.

4.2.1 Blindwerte

Blindwerte sind der entscheidende Faktor bei analytischen Fragestellungen im Ultraspurenbereich. Eine Kontrolle der eingesetzten Reagenzien bezüglich ihrer Blindwerte wurde regelmäßig mit Hilfe von TXRF Messungen durchgeführt. Vor jeder Analysenserie wurde der Blindwert in angesäuertem Reinstwasser bestimmt. Während des gesamten Untersuchungszeitraums konnten Zählraten für den Blindwert von etwa 10 cps für die jeweiligen Massen ermittelt werden.

4.2.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze ist die kleinste Menge eines Analyten in einer Probe, die nachgewiesen, aber nicht unbedingt als genauer Wert quantifiziert werden kann. Nach der in DIN 32645 beschriebenen Kalibriergeradenmethode kann die Nachweisgrenze mit Hilfe der Regressionsdaten einer Kalibriergeraden bei

niedrigen Gehalten in der unmittelbaren Nähe der Nachweisgrenze ermittelt werden (DIN 32645, 1994).

Die Nachweisgrenze kann mit Hilfe folgender Gleichung ermittelt werden:

$$x_{NG} = s_{x0} \times t_{f;\alpha} \times \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (12)$$

Mit: $t_{f;\alpha}$ Quantil der t-Verteilung bei dem Signifikanzniveau α (einseitig) und $f = n - 2$ Freiheitsgrade

m Anzahl der Messungen an der Analysenprobe

n Anzahl der Analysenproben

\bar{x} Arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben

Q_x Summe der Abweichungsquadrate der Gehalte bei der Kalibrierung

S_{x0} Verfahrensstandardabweichung: $s_{x0} = s_{y,x} / b$,

mit der nach folgender Gleichung berechenbaren Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung $s_{y,x} : \hat{y}$

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n - 2}} \quad (13)$$

\hat{y}_i Geschätzter Funktionswert: $\hat{y}_i = a + b \cdot x_i$

y_i Messwert der Kalibrierprobe

x_i Gehaltsgröße

a Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden

b Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)

Die in der DIN 32645 ebenfalls erwähnte Leerwertmethode zur Bestimmung der Nachweisgrenze fand keine Anwendung, da die Kalibriergeradenmethode genauer ist. Die von anderen Arbeitsgruppen beschriebenen negativen Ordinatenabschnitte konnten nicht beobachtet werden (Mittermayr, *et al.*, 1997). Das Verhältnis der errechneten Nachweisgrenze zu dem höchsten Kalibrierwert soll den Faktor 10 nicht übersteigen. Die Kalibriergerade soll aus mindestens 6 Kalibrierlösungen ermittelt werden.

4.2.2.1 Instrumentelle Nachweisgrenzen

Die instrumentellen Nachweisgrenzen wurden durch das unter 4.2.2 beschriebene Verfahren sowohl für den Babington Zerstäuber als auch für den PFA Zerstäuber ermittelt. Für die Bestimmung der instrumentellen Nachweisgrenze wurde als Probe Reinstwasser mit 1 Volumenprozent Tamapur Salpetersäure versetzt und mit einem frisch bereiteten Multielementstandard in 10 Verdünnungsstufen versetzt. In den folgenden Tabellen sind nur noch die Ergebnisse der zur Analyse präferierten Gase genannt: Für die nicht geeigneten Gase wurden die instrumentellen Nachweisgrenzen nicht aufgenommen und die Zellen in Tabelle 15 sind leer. Es wurde keine Blindwertsubtraktion durchgeführt und kein interner Standard eingesetzt.

Tabelle 15: Instrumentelle Nachweisgrenzen ermittelt nach Kalibriergeradenfunktion in Reinstwasser mit 1% Salpetersäure

Isotop	Zerstäuber: Babington		PFA	PFA	PFA
	H ₂ - Modus	He- Modus	Standard- Modus	H ₂ - Modus	He- Modus
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
⁵¹ V		6,1	0,9		1,1
⁵² Cr	94	13	9	9	
⁵⁵ Mn	28		0,8	0,7	
⁵⁶ Fe	125		nb	9	
⁵⁹ Co		1,4	8		0,7
⁵⁸ Ni	11	19	9	11	2
⁶³ Cu		50	4		2
⁶⁴ Zn	70		25	24	
⁶⁶ Zn	64		28	25	
⁷⁵ As		10	10		3
⁷⁸ Se	14		35	10	
⁹⁵ Mo	11	5,1	2		1
¹¹¹ Cd	3,3		1,2	1,0	
²⁰⁸ Pb	6,4		1,6	1,2	
²³⁸ U	0,2		0,4	0,3	

Aus Tabelle 15 geht hervor, dass durch den Einsatz eines PFA- Zerstäubers die instrumentellen Nachweisgrenzen für alle untersuchten Elemente, bis auf Uran, kleiner wurden. Durch die Ermittlung der instrumentellen Nachweisgrenzen lässt sich noch keine eindeutige Aussage über die Eignung der Analysenmethode zur Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser machen, da wesentliche Interferenzen hier noch nicht berücksichtigt sind.

4.2.2.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen in 0,3 %iger Natriumchloridlösung

Da Natriumchlorid der Hauptbestandteil des Meerwassers und neben den Polyatomaren Interferenzen hauptverantwortlich für die nicht spektralen Interferenzen ist, wurden die Nachweisgrenzen in 0,3%iger Natriumchloridlösung, entsprechend einer 10 fach verdünnten Meerwasserprobe, bestimmt.

Tabelle 16: Nachweisgrenzen in 0,3% iger Natriumchloridlösung

Isotop	Zerstäuber: PFA		
	Standard-Modus [ng/L]	H ₂ -Modus ng/L]	He-Modus [ng/L]
⁵¹ V			4
⁵² Cr	9	6	6
⁵⁵ Mn	2,3	2,5	-
⁵⁶ Fe	nb	20	-
⁵⁹ Co	16	-	1,1
⁵⁸ Ni	10	10	5
⁶⁰ Ni	-	-	3
⁶³ Cu	nb	-	3
⁶⁴ Zn	25	16	11
⁷⁵ As	190	-	20
⁷⁸ Se	80	4	-
⁹⁵ Mo	-	8	2,5
¹¹¹ Cd	1,8	1,7	-
²⁰⁸ Pb	1,1	0,8	-
²³⁸ U	0,5	0,3	-

In Tabelle 16 ist zu erkennen, dass auch in einer 0,3 %igen Natriumchloridlösung die Nachweisgrenzen, die unter Verwendung eines PFA Zerstäuber erreicht wurden, deutlich besser sind als die instrumentellen Nachweisgrenzen (Tab. 15) mit Babington Zerstäuber, mit Ausnahme von Arsen. Die verbesserten Nachweisgrenzen lassen sich auf einen geringeren Eintrag der Matrix in das Plasma zurückführen. Durch einen verringerten Matrixeintrag gelangen weniger leicht zu ionisierende Bestandteile wie zum Beispiel Natrium in das Plasma und es steht mehr Energie zur Ionisierung der Zielanalyten zur Verfügung. Desweiteren ist aus Tabelle 16 zu sehen, dass auch für Elemente die nicht gestört werden (Blei und Uran) die Nachweisgrenzen durch den Einsatz eines Reaktionsgases, durch eine Fokussierung des Ionenstrahls, verbessert werden kann. Vergleicht man die erreichten Nachweisgrenzen mit den Elementgehalten in Meerwasser, so wird deutlich, dass die Elementspurenbestimmung in 10-fach verdünntem Meerwasser

der offenen Meere mit einem Babington Zerstäuber und ICP-QMS nicht möglich ist.

Tabelle 17: Gegenüberstellung der Nachweisgrenzen und der Elementgehalte in NASS 5

Elemente	zertifizierte Konzentration NASS-5 [ng/L]	1+9 verdünnte Konzentration [ng/L]	Babington Zerstäuber (instrumentell) [ng/L]	PFA Zerstäuber (0,3 % NaCl) [ng/L]
V	(1200)*	(120)*	6,1	4
Cr	110	11	13	6
Mn	919	91,9	28	2,5
Fe	207	20,7	125	20
Co	11	1,1	1,4	1,1
Ni	253	25,3	11	5
Cu	297	29,7	50	3
Zn	102	10,2	64	11
As	1270	127	10	20
Se (IV)	17	1,7	14 (gesamt)	4 (gesamt)
Mo	9600	960	9,4	2,5
Cd	23	2,3	3,3	1,7
Pb	8	0,8	6,4	0,8
U	(2600)*	(260)*	0,24	0,3

* reine Informationsgehalte, nicht zertifiziert

In Tabelle 17 sind alle Elemente, bei denen die Nachweisgrenze über dem Gehalt in der Probe ist fett gekennzeichnet.

4.2.2.3 Bestimmung der Nachweisgrenze in künstlichem Meerwasser

Da Natriumchlorid nicht der einzige Matrixbestandteil ist, der die Bestimmung von Elementgehalten in Meerwasser beeinträchtigt, wurden die Nachweisgrenzen in künstlich nachempfundenen Meerwasser bestimmt. Künstliches Meerwasser wurde mit 24,7 g/L NaCl, 0,67 g/L KCl (Suprapure, Merck, Darmstadt, Deutschland), 1,36 g/L Ca·2H₂O, 4,66 g/L MgCl₂·6H₂O, MgSO₄·7H₂O und 0,18 g/L NaHCO₃ (p.a. Merck, Darmstadt, Deutschland) und 10fach verdünnt, entsprechend 10-fach verdünntem Meerwasser, hergestellt. Die anschließenden Untersuchungen wurden ausschließlich mit einem PFA Zerstäuber durchgeführt, da dieser geeigneter erscheint, bei der Elementspurenbestimmung in Meerwasser der offenen Meere eingesetzt zu werden.

Tabelle 18: Bestimmung der Nachweisgrenzen in künstlichem Meerwasser (1+9 verdünnt)

Element	PFA Zerstäuber He [ng/L]	PFA Zerstäuber H ₂ [ng/L]	Element	1+9 verdünnte Konzentration NASS 5 [ng/L]
V	8,7		V	(120)*
Cr	12		Cr	11
Mn		9,8	Mn	91,9
Fe		43	Fe	20,7
Co	9,3		Co	1,1
Ni	9,1	13	Ni	25,3
Cu	4,7		Cu	29,7
Zn64	22	20	Zn	10,2
Zn66	25	19	Zn	10,2
As	17		As	127
Se		9,1	Se (IV)	1,7
Mo95	4,0	4,3	Mo	960
Mo98	3,2		Mo	960
Cd		2,8	Cd	2,3
Pb		4,0	Pb	0,8
U		1,8	U	(260)*

Tabelle 18 zeigt die Nachweisgrenzen, die für künstliches Meerwasser ermittelt wurden. Nach den Ergebnissen in Tabelle 18 wäre eine Bestimmung der Elemente Kupfer, Eisen, Kobalt, Zink, Selen, Cadmium und Blei in 10fach verdünntem Meerwasser nicht möglich.

Die erhöhten Nachweisgrenzen sind auf die Kontamination der eingesetzten Reagenzien zurückzuführen. Bei der Elementbestimmung mit ICP-QMS besteht für Blei z.B. keine Möglichkeit einer polyatomaren Interferenz. Nicht spektrale Interferenzen konnten als Ursache für die schlechteren Nachweisgrenzen ausgeschlossen werden, da mit höheren Matrixanteilen bereits erfolgreich gearbeitet wurde.

Es wurde versucht das künstliche Meerwasser über Ionenaustauschersäulen zu reinigen. Für die Elemente Eisen, Kupfer, Zink und Blei wurden nach der „Reinigung“ erhöhte Elementgehalte bestimmt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass künstlich hergestelltes Meerwasser nicht für die Bestimmung von Nachweisgrenzen geeignet ist.

4.2.2.4 Bestimmung der Nachweisgrenze in verdünntem Meerwasser

Das einzige Medium, welches nicht elementbeladener als die Probe ist und zudem die Matrix enthält, ist in diesem Fall die Probe selbst. Es wurde NASS 5 als Referenzmaterial der offenen Ozeane in 10facher Verdünnung gewählt um, die Nachweisgrenzen zu bestimmen, da NASS 5 besonders niedrige Elementgehalte besitzt.

Tabelle 19: Bestimmung der Nachweisgrenze in verdünntem Meerwasser NASS 5

Isotop	PFA Zerstäuber He [ng/L]	PFA Zerstäuber H ₂ [ng/L]	1+9 verdünnte Konzentration NASS 5 [ng/L]
V 51	9		(120)*
Cr52	10	7	11
Mn55		3	91,9
Fe 56		20	20,7
Co59	0,9		1,1
Ni 58	8	10	25,3
Cu63	3		29,7
Zn64	12	16	10,2
As75	14	20	127
Se 78		8	1,7
Mo95			960
Mo98	2,2		960
Cd111		1,7	2,3
Pb208		0,8	0,8
U 238		0,3	(260)*

Gemäß den Daten in Tabelle 19 lassen sich alle Elemente bis auf Selen und Zink in verdünntem Meerwasser nachweisen. Da keine Blindwertkorrektur durchgeführt wurde ist zu beachten, dass die Nachweisgrenzen in einer Probe, die den Elementgehalt von NASS 5 enthält, ermittelt wurden. Es ist anzunehmen, dass tatsächlichen Nachweisgrenzen niedriger als die in Tabelle 19 angegebenen Werte sind.

Die Bestimmung von Nachweisgrenzen in verdünntem Meerwasser ist geeignet, um die Leistungsfähigkeit der Analysenmethode abzuschätzen. Die erhaltenen Werte für die Nachweisgrenzen in verdünntem Meerwasser sind ausreichend, um Elementspurengehalte in Meerwasser nachzuweisen.

4.2.3 Quantifizierung

Es wurden verschiedenen Methoden der Kalibrierung zur Quantifizierung der Elementgehalte angewendet. Aufgrund der unterschiedlich starken Matrixeinbringungen in das Plasma, unterscheiden sich die angewandten Kalibriermethoden für die unterschiedlichen Zerstäuber.

4.2.3.1 Interner Standard

Ein interner Standard wird eingesetzt, um während der Kalibrierung und Probenmessung auftretende Signalschwankungen ausgleichen zu können. Signalveränderungen treten durch veränderte Plasmabedingungen auf, häufig hervorgerufen durch eine unterschiedliche Matrix in den Standardlösungen und der Probe oder durch nicht stabile Plasmabedingungen.

Die eingesetzte Gerätesoftware erlaubt es nicht, während einer Datenmessung ein Isotop mehrfach aufzunehmen. Da die Daten für die unterschiedlichen Gase in einem Lauf pro Probe aufgenommen werden, muss für jeweils ein Reaktionsgas, ein interner Standard (Isotop) gewählt werden.

Bei den Untersuchungen mit Babington Zerstäuber und Standardaddition wurden die Isotope ^{44}Ca und ^{48}Ca , die ubiquitär durch das eingesetzte Wasser in den Proben enthalten sind, als interne Standards verwendet. Neben den in den Proben bereits enthaltenen Elementen wurden Rhodium und Indium als interner Standard verwendet.

