

Präzisionsanalysen von weichmagnetischen Werkstoffen mittels
automatischem Aufschluß und simultaner ICP-OES

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
genehmigte Dissertation zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Universität Dortmund
Fachbereich Chemie
Arbeitskreis Analytische Chemie
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert

vorgelegt von :
Dirk Wüstkamp
Alte Ortsstraße 17a
65510 Hünstetten

Mai 1998

Die vorliegende Arbeit wurde von August 1993 bis Oktober 1997 im Institut für Werkstoffforschung unter der Betreuung durch Herrn Dr. R. Kucharkowski und der Leitung von Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert durchgeführt, denen ich hiermit für die interessante Aufgabenstellung und die gute Betreuung danken möchte.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. K. Wetzig und Herrn Dr. R. Kucharkowski für die Ermöglichung dieser Arbeit am IFW Dresden sowie allen Mitarbeitern der Abteilung Chemische Analytik.

Herrn Dr. J.-M. Mermet (Universität Claude Bernard, Lyon 1) danke ich für die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes für drei Monate in Lyon und dem Deutschen Akademischen Austausch Dienst für dessen Finanzierung.

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Für die umfassende technische Unterstützung danke ich dem ICP-Entwicklungsteam der Fa. Carl-Zeiss Jena.

Für die Bereitstellung des Mikrowellenaufschlußsystems „Microdigest A301,, danke ich der Fa. Prolabo.

Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,
das Erforschliche erforscht zu haben und
das Unerforschliche ruhig zu verehren.

Johann Wolfgang von Goethe

Mein besonderer Dank aber gilt meinen Eltern, Uta, Verena und Antje, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Abkürzungsverzeichnis

AAS	„atomic absorption spectrometry,, (Atomabsorptionsspektrometrie)
AIRCM	„Analyte-internal reference correlated method,, (Korrelationsmethode mit Analyt- und Referenzsignalen)
BEC	„background equivalent concentration,, (Untergrundäquivalent Konzentration)
BG	Bestimmungsgrenze
BG _{rel}	Bestimmungsgrenze mit erforderlicher Genauigkeit
CISFR (Kombination	„Combination of Internal Standardisation and frequent recalibrations,, von interner Standardisierung und frequenter Rekalibrierung)
CMP	„capacitive microwave induced plasma,, (kapazitives Mikrowellenplasma)
DCP	„direct current plasma,, (Drei-Elektroden-Gleichstrom-Plasma)
EG	Erfassungsgrenze
FAAS	„flame atomic absorption spectrometry,, (Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie)
GC	„gas chromatography,, (Gaschromatographie)
GIRM	„generalized form of internal reference method,, (Verallgemeinerte Version der Bezugsmethode)
HPLC	„high performance liquid chromatography,, (Hochleistungsflüssigchromatographie)
ICP	„inductively coupled plasma,, (induktiv gekoppeltes Plasma)
IS	interner Standard
LTE	„local thermal equilibrium,, (lokales thermisches Gleichgewicht)
MIP	„microwave induced plasma,, (mikrowelleninduziertes Plasma)
MPS	„multielement parameter signatures,, (Multielementparametermuster)
MS	„mass spectrometry,, (Massenspektrometrie)
NWG	Nachweisgrenze
OES	„optical emission spectrometry,, (optische Emissionsspektrometrie)
PE	„Polyethylen,,
PN	„pneumatic nebulization,, (pneumatische Zerstäubung)
PTFE	„Polytetrafluoroethylen,,
PFA	„Perfluoralkoxy,,
PRISM	„Parameter-Related Internal Standard Method,, (parameterbezogene interne Standardisierung)
SBR	„signal-to-background ratio,, (Signal/Untergrund-Verhältnis)
SCD	„segmented-array charge coupled device,, (segmentierter Ladungstransfer-Detektor)
SCP	„stabilized capacitive plasma,, (stabilisiertes kapazitives Plasma)
SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfacher
SNR	„signal-to-noise ratio,, (Signal/Rausch-Verhältnis)

Statistik :

b	Achsenabschnitt
C _L	„confidence limit,, (Konfidenzintervall)
d	Residuen
Δ^2	quadratische sukzessive Differenzenstreuung
f	Freiheitsgrad
m	Steigung
n	Anzahl der Standards für eine Kalibrierung
p	Anzahl der Wiederholungen für jede Messung
P	Sicherheit
PG	Prüfwert zur Durchführung des F-Testes
Q	Prüfwert zur Durchführung des Ausreißertests nach Dixon und Dean
RSD	relative Standardabweichung für eine Stichprobe
σ	absolute Standardabweichung der Grundgesamtheit
s	absolute Standardabweichung für eine Stichprobe
s ²	Varianz
s _y	Reststandardabweichung
s _{x0}	Verfahrensstandardabweichung
t	Student's t-Faktor
VG	Vergleichswert zur Durchführung des F-Testes
V _{x0}	relative Verfahrensstandardabweichung
w	Wichtungsfaktor
x*	ausreißerverdächtiger Wert

Indices:

i	laufende Nummer der i-ten Standardprobe
m	Mittelwert
u	unbekannte Probe
o	beliebig gegebene Standardkonzentration
bl	Blindwert

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	8
2 THEORETISCHER TEIL	10
2.1 Allgemeines zur Analyse von Werkstoffen	11
2.2 Weichmagnetische Legierungen.....	11
2.3 Aufschluß der Proben	13
2.3.1 Aufschlußverfahren	13
2.3.1.1 Naßchemische Aufschlüsse	14
2.3.1.2 Schmelzaufschlüsse	16
2.3.1.3 Aufschlüsse durch Gasreaktionen.....	16
2.3.2 Konvektive und mikrowellenbeheizte Aufschlüsse	17
2.3.2.1 Mikrowellenbeheizte Druckaufschlüsse	19
2.3.2.2 Mikrowellenbeheizte Aufschlüsse bei atmosphärischem Druck.....	21
2.4 Analysenmethoden.....	22
2.4.1 Klassische Analysenmethoden	23
2.4.1.1 Gravimetrie	23
2.4.1.2 Maßanalyse	23
2.4.2 Instrumentelle Methoden.....	24
2.4.2.1 UV-VIS-Spektralphotometrie.....	24
2.4.2.2 Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie.....	24
2.4.2.3 Optische Emissionsspektrometrie (OES) mit dem ICP	25
2.5 Auswertung von Analyseergebnissen.....	32
2.5.1 Bewertung chemischer Analysen.....	32
2.5.1.1 Beurteilung von Analyseergebnissen.....	32
2.5.1.2 Systematische Fehler (Richtigkeit).....	33
2.5.1.3 Zufallsfehler (Präzision).....	34
2.5.1.4 Signifikanzprüfung	36
2.5.1.5 Qualitätsregelkarten.....	38
2.5.2 Kalibrierung von Analysenverfahren.....	40
2.5.2.1 Festlegung des Arbeitsbereiches	40
2.5.2.2 Vorbereitung der Kalibrierproben	40
2.5.2.3 Ermittlung der Kalibrierfunktion und der Verfahrenskenndaten	41
2.5.2.4 Überprüfung der Kalibrierfunktion	43