Rhodium und Indium wurden entweder online über ein T-Stück dem Probenfluss oder per Zugabe durch Pipette der Probe zugegeben. Durch die Verwendung des vom Gerätehersteller vorgesehenen T-Stücks zur Zugabe des internen Standards wurde die Probe kontaminiert. Durch die hohe Salzfracht kam es zu starken Memoryeffekten. Für die Elementspurenbestimmung im Ultraspurenbereich ist die online Zugabe des internen Standards nicht geeignet. Bei der Zugabe des internen Standards vor der Analyse besteht die Gefahr der Probenkontamination durch einen weiteren Probenvorbereitungsschritt.

Nur für die Elementspurenbestimmung in Meerwasser, die mit dem Babington Zerstäuber durchgeführt wurde, stellte sich ein interner Standard als sinnvoll heraus.

Bei den durchgeführten Stabilitätsuntersuchungen (Abb. 41 und Tabelle 14) wurde festgestellt, dass unter Verwendung eines PFA Micro-Flow Zerstäubers die Plasmabedingungen so stabil sind, dass der Vorteil des internen Standards die Kontaminationsgefahr nicht kompensieren kann.

4.2.3.2 Kalibrierung

Für die Ultrapurenanalytik wird im Allgemeinen das Standardadditionsverfahren angewendet, da in der Regel die Reinheit der Lösungsmittel für eine externe Kalibrierung nicht ausreichend ist.

Bei den Elementspurenbestimmungen in Meerwasser mit ICP-QMS und Babington Zerstäuber wurde ausschließlich mit dem Standardadditionsverfahren gearbeitet. Bei der Zugabe der Standards wurde auf ein möglichst geringes Volumen geachtet, um die Matrix nicht zu verändern.

Bei der Elementspurenbestimmung in Meerwasser mit ICP-QMS und PFA Micro-Flow Zerstäuber wurde mit dem Standardadditionsverfahren, externer Kalibrierung mit 0,3 % Natriumchlorid als Matrixanpassung, externer Kalibrierung mit künstlichem Meerwasser als Matrixanpassung und externer Kalibrierung in einem wässrigen Standard ohne Matrixanpassung gearbeitet.

Die Elementspurenbestimmung mit Standardadditionsverfahren zeigte befriedigende Resultate bei der Bestimmung der Wiederfindungsraten für zertifizierte Referenzmaterialien. Da bei einem Standardadditionsverfahren jede Probe mit einem Multielementstandard versetzt werden muss, ist die Gefahr der Probenkontamination gegeben und der zeitliche wie personelle Aufwand sehr hoch.

Um eine schnelle Meerwasseranalytik bereitzustellen, die auch in der Routine eingesetzt werden kann, wurde versucht eine externe Kalibrierung anzuwenden. Eine externe Kalibrierung bedeutet ein geringeres Kontaminationsrisiko für die Proben, sowie eine Einsparung von Zeit und Aufwand. Ausgehend von in der Literatur beschriebenen Verfahren, wurden die Kalibrierstandards mit 0,3 % Natriumchlorid als Matrixanpassung versetzt. Durch den Einsatz von matrixangepassten Kalibrierstandards konnten nicht alle Effekte geklärt werden. Im Weiteren wurden die Kalibrierstandards in 10fach verdünntem künstlichen Meerwasser angesetzt. Die Reinheit der eingesetzten Reagenzien war nicht ausreichend, sodass die Kalibrierfunktionen stark fehlerbehaftet waren. Sowohl die

mit Natriumchlorid, als auch die mit künstlichem Meerwasser matrixangepassten Kalibrierstandards waren für die Element-Spurenbestimmung nicht geeignet, da sie zu fehlerhaften Ergebnissen führten.

Für die Element Spurenbestimmung in Meerwasser der offenen Ozeane mit besonders niedrigen Elementgehalten wurde bei Verwendung eines PFA-Zerstäubers eine externe Kalibrierung ohne Matrixanpassung verwendet.

Neben einer reinen externen Kalibrierungen und einem Standardadditionsverfahren bietet die verwendete Gerätesoftware die Möglichkeit eine Standardadditionskalibrierung in eine externe Kalibrierung zu überführen. Die Überführung einer Standardadditionskalibrierung in eine externe Kalibrierung bietet sich an, wenn stark matrixbeladene Proben gleichen Typs untersucht werden sollen. Bei der Verwendung eines PFA Zerstäubers zeigte das Überführen einer Standardadditionskalibrierung in eine externe Kalibrierung keine Vorteile gegenüber einer externen Kalibrierung.

Fazit: Die Element Spurenbestimmungen in Meerwasser, die mit einem Babington Zerstäuber durchgeführt wurden, sind mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens mit internem Standard durchgeführt worden. Durch eine Minimierung des Probeneintrages in das Plasma durch den Einsatz eines PFA Micro-Flow Zerstäuber konnten die nicht spektralen Interferenzen reduziert werden. Die Element Spurenbestimmungen in Meerwasser, die mit einem PFA Micro-Flow Zerstäuber durchgeführt wurden, sind mit Hilfe einer externen Kalibrierung ohne internen Standard durchgeführt worden. Das die Ultraspurenbestimmung mit einer externen Kalibrierung und ohne internen Standard bessere Ergebnisse liefert als mit einem Standardadditionsverfahren mit internen Standard deutet darauf hin, dass man mit äußerst stabilen Plasmabedingungen arbeitet, bei denen die nicht spektralen Interferenzen weitestgehend eliminiert werden konnten.

4.2.4 Validierung der Analyseverfahren anhand von Elementbestimmungen in zertifiziertem Referenzmaterial

Es wurden umfangreiche Untersuchungen mit zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt, um die Eignung der Analyseverfahren für die Element-Spurenbestimmung in Meerwasser zu überprüfen. Die Beschreibung der Analyseergebnisse erfolgt nach dem chronologischen Ablauf. Zuerst wurde der Babington Zerstäuber eingesetzt, später der PFA Micro-Flow Zerstäuber.

Nach den Bestimmungen der Nachweisgrenzen wurden geeignete zertifizierte Referenzmaterialien ausgewählt, um die Analysenmethode zu validieren. Da die mit dem Babington Zerstäuber erreichten Nachweisgrenzen eine Element-Spurenbestimmung in Meerwasser der offenen Ozeane nicht ermöglichte, wurden zunächst zertifizierte Referenzmaterialien von Meerwasser mit erhöhten Elementgehalten gewählt. Besonders Küsten- und Ästuargewässer haben einen höheren Gehalt an einzelnen Elementen.

Tabelle 20: Verwendete Referenzmaterialien

Element	CASS-2	BCR-505	SLEW-3	BCR-403	NASS-5
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
V	-	-	2570	-	1200*
Cr	121	-	183	-	110
Mn	1990	-	1610	-	920
Fe	1200	-	568	-	210
Ni	298	1414	123	260	253
Co	44	-	42	-	11
Cu	675	1868	1550	250	300
Zn	1970	11247	201	1680	100
As	1010	-	1360	-	1270
Se	-	-	-	-	17
Mo	9010	-	5100*	9880	9600
Cd	19	90	48	20	23
Pb	19	-	9	24	8
U	-	-	1800*		2600*

* Informationswert

Als zertifizierte Referenzmaterialien wurden CASS 2 für Küstengewässer, BCR 505 und SLEW 3 für Ästuargewässer ausgewählt. Als zertifiziertes Referenzmaterial der offenen Ozeane wurde NASS 5 ausgewählt.

4.2.4.1 Element Spurenbestimmung zertifizierter Referenzmaterialien mit ICP-QMS (ORS) und Babington Zerstäuber

CASS 2 ist ein Meerwasser, welches in 5 Meter Tiefe und zwischen 400 und 800 Metern von der Küste von Kanada gewonnen wurde. Das Probenmaterial wurde zuerst durch 0,45 µm Filter und später durch einen 0,2 µm Filter filtriert, auf einen pH-Wert von 1,6 eingestellt und besitzt eine Salinität von 29,2. CASS 2 ist ein Referenzmaterial des National Research Council of Canada des Institute for National Measurement Standards in Ottawa, Kanada.

Die Bestimmung der Elemente in dem zertifizierten Referenzmaterial CASS 2 wurden mit einem Babington Zerstäuber und mit den Geräteparametern wie in den Tabellen 7 und 8 auf den Seiten 56 und 60 dargestellt durchgeführt. Als Reaktionsgase wurden Wasserstoff mit einer Flussrate von 5 mL/min oder Helium mit einer Flussrate von 3 mL/min eingesetzt. Die Probe wurde 10-fach verdünnt, mit Salpetersäure auf 1% v/v angesäuert. Die Quantifizierung der Elementgehalte erfolgte über eine Standardaddition mit insgesamt 4 Proben. Als interner Standard wurde ^{48}Ca und ^{103}Rh eingesetzt.

Tabelle 21: Vergleich der zertifizierten und der in 10fach verdünntem CASS 2 ermittelten Konzentrationen

Isotop	Gas	Zertifizierte Konz. / 10 [ng/L]	Standard abweichung [ng/L]	Bestimmte Konz. [ng/L]	Standard- Abweichung n=6 [ng/L]	Wieder- findungs- rate [%]
^{52}Cr	He	12,1	1,6	<20	2	u.N.
^{55}Mn	H ₂	199	15	191	17	96
^{56}Fe	H ₂	120	12	97	24	80
^{58}Ni	He	29,8	4	28	3	94
^{59}Co	He	4,4	0,6	2,6	1	56
^{63}Cu	He	67,5	4	61	9	90
^{64}Zn	H ₂	197	12	191	17	97
^{75}As	He	101	7	122	18	121
^{95}Mo	He	901	28	896	60	99
^{111}Cd	H ₂	1,9	0,4	<3	1	u.N.*
^{208}Pb	H ₂	1,9	0,6	<4	2	u.N.*

u.N.: unterhalb der Nachweisgrenze

In dem zertifizierten Referenzmaterial CASS 2 der Küstengewässer konnten die Elemente Mangan, Nickel, Kupfer, Zink und Molybdän mit einer Wiederfindungsrate von +/- 10 % zum zertifizierten Wert bestimmt werden. Für Kobalt, Arsen und Eisen lagen die Abweichungen vom zertifizierten Wert über 20 %. Die Konzentrationen für Chrom, Cadmium und Blei befinden sich unterhalb der Nachweisgrenze. Die zu hohe Wiederfindungsrate für Arsen deutet auf einen

zu hohen Matrixeintrag hin. Die Hauptstörung für ^{75}As ist $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ zu einem Mehrbefund auf der Masse 75. Alle anderen Elementkonzentrationen die über den Nachweisgrenzen liegen wurden zu niedrig bestimmt. Ein Minderbefund kann durch einen zu großen Eintrag von leicht zu ionisierenden Matrixbestandteilen wie z.B. Natrium bedingt sein. Wenn leicht zu ionisierende Probenbestandteile im großen Überschuss in das Plasma gelangen kann die zu Verfügung stehende Energie zur Ionisierung aller Probenbestandteile eventuell nicht ausreichen.

Als zertifiziertes Referenzmaterial eines Ästuargewässers wurde BCR 505 auf seinen Elementgehalt untersucht. BCR 505 ist ein gefiltertes (0,45 μm) auf einen pH Wert von 1,6 eingestelltes Ästuarwasser. BCR 505 ist ein Referenzmaterial des Community Bureau of Reference. Die Bestimmung der Elementgehalte in dem zertifizierten Referenzmaterial BCR 505 wurden mit einer ICP-QMS mit Babington Zerstäuber und mit den Geräteparametern, wie in den Tabellen 7 und 8 auf den Seiten 56 und 60 dargestellt, durchgeführt. Als Reaktionsgase wurden Wasserstoff mit einer Flussrate von 5 mL/min oder Helium mit einer Flussrate von 3 mL/min eingesetzt. Die Probe wurde 10fach verdünnt und mit Salpetersäure auf 1 % v/v angesäuert. Die Quantifizierung der Elementgehalte erfolgte über eine Standardaddition mit insgesamt 4 Proben. Als interne Standards wurden ^{48}Ca und ^{103}Rh eingesetzt.

Tabelle 22: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in BCR 505

Isotop	Gas	Zertifizierte Konz./10 [ng/L]	Standard abweichung [ng/L]	Bestimmte Konz. [ng/L]	Standard- abweichung [ng/L]	Relative Standard- abweichung %	WFR %
^{58}Ni	He	141	12	145	14	10	103
^{63}Cu	He	187	10	184	17	9	98
^{64}Zn	He	1120	80	1177	80	7	105
^{111}Cd	H ₂	9	0,5	8,6	1	12	96

Bei der Element Spurenbestimmung von Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium in BCR 505 konnten alle Elementgehalte mit einer Abweichung kleiner 5% zum zertifizierten Wert ermittelt werden. Die Hauptstörungen für die Bestimmung von ^{63}Cu und ^{64}Zn sind die Polyatome $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ bzw. $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$, die beide eine Dissoziationsenergie benötigen, die unterhalb der hier erreichten Kollisionsenergie liegt. In beiden Fällen ist eine Kollisionen induzierte Dissoziation wahrscheinlich. Die gute Wiederfindungsrate für Nickel zeigt, dass ein heißes Plasma in der Lage ist eine 0,3%ige Salzlösung gut zu atomisieren, da es ansonsten durch $^{35}\text{Cl}^{23}\text{Na}$ zu erheblichen Störungen auf der Masse 58 kommen würde. Die Hauptstörung für die Bestimmung von Cadmium ist $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$. Da mit Oxidationsraten unter 1,5 %

(bestimmt für CeO) gearbeitet wurde, ist eine Bestimmung von Cadmium im unteren ng/L Bereich möglich.

Neben den zertifizierten Elementgehalten wurden weitere Elementkonzentrationen in derselben Probe bei der Bundesanstalt für Seeschifffahrt und Hydrographie bestimmt. Bei der Bundesanstalt für Seeschifffahrt und Hydrographie wird routinemäßig ein automatisiertes Matrixabtrennungs- und Anreicherungsverfahren eingesetzt, welches Matrix und Zielanalyten im Reversed Phase Verfahren mit Dithiocarbamaten trennt. Die erhaltenen Lösungen werden anschließend mit der Totalreflexion-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TXRF) auf ihren Elementgehalt untersucht.

Tabelle 23: Vergleich zwischen TXRF und ICP-QMS Messergebnisse der Elementkonzentrationen in dem zertifizierten Referenzmaterial BCR 505

Element	TXRF	Standard Abweichung	ICP-QMS (ORS)	Standard Abweichung	Verhältnis ICP-QMS (ORS)/ TXRF
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[%]
V	307	90	366	37	119
Mn	86	59	95	24	110
Fe	444	175	577	145	130
As	31	9	30	3	96
Mo	278	85	336	55	121
Pb	8	18	5	2	63
U	210	110	220	15	105

Die in Tabelle 23 dargestellten Messergebnisse für die TXRF und ICP-QMS Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Standardabweichungen sind für die Element-Spurenbestimmung in Meerwasser für die Messungen mit ICP-QMS entweder gleich groß oder niedriger als die für die mit TXRF Messung erhaltenen Daten.

Als weiteres, zertifiziertes Referenzmaterial für Ästuargewässer wurde SLEW 3 auf seine Elementgehalte untersucht. SLEW 3 wurde in der Bucht von San Francisco gewonnen, erst durch ein 0,45 µm Filter gefiltert und auf pH 1,6 eingestellt und weiter durch einen 0,2 µm Filter gefiltert und besitzt eine Salinität von 15. SLEW 3 ist ein Referenzmaterial des National Research Council of Canada des Institute for National Measurement Standards in Ottawa, Canada.

Die Ermittlung der Elementgehalte in dem zertifizierten Referenzmaterial SLEW 3 wurden mit einer ICP-QMS und Babington Zerstäuber und mit den Geräteparametern, wie in den Tabellen 7 und 8 auf den Seiten 56 und 60

dargestellt, durchgeführt. Als Reaktionsgase wurden Wasserstoff mit einer Flussrate von 5 mL/min oder Helium mit einer Flussrate von 3 mL/min eingesetzt. Die Probe wurde 10fach verdünnt und mit Salpetersäure auf 1% v/v angesäuert. Die Quantifizierung der Elementgehalte erfolgte über eine Standardaddition mit insgesamt 4 Proben. Als interne Standards wurden ^{48}Ca und ^{103}Rh eingesetzt.

Tabelle 24: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in SLEW 3

Isotop	Gas	Zertifizierte Konz. / 10	Standard abweichung	Bestimmte Konz.	Standard- abweichung	Relative Standard- abweichung	WFR
		[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[%]	[%]
^{51}V	He	257	31	285	30	11	111
^{52}Cr	He	18,3	1,9	16	3	19	86
^{55}Mn	H ₂	161	22	157	16	10	98
^{56}Fe	H ₂	56,8	5,9	66	15	23	116
^{58}Ni	He	123	7	135	14	10	107
^{59}Co	He	4,2	1	4,5	0,6	13	110
^{63}Cu	He	155	12	154	15	10	99
^{64}Zn	H ₂	20,1	3,7	19	7	37	95
^{75}As	He	136	9	130	13	10	96
^{95}Mo	He	510*		508	36	7	100
^{111}Cd	H ₂	4,8	0,4	4,2	0,7	17	88
^{208}Pb	H ₂	0,9	0,14	0,9	0,3	32	100
^{238}U	H ₂	180*		180	13	7	100

*Informationswert, nicht zertifiziert

Alle in SLEW 3 ermittelten Elementgehalte weichen weniger als 16 % von den zertifizierten Werten ab. Für die Elemente Vanadium, Mangan, Kobalt, Kupfer, Zink, Arsen und Blei liegen die bestimmten Elementkonzentrationen innerhalb der Standardabweichung der zertifizierten Konzentrationswerte. Für die Elemente Molybdän und Uran liegen nur Informationswerte vor, diese stimmen sehr gut mit den bestimmten Konzentrationen überein. Aus Tabelle 24 geht hervor, dass selbst stark auftretende polyatomare Interferenzen wie $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ und $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ effektiv reduziert werden können, sodass eine Bestimmung von Eisen und Arsen auf den Massen 56 bzw. 75 bestimmt werden können.

Als zertifiziertes Referenzmaterial der offenen Meere wurde BCR 403 auf seinen Elementgehalt untersucht. BCR 403 wurde im südlichen Teil der Norddeutschen Bucht in einer Tiefe von 37-49 Metern gewonnen. Das zertifizierte Referenzmaterial wurde durch einen 0,45 µm Filter gefiltert, auf einen pH Wert von 1,6 eingestellt und hat eine Salinität von 34,6. Herausgegeben wurde der BCR 403 von dem Community Bureau of Reference der Europäischen Kommission. Die Bestimmung der Elementgehalte in dem zertifizierten Referenzmaterial BCR 403 wurden mit einer ICP-QMS mit Babington Zerstäuber und mit den Geräteparametern, wie in den Tabellen 7 und 8 auf den Seiten 56 und 60

dargestellt, durchgeführt. Als Reaktionsgase wurden Wasserstoff mit einer Flussrate von 5 mL/min oder Helium mit einer Flussrate von 3 mL/min eingesetzt. Die Probe wurde 10fach verdünnt und mit Salpetersäure auf 1% v/v angesäuert. Die Quantifizierung der Elementgehalte erfolgte über eine Standardaddition mit insgesamt 4 Proben. Als interne Standards wurden ^{48}Ca und ^{103}Rh eingesetzt.

Tabelle 25: Vergleich der zertifizierten mit bestimmten Elementgehalten in BCR 403

Isotop	Gas	Zertifizierte Konz. / 10	Standard abweichung	Bestimmte Konz.	Standard- abweichung	Relative Standard- abweichung	WFR
		[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[%]	[%]
^{58}Ni	He	26	2	26	3	12	100
^{63}Cu	He	25	2	21	4	19	84
^{64}Zn	He	168	19	191	23	12	114
^{95}Mo	He	988	19	966	70	7	98
^{111}Cd	H ₂	2,0	0,2	3,2	1,1	34	55
^{208}Pb	H ₂	2,4	0,5	< 4	2	50	-

Die Elemente Nickel, Kupfer, Zink und Molybdän konnten im BCR 403 mit einer Abweichung kleiner 16 % von den zertifizierten Werten bestimmt werden. Die Elementkonzentrationen für Blei und Cadmium liegen unterhalb der Nachweisgrenze von 6,4 ng/L (Blei) und 3,3 ng/L (Cadmium). Tabelle 25 zeigt, dass auch bei einem Salzgehalt von 0,3% polyatomare Interferenzen effektiv reduziert werden kann, sodass eine Bestimmung auch stark gestörter Elementmassen möglich ist. Allerdings zeigt sich das unter Verwendung eines Babington Zerstäubers die erreichten Nachweisgrenzen zum Teil nicht mehr ausreichend sind um Elemente wie Blei oder Cadmium zu bestimmen.

Das zertifizierte Referenzmaterial NASS 5 wurde in einer Tiefe von 10 Metern, 35 Kilometer südöstlich von Halifax, Kanada gesammelt. Das Referenzmaterial wurde durch 0,45 µm Filter gefiltert, auf einen pH Wert von 1,6 eingestellt und besitzt eine Salinität von 30,4. NASS 5 ist ein Referenzmaterial des National Research Council of Canada des Institute for National Measurement Standards in Ottawa, Canada.

Die Bestimmung der Elementgehalte in dem zertifizierten Referenzmaterial NASS 5 wurden mit einer ICP-QMS und Babington Zerstäuber und mit den Geräteparametern, wie in den Tabellen 7 und 8 auf den Seiten 56 und 60 dargestellt durchgeführt. Als Reaktionsgase wurden Wasserstoff mit einer

Flussrate von 5 mL/min oder Helium mit einer Flussrate von 3 mL/min eingesetzt. Die Probe wurde 10-fach verdünnt und mit Salpetersäure auf 1% v/v angesäuert. Die Ermittlung der Elementgehalte erfolgte über eine Standardaddition mit insgesamt 4 Proben. Als interner Standard wurde ^{48}Ca und ^{103}Rh eingesetzt.

Tabelle 26: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in NASS 5

Isotop	Gas	Zertifizierte Konz. / 10 [ng/L]	Standard abweichung [ng/L]	Bestimmte Konz. [ng/L]	Standard- abweichung [ng/L]	Relative Standard- abweichung [%]	WFR [%]
^{51}V	He	120*		124	13	10	103
^{52}Cr	He	11,0	1,5	8	2	30	73
^{55}Mn	H ₂	92	6	87	10	11	95
^{56}Fe	H ₂	21	4	< 60	30	50	uN
^{59}Co	He	1.1	0,3	<1,4	0,6	43	uN
^{58}Ni	He	25,3	2.8	25	4	16	99
^{63}Cu	He	30	5	35	8	23	116
^{64}Zn	He	10	4	9	3	32	92
^{75}As	He	127	12	115	13	11	91
^{95}Mo	He	960	100	980	70	7	102
^{111}Cd	H ₂	2,3	0,3	< 3	1	40	uN
^{208}Pb	H ₂	0,8	0,5	1,1	0,4	36	138
^{238}U	H ₂	260*		271	20	7	104

* Informationswert **uN**: unterhalb der Nachweisgrenze

Die Elemente Vanadium, Mangan, Nickel, Arsen, Molybdän und Uran konnten mit einer Abweichung von weniger als 10 % vom zertifizierten Elementgehalt bestimmt werden. Die Elementgehalte für Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei liegen unterhalb der, für die mit Babington Zerstäuber, ermittelten Nachweisgrenzen von 125 ng/L (Eisen), 1,4 ng/L (Kobalt), 50 ng/L (Kupfer), 3,3 ng/L (Cadmium), 64 ng/L (Zink) und 6,4 ng/L (Blei). Tabelle 26 macht deutlich das die Kombination von Babington Zerstäuber und ICP-QMS zwar in der Lage auch stark interferierte Elemente in Meerwasser zu detektieren, die Nachweisgrenzen allerdings nicht mehr ausreichend sind, um alle Elemente zu bestimmen.

4.2.4.2 Element Spurenbestimmung des zertifizierter Referenzmaterialien mit ICP-QMS (ORS) und PFA Micro-Flow Zerstäuber

Nachdem die Ermittlung der Elementgehalte in den zertifizierten Referenzmaterialien der offenen Meere, unter Benutzung einer ICP-QMS mit Reaktionszelle und Babington Zerstäuber ergeben hat, dass die erzielten Nachweisgrenzen für die Konzentrationsbestimmung einiger wichtiger Elemente wie Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei nicht ausreichend sind, wurde ein PFA Micro-Flow Zerstäuber installiert. Nach den systematischen Untersuchungen mit dem PFA Micro-Flow Zerstäuber konzentrierten sich die Arbeiten auf die Bestimmung der Elementgehalte in dem zertifizierten Referenzmaterial der offenen Meere NASS 5, da die bis dahin erzielten Ergebnisse nicht befriedigend waren.

Die Geräteparameter für die Bestimmung von Elementspuregehalten in Meerwasser gehen aus den Tabelle 7 und 8 auf den Seiten 56 und 60 für den PFA Micro-Flow Zerstäuber hervor. Als Reaktionsgase wurden Wasserstoff mit einer Flussrate von 5 mL/min oder Helium mit 5 mL/min eingesetzt. Eine Verwendung beider Reaktionsgase gleichzeitig hat nicht stattgefunden.

Wie in den Ausführungen über die Quantifizierung auf den Seiten 86-88 bereits beschrieben, wurden die besten Ergebnisse mit einer externen, nicht matrixangepassten Kalibrierung erzielt. Ein interner Standard wurde nicht verwendet. Die Kalibriergerade wurde über fünf Punkte aufgenommen, wobei zwei unabhängige Blindwerte aufgenommen wurden. Eine Untergrundkorrektur hat nicht stattgefunden. Die Analyse der einzelnen Proben erfolgte für die Reaktionsgase hintereinander, ohne dass die Nadel des Probenwechslers die Probe verlassen musste. Das Umschalten zwischen den Gasmodi inklusive der Stabilisierung des Signals dauerte 10 Sekunden. Die Gesamtanalysenzeit für eine Probe betrug inklusive der Spülschritte 10 Minuten.

Tabelle 27: Vergleich der zertifizierten, mit bestimmten Elementgehalten in NASS 5 mit PFA Micro-Flow Zerstäuber

Isotop	Gas	Zertifizierte Konz. / 10	Standard abweichung	Bestimmte Konz.	Standard- abweichung	Relative Standard- abweichung	WFR
		[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[%]	[%]
⁵¹ V	He	120*		123	17	14	103
⁵² Cr	He	11,0	1,5	11	1,4	13	100
⁵⁵ Mn	H ₂	91,9	6	94	7	7	102
⁵⁶ Fe	H ₂	20,7	4	21	6	29	101
⁵⁹ Co	He	1,1	0,3	1,2	0,3	25	109
⁵⁸ Ni	He	25,3	2,8	24	4	17	95
⁶³ Cu	He	29,7	5	26	5	19	88
⁶⁴ Zn	He	10,2	4	11	3	27,3	108
⁷⁵ As	He	127	12	131	20	15	103
⁷⁸ Se	H ₂	1,7	0,3	<4			-
IV				(gesamt)			
⁹⁵ Mo	He	960	100	895	70	8	93
¹¹¹ Cd	H ₂	2,3	0,3	2,2	0,5	23	105
²⁰⁸ Pb	H ₂	0,8	0,5	0,8	0,2	25	100
²³⁸ U	H ₂	260*		295	27	9	113

*Informationswert

Bis auf den Selengehalt konnten alle in NASS 5 zertifizierten Elementgehalte mit einer Abweichung vom zertifizierten Wert kleiner als 13 % bestimmt werden. Alle bestimmten Elementkonzentrationen liegen innerhalb der zertifizierten Standardabweichung. Systematische Mehr- oder Minderbefunde konnten nicht festgestellt werden. Die in Tabelle 27 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sowohl schwerwiegende Interferenzen reduziert werden konnten, als auch unter Einsatz eines PFA-Micro-Flow Zerstäubers die Nachweisgrenzen soweit gesenkt werden konnten das eine quasisimultane Bestimmung von 13 Elementen möglich ist.

Gegenüber den Elementbestimmungen, die mit einer ICP-QMS und Babington Zerstäuber durchgeführt wurden, haben sich die Wiederfindungsraten für die Elemente Nickel, Molybdän und Uran leicht verschlechtert.

Die Verbesserung der Nachweisgrenzen lässt sich im Wesentlichen auf einen verminderten Eintrag der Probe in das Plasma zurückführen. Das Plasma wird auf diese Weise nicht mit leicht zu ionisierenden Matrixbestandteilen überladen, sodass ausreichend Energie zur Ionisierung der Zielanalyten zur Verfügung steht. Mit den zertifizierten Werten übereinstimmende Selenkonzentrationen konnten, aufgrund der nicht ausreichenden Nachweisgrenzen, über den gesamten Zeitraum nicht erreicht werden.

Die erarbeitete Analysenmethode ist geeignet, die Elementgehalte von Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen; Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Molybdän, Cadmium, Blei und Uran in einer Analysenzeit von 10 Minuten mit geringen Proben-
vorbereitungsaufwand in Wasser der offenen Meere zu bestimmen. Der Probenbedarf beträgt ca. 1 mL.

Da die Bestimmung der Elementgehalte in Küstengewässern mit ICP-QMS mit Babington Zerstäuber ausreichend gute Ergebnisse lieferte, sollten hier nicht alle zertifizierten Referenzmaterialien der Küstengewässer erneut analysiert werden. Nachdem es gelungen ist, die besonders niedrigen Elementgehalte in NASS 5 mit einem hohen Salzanteil zu bestimmen, sollte gezeigt werden, dass die erarbeitete Analyse-
methode auf weitere Wasserproben anzuwenden ist. SLEW 3 wurde ausgewählt aufgrund der Vielzahl der zertifizierten Elementgehalte.