2.5.2.5 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze	45
2.5.2.6 Gewichtete lineare Regression	46
2.5.2.7 Vertrauensbereich der Analysenfunktion	47
2.5.3 Standardkorrekturverfahren.....	50
2.5.3.1 Externe Standards.....	50
2.5.3.2 Interne Standards.....	51
2.6 Optimierung	51
2.6.1 Univariate Optimierung.....	52
2.6.2 Simplex-Optimierung	52
2.7 Rauschanalyse.....	53
2.7.1 Rauschquellen in der instrumentellen Analyse	53
2.7.2 Einsatz der Fourier-Transformation zur Rauschanalyse	55
3. EXPERIMENTELLER TEIL	56
3.1 Aufschluß verschiedener Werkstoffe	56
3.1.1 Aufbau des mikrowellenbeheizten Aufschlusses.....	57
3.1.2 Optimierung des mikrowellenbeheizten Aufschlusses bei atmosphärischem Druck	58
3.1.2.1 Aufschluß nanokristalliner Legierungen.....	58
3.1.2.2 Aufschluß amorpher Legierungen	60
3.1.3 Vergleich von konventionellem und mikrowellenbeheiztem Aufschluß	62
3.2 Analysenmethoden.....	64
3.2.1 Klassische Analysenmethoden	64
3.2.1.1 Spektralphotometrische Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin.....	64
3.2.1.2 Titrimetrische Bestimmung von Bor mit NaOH an Mannitkomplexen	65
3.2.1.3 Gravimetrische Bestimmung von Silicium nach dem Schwefelsäureverfahren.....	66
3.2.1.4 Bestimmung von Kupfer mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie	67
3.2.1.5 Spektralphotometrische Bestimmung von Niob mit 4-(Pyridyl-(2)-azo)-resorcinol (PAR)	68
3.2.1.6 Spektralphotometrische Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim.....	69
3.2.1.7 Titrimetrische Bestimmung von Kobalt mit o-Phenanthrolin.....	70
3.2.2 ICP-OES.....	71
3.2.2.1 Gerätebeschreibung und Versuchsaufbau.....	71
3.2.2.2 Optimierung der Geräteparameter	72
3.2.2.3 Überprüfung der Langzeitstabilität.....	73

3.3 Optimierung der ICP-OES	76
3.3.1 Ursachen der Analysenschwankungen bei der ICP-OES.....	76
3.3.1.1 Änderungen des Energietransfers im Plasma	77
3.3.1.2 Änderungen im Probenzuführungssystem	84
3.3.1.3 Änderungen im optischen System	91
3.3.2 Korrekturverfahren.....	93
3.3.2.1 Externe Standards.....	93
3.3.2.2 Interne Standards.....	94
3.3.2.2.1 Korrektur mit einem Element	96
3.3.2.2.2 Korrektur durch den Einsatz verschiedener interner Standards.....	102
3.4 Vollanalyse weichmagnetischer Legierungen	106
3.4.1 Ringuntersuchung für eine nanokristalline Legierung.....	106
3.4.2 Ringuntersuchung für amorphe Legierungen.....	107
4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	110
5. LISTE DER VERWENDETEN GERÄTE UND CHEMIKALIEN	113
5.1 Geräte.....	113
5.2 Chemikalien.....	114
6. LITERATURVERZEICHNIS.....	115

1 Einleitung und Problemstellung

Die Weiterentwicklung der Lebensqualität unter einer rationellen Verwendung unserer natürlichen Ressourcen ist ein Hauptmotiv bei der Entwicklung von Wissenschaft und Technik. Dazu müssen neue Produkte und Verfahren erarbeitet werden, die im Hinblick auf die zur Verfügung stehenden stofflichen Ressourcen, auf die geforderten Eigenschaften und auf die Risiken für die Umwelt bei einer späteren Großrealisierung hin optimiert werden müssen.

Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe hat die analytische Chemie schon immer eine große Rolle gespielt. Wie schon seit Jahrhunderten praktiziert, werden heute immer noch verschiedene Elemente in unterschiedlichsten Konzentrationsverhältnissen zusammengefügt und die so erzeugten Werkstoffe auf Ihre angestrebten physikalischen Eigenschaften hin charakterisiert und klassifiziert. Erst eine chemische Analyse aber ermöglicht es von der chemischen Zusammensetzung auf die physikalischen Eigenschaften zu schließen und somit einen Werkstoff zu optimieren und zu reproduzieren [1].

In der Werkstoffentwicklung werden deshalb genaue Vollanalysen (Bestimmung aller enthaltener Bestandteile) gefordert. Zur Bestimmung aller Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile werden dabei u.a. die verschiedenen, klassischen chemischen Analysenmethoden, wie z.B. die Gravimetrie oder Titrimetrie, eingesetzt. Diese Vorgehensweise erlaubt eine sehr hohe Genauigkeit, sie ist aber auch sehr zeitintensiv und arbeitsaufwendig.

Für moderne Technologien werden immer komplexere Werkstoffsysteme gefordert, wodurch der Bedarf an Analysen hoher Genauigkeit und Zuverlässigkeit in den letzten Jahren drastisch zugenommen hat. Hierdurch ist die Analytische Chemie gefordert, schnelle und kostengünstige Analysenverfahren zu entwickeln und bereitzustellen. Für die Bestimmung der Elemente kann dies insbesondere über die Methoden der Atomspektrometrie verwirklicht werden. Aufgrund ihres Multielementcharakters bietet sich dafür die Emissionsspektrometrie als besonders leistungsfähige Methode zur Analyse komplexer Proben an.