Tabelle 28: Vergleich der zertifizierten mit bestimmten Elementgehalten in SLEW 3 mit PFA Micro-Flow Zerstäuber

Isotop	Gas	Zertifizierte Konz. / 10	Standard abweichung	Bestimmte Konz.	Standard- abweichung	Relative Standard- abweichung	Wieder- findungsrate
		[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[%]	[%]
⁵¹ V	He	257	31	327	39	12	127
⁵² Cr	He	18,3	1,9	16,2	3,8	23	89
⁵⁵ Mn	H ₂	161	22	162	10	6	101
⁵⁶ Fe	H ₂	56,8	5,9	61	6	10	107
⁵⁹ Co	He	4,2	1	4,1	0,6	15	98
⁵⁸ Ni	He	123	7	120	16	13	98
⁶³ Cu	He	155	12	155	14	9	100
⁶⁴ Zn	He	20,1	3,7	21	5	24	104
⁷⁵ As	He	136	9	164	12	7	121
⁹⁵ Mo	He	510*		514	25	5	101
¹¹¹ Cd	H ₂	4,8	0,4	4,9	0,3	6	102
²⁰⁸ Pb	H ₂	0,9	0,14	0,9	0,2	22	100
²³⁸ U	H ₂	180*		181	9	5	101

* Informationwerte, nicht zertifiziert

Bis auf die Elementgehalte von Vanadium und Arsen konnten alle Werte mit einer Abweichung kleiner 12 % von den zertifizierten Werten, ermittelt werden. Nur die Elemente Vanadium und Arsen konnten unter Verwendung eines Babington Zerstäubers besser bestimmt werden.

Nachdem die PFA-Probengefäßdeckel bei einem Reinigungsschritt angeschmolzen wurden, war die Bestimmung von Kobalt in PFA- Probengefäßen nicht mehr möglich. Interferenzen auf der Masse 59 durch ArF⁺ und CaF⁺ mit Fluor aus

den Probengefäßdeckeln aus PFA störten die Analysen. Erst nach einer Umstellung auf Quarzprobengefäße war die Ultraspurenbestimmung von Kobalt in Meerwasser wieder möglich. Tabelle 29 auf der folgenden Seite gibt einen Überblick über alle Referenzmaterialien die untersucht wurden, mit den erreichten Wiederfindungsraten.

Tabelle 29: Untersuchte Referenzmaterialien mit erzielten Wiederfindungsraten

Element	CASS-2		BCR-505		BCR-403		SLEW-3			NASS-5			
	Babington		Babington		Babington		Babington		PFA	Babington		PFA	
	[ng/L]	WFR [%]	WFR [%]	[ng/L]	WFR [%]	WFR [%]							
V	-	-	-	-	-	-	2570	111	127		1200*	103	103
Cr	121	165	-	-	-	-	183	86	89		110	73	100
Mn	1990	96	-	-	-	-	1610	98	101		919	95	102
Fe	1200	80	-	-	-	-	568	116	107		207	u.N.	101
Ni	298	94	1414	103	260	100	123	107	98		253	99	95
Co	44	56	-	-	-	-	42	110	98		11	u.N.	109
Cu	675	90	1868	98	250	84	1550	99	100		297	116	88
Zn	1970	97	11247	97	1680	114	201	95	104		102	92	108
As	1010	121	-	105	-	-	1360	96	121		1270	91	103
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-		17	u.N.	u.N.
Mo	9010	99	-	-	9880	98	5100*	100	101		9600	102	93
Cd	19	u.N.	90	96	20	55	48	88	102		23	u.N.	105
Pb	19	u.N.	-	-	24	-	9	100	100		8	138	100
U	-	-	-	-	-	-	1800*	100	101		2600*	104	113

4.2.5 Kombinierte Standard-Unsicherheit der Analyseergebnisse

Die in der Arbeit erzielten Analyseergebnisse werden durch die Verknüpfung physikalischer Größen errechnet. Alle Analyseergebnisse sind mit einem Zufallsfehler behaftet und können zudem einen systematischen Fehler aufweisen.

Alle Fehler sind Abweichungen vom wahren Wert einer Messgröße, der in keinem Fall bekannt ist. Kein Fehler kann genau quantifiziert werden. Eine Unsicherheit beschreibt einen Bereich, innerhalb dessen sich der wahre Wert der Messgröße mit hoher Wahrscheinlichkeit befindet.

Eine kombinierte Standard-Unsicherheit eines Analyseergebnisses errechnet sich aus den Standard-Unsicherheiten der Einzelmessgrößen nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung, allgemein aus dem totalen Differential der Funktion, die den Zusammenhang zwischen Messgrößen und Analyseergebnis beschreibt.

$$u[y(p, q, \dots)] = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)^2 [u(p)]^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q}\right)^2 [u(q)]^2 + \dots} \quad (14)$$

Die Berechnung der kombinierten Standard-Unsicherheit kann vereinfacht werden, so dass sich für die Verknüpfungen in Multiplikation bzw. Division die relative Standard-Unsicherheit fortpflanzt nach

$$\frac{u[y(p, q, \dots)]}{y(p, q, \dots)} = \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (15)$$

Für die Addition gilt vereinfacht:

$$u[y(p, q, \dots)] = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (16)$$

Die zur Bestimmung der Unsicherheit herangezogenen Standardabweichungen heißen Standard-Unsicherheiten. Sofern Angaben zur Unsicherheit eines Verfahrensschrittes als Vertrauensbereich $\pm \Delta x$ vorliegen, werden sie auf eine Rechteckverteilung umgerechnet:

$$u = \frac{\Delta x}{\sqrt{3}}. \quad (17)$$

Standard Unsicherheiten können in einer Unsicherheitsfortpflanzung vernachlässigt werden, wenn sie um eine Größenordnung kleiner sind als der größte Einzelbeitrag.

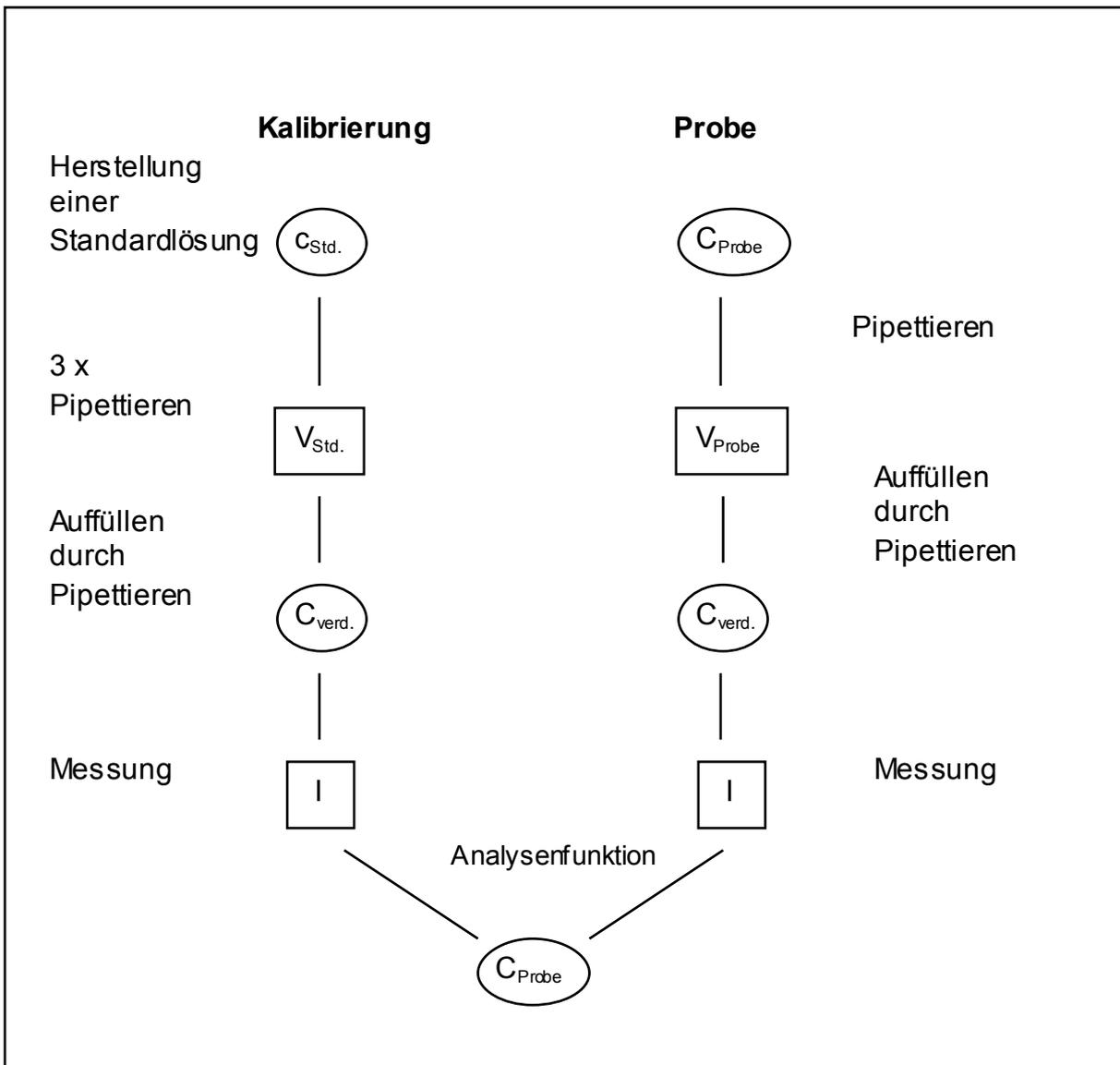


Abbildung 42: Unsicherheitsquellen bei der Bestimmung von Element Spuregehalten in Meerwasser

Einen vollständigen Analysengang, ohne Probennahme, stellt Abbildung 42 dar. Die mathematische Verknüpfung der Unsicherheitskomponenten geht aus Abbildung 42 nicht hervor. Nicht alle Unsicherheitskomponenten können über die Fehlerfortpflanzung der Analysefunktion direkt in die Unsicherheit der aus der Analysefunktion errechneten Gehalte (u_A) eingehen. Die Unsicherheiten in der Herstellung der Kalibrierstandards sind mathematisch unabhängig von u_A . Die Unsicherheiten werden nach der orthogonalen Addition in Gleichung 16 zur Unsicherheit der Analysefunktion (u_C) addiert.

Die Betrachtung der Faktoren der Unsicherheit geschieht in den Einzelschritten der Analysenvorbereitung.

a) Herstellung einer Stammlösung:

Eine Stammlösung aus den verschiedenen Einzelementstandards wurde wöchentlich neu hergestellt und enthielt die folgenden Elemente in entsprechender Konzentration:

Tabelle 30: Konzentrationen in der Stammlösung

Element	Konzentration [µg/L]
V	250
Cr	5
Mn	250
Fe	100
Co	5
Ni	100
Cu	100
Zn	100
As	250
Se	5
Mo	1000
Cd	5
Pb	5
U	1000

Die Einzelementstandards (Merck) liegen mit 1000 mg/L vor und besitzen einen Vertrauensbereich für die Unsicherheit von 2 mg/L.

$$\frac{u_{c,Std}}{c_{Std}} = 0,00116 \quad (18)$$

Für die einzelnen Elementstandards müssen unterschiedliche Verdünnungsschritte mit unterschiedlichen Pipetten durchgeführt werden. Die Unsicherheiten für die Pipetten wurden experimentell ermittelt und auf eine Rechteckverteilung nach Gleichung 17 umgerechnet.

Es handelte sich Kolbenhubpipetten mit variabler Einstellung.

Tabelle 31: Unsicherheiten für die eingesetzten Pipetten

Pipette	Testvolumen [μL]	Standardunsicherheit [μL]
10-100 μL	10	0,1
10-100 μL	50	0,2
10-100 μL	100	0,6
100-1000 μL	100	1,7
100-1000 μL	500	1,2
100-1000 μL	1000	2,1
500-5000 μL	500	1,3
500-5000 μL	2500	2,6
500-5000 μL	5000	12,4

Für die Unsicherheiten der Verdünnungsschritte zur Herstellung der Kalibrierstandards mit Pipettieren und Auffüllen der Maßkolben, pflanzen sich Bediener- und Hersteller- Unsicherheiten der Volumenmessung nach

$$u_i = \sqrt{u_{i\text{Hersteller}}^2 + u_{i\text{Bediener}}^2} \quad (19)$$

fort. Der Index i ist P für das Pipettieren, K für das Auffüllen von Maßkolben.

Die relative Standard-Unsicherheit eines Verdünnungsschrittes wird errechnet nach

$$\frac{u_{VF,Kal}}{VF_{Kal}} = \sqrt{\left(\frac{u_P}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{u_K}{V_K}\right)^2} \quad (20)$$

Alle Verdünnungsschritte wurden in 100 mL Maßkolben hergestellt.

$$\frac{u_K}{V_K} = 0,00154 \quad (21)$$

mit

$$u_{\text{Hersteller}} = 0,115 \text{ mL}$$

$$u_{\text{Bediener}} = 0,103 \text{ mL}$$

(Geisler, 1999).

Für die Elementstandards von Molybdän und Uran, Vanadium, Mangan, Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer und Zink muss keine Zwischenverdünnung eingesetzt werden, aus dem Wert in Tabelle 31 und Gleichung 20 ergibt sich eine relative Standard-Unsicherheit für das Ansetzen der Standards

für Molybdän und Uran, von:

$$\frac{u_{VF,Kal}}{VF_{Kal}} = \sqrt{\left(\frac{0,6}{100}\right)^2 + 0,00154^2} = 0,00619 \quad (22)$$

für Vanadium, Mangan und Arsen, von:

$$\frac{u_{VF,Kal}}{VF_{Kal}} = \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + 0,00154^2} = 0,00252 \quad (23)$$

für die Elemente Eisen, Nickel, Kupfer und Zink von:

$$\frac{u_{VF,Kal}}{VF_{Kal}} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + 0,00154^2} = 0,00184 \quad (24)$$

Für die Verdünnung der Elementstandards von Chrom, Kobalt, Selen, Cadmium und Blei ergibt sich durch einen Zwischenverdünnungsschritt, die relative Standard-Unsicherheit von:

$$\frac{u_{VF,Kal\ddot{o}}}{VF_{Kal}} = \sqrt{\left(\frac{1,1}{500}\right)^2 + 0,00154^2 + \left(\frac{0,6}{100}\right)^2 + 0,00154^2} = 0,00674. \quad (25)$$

b) Herstellung der Kalibrierstandards

Die Kalibrierstandards wurden in 10 mL PFA-Gefäßen hergestellt, das Auffüllen geschah durch pipettieren. Für die Gesamt- Unsicherheit der Kalibrierstandards gilt:

$$\frac{u_{c,Kal,Verd.}}{C_{Kal,Verd.}} = \sqrt{\left(\frac{u_{cStd}}{c_{Std}}\right)^2 + \left(\frac{u_{VF,Kal}}{VF_{Kal}}\right)^2 + \left(\frac{u_{VF,Kal,Verd.}}{VF_{Kal,Verd.}}\right)^2} \quad (26)$$

Tabelle 32: Kombinierte relative Standard-Unsicherheit für die Elementgehalte in den Kalibrierstandards

Unsicherheit Stammslg.	Standard 1 Verdünnung 1:1000 $\left(\frac{u_{VF,Kal}}{VF_{Kal}}\right)$	Standard 2 Verdünnung 1:500 $\left(\frac{u_{VF,Kal,Verd}}{VF_{Kal,Verd}}\right) = 0,0102$	Standard 3 Verdünnung 1:100 $\left(\frac{u_{VF,Kal,Verd}}{VF_{Kal,Verd}}\right) = 0,0079$	Standard 3 Verdünnung 1:100 $\left(\frac{u_{VF,Kal,Verd}}{VF_{Kal,Verd}}\right) = 0,$
V	0,00252	0,011	0,0084	0,0071
Cr	0,00674	0,012	0,0104	0,0094
Mn	0,00252	0,011	0,0084	0,0071
Fe	0,00184	0,010	0,0082	0,0069
Ni	0,00184	0,010	0,0082	0,0069
Co	0,00674	0,012	0,0104	0,0094
Cu	0,00184	0,010	0,0082	0,0069
Zn	0,00184	0,010	0,0082	0,0069
As	0,00252	0,011	0,0084	0,0071
Se	0,00674	0,012	0,0104	0,0094
Mo	0,00619	0,012	0,0101	0,0090
Cd	0,00674	0,012	0,0104	0,0094
Pb	0,00674	0,012	0,0104	0,0094
U	0,00619	0,012	0,0101	0,0090

Bei den durchgeführten Messungen wurde weder eine Blindwertkorrektur noch eine interne Standardisierung durchgeführt. Die erhaltenen Bruttointensitäten sind gleich Nettointensitäten

Tabelle 33: Werte für die Unsicherheit der Messung für eine typische Kalibrierung in ng/L

	1. Standard	2. Standard	3. Standard
V	18,46	14	13
Cr	0,23	0,65	1,1
Mn	24,8	2,25	40
Fe	3,8	5	55
Ni	2,8	5,4	12
Co	0,35	0,44	0,5
Cu	5,6	2,2	12
Zn	3,5	4,6	14
As	14	19	10
Se	0,3	0,88	0,85
Mo	55	44	160
Cd	0,13	0,02	0,65
Pb	0,17	0,04	0,5
U	47	44	160

Nach der Untersuchung der Unsicherheitsquellen für die Kalibrierung werden die relativen Standard-Unsicherheiten der Verdünnung der Proben ermittelt. Die Proben wurden 10-fach verdünnt. Als Probengefäße dienten 10 mL PFA-Gefäße,

das Auffüllen geschah mittels Pipette. Die Unsicherheiten für die verwendeten Pipetten sind aus Tabelle 31 entnommen.

Tabelle 34: Relative Standard- Unsicherheiten für die Verdünnung der Probe

Quelle der Unsicherheit	Unsicherheit berechnet aus	Bezeichnung	Betrag
Volumenmessung Probe (1000 mL Pipette)	$u_p = 2,1 \mu\text{L}$	$\frac{u_p}{V_K}$	0,0021
Volumenmessung Auffüllen (Pipette 500-5000)	$u_p = 22,4 \mu\text{L}$	$\frac{u_K}{V_K}$	0,0025
Gesamter Verdünnungsschritt	Gleichung 20	$\frac{u_{VF,Probe}}{VF_{Probe}}$	0,00327

Die Streuungen in den Signalintensitäten von drei Wiederholmessungen in Meerwasser waren meist stärker, als die bei der Bestimmung der Elementgehalte in den Kalibrierstandards. Die auf Matrixeffekten beruhenden Streuungen leisten einen großen Beitrag zur Gesamtunsicherheit und werden durch die Unsicherheiten der gemessenen Intensitäten u_i erfasst.

Aus der Nettointensität $I_{net,Probe}$ einer Probe, den Kalibrationskoeffizienten a, b und dem Verdünnungsfaktor VF errechnet sich der Gehalt eines Analyten über die Analysenfunktion:

$$c = \frac{I_{net,Probe} - b}{a} \cdot VF_{Probe} \quad (27)$$

Nach Gleichung 15 und 16 ergibt sich für die kombinierte Standard-Unsicherheit der mit der Analysenfunktion berechneten Gehalte u_A :

$$\frac{u_A}{c} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{u_{I_{net,Probe}}^2 + u_b^2}}{I_{net,Probe} - b} \right)^2 + \left(\frac{u_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{u_{VF,Probe}}{VF_{Probe}} \right)^2} \quad (28)$$

Neben den Unsicherheitskomponenten der Bestimmung der Probe geht auch die Unsicherheit der Anpassung der Kalibrierfunktion über u_a und u_b in Gleichung 28 ein.

In Tabelle 35 werden die Beiträge der Summanden verglichen. Der erste Summand, die kombinierte Standard-Unsicherheit der Nettointensität und des Ordinatenabschnitts der Analysenfunktion ist meistens der dominierende Teil.

Tabelle 35: Beiträge zur relativen kombinierten Standard-Unsicherheit der Analysenfunktion

Element	$\frac{\sqrt{u_{I_{net,Pr obe}}^2 + u_b^2}}{I_{net,Pr obe} - b}$	$\frac{u_a}{a}$	$\frac{u_{VF,Pr obe}}{VF_{Pr obe}}$	$\frac{u_A}{c}$
V	0,0074	0,0155	0,0033	0,0174
Cr	0,0697	0,0191	0,0033	0,0723
Mn	0,0092	0,0076	0,0033	0,0123
Fe	0,1862	0,0137	0,0033	0,1867
Ni	0,0922	0,0714	0,0033	0,1167
Co	0,1400	0,0144	0,0033	0,1408
Cu	0,0384	0,0161	0,0033	0,0418
Zn	0,0997	0,0403	0,0033	0,1076
As	0,0521	0,0148	0,0033	0,0542
Mo	0,0094	0,0081	0,0033	0,0128
Cd	0,0333	0,0404	0,0033	0,0524
Pb	0,1864	0,0180	0,0033	0,1873
U	0,0071	0,0162	0,0033	0,0180

Die Unsicherheiten aus Herstellung und Messung der Kalibrierstandards und die Unsicherheiten aus der Analysenfunktion werden mittels orthogonaler Addition zur Unsicherheit des Analyseergebnisses (u_c) kombiniert:

$$u_c = \sqrt{u_{c,Kal,Verd}^2 + u_{c,Kal,Messung}^2 + u_A^2} \quad (29)$$

Ein Vergleich der drei Summanden zeigt, dass die Unsicherheiten der Verdünnung der Kalibrierstandards den geringsten Beitrag zur Unsicherheit des Analyseergebnisses leistet.

Tabelle 36: Beiträge der Summanden zur Unsicherheit des Analyseergebnisses

Element	$u_{c,Kal,Verdünnung}$	$u_{c,Kal,Messung}$	u_A	u_c
V	1,0	4,2	1,7	4,6
Cr	1,3	3,6	7,2	8,2
Mn	1,0	2,5	1,2	2,9
Fe	0,9	1,2	18,7	18,8
Ni	0,9	9,3	11,7	15,0
Co	1,3	7,9	14,1	16,2
Cu	0,9	4,3	4,2	6,1
Zn	0,9	2,0	10	11
As	1,0	4,5	5,4	7,1
Mo	1,2	8,3	1,3	8,5
Cd	1,3	8,4	5,2	10
Pb	1,3	2,5	19	19,2
U	1,2	1,6	1,8	2,7

Für die Elemente Eisen, Kobalt und Blei sind die relativen kombinierten Standard-Unsicherheiten sehr hoch, da die ermittelten Konzentrationen nahe den Nachweisgrenzen sind.

Die erweiterte Unsicherheit (U_e) des Analyseergebnisses erhält man durch Multiplikation der Unsicherheit mit einem Faktor k . Um ein Konfidenzniveau von etwa 95 % zu erreichen wird der Faktor 2 gewählt (Fleming, *et al.*, 1996).

Tabelle 37: Ermittelte Konzentrationen in NASS 5 mit erweiterter Messunsicherheit

Element	Zertifizierte Konz. / 10 [ng/L]	Standard abweichung Zertifiziert [ng/L]	Konzentration mit erweiterter Messunsicherheit (U_e) [ng/L]	Standard- abweichung n=6 [ng/L]
V	120*		123 ± 11,3	17
Cr	11	1,5	11 ± 1,8	1,4
Mn	91,9	6	94 ± 5,6	7
Fe	20,7	4	21 ± 7,9	6
Co	1,1	0,3	1,2 ± 0,4	0,3
Ni	25,3	2,8	24 ± 7,2	4
Cu	29,7	5	26 ± 3,2	5
Zn	10,2	4	11 ± 2,4	3
As	127	12	131 ± 18,6	20
Se	1,7	0,3	<4	
Mo	960	100	895 ± 152,2	70
Cd	2,3	0,3	2,2 ± 0,4	0,5
Pb	0,8	0,5	0,8 ± 0,3	0,2
U	260*		295 ± 15,9	27

Die ermittelten Ergebnisse für die Unsicherheit des Analyseergebnisses stimmen gut mit den Reproduzierbarkeitsergebnissen von sechs Wiederholungen überein.

5 Zusammenfassende Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass mit der hier entwickelten Analysenmethode auf der Basis der ICP-QMS mit Reaktionszelle, Multi-elementanalytik im Ultraspurenbereich in Meerwasser möglich ist.

Der Einsatz eines ICP-QMS mit Reaktionszelle zur Bestimmung von Elementen in Meerwasser als Multi-elementmethode ist neu. Die ICP-QMS mit Reaktionszelle bietet gegenüber einer herkömmlichen ICP-QMS die Möglichkeit, die sonst störenden Interferenzen deutlich zu reduzieren und ohne weitere Probenvorbereitung außer einem Verdünnungsschritt eine Vielzahl von Elementen zu bestimmen, die bisher mit ICP-QMS in diesen Konzentrationsbereichen bei starker Salzmatrix nicht bestimmbar waren. Zum Beispiel stören die in der Meerwassermatrix vorhandenen Chlorid- und Natriumionen bei der ICP-MS aufgrund der spektralen Störungen durch $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ bzw. $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ die Detektion von ^{75}As bzw. ^{63}Cu . In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die eingesetzte Methode trotz eines 15 millionenfachen Überschusses (m/m) an Chlorid-Ionen bzw. ein 35 millionenfacher Überschuss an Natrium-Ionen Arsen und Kupfer in Meerwasser bestimmt werden können.

Bisherige Untersuchungen mit ICP-MS zur Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser haben sich darauf konzentriert, einzelne Elemente besonders gut zu detektieren. Eine vollständige Erfassung aller relevanten Elemente ist bisher einmalig mit dem ICP-MS und wird aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit einen Platz neben den in der Meerwasseranalytik etablierten Analysenmethoden einnehmen.

Der Stellenwert der in dieser Arbeit charakterisierten Analysenmethode soll im Vergleich zu anderen Methoden beschrieben werden, im besonderen Hinblick auf

- Blindwerte,
- Nachweisgrenzen,
- Anzahl der bestimmbaren Elemente,
- Richtigkeit,
- den Zeitaufwand,
- Störanfälligkeit, Routinetauglichkeit,
- Kosten,
- Unbedenklichkeit der eingesetzten Reagenzien.

5.1 Blindwerte

Ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit bestand in der Reduzierung der Blindwerte. Durch die Auswahl geeigneter Reagenzien, Probengefäße aus PFA, Säuredampfreinigung der Gefäße, Zerstäuber aus PFA und ein Reinraum als Arbeitsumgebung konnten die Blindwerte in dem Maße gesenkt werden, dass eine Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser möglich war.

5.2 Nachweisgrenzen

Die in Tabelle 38 dargestellten, ermittelten Nachweisgrenzen wurden wie in Kapitel 4.2.2 ausführlich erläutert, in verdünntem Meerwasser ermittelt. Zum Vergleich sind andere, etablierte, Analysenverfahren zur Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser mit in Tabelle 38 aufgenommen. Für die leeren Felder liegen keine Daten vor.

Tabelle 38: Vergleich von herkömmlichen und neuen Analysemethoden zur Bestimmung von Elementen in Meerwasser, anhand der Nachweisgrenzen

Element	FI-ICP-MS ⁽¹⁵⁾ Chelex [ng/L]	ETAAS ¹⁾ [ng/L]	Elektro- chemisch [ng/L]	TXRF ¹²⁾ [ng/L]	HR- ICP-MS ¹³⁾ [ng/L]	ICP-MS (ORS) [ng/L]
V			7,1 ²⁾	20	6	9
Cr			10,4 ³⁾			7
Mn				15	50	3
Fe	11	1,7	30,1 ⁴⁾	52		20
Ni	11	4,1	11,7 ⁵⁾	15,8	20	10
Co	0,1	0,6	0,2 ²⁾	8		0,9
Cu	3	3,2	6,4 ⁶⁾	18,1	70	3
Zn	12	4,6	19,6 ⁷⁾	45,1	90	12
As			22,5 ⁸⁾			14
Se			2,3 (Se IV) ¹⁴⁾			8
Mo			0,2 ⁹⁾			2,5
Cd	5,5	0,7	11,2 ¹⁰⁾		5	1,7
Pb	1	1	62,2 ¹⁰⁾	10	7	0,8
U			47,6 ¹¹⁾		0,3	0,3

¹⁾ (Grasshoff, Kremling und Ehrhardt, 1999), ²⁾ (Vega und van den Berg, 1994), ³⁾ (Boussemart, van den Berg und Ghaddaf, 1992), ⁴⁾ (Aldrich und van den Berg, 1998), ⁵⁾ (Donat und Bruland, 1988), ⁶⁾ (Campos und van den Berg, 1994), ⁷⁾ (van den Berg, 1984), ⁸⁾ (Li und Smart, 1996), ⁹⁾ (Yokoi und Van den Berg, 1992), ¹⁰⁾ (Van den Berg, 1986), ¹¹⁾ (Sander, Wagner und Henze, 1995), ¹²⁾ (Prange, 1983), ¹³⁾ (Ferrarello, et al., 2001), ¹⁴⁾ (Wang und Lu, 1993), ¹⁵⁾ (Willie und Sturgeon, 2001)

Die Nachweisgrenzen der anderen Methoden wurden zumeist aus der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes ermittelt und lassen sich somit nicht direkt auf matrixbeladene Proben anwenden oder mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten vergleichen. Die in dieser Arbeit ermittelten Nachweisgrenzen geben eine zuverlässige Aussage über die Leistungsfähigkeit der Analysemethoden bei stark matrixbeladenen Proben.