Die Grundprinzipien der Atomspektrometrie gehen auf Bunsen und Kirchhoff [2] zurück. Für die Analyse flüssiger Proben ist sie die älteste instrumentelle Methode. Zur Anregung der Elemente wurden zunächst chemische Flammen verwendet. Für die Bestimmung vieler Elemente ist die Flamme als Strahlungsquelle jedoch unzureichend. Wichtige Fortschritte wurden durch die Verwendung elektrischer Plasmen als Strahlungsquellen erreicht, wobei es eine Reihe unterschiedlicher Wege zur Erzeugung analytischer Plasmen gibt, von denen das induktiv angekoppelte Plasma (ICP) aufgrund seines guten Nachweisvermögens, seines großen linearen Arbeitsbereiches und seiner Unempfindlichkeit gegenüber Matrixeffekten am meisten verbreitet ist.

Während die Entwicklung der Plasmaspektrometrie einerseits auf höchstes Nachweisvermögen hinzielt, kann andererseits durch eine simultane Erfassung der Signale mehrerer Elemente und mit modernen rechnerunterstützten Verfahren im Vergleich zu klassischen Analysenmethoden im Prinzip eine schnelle und trotzdem genaue Vollanalyse durchgeführt werden.

Es reicht aber nicht aus, nur das Bestimmungsverfahren den heutigen schnellen Entwicklungsabläufen anzupassen, sondern das gesamte Analysenverfahren muß kritisch betrachtet werden, da ein Analysenverfahren nur so gut sein kann, wie die Probennahme und -vorbereitung ist [3]. Für eine schnelle und genaue Vollanalyse kann der Aufschluß durch den Einsatz moderner Systeme mit Mikrowellenbeheizung beschleunigt werden und dank einer on-line Kopplung von Probenvorbereitung und Bestimmung ließen sich nicht nur die Gefahren für Kontaminationen minimieren, sondern durch eine Automatisierung auch noch das Kosten-Leistungsverhältnis verbessern.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von atomspektrometrischen Verfahren zur schnellen und effektiven Analyse von modernen Werkstoffsystemen. Als moderne Werkstoffsysteme wurden in dieser Arbeit die weichmagnetischen Legierungen untersucht, die im Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden) erforscht werden. Da die physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen sehr empfindlich auf geringe Änderungen in der chemischen Zusammensetzung reagieren, erfordert die Erforschung dieser Werkstoffsysteme eine hochgenaue Analyse, die zudem auch noch schnell sein soll.

In Rahmen dieser Arbeit sollte gezeigt werden, daß durch eine Kopplung eines mikrowellenbeheizten Aufschlusses mit der simultanen ICP-OES eine hochgenaue Vollanalyse verschiedener Werkstoffsysteme möglich ist. Dazu mußten zunächst die Werkstoffe in Lösung gebracht werden, wobei der Aufschluß so optimiert wurde, daß sowohl Kontaminationen als auch Elementverluste vermieden wurden. Weiterhin sollte die Genauigkeit der ICP-OES, welche heute routinemäßig meistens für Spurenbestimmungen eingesetzt wird, verbessert werden, um so auch Haupt- und Nebenbestandteile mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Deswegen wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um die Faktoren, welche in der ICP-OES die Präzision beschränken, zu ermitteln. Anschließend sollten geeignete Probenzuführungstechniken untersucht und optimiert werden und durch den Einsatz der Chemometrie sollte versucht werden, die Genauigkeit der Analysenergebnisse zu verbessern.

Zur Qualitätssicherung wurden die entwickelten Verfahren anhand der Teilnahme an Ringuntersuchungen u.a. validiert und Verfahren zur zuverlässigen Fehlerangabe entwickelt.

2 Theoretischer Teil

Zur Analyse unbekannter Proben muß zunächst ein komplettes Analysenverfahren, wie es in Abb. 1 dargestellt ist, für diese Proben sorgfältig ausgearbeitet werden.

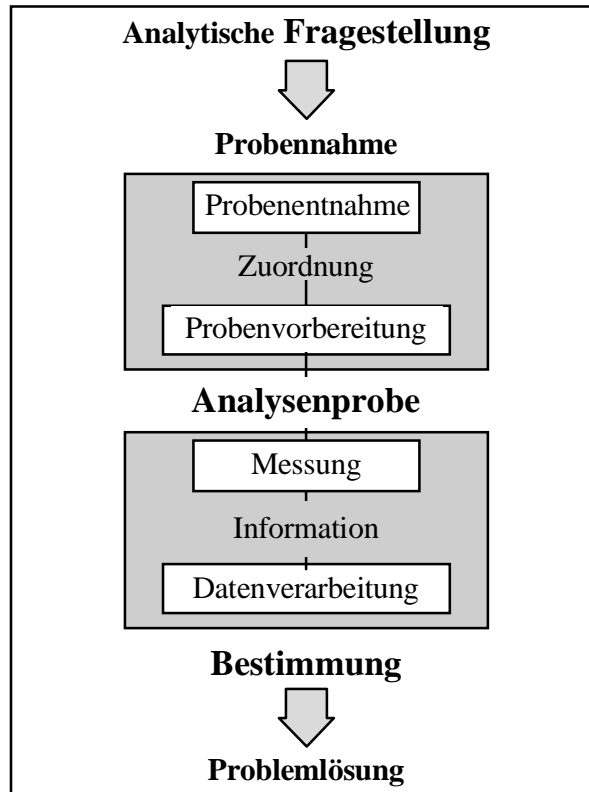


Abb. 1: Aufbau eines Analysenverfahrens [4]