Aus Tabelle 38 wird deutlich, dass mit keiner der angegebenen Methoden so viele Elemente quasisimultan bestimmt werden können wie mit der in dieser Arbeit vorgestellten Analysemethoden. Für einige Elemente sind die angegebenen Nachweisgrenzen anderer Verfahren besser. Für Selen wurde eine Nachweisgrenze von 8 ng/L Gesamtgehalt bestimmt. Die für die elektrochemischen Analyseverfahren angegebene Nachweisgrenze bezieht sich ausschließlich auf Se (IV).

Die in der vorliegenden Arbeit erreichten Nachweisgrenzen sind ausreichend für die Bestimmung von Elementspuren im Wasser der offenen Ozeane, soweit dieses mit der Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial überprüft werden konnte.

5.3 Anzahl der bestimmbaren Elemente

Es können die Elemente Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Arsen, Molybdän, Cadmium, Blei und Uran bestimmt werden. Andere Elemente wurden aufgrund fehlender Referenzmaterialien nicht bestimmt.

Die entwickelte Analysenmethode ist in der Lage, 13 Elemente quasisimultan in Meerwasser der offenen Ozeane zu bestimmen, und ist damit die zurzeit leistungsfähigste Multielementmethoden zur Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser der offenen Ozeane.

5.4 Richtigkeit

Für die Beurteilung der Richtigkeit der Messergebnisse wurden umfangreiche Analysen von unterschiedlichen zertifizierten Meerwasser-Referenzmaterialien durchgeführt. Für die Analyse von Proben mit geringer Salinität und hohem Elementgehalt waren die Ergebnisse die unter Benutzung eines Babington-Zerstäuber erzielt wurden befriedigend. Für die Analysen von Proben offener Ozeane mit höherer Salinität und niedrigen Elementgehalten konnten nur unter Benutzung eines PFA-Zerstäubers gute Übereinstimmung der bestimmten zu den zertifizierten Elementgehalten erzielt werden.

5.5 Zeitaufwand

Da die Probenvorbereitung nur aus dem Verdünnen und Ansäuern der Probe besteht, ist die Analysenzeit inklusive der Messzeit etwa 12 Minuten pro Probe bei der Bestimmung von 13 Elementen. Die Kalibrierung über 4-5 Standards bedarf etwa einer Stunde. Mit Nachkalibrierungen alle 2 Stunden und einer Warmlaufphase von einer halben Stunde ergibt sich eine Probenanzahl von 25 für einen 7,5 Stunden Arbeitstag und kann damit etwas mehr Proben als andere vollautomatisierte Analysenmethoden pro Zeiteinheit analysieren. Einen wesentlichen Zeitvorteil erreicht man dadurch, dass nach dem Bestücken des Probenwechslers das Analysengerät unbeaufsichtigt auch über Nacht laufen kann und am Ende der Analysen automatisch abschaltet.

5.6 Störanfällig- und Routinetauglichkeit

Eine Störanfälligkeit gegenüber der Matrix konnte nicht beobachtet werden. Die Analysenmethode wurde so entwickelt, dass höchster Matrixeintrag gekoppelt mit niedrigsten Elementgehalten analysiert werden kann. Die entwickelte Methode kann unmodifiziert für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser der offenen Meere, der Küstengewässer oder sonstiger stark matrixbeladener Proben eingesetzt werden.

Während der gesamten Untersuchung gab es keinen Ausfall des Analysengerätes. Das Probenzuführungssystem verstopfte nicht, die Ablagerungen auf den Konen mussten bei täglichem Einsatz, etwa einmal pro Woche gereinigt werden. Die sehr korrosive Lösung von verdünntem angesäuertem Meerwasser hat über den Zeitraum von 2,5 Jahren keinen Schaden an dem Analysengerät hervorgerufen. Die aufgetretenen Störungen waren in der Laborinfrastruktur und der Reinheit der Reagenzien begründet.

Die Analysen erfolgten am Ende der Untersuchung praktisch im Routinebetrieb und die Umsetzung der Entwickelten Analyseverfahren in einem Routinelabor dürften keine Probleme bereiten.

5.7 Kosten

Neben den Kosten für das Analysengerät, die vergleichbar mit gekoppelten Systemen sind, fallen erhebliche Kosten für die Laborinfrastruktur an. Die Kosten für einen Reinraum, Cleanbench, PFA/Quarz-Gefäße entstehen bei anderen Analysenmethoden im gleichen Umfang. Der Hauptkostenfaktor für den Betrieb des Analysengerätes ist der Verbrauch an Argon. Besondere Aufmerksamkeit ist der Beschaffenheit des Reinstwassers zu widmen, da bei einer 10-fachen Verdünnung der Hauptteil der Probe Reinstwasser ist.

Als Reagenzien werden neben den Standards, äußerst reine Salpetersäure und Wasserstoff und Helium der Reinheit 5.0 benötigt. Durch den geringen Verbrauch von etwa 5-mL Reaktionsgas pro Minute und einem Ansäuern auf ein Volumenprozent Salpetersäure sind die Analysenkosten äußerst gering.

Durch die geringe Probenvorbereitung und die vollautomatisierte Analysetechnik ist der personelle Aufwand besonders gering im Gegensatz zu anderen Analysenmethoden, zur Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser.

5.8 Unbedenklichkeit der eingesetzten Reagenzien

Konkurrenzlos ist das eingesetzte Analysenverfahren in Bezug auf die Unbedenklichkeit der eingesetzten Reagenzien. Neben Wasser, 1 % Salpetersäure und den Elementstandards werden keinerlei Reagenzien verwendet. Während der gesamten Untersuchung ist neben Resten von schwemmetallhaltigen Standards, keine Form von Sondermüll angefallen. Im Gegensatz zu anderen Methoden wurden weder organischen Lösungsmittel, noch Komplex- oder Chelatbildner, sowie kein Quecksilber oder sonstige umweltgefährdende Stoffe benötigt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein ICP-QMS mit integrierter Reaktions-/Kollisionszelle erfolgreich eingesetzt, um die Elemente Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Arsen, Molybdän, Cadmium, Blei und Uran direkt in verdünntem Meerwasser zu bestimmen. Die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser wurde realisiert, indem alle zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zur Minimierung von Interferenzen bei der Bestimmung von Elementen mit ICP-QMS angewendet wurden.

Durch den Einsatz eines PFA Micro-Flow Zerstäuber als Probenzuführung konnte der Matrixeintrag in das Plasma reduziert, und damit die Nachweisgrenzen deutlich verbessert werden. Die Kombination PFA Micro-Flow Zerstäuber und ICP-QMS ist in vollem Umfang für die Bestimmung von Elementspuren in Meerwasser der offenen Meere geeignet.

Die erzielten Nachweisgrenzen in verdünntem Meerwasser liegen für die mit dem PFA Micro-Flow Zerstäuber durchgeführten Untersuchungen zwischen 0,3 ng/L für Uran und 20 ng/L für Arsen. Für die mit dem Babington Zerstäuber durchgeführten Untersuchungen liegen die Nachweisgrenzen zwischen 0,24 ng/L für Uran und 125 ng/L für Eisen.

Um die Einsatzfähigkeit der entwickelten Analysenmethode zu überprüfen, wurden unterschiedliche zertifizierte Referenzmaterialien der Meeresgewässer untersucht.

In den zertifizierten Referenzmaterialien der Küsten- und Ästuargewässer BCR 505 und SLEW 3 konnten, unter Benutzung eines Babington Zerstäubers, alle zertifizierten Elemente mit einer Abweichung kleiner 16 % bestimmt werden. Bei der Bestimmung der Elemente in Referenzmaterialien der offenen Meere BCR 403 und NASS 5, mit Babington Zerstäuber, konnten die meisten zertifizierten Elemente mit einer Abweichung kleiner 16 % vom zertifizierten Wert bestimmt werden. Für Chrom wurde eine Abweichung von 27 % vom zertifizierten Wert festgestellt. Für Eisen, Kobalt, Selen, Cadmium und Blei liegen die Konzentrationen im Meerwasser der offenen Meere unterhalb der mit einem Babington Zerstäuber erreichten Nachweisgrenzen.

Für die mit einem PFA Micro-Flow Zerstäuber durchgeführten Untersuchungen liegen die Abweichungen von den zertifizierten Gesamtgehalten in den Referenzmaterialien NASS 5 und SLEW 3 für fast alle Elemente unter 12 %, mit Ausnahme von Vanadium mit 27 % in SLEW 3 und 21 % für Arsen in NASS 5.

Für die erweiterte relative Unsicherheit wurden Werte zwischen 5 % bei Uran und 38 % bei Blei festgestellt. Für die Elemente Eisen, Kobalt, Zink und Blei sind die Nachweisgrenzen dicht an der Konzentration in der Probe und damit die erweiterte relative Unsicherheit der Analysenergebnisse erwartungsgemäß hoch, von 22 % bei Zink bis 38 % bei Blei. Die Analysenergebnisse von Vanadium, Chrom, Mangan, Kupfer, Arsen, Molybdän und Cadmium haben eine erweiterte relative Unsicherheit von etwa 15 %.

Das Oktopol Reaktionssystem hat sich zur Minimierung von Interferenzen bewährt. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden wie durch die Zugabe von 5 mL Wasserstoff oder Helium pro Minute in die Reaktionszelle und anschließender Energiediskriminierung eine Vielzahl von Elementen bestimmbar sind, die bisher mit einem ICP-QMS in Meerwasser nicht bestimmbar waren.

Durch eine auf 275 Kelvin gekühlte Sprühkammer, sowie die Erhöhung der Plasmaleistung auf 1500 Watt und der Einsatz eines Platinschildes zur Abschirmung des Plasmas konnte die Plasmastabilität weiter gesteigert werden.

Die in der Untersuchung eingesetzte weiche Extraktion hat sich durch ausbleibende gerätebedingter Memoryeffekte für die Elementbestimmung in stark matrixhaltigen Proben bewährt.

Die Geräteparameter des ICP-QMS mit Oktopol Reaktionssystem konnten so optimiert werden, dass eine Bestimmung von 13 Elementen in einer Meerwasserprobe innerhalb eines Zeitraums von 10 Minuten erfolgen kann. Für die Bestimmung von 13 Elementen wird eine Originalprobe von 1 mL benötigt.

Die entwickelte Analysenmethode ist durch eine minimale Probenvorbereitung und einer externen Kalibrierung besonders leistungsfähig in Bezug auf hohen Probendurchsatz unter ressourcenschonenden Umgang mit Material und Arbeitskraft.

7 Literatur

- Akatsuka, K. (1998). "Determination of trace elements in sea-water by inductively coupled plasma." J. Anal. At. Spectrom. **13**: 271-275.
- Aldrich, A.P.; Van den Berg, C.M.G. (1998). "Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltametry." Elektroanalysis **10**(6): 369-373.
- Balaram, V. (1993). "Characterization of trace elements in environmental samples by ICP-MS." Atomic Spectroscopy **14**(6): 1602-1608.
- Bandura, D.R.; Tanner, S.D.; Baranov, V.I.; Koyanagi, G.K.; Lavrov, V.V.; Bohme, K.K. (2001). Ion-molecule chemistry solution to the ICP-MS analytical challenges. Plasma source mass spectrometry- the new millenium. G. Holland and S. D. Tanner. Cambridge, RSC: 130-147.
- Bandura, D.R.; Baranov, V.I.; Tanner, S.D. (2001). "Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS." Fresenius J. Anal. Chem. **370**: 454-470.
- Baranov, V.I.; Tanner, S.D. (1999). "A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS)." J. Anal. At. Spectrom. **14**: 1133-1142.
- Barker, R.A.; Ridge, D.P. (1976). "Ion-polar neutral momentum-transfer collision frequencies - Theoretical approach." J. Chem. Phys. **64**: 4411-4416.
- Bass, L.; Su, T.; Chesnavich, W.J.; Bowers, M.T. (1975). "Ion polar molecule collisions- Modification of average dipole orientation theory." Chem. Phys. Letters **34**: 119-122.
- Batterham, G.J.; Munksgaard, N.C.; Parry, D.L. (1997). "Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma." J. Anal. At. Spectrom. **12**: 1277-1280.

- Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Hampson Jr, R.F.; Kerr, J.A.; Troe, J.A.; Watson, R.A. (1984). "Evaluation of kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement II." J. Phys. Chem. Ref. Data **13**: 1259-1380.
- Beary, E.S.; Paulsen, P.J. (1993). "Selective application of chemical separation to isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometric analyses of standard reference materials." Anal. Chem. **65**(11): 1602-1608.
- Beauchemin, D.; McLaren, J.W.; Willie, S.N.; Berman, S.S. (1988). "Determination of trace elements in marine biological reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry." Anal. Chem. **60**(7): 687-691.
- Becker, J.S.; Dietze, H.-J. (1998). "Ultratrace and precise isotope analysis by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry." J. Anal. At. Spectrom. **13**(9): 1057-1063.
- Becker, J.S.; Dietze, H.-J. (1999). "Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis." International Journal of Mass Spectrometry **197**: 1-35.
- Becker, J.S.; Dietze, H.-J. (2000). "Precise and accurate isotope ratio measurements by inductively coupled plasma mass spectrometry." Fresenius J. Anal. Chem. **368**: 23-30.
- Bettinelli, M.; Spezia, S. (1995). "Determination of trace elements in sea water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry." Journal of Chromatography A **709**(2): 275-281.
- Blain, S.; Appriou, P.; Handel, H. (1993). "Preconcentration of trace metals from sea water with the chelating resin Chelamine." Analytica Chimica Acta **272**(1): 91-97.
- Bortoli, A. (1996). "Determination of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, by inductively coupled plasma." Microchem. Journal **54**: 402-411.
- Boulyga, S.F.; Becker, J.S.; Matusevitch, J.L.; Dietze, H.-J. (2000). "Isotope ratio measurement of spent reactor uranium in environmental samples by using inductively coupled plasma mass spectrometry." Mass Spectrometry **203**: 143-154.

- Boussemart, M.; Van den Berg, C.M.G.; Ghaddaf, M. (1992). "The determination of the chromium speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltametry." Anal. Chim. Acta **262**: 103-115.
- Bruland, K.W.; Knauer, G.A.; Martin, J.H. (1978) "Cadmium in northeast pacific waters." Limnology and Oceanography **23** (4): 618-625.
- Bruland, K.W.; Knauer, G.A.; Martin, J.H. (1978a) "Zinc in northeast pacific water." Nature **271** (5647): 741-743.
- Cabon, J.Y.; Le Bihan, A. (1995). "The determination of Cr, Cu and Mn in seawater with transversely heated graphite furnace atomic absorption spectrometry." Spectrochimica Acta Part B **50**(13): 1703-1716.
- Campbell, M.J.; Demesmay, C.; Olle, M. (1994). "Determination of total arsenic concentration in biological matrices by inductively coupled plasma mass spectrometry." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 1379-1384.
- Campos, M.L., Van den Berg, C.M.G. (1994). "Determination of copper complexation in sea-water by cathodic stripping voltametry and ligand competition with salicylaldoxime." Anal. Chim. Acta **284**: 481-496.
- Chan, S.; Montaser, A. (1985). "A Helium inductively coupled plasma for atomic emission spectrometry." Spectrochim. Acta Part B **40B**: 1467-1472.
- Chapple, G.; Byrne, J.P. (1996). "Direct determination of trace metals in sea-water using electrothermal vaporization." J. Anal. At. Spectrom. **11**.
- Chen, X.; Houk, R.S. (1996). "Spatially resolved measurements of ion density behind the skimmer of an inductively coupled plasma mass spectrometry." Spectrochim. Acta Part B **516**: 41-54.
- Cocker, R.E. (1966). *Das Meer - der größte Lebensraum*. Hamburg, Berlin, Parey.
- Corey, J. M.; Caruso, J.A. (1992). "Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry." Anal. Cem. **23**(5): 397-439.
- Culkin, F. (1965). „Chemical oceanography“. New York, San Francisco, Academic Press.

- Dalleska, N.F.; Armentrout, P.B. (1994). "Guided ion beam studies of reaction of alkaline earth ions with O₂." Int. J. Mass. Spectrom **134**: 203-212.
- Deakney, C.A.; Knuth, D.M.; Meot-Ner, M. (1999). "Experimental theoretical study of the energetics of trialkylsulfonium ions." J. Mol Struct **486**: 33-41.
- Diemer, J.; Heumann, K.G. (1997). "Bromide bromate speciation by NTI-IDMS and ICP-MS coupled with ion exchange chromatography." Fresenius J. Anal. Chem. **366**: 74-79.
- DIN 32645 (1994). Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Berlin, Beuth.
- Donat, J.R.; Bruland, K.W. (1988). "Direct determination of dissolved cobalt and nickel in seawater by differential pulse cathodic stripping voltametry preceded by adsorptive collection of cyclohexane-1,2-dione dioxime complexes." Anal. Chem. **60**: 240-244.
- Douglas, D.J.; French, J.B. (1986). "An improved interface for inductively coupled plasma mass spectrometry." Spectrochim. Acta Part B **41**: 197-204.
- Douglas, D.J. (1989). "Some current perspectives on ICP-MS." Can. J. Spectroscopy **34**: 38-49.
- Douglas, D.J. (1998). "Application of collisional dynamics in quadrupole mass spectrometry." J. Am. Soc. Mass Spectrom **9**: 101-113.
- Du, Z.; Houk, R.S. (2000). "Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell." J. Anal. At. Spectrom. **15**: 383-388.
- Duersch, B.S.; Farnsworth, P.B. (1999). "Characterisation of the ion beam inside the skimmer cone of an inductively coupled plasma mass spectrometer by laser excited atomic and ionic fluorescence." Spectrochim. Acta Part B **54**: 545-555.
- Ebdon, L.; Fisher, A.; Worsfold, P. (1994). "Determination of arsenic, selenium and vanadium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using on-line elimination of interferences and preconcentration by flow-injection." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 611-614.

- Eiden, G.C.; Barrinaga, C.J.; Koppenaal, D.W. (1997). "Beneficial ion/molecule reactions in elemental mass spectrometry." Rapid Commun. Mass Spectrom. **11**: 37-42.
- Ervin, K.M.; Armentrout, P.B. (1985). "Translational energy dependence of $\text{Ar}^+ + \text{XY} \rightarrow \text{ArX}^+ + \text{Y}$ from thermal to 30 eV cm." J. Chem. Phys. **83**(1): 166-189.
- Evans, H.; Giglio, J. (1993). "Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry-A review." J. Anal. At. Spectrom. **8**: 1-18.
- Feldmann, I.; Jakubowski, N.; Stuewer, D. (1999). "Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part I." Fresenius J. Anal. Chem. **365**: 415-421.
- Feldmann, I.; Jakubowski, N.; Thomas, C.; Stuewer, D. (1999). "Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part II." Fresenius J. Anal. Chem. **365**: 422-428.
- Ferrarello, C.N.; Montes Bayon, M.; Garcia Alonso, J.I.; Sanz-Medel, A. (2001). "Comparison of metal pre-concentration on immobilized Kelex-100 and quadruple inductively coupled plasma mass spectrometric detection with direct double focusing inductively coupled plasma mass spectrometric measurements for ultratrace multi-element determinations in sea-water." Analytica Chimica Acta **429**(2): 227-235.
- Field, M.P.; Cullen, J.T.; Sherrell, R.M. (1999). "Direct determination of 10 trace metals in 50 μL samples of coastal seawater using desolvating micronebulization sector field ICP-MS." J. Anal. At. Spectrom. **14**: 1425-1431.
- Finnigan MAT (1995). "ICP-MS Interferenz – Tabelle
- Fischer, E.R.; Elkind, J.L.; Clemmer, D. E.; Geogiadis, R.; Loh, S.K.; Aritov, N.; Sunderlin, N.S.; Armentrout, P. B. (1990). "Reaction fourth-period metal ions ($\text{Ca}^+ - \text{Zn}^+$) with O_2 : Metal-oxide ion bond energies." J. Chem. Phys. **93**(4): 2676-2691.
- Fleming, J.; Albus, H.; Neidhart, B.; Wegscheider, W. (1996). "Glossary of analytical terms (II)." Accred. Qual. Assur. **1**.

- Franz, S.O. (2001). „Grundlage der Meeresgeologie“.
<http://www.uni.bonn.de/une00005/pdf/ozeanchemie.pdf>.
- Frenking, G.; Koch, W.; Cremer, D.; Gauss, J.; Liebmann, J.F. (1989). "Neon and argon bonding in first row cations NeX^+ and ArX^+ ($\text{X}=\text{Li}-\text{Ne}$)."
J. Chem. Phys. **93**: 3410-3418.
- Frenking, G.; Cremer, D. (1990). "The chemistry of the noble gas elements helium, neon and argon."
Struct Bond **73**: 17-95.
- Friel, J.A.; Skinner, C.S.; Jackson, S.E.; Longerich, H.P. (1990). "Analysis of biological reference materials, prepared by microwave dissolution, using inductively coupled plasma mass spectrometry."
Analyst **115**: 269-273.
- Gebel, A. (2000). "Einsatz der Laserablation-ICP-MS-Analytik für geochemische Fragestellungen" Dissertation. Technische Universität Clausthal.
- Geisler, G. (1999). Bestimmung von Spuren- und Ultraspurenelementen in Wein mittels ICP-MS. Friedrich-Schiller Universität Jena. Jena, Friedrich-Schiller Universität Jena.
- Gianturco, G.A.; Niedner, G.; Noll, M.; Semprini, E.; Stefani, F.; Toennis, J.P. (1987). "Potential energy curves for the ArH^+ and NeH^+ systems from the interplay of theory and experiments."
J. Phys. D.: Atoms molecules cluster **7**: 281.
- Gioumouzis, P.; Stevenson, D.P. (1958). "Reaction of gaseous molecule ions with gaseous molecules. V Theory."
J. Chem. Phys. **29**: 294-299.
- Gossens, J.; Dams, R. (1992). "Anion exchange for the elimination of spectral interference caused by chlorine and sulphur in inductively coupled plasma mass spectrometry."
J. Anal. At. Spectrom. **7**: 1167-1171.
- Graham, S.M.; Robert, R.V.O. (1994). "The analysis of high purity noble metals and their salts by ICP-MS."
Talanta **41**(8): 1369-1375.
- Grasshoff, K.; Kremling, K.; Ehrhardt, M. (1999). Methods of Seawater Analysis. Weinheim, New York, Wiley-VCH.

Gray, A.L.; Date, A.R. (1983). "Inductively coupled plasma mass spectrometry using continuum flow ion extraction." *Analyst* **108**: 1033-1050.

Greenfield, S.; Jones, L.I.; Berry, C.T. (1964). "High pressure plasmas as spectroscopic emission sources." *Analyst* **89**: 713-720.

Gregoire, D.C.; Sturgeon, R. E. (1993). "Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemical modifiers." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **48**(11): 1347-1364.

Griesel, S.; Reus, U.; Prange, A. (2001). "Electro-deposition as a sample preparation technique for total-reflection X-ray fluorescence analysis." *Spectrochimica Acta Part B* **56**: 2107-2115.

Gueguen, C.; Dominik, J. Perret, D. (2001). "Use of chelating resins and inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of trace and major elements in small volumes of saline water samples." *Fresenius J Anal Chem* **370**(7): 909-912.

Guéguen, C.; Dominik, J.; Perret, D. (2001). "Use of chelating resins and inductively coupled plasma mass spectrometry." *Fresenius J Anal Chem* **370**: 227-235.

Halicz, L.; Gavrieli, I.; Dorfman, E. (1996). "On-line method for inductively coupled plasma spectrometry determination." *J. Anal. At. Spectrom.* **11**: 811-814.

Hattendorf, B.; Günther, D. (2000). "Characterisation and capabilities of an ICP-MS with dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation." *J. Anal. At. Spectrom.* **15**: 1125-1131.

Hirata, S.; Ishida, Y.; Aihara, M.; Honda, K.; Shikino, O. (2001). "Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry." *Analytica Chimica Acta* **438**(1-2): 205-214.

Hongsen, N.; Houk, R.S. (1996). "Fundamental aspect of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry." *Spectrochim. Acta Part B* **51**: 779-815.

- Houk, R.S. (1986). "Mass spectrometry of inductively coupled plasma." Anal. Chem. **58**: 97-106.
- Houk, R.S.; Praphairaksit, N. (2001). "Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma." Spectrochim. Acta Part B **56**: 1069-1096.
- Howard, A.G.; Statham, P.J. (1993). Inorganic trace Analysis. Philosophy and Practice. Chichester, John Wiley and sons.
- Hu, K.; Clemons, P.S.; Houk, R.S. (1993). "Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens- ion Trajectories and detector performance." J. Am. Soc. Mass Spectrom **4**: 16-27.
- Hu, K.; Houk, R.S. (1993). "Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens- Polyatomic ion interferences and matrix effects." J. Am. Soc. Mass Spectrom **4**: 28-37.
- Huang, K.-S.; Jiang, S.-J. (1993). "Determination of trace levels of metal ions in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line preconcentration on SO₃-oxine cellulose." Fresenius J. Anal. Chem. **347**: 238-242.
- Huang, R.B. (1995). "Collision induced dissociation of mass selected phosphorus cluster cations." Int. J. Mass. Spectrom **151**: 55-62.
- Huber, K.B.; Herzberg, G. (1979). Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules. New York.
- Ingle, C.P.; Appleblad, P.K.; Dexter, M.A.; Reid, H.J.; Sharp, B.L. (2001). "The use of background ions and a multivariate approach to characterise and optimise the dominant H₂- based chemistries in a hexapole collision cell used in ICP-MS." J. Anal. At. Spectrom. **16**: 1076-1084.
- Jiang, S.J.; Stevens, M.; Houk, R.S. (1988). "Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry." Anal. Chem. **60**: 1217-1221.
- Kappes, M.M. (1981). "Oxidation of transition metal cations in the gas phase - Oxygen bond dissociation energies." J. phys. Chem. **8**: 942-944.

- Keil, O.; Dahmen, J.; Volmer, D.A. (1999). "Automated matrix separation and preconcentration for trace level." Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **364**: 694-699.
- Kingston, H.M.; Barnes, I.L.; Brady, T.J.; Rains, T.C. (1978). "Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth element." Anal. Chem. **50**(14): 2064-2070.
- Kläntschi, N.; Lienemann, P.; Richner, P.; Vonmont, H. (1996). Elementanalytik. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- Knauer, G.A., Martin, J.H., Gordon, R.M. (1982). "Cobalt in northeast pacific waters." Nature **297**(5861): 49-51.
- Koppelaar, D.W.; Barinaga, C.J.; Smith, M.R. (1994). "Performance of an inductively coupled plasma ion trap mass spectrometer." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 1053-1058.
- Kruger, P. (1971). "Principals of activation analysis." New York, London, Sydney, Toronto, Wiley-Interscience.
- Krutchinsky, A.N.; Chernushevich, I.V.; Spicer, V.L.; Ens, W.; Standing, K. (1998). "Collisional damping Interface for an electrospray ionisation time-of flight mass spectrometer." J. Am. Soc. Mass Spectrom **9**: 569.
- Kumagai, H. (1998). "Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry." J. Anal. At. Spectrom. **13**: 579-582.
- Laborda, F.; Baxter, M.J.; Crews, H.M.; Dennis, J. (1994). "Reduction of polyatomic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by selection of instrumental parameters and using an argon- nitrogen plasma: Effect on multielemental analyses." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 727-736.
- Landing, W.M., Bruland, K.W (1980). "Manganese in the north pacific." Earth and planetary science letters **49** (1): 45-56.
- Latino, J.; Neubauer, K.; Wolf, R.E. (2001). "Advantages of dynamic bandpass tuning in dynamic reaction cell ICP-MS." Atomic Spectroscopy **22**(3): 306-311.

- Leung, A.W.K.; Kaup, J.G.; Bellert, D. (1999). "Spectroscopic characterisation of weakly bound Ca to Ar." J. Chem. Phys. **111**(6): 2484-2489.
- Li, G.; Duan, J.; Hieftje, G.M. (1995). "Space charge effects and ion distribution in plasma source-mass spectrometry." J. Mass. Spectrom. **30**: 841-848.
- Li, H.; Smart, R. B. (1996). "Catalytic stripping voltametry of vanadium in the presence of dihydroxynaphtalene and bromate." Anal. Chim. Acta **325**: 131-138.
- Lias, S.G.; Ausloos, P. (1975). *Ion- Molecule Reactions: Their Role in Radiation Chemistry*. Washington, American Chemical Society.
- Liebemann, A. (1992). *Contamination Control and Cleanrooms: Problems Engineering solutions and Applications*. New York, Van Nostrand Reinhold.
- Liu, H.-W.; Jiang, S.-J.; Liu, S.-H. (1999). "Determination of cadmium, mercury and lead in seawater by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **54**(9): 1367-1375.
- Lock, C.M.; Dyer, E. (1999). "Characterisation of high pressure quadrupole collision cells possessing direct current axial fields." Rapid Commun. Mass Spectrom. **13**: 432-448.
- Longbottom, J.E.; Martin, T.D.; Edgell, K.W.; Long, S.E.; Planz, M. R.; Warden, B.E. (1994). "Determination of trace elements in water by inductively coupled plasma mass spectrometry." J. AOAC **77**(4): 1004-1023.
- Longerich, H.P.; Jenner, G.A.; Fryer, B.J.; Jackson, S.E. (1990). "Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of geological samples: a critical evaluation based on case studies." Chem. Geol. **83**: 105-118.
- Lorenzen, J.; Hotop, H.; Ruf, M.W.; Morgner, H. (1980). "Rovibronic structure in the electron energie spectrum for associated ionization: neon, argon + atomic hydrogen." Z. Phys. A: Atoms Nuclei **297**: 19.
- March, R.E. (2000). "Quadrupole ion trap mass spectrometry: a view at the turn of the century." Mass Spectrometry **200**: 285-312.