Zuerst muß der analytische Chemiker zusammen mit dem Auftraggeber die analytische Fragestellung eindeutig definieren. Im Hinblick auf die gewünschte Güte der Analysendaten und der Vorgeschichte der Probe muß dann zunächst eine geeignete Bestimmungsmethode und die dazu notwendige Probennahme ausgewählt werden. Dabei soll man beachten, daß je nach Homogenität der Probe schon die Entnahme der Analysenprobe die Richtigkeit der Daten maßgeblich bestimmen kann. Die Probenvorbereitung richtet sich dann nach der Bestimmungsmethode. Wenn die Proben im flüssigen Zustand vorliegen sollen, untergliedert sich die Probenvorbereitung in eine Probenvorbehandlung, wie z.B. das Reinigen der Oberfläche, ein Zerkleinern oder Trocknen der Probe, das Einwiegen und das Aufschließen. Falls es die Bestimmungsmethode erfordert, muß noch eine Matrixabtrennung erfolgen, bevor die Analyten bestimmt werden können. Nach diesen Schritten erhält man die Meßlösungen, in denen der Analyt bestimmt werden kann. Aus der Messung erhält man Ergebnisse, die nach einer Datenverarbeitung in Analytkonzentrationen umgewandelt werden können. Diese Meßergebnisse müssen dann abschließend kritisch begutachtet werden, so daß die Probleme des Auftraggebers gelöst werden können [4].

2.1 Allgemeines zur Analyse von Werkstoffen

Mit der Erforschung immer komplexerer Werkstoffsysteme wuchs die Erkenntnis, daß die chemische Zusammensetzung die physikalischen Eigenschaften von Werkstoffen entscheidend beeinflußt. In der Hinsicht sind nicht nur die Haupt- und Nebenbestandteile sondern auch die Spurenbestandteile und teilweise sogar die verschiedenen Bindungsformen der Elemente relevant. Zum besseren Verständnis dieser komplexen Wechselwirkungen ist der Einsatz immer schnellerer, zuverlässigerer und nachweisstärkerer Analysenmethoden für die Bestimmung der Elemente erforderlich. Bei der Aufklärung dieser Wechselwirkungen müssen oft die Elementkonzentrationen vieler Elemente von sehr hohen bis zu sehr niedrigen Konzentrationen bestimmt werden, wodurch die analytische Chemie gefordert ist, bis an die Grenzen des methodisch Möglichen zu gehen.

Zum Beispiel müssen bei den weichmagnetischen Legierungen häufig 1 - 2 Hauptbestandteile, bis zu 4 Nebenbestandteile und mehrere Spurenbestandteile bestimmt werden. Dabei ist die stöchiometrische Zusammensetzung für die Werkstoffeigenschaften entscheidend. So müssen die Haupt- und Nebenbestandteile mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden, um keine falsche stöchiometrische Zusammensetzung zu ermitteln, wogegen die Spurenbestimmung nicht so präzise sein muß, da man hier nur nach Verunreinigungen und nach Defekten sucht.

2.2 Weichmagnetische Legierungen

Die weichmagnetischen Legierungen, die im Rahmen dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersucht wurden, weisen eine niedrige Koerzitivfeldstärke, hohe Anfangs- und Maximalpermeabilitäten, niedrige Ummagnetisierungsverluste sowie eine möglichst hohe Sättigungsinduktion und einen möglichst hohen spezifischen elektrischen Widerstand auf. Die Erzielung dieser Eigenschaften setzt das Vorhandensein sehr niedriger Werte der Sättigungsmagnetostriktion und der magnetokristallinen Anisotropieenergie voraus [5].

Da sich an einer Legierung alle weichmagnetischen Parameter nicht gleichzeitig optimal einstellen lassen, haben unterschiedliche Anforderungen seitens der Anwender dieser Werkstoffe zur Entwicklung mehrerer Legierungssysteme geführt, wie Sie in der Tab. 1 aufgelistet sind.

Tab. 1: Weichmagnetische Legierungen [5]

Bezeichnung	Legierungsgehalt [(m/m) %]	Anwendungen
Kristallin		
Permalloy	75-80 Ni; Mo; Cu; Fe	Fehlerstromschutzschalter, Drosseln
FeNi65	60-65 Ni; Mo; Rest Fe	Impulstransformatoren
FeNi50	50 Ni; Mn; Rest Fe	Übertrager, Meßwandler
Sendust	9,6 Si; 5,5 Al; Rest Fe	Magnetköpfe, Massivteile
Elektrobleche	0,7-4,3 Si; Rest Fe	Elektromotoren, Generatoren, Transformatoren, Wandler
Ferrit	NiO-ZnO-Fe ₂ O ₃ MnO-ZnO-Fe ₂ O ₃	Hochfrequenzüberträger, Schwingkreise, Leistungsferrite
Amorph		
Fe-Basis	76 Fe; 12 Si; 12 B	Übertrager, Transduktoren,
Co-Basis	79,5 Co; 4,5 Fe; 3 Mo; 9 Si; 4 B	Meßwandler, Abschirmungen
Nanokristallin		
FeSiB-Basis	82,5 Fe; 9 Si; 1,5 B; 1,5 Cu; 5,5 Nb	Hochfrequenzüberträger, Schalt- netzteile, induktive Bauelemente

Eine Sondergruppe der weichmagnetischen Legierungen sind die höchstpermeablen Legierungen. Ihre Anwendung liegt auf dem Gebiet der Fehlerstromschutzschalter, Übertrager, Drosseln, Transduktoren, induktiven Bauelemente und Schaltnetzteilen sowie bei der Anfertigung von magnetischen Abschirmungen.

Klassische Vertreter dieser Werkstoffe sind die kristallinen Permalloy-Legierungen, die hohe Permeabilitäten und relativ niedrige Sättigungsinduktionen besitzen.

Später kamen als eine neue Klasse weichmagnetischer Legierungen die amorphen Legierungen auf Basis von Fe und Co hinzu. Die amorphen Legierungen auf Basis von Fe weisen zwar eine hohe Sättigungsinduktion auf, erreichen aber nicht so hohe Wechselfeldpermeabilitäten. Die amorphen Legierungen auf Basis von Co haben im Gegensatz dazu die höchsten Permeabilitäten und niedrige Sättigungsinduktionen. Anders als die kristallinen weichmagnetischen Legierungen besitzen die amorphen Legierungen gute weichmagnetische Eigenschaften und eine hohe mechanische Härte und Festigkeit.

In den letzten Jahren befaßt sich die Werkstoffforschung mit der Entwicklung sogenannter nanokristalliner weichmagnetischer Legierungen, die hohe Permeabilitäten mit hohen Sättigungsinduktionen und hohem spezifischen elektrischen Widerstand vereinen sollen [6, 7]. Durch diese Eigenschaftskombination konnte das Anwendungsspektrum weichmagnetischer Legierungen, insbesondere zu höheren Frequenzbereichen, wesentlich erweitert werden [8, 9].

Die Eigenschaften aller weichmagnetischen Legierungen werden in hohem Maße von den Konzentrationen ihrer Haupt- und Nebenkomponenten beeinflußt. Bereits geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung können sich drastisch auf Ihre physikalischen Eigenschaften auswirken. So können Änderungen in der Zusammensetzung in bestimmten Konzentrationsbereichen, die nur in der Größenordnung von 0,1 Atom-% liegen, in dieser Hinsicht bereits relevant sein [10].

2.3 Aufschluß der Proben

2.3.1 Aufschlußverfahren

Das Aufschlußverfahren ist ein wichtiger Schritt in der Probenvorbereitung. Hiermit werden die zu analysierenden Proben in eine für die Bestimmung der Elemente geeignete Form gebracht.

Für atomspektrometrische Bestimmungsverfahren müssen die Probensubstanzen oft in Lösung vorliegen, weshalb nach der Oberflächenreinigung, dem Homogenisieren und Trocknen fester Proben und der Einwaage ein Aufschluß erforderlich ist. Hierbei sollte eine vollständige Zersetzung der Matrix stattfinden, bei der Verluste des Analyten und Kontaminationen aus der Umgebung vermieden werden sollten. Bei den Aufschlußmethoden kann zwischen naßchemischen Aufschlüssen, Schmelzaufschlüssen und Aufschlüssen durch Gasreaktionen unterschieden werden [11].

Das wichtigste Ziel des Aufschlusses ist es, die Probe vollständig zu lösen, wobei die Aufschlußlösung alle interessierenden Elemente bzw. Verbindungen in unveränderten Mengen enthalten muß. Anorganische Substanzen sollen vollständig in lösliche Komponenten umgesetzt werden und organische Substanzen vollständig mineralisiert werden. Die Auswahl des zu verwendenden Aufschlusses wird durch die Erfordernisse der Proben, der Bestimmungsmethoden und die Art der zu bestimmenden Elemente bedingt.

2.3.1.1 Naßchemische Aufschlüsse

Bei einem naßchemischen Aufschluß wird die Probensubstanz entweder in einem offenen oder geschlossenen System in Wasser, Säuren oder Säuregemischen gelöst.

Die Aufschlüsse im offenen Gefäß haben den Vorteil, daß man die Proben Schritt für Schritt mit verschiedenen Reagenzien reagieren lassen kann. Allerdings muß beachtet werden, daß ein ungehinderter Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist und somit Fehler durch Kontamination von außen oder durch Verluste leichtflüchtiger Elemente oder Verbindungen auftreten können [12]. Zur Vermeidung von Verlusten an Spurenelementen können Gefäße mit aufgesetzten Kühlfallen oder Rückflußkühlern verwendet werden [13].

Manchmal können jedoch komplexe Proben nicht rückstandsfrei gelöst werden. Als Alternative bieten sich dann die sogenannten Aufschlüsse bei höheren Drücken in geschlossenen Systemen an. Hier kann aufgrund der Siedepunkterhöhung bei Flüssigkeiten eine höhere Siedetemperatur und damit eine höhere Oxidationskraft der Aufschlußsäuren erreicht werden [14]. Zusätzlich können durch das abgeschlossene System Spurenverluste und Kontaminationen eingeschränkt werden [15].

Bei Aufschlüssen, egal ob offen oder geschlossen, können Verunreinigungen aus den Gefäßmaterialien freigesetzt werden. Zusätzlich können Reaktionen mit dem Analyten auftreten, die von der Zusammensetzung des Gefäßmaterials, der Größe und dem Zustand der Oberfläche, der Vorbehandlung der Gefäße sowie der Temperatur und der Zeit, während der die Analyten mit dem Material in Kontakt stehen, abhängen [16]. Das Material, aus dem die Aufschlußgefäße angefertigt werden, muß also entsprechend der analytischen Aufgabenstellung ausgewählt werden. Bevorzugt werden Quarzgefäße eingesetzt, da Quarz die geringsten Diffusions- oder Kontaminationserscheinungen zeigt und bis zu einer Temperatur von 1300 °C beständig ist. Bei Einsatz von HF und Laugen empfiehlt es sich dagegen, Gefäße aus Perfluoralkoxy (PFA) einzusetzen, da diese dann besser beständig sind und zudem auch ein besseres Kontaminationsverhalten besitzen [17]. Allerdings ist PFA nur bis 180 °C formstabil und es hat eine geringe Durchlässigkeit für Säuredämpfe [18].

Das wichtigste anorganische Lösungsmittel ist das Wasser. Es löst die meisten Alkali- und Ammoniumsalze, sowie viele Acetate, Nitrate, Nitrite, Chloride, Bromide und Iodide. Wenn zum Lösen der Proben aber Wasser nicht ausreicht, können für einen Aufschluß viele verschiedene Säuren und Oxidationsmittel in verdünnter oder konzentrierter Form verwendet werden. Dabei ist die Oxidationswirkung der Säuren abhängig von der Temperatur, so daß häufig Säuren mit einem hohen Siedepunkt, wie H_2SO_4 und H_3PO_4 benutzt werden. Auch das Oxidationsprodukt sollte immer eine gute Löslichkeit besitzen.

Als Standardreagenz zum Lösen von Metallen und Legierungen und zum Oxidieren zahlreicher anderer anorganischer Substanzen wird Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen verwendet. Die stark oxidierende Wirkung der HNO_3 beruht auf der Bildung von NO und NO_2 aus dem Nitration. Mit Salpetersäure alleine können organische Proben nur in Ausnahmefällen völlig zerstört werden und Fe , Zr , Al , In , Ta und Ti werden wegen einer Oberflächenpassivierung von der Säure nicht angegriffen.