- Mason, P. (1999). "Determination of sulphur isotope ratios and concentrations in water samples using ICP-MS incorporating hexapole ion optics." J. Anal. At. Spectrom. **14**: 1067.
- McLaren, J.W.; Mykytiuk, A.P.; Willie, S.N.; Berman, S.S. (1985). "Determination of trace elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline." Anal. Chem. **57**: 2907-2911.
- McLaren, J.W.; Beauchemin, D.; Berman, S.S. (1987). "Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments." Anal. Chem. **59**(4): 610-613.
- McLaren, J.W.; Lam, J.W. H.; Berman, S.S.; Akatsuka, K.; Azeredo, M.A. (1993). "On-line method for the analysis of sea-water for trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry." J. Anal. At. Spectrom. **8**: 279-286.
- McLaren, J.W. (1998). "CRM NASS-5."
- Measures, C.I.; Yuan, J.; Resing, J.A. (1995). "Determination of iron in seawater by flow injection analysis using in-line preconcentration and spectrophotometric detection." Marine Chemistry **50**(1-4): 3-12.
- Minnich, G.; Montaser, A. (2000). "Direct injection High efficiency nebulizer in inductively coupled plasma mass spectrometry under cool and normal plasma condition." Appl. Spectrosc. **54**(9): 1261-1269.
- Mittermayr, C.R.; Frischenschlager, H.; Rosenberg, E.; Grassenbauer, M. (1997). "Filtering and integration of chromatographic data: a tool to improve calibration?" Fresenius J. Anal. Chem. **358**: 456-464.
- Montaser, A.; Chan, S.; Koppelaar, D.W. (1987). "Inductively coupled helium plasma as an ion source for mass spectrometry." Anal. Chem. **59**: 1240-1242.
- Montaser, A.; Golightly, D.W. (1992). *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. New York, VCH.

- Montaser, A. (1998). Inductively coupled plasma mass spectrometry. New York, Wiley-VCH.
- Müller, P. (1980). Biogeographie. Stuttgart, UTB Ulmer.
- Nelms, M.; Greenway, G.M. (1996). "Evaluation of controlled-pore glass immobilized iminodiacetate as a reagent." J. Anal. At. Spectrom. **11**: 907-912.
- Nicolai, M.; Rosin, C.; Tousset, N.; Nicolai, Y. (1999). "Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin." Talanta **50**(2): 433-444.
- Niu, H., Houk, R.S. (1996). "Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry." Spectrochimica Acta Part B: **51**(8): 779-815.
- Nonose, N.S.; Matsuda, N.; Fudagawa, N.; Kubota, M. (1994). "Some characteristics of polyatomic ion spectra in ICP-MS." Spectrochim. Acta Part B **49**: 955-974.
- Nölte, J.; Mann, S. (2001). "Probeneinführungssysteme- die Achillesferse der ICP." Labopraxis **3**: 42-46.
- Olivares, J.A.; Houk, R.S. (1986). "Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry." Anal. Cem. **58**: 20-25.
- Palmieri, M.D.; Fritz, J.S.; Thompson, J.J.; Houk, R.S. (1986). "Separation of trace rare earths and other metals from uranium by liquid-liquid extraction with quantitation by inductively-coupled plasma/mass spectrometry." Analytica Chimica Acta **184**: 187-196.
- Pettitt, B.M.; Jacobson, K.; Matcha, R.L. (1980). "Collinear reaction surface for He and ArH⁺." J. Chem. Phys. **72**: 2892-2894.
- Pihlar, B.; Valenta, P.; Nürnberg, H.W. (1981). "New high performance analytical procedure for the voltametric determination of nickel in routine analysis of waters, biological materials and food." Fresenius Z. Anal. Chem. **307**: 337-346.

- Pilgrim, J.S.; Yeh, C.S.; Berry, K.R. (1994). "Photodissociation spectroscopy of Mg⁺ rare gas complexes." J. Chem. Phys. **100**(11): 7945-7956.
- Platzner, I.; Fritz, J.S.; Smith, F.F.; Houk, R.S. (1989). "Separation of trace elements complexes for analysis of samples of high salt content by inductively coupled plasma mass spectrometry." Anal. Chem. **61**: 149-153.
- Platzner, I.; Sala, J.V.; Mousty, F.; Trincerini, P.R.; Poletini, A.L. (1994). "Signal enhancement and reduction of interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry with an argon- trifluoromethane mixed aerosol carrier gas." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 719-726.
- Pozebon, D.; Dressler, V.L.; Curtius, A.J. (1998). "Determination of copper, cadmium lead, and selenium VI in seawater by electrothermal vaporization." J. Anal. At. Spectrom. **13**: 363-369.
- Prange, A. (1983). Entwicklung eines Spurenanalytischen Verfahrens zur Bestimmung von gelösten Schwermetallen in Meerwasser mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, Dissertation Hamburg.
- Prange, A.; Knöchel, A.; Michaelis, W. (1985). "Multi-element determination of dissolved heavy metal traces in sea-water by Total-Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry." Anal. Chim. Acta **172**: 79-100.
- Rao, V.V.; Bhuthani, A. (1999). "Electric hexapoles and Oktopols with optimized circular section rods." International Journal of Mass Spectrometry **202**: 31-36.
- Reed, N.M.; Cairns, R.O.; Hutten, R.C. (1994). "Characterization of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using a high resolution mass spectrometer." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 88-96.
- Reimann, C.; Siewers, U.; Skarphagen, H.; Banks, D. (1999). "Does bottle type and acid-washing influence trace element analyses by ICP-MS on water samples?" The science of the total environment **239**: 111-130.
- Rodushkin, I.; Ruth, T. (1997). "Determination of trace metals in estuarine and sea-water reference material." J. Anal. At. Spectrom. **12**: 1181-1185.

- Rodushkin, I.; Ruth, T.; Klockare, D. (1998). "Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry." J. Anal. At. Spectrom. **13**: 159-166.
- Rosenstock, H.M.; Draxl, H.; Steiner, B.W.; Herron, J.T. (1977). "Energetics of gaseous ions." J. Phys. Chem. Ref. Data **6**(1): 263-264.
- Rosland, E.; Lund, W. (1998). "Direct determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry." J. Anal. At. Spectrom. **13**: 1239-1244.
- Rosmus, P. (1979). "Molecular constants for the ground state of the ArH^+ ion." Theo. Chim. Acta **51**: 359-362.
- Rowan, J.T.; Houk, R.S. (1989). "Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by gas phase collisions." Appl. Spectrosc. **43**: 976-980.
- Römpp (1997). Lexikon Chemie. Stuttgart, Thieme Verlag.
- Rudner, P.C.; Pavón, J.M.C.; Rojas, F.S.; Garcia de Torres, A. (1998). "Use of flow injection cold vapour generation." J. Anal. At. Spectrom. **13**: 1167-1171.
- Sakao, S.; Ogawa, Y.; Uchida, H. (1997). "Determination of trace elements in seaweed samples by inductively coupled plasma mass spectrometry." Analytica Chimica Acta **355**(2-3): 121-127.
- Sakata, K.; Kawabata, K. (1994). "Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry." Spectrochim. Acta Part B **49**(10): 1027-1033.
- Sander, S.; Wagner, W.; Henze, G. (1995). "Direct determination of uranium traces by adsorptive stripping voltametry." Anal. Chim. Acta **305**: 154-158.
- Santosa, S.J.; Mokudai, H.; Tanaka, S. (1997). "Automated continuous -flow hydride generation with inductively coupled plasma." J. Anal. At. Spectrom. **12**: 409-415.

- Schaule, B.K.; Patterson, C.C. (1981). "Lead concentrations in the northeast pacific- Evidence for global anthropogenic perturbations." Earth Planet Sc Lett. **54**(1). 97-116.
- Schmidt, K.H.; Gebel, A. (1999) "http://www.icp-ms.de."
- Schwedt, G. (1992). Taschenatlas der Analytik, Thieme.
- Sclater, F.R.; Boyle, E.; Edmond, J.M. (1976). "Marine geochemistry of nickel." Earth and planetary science letters **31** (11): 119-128.
- Shang-Da, H.; Wen-Rong, L.; Kun-Yauh, S. (1995). "Direct determination of molybdenum, chromium and manganese in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **50**(10): 1237-1246.
- Shang-Da, H.; Kun-Yauh, S. (1995). "Direct determination of zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **50**(8): 837-846.
- Shaw, P.; Spence, B.; Lee, K.; Nelms, S. (2002). Speed and versatility with CCT ICP-MS. Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Scottsdale / Arizona.
- Sheppard, B.S.; Shen, W. L.; Caruso, J.A. (1991). "Investigation of matrix induced interferences in mixed gas helium-argon inductively coupled plasma mass spectrometry." J. Am. Soc. Mass Spectrom **5**: 355361.
- Sloth, J.J.; Larsen, E.H. (2000). "The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurements of selenium isotopes, isotoperatios and chromatographic detection of selenoamino acids." J. Anal. At. Spectrom. **15**: 669.
- Stroh, A.; Völlkopf, U. (1993). "Effects of Ca on instrument stability in the trace element determination of Ca-rich soils using ICP-MS." Atomic Spectroscopy **14**(3): 76-79.
- Sturgeon, R.E. (2000). "SLEW 3."

Su, T.; Su, E.C.F. (1978). "Ion-polar collisions conservation of angular momentum in average dipole orientation theory." J. Chem. Phys. **69**: 2243-2250.

Tan, S.H.; Horlick, G. (1986). "Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry." Appl. Spectrosc. **40**: 445-460.

Tanner, S.D.; Douglas, D.J.; French, J.B. (1994). "Gas and ion dynamics of a 3-aperture vacuum interface for inductively coupled plasma mass spectrometry." Appl. Spectrosc. **48**: 1373-1378.

Tanner, S.D.; Cousins, L.M.; Douglas, D.J. (1994a). "Reduction of space charge effects using a 3-aperture gas dynamic vacuum interface for inductively coupled plasma mass spectrometry." Appl. Spectrosc. **48**: 1367-1372.

Tanner, S.D.; Baranov, V.I. (1999). "Theory, design, and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS." Atomic Spectroscopy **20**: 45-52.

Tanner, S.D.; Baranov, V.I.; Völlkopf, U.V. (2000). "A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry, Part III." J. Anal. At. Spectrom. **15**: 1261-1269.

Tanner, S.D.; Baranov, V.I.; Bandura, D.R. (2001). Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices, Cambridge, RCS

Tanner, S.D.; Baranov, V.I.; Bandura, D.R. (2002). Reaction cells and collision cells for ICP-MS. Scotsdale Arizona.

Turner, P.; Merren, T.; Speakman, J.; Haines, C. (1997). Plasma mass spectrometry: Development and application, Spec. Publ. R. Soc. Chem.

Van den Berg, C.M.G. (1984). "Direct determination of sub-nanomolar levels of zinc in sea-water by cathodic stripping voltametry." Talanta **31**(12): 1069-1073.

Van den Berg, C.M.G. (1986). "Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltametry of complexes with 8-hydroxyquinoline." J. Electroanal. Chem. **215**: 111-121.

- Vandecasteele, C.; Vanhoe, H.; Dams, R. (1993). "Inductively coupled plasma mass spectrometry of biological samples." J. Anal. At. Spectrom. **8**: 781-786.
- Vanhaecke, F.; Vandecasteele, C.; Vanhoe, H.; Dams, R. (1992). "Study of the intensity of M^+ , M^{2+} and MO^+ -signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters." Microchim. Acta **108**: 41-51.
- Vanhoe, H. (1993). "A review of the capabilities of ICP-MS for trace element analysis in body fluids and tissues." J. trace Elem. Electrolytes Health Dis. **7**: 131-139.
- Vanhoe, H.; Dams, R. (1994). "Use of inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace elements in human serum." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 23-31.
- Vaughan, M.; AHorlick, G. (1986). "Oxide, hydroxide and M^{2+} analyte species in ICP-MS." Appl. Spectrosc. **40**(4): 434-445.
- Vaughan, M. A.; Baines, A. D. (1991). "Multielement analysis of biological samples by ICP-MS." Clin. Chem. **37**: 210-215.
- Vega, M.; Van den Berg, C. M. G. (1994). "Determination of vanadium in seawater by catalytic adsorptive cathodic stripping voltametry." Anal. Chim. Acta **293**: 19-28.
- Völlkopf, U.; Barnes, K. (1995). "Rapid multielement analysis of urine." Atomic Spectroscopy **1**: 7-11.
- Wadt, W. R. (1978). "The electronic states of Ar^{+2} , Kr^{+2} and Xe^{+2} . 1. Potential curves with and without spin-orbit coupling." J. Chem. Phys. **68**: 412.
- Walter, D.; Sievers, M.R.; Armentrout, P.B. (1998). "Alkali ion carbonyls: sequential bond energies." Int. J. Mass. Spectrom **175**: 93-106.
- Wang, J.; Lu, J. (1993). "Ultratrace measurements of selenium by cathodic stripping voltametry in the presence of rhodium." Anal. Chim. Acta **274**: 219-224.

Wen, B.; Shan, X.-Q; Liu, R.-X.; Tang, H.-X. (1998). "Preconcentration of trace elements." Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **363**: 251-255.

Wendt, R.A.; Fassel, V.A. (1965). "Induction-coupled plasma spectrometric excitation." Anal. Chem. **37**: 920-922.

Whyte, W. (1991). Cleanroom Design. New York, Wiley.

Willie, S.N.; Tekgul, H.; Sturgeon, R.E. (1998). "Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace elements in seawater using flow injection ICP-MS." Talanta **47**(2): 439-445.

Willie, S.N.; Lam, J.W.H.; Yang, L.; Tao, G. (2001). "On-line removal of Ca, Na and Mg from iminodiacetate resin for the determination of trace elements in seawater and fish otoliths by flow injection ICP-MS." Analytica Chimica Acta **447**(1-2): 143-152.

Willie, S.N.; Sturgeon, R.E. (2001). "Determination of transition and rare earth elements in seawater by flow-injection." Spectrochim. Acta Part B **56**: 1707-1716.

Wong, M.W.; Radom, L. (1989). "Multiple bonded argon containing ions: structures and stability of XAr_n^+ cations ($X = B, C, N$; $n = 1-3$)." J. Phys. Chem. **93**: 6303-6308.

Xiao, G.; Beauchemin, J.W. (1994). "Reduction of matrix effects and mass discrimination in inductively coupled plasma mass spectrometry with optimized argon nitrogen plasmas." J. Anal. At. Spectrom. **9**: 509-518.

Yamada, N.; Takahashi, J. (2002). Effects of impurities in the cell gases on the octopole reaction cell ICP-MS. Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Scottsdale, Arizona.

Yokoi, K.; Van den Berg, C.M.G. (1992). "Simultaneous determination of titanium and molybdenum in natural waters by catalytic cathodic stripping voltametry." Anal. Chim. Acta **257**: 293-299.