Auch Salzsäure wird in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt und es können hiermit zahlreiche Carbonate, Hydroxide, Phosphate, Borate und einige Oxide und Sulfide gelöst werden. Erst in stark salzsauren Lösungen werden dabei Chlorokomplexe gebildet. In HCl sind aber die Sulfate von Sr , Pb und Ba sowie die Fluoride der Erdalkalimetalle unlöslich und viele Silikate und hochgeglühte Oxide können unter normalen Bedingungen in HCl nicht gelöst werden [19].

Als Aufschlußsäuren werden auch ternäre Säuren wie Perchlor-, Schwefel- und Orthophosphorsäure eingesetzt. Konzentrierte HClO_4 ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und zahlreiche Metalle und Verbindungen können hiermit gelöst werden, während verdünnte Lösungen nicht oxidierend wirken. HClO_4 findet ihre Hauptanwendung in der oxidativen Zerstörung organischer Substanzen. In der Regel verläuft die Reaktion so schnell, daß Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden müssen, um Detonationen zu vermeiden. Vor allem muß immer in einem wassergespülten Abzug gearbeitet werden und die leicht oxidierbaren Anteile der Proben müssen vorher - z.B. durch Erhitzen mit HNO_3 - zerstört werden. Weiter ist zu beachten, daß durch Einsatz von wasserentziehenden Mitteln niemals eine 100 %-ige HClO_4 entsteht, die schon von sich aus zur Detonation neigt.

Auch Schwefelsäure wirkt nur in konzentrierter Lösung oxidierend und sie wird zum Aufschluß von As -, Sb -, Sn - und Pb -Legierungen sowie zum Mineralisieren von organischen Proben benutzt. H_2SO_4 bildet jedoch mit Ba , Sr , Ca und Pb schwerlösliche Sulfate.

Phosphorsäure H_3PO_4 hat als Aufschlußmittel nur eine geringe Bedeutung, da sie schwer zu Reinigen ist und darüber hinaus nur schwer aus den Aufschlußlösungen entfernt werden kann. Lediglich für den Aufschluß geologischer Proben wird sie in Kombination mit Schwefelsäure eingesetzt.

Flußsäure wird bevorzugt für den Aufschluß silikatischer Matrices genutzt und findet daher breite Anwendung bei der Analyse geologischer Proben. Wie bereits erwähnt, müssen beim Arbeiten mit HF Aufschlußgefäße aus PTFE oder PFA verwendet werden. Bei Aufschlüssen mit HF in offenen Gefäßen besteht die Gefahr, leichtflüchtige Fluoride, wie die des Si , As und B , zu verlieren. Andererseits bilden sich die schwerlöslichen Fluoride der Erdalkalimetalle, welche aber durch Zugabe von Borsäure gelöst werden können [20].

Oft kann eine Probe mit einer komplizierten Matrix mit einer Säure allein nicht aufgeschlossen werden. Dann wird oft entweder H_2O_2 zugegeben, was zu einer Steigerung der Oxidationskraft von Mineralsäuren führt, oder es werden Säuremischungen benutzt. Häufig wird dazu Königswasser verwendet. Die Wirkung dieser Mischung aus 3 Teilen konzentrierter HCl und einem Teil konzentrierter HNO_3 beruht zum einen auf der Bildung von Chlorokomplexen und zum anderen auf der Beschleunigung der Oxidation durch die Entstehung von aktivem Chlor und Nitrosylchlorid.

Als weitere übliche Kombinationen werden die Gemische $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ und $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ verwendet. Oft wird HF zugesetzt, um den silikatischen Anteil einer Probe zu lösen. Besonders die Kombination von $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ist sehr geeignet, da diese durch die gleichzeitig oxidierende und komplexierende Wirkung zahlreiche Metalle und deren Legierungen sehr schnell zu lösen vermag, die sonst nur sehr schwer aufgeschlossen werden können.

2.3.1.2 Schmelzaufschlüsse

Schmelzaufschlüsse sind als klassische Verfahren der Probenvorbereitung aus der technischen und der geologischen Analyse bekannt. Hierbei wird die Probe mit neutralen, sauren oder alkalischen Salzen geschmolzen und durch Oxidation, Reduktion oder Sulfurierung werden ihre schwerlöslichen Anteile in lösliche Verbindungen überführt, die dann in Wasser oder Säure gelöst werden können. Je nach Zusammensetzung der Schmelze kann Glas, Porzellan, Quarz, Pt, Ir, Au, Ag, Fe, Ni, Zr und Glaskohlenstoff als Tiegelmateriale verwendet werden. Bei Schmelzaufschlüssen ist die Gefahr systematischer Fehler größer als bei naßchemischen Aufschlüssen, da die Schmelzhilfen in einem Verhältnis zur Probe von bis zu 10:1 eingesetzt werden und sie schwieriger als Flüssigkeiten zu reinigen sind, so daß leicht Blindwerte im System auftreten. Zusätzlich werden die Tiegel durch die aggressiven Schmelzen stärker angegriffen als die Gefäße beim Lösen und sie können oft nur unvollständig gereinigt werden. Weiterhin ist zu beachten, daß infolge der hohen Schmelztemperaturen für Einzelbestandteile oft mit größeren Verlusten durch Verflüchtigung gerechnet werden muß.

2.3.1.3 Aufschlüsse durch Gasreaktionen

Umsetzungen mit gasförmigen Reagenzien haben den Vorteil, daß sich Blindwertprobleme verhältnismäßig gut beherrschen lassen, da Gase in besonders reiner Form zur Verfügung stehen oder sich ohne Schwierigkeiten reinigen lassen. Außerdem kann überschüssiges Reagenz nach der Umsetzung durch einfaches Abpumpen entfernt werden. Bei den Aufschlüssen mit Gasen sind Hydrierungen, Verbrennungen, die Pyrohydrolyse sowie Reaktionen mit F_2 , Cl_2 und Br_2 zu nennen.

In der analytischen Praxis werden Umsetzungen mit Gasen in offenen oder geschlossenen Gefäßen (auch unter Druck), im Gasstrom oder in Flammen durchgeführt.

Am häufigsten werden Verbrennungsaufschlüsse z.B. zur Analyse organischer Substanzen durch quantitative Verbrennung zu definierten Produkten verwendet. Die Reaktion kann über die Temperatur, den Sauerstoffpartialdruck und die Zugabe von inerten Stoffen gesteuert werden. Auch hier kann in offenen und in geschlossenen Systemen gearbeitet werden. Bei Arbeiten in offenen Systemen sind Verluste durch zu heftige Verbrennungen, Verspritzen, Verflüchtigungen oder Einbrennen möglich.

Beschränkungen der Verbrennungsaufschlüsse für die Spurenanalyse stammen aus der Tatsache, daß durch Zuschläge oder über das Brenngas Blindwerte eingeschleppt werden können. Beim Arbeiten in geschlossenen Systemen kann der Vorteil einer schnellen Verbrennung und der Vermeidung von Verflüchtigungen genutzt werden. Jedoch sind für den Fall von Spurenbestimmungen infolge der ungünstigen Größe der Kolbenoberfläche Adsorptionsverluste zu befürchten. Bei geschlossenen dynamischen Systemen wird im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei die flüchtigen Reaktionsprodukte in Kühlfallen oder Lösungen aufgefangen werden.

2.3.2 Konvektive und mikrowellenbeheizte Aufschlüsse

Naßchemische Aufschlüsse können auch nach der Art der Wärmeübertragung an die Aufschlußlösung unterschieden werden. Man unterscheidet dabei zwischen einer konvektiven Wärmeübertragung und der Aufheizung durch die Einwirkung von Mikrowellen, welche völlig unterschiedlichen Prinzipien unterliegen.

Bei der konventionellen Aufheizung mit Heizplatten, Öfen oder metallischen Heizblöcken, wird die Wärmeenergie von der geheizten Gefäßwand an die Lösung abgegeben, wie es in Abb. 2 links dargestellt ist. Hier findet der Wärmeaustausch nur über Konvektion statt, was nicht sonderlich effektiv ist, da die Energie nur über die im Verhältnis zur Masse kleine Oberfläche abgegeben wird. Dieses führt zu langen Aufheizzeiten bei konventionellen Aufschlußtechniken.

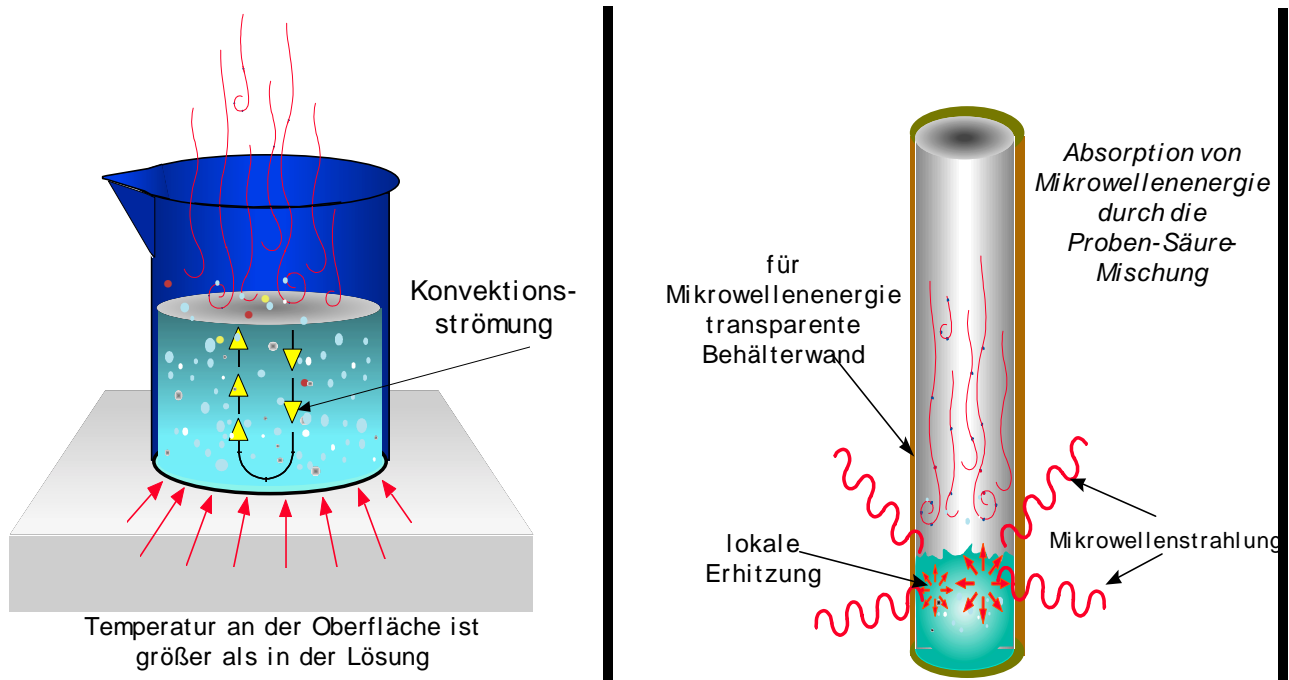


Abb. 2: Wärmeübertragung durch Konvektion und Mikrowellen

In 1975 wurde von KOIRTYOHANN et al. [21] zum ersten Mal über die Benutzung von Mikrowellenenergie zum Aufheizen von wäßrigen Reaktionslösungen berichtet.

Dabei wird die Wärmeenergie an alle heteropolaren Moleküle in der Lösung abgegeben, wie es in Abb. 2 rechts dargestellt ist. Das führt zu einer sehr schnellen und effektiven Aufheizung.

Die Wärmeübertragung beim mikrowellenbeheizten Aufschluß geschieht über die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit heteropolaren Molekülen und ist um so stärker, je größer das Dipolmoment bzw. das Dielektrikum der Stoffe ist. Dies kann so verstanden werden, daß die Mikrowellenenergie zum einen eine Rotations- und Schwingungsbewegung der Dipole und zum anderen eine Beschleunigung der Ionen mit der Zunahme der Stoßzahlen in der Aufschlußlösung verursacht. Beides beeinflusst die direkte Energieeinkopplung und die Aufheizgeschwindigkeit positiv [22]. Dies kann auch zu einer Auflockerung der Bindungen und somit zu einer effektiveren Oxidation durch die Säuren führen. Werden die Ionen in ihrer Bewegung gehemmt, so kommt es zu einer Erwärmung. Für jede Ionenart sind sowohl die Anzahl als auch die Mobilität der Ionen relevant. Je mehr Ionen vorhanden sind, um so mehr werden im elektrischen Feld der Mikrowellenenergie beschleunigt und zu höheren Stoßzahlen angeregt, d.h. um so mehr Energie wird absorbiert und umgewandelt. Es können jedoch nur ionische oder polare Substanzen mit Hilfe der Mikrowellentechnik aufgeheizt werden. Ein Maß für die Absorption von Mikrowellenenergie ist der sogenannte Dissipationsfaktor $\tan \delta$, welcher das Verhältnis von dielektrischem Verlust ϵ'' zur Dielektrizitätskonstante ϵ' darstellt.

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \tan \delta \quad (1)$$

Die Aufschlußreagenzien sollten also einen hohen Dissipationsfaktor und die Gefäßmaterialien einen niedrigen Dissipationsfaktor aufweisen. Wie aus den Daten in Tab. 2 hervorgeht, sind alle üblichen Aufschlußreagenzien für die Anregung durch Mikrowellen geeignet. Zusätzlich sind auch die für konventionelle Aufschlüsse geeignetsten Gefäßmaterialien Quarz und PFA mikrowellentransparent, so daß die Mikrowellenheizung zur Durchführung von Aufschlüssen ideal sein sollte.

Tab. 2: Dissipationsfaktoren verschiedener Aufschlußsäuren und Gefäßmaterialien [22]

Gefäßmaterial / Säure	Siedetemperatur [°C]	Dissipationsfaktor [tan δ]
Wasser	100	157.000
HCl (36 %)	109,5	8.600
HF (48 %)	108	11.000
HNO ₃ (36 %)	120	11.000
H ₂ SO ₄ (96 %)	338	13.500
PFA		0,02
Quarz		0,01

Gegenüber den konvektiv beheizten Aufschlüssen haben die mikrowellenbeheizten Aufschlüsse den Vorteil, daß die Aufschlußzeit kürzer und der Reagenzienverbrauch niedriger ist. Auch sollte die Reproduzierbarkeit besser sein, da die an die Probe abgegebene Energie präzise kontrolliert werden kann [23]. Daher wird die Aufheizung durch Mikrowellen heute sowohl bei Aufschlüssen in offenen als auch in geschlossenen Systemen eingesetzt.

2.3.2.1 Mikrowellenbeheizte Druckaufschlüsse

Wie in jedem kommerziellen Mikrowellensystem wird auch hier die elektromagnetische Energie mittels eines Magnetrons bei 2450 MHz erzeugt.

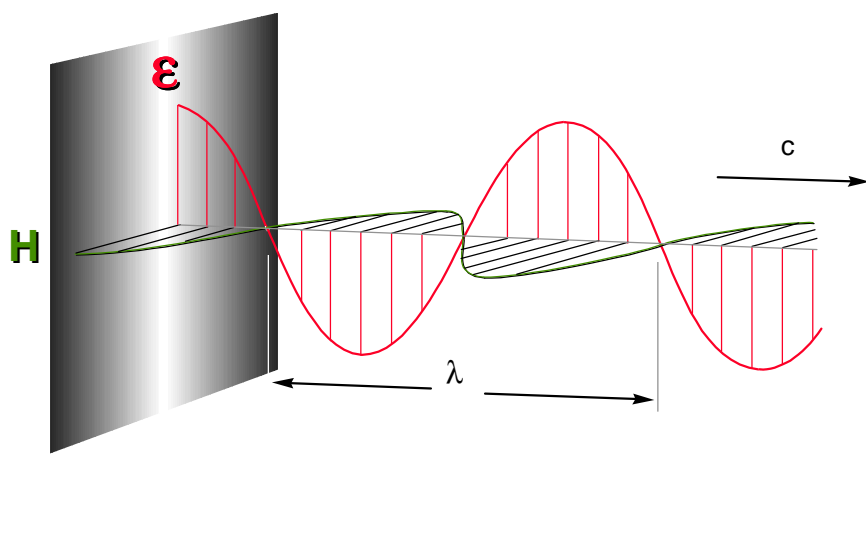


Abb. 3: Charakterisierung einer Mikrowelle : ϵ = elektrisches Feld, H = magnetisches Feld, λ = Wellenlänge (12,2 cm für 2450 MHz) und c = Lichtgeschwindigkeit (300.000 km/s)

Die Antenne des Magnetron befindet sich dabei in einem rechtwinkligen, metallischen Wellenleiter. Bei einem geschlossenen System wird die Mikrowellenenergie bei einer Leistung von ca. 600 - 1700 W durch diesen Wellenleiter in einen Entladungsraum geleitet und sie wird dort durch eine rotierende metallische Antenne verteilt [24]. Dieses System wird benötigt, um die elektromagnetische Energie über den gesamten Entladungsraum homogen zu verteilen, wie es in der Abb. 3 dargestellt ist. Dann können mehrere Aufschlußgefäße in dem Entladungsraum platziert werden. Da die Energie an den Gefäßen unterschiedlich abgelenkt wird, bleibt es jedoch sehr schwierig, eine hohe Homogenität der Energie zu erreichen.

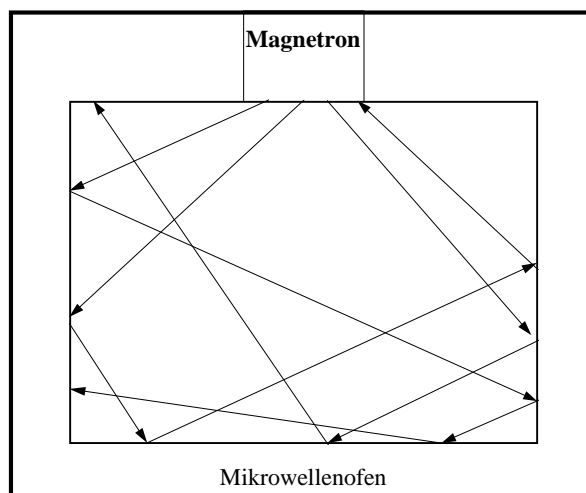


Abb. 4 : Dispersion der Mikrowellenenergie durch einen Mikrowellenofen

In den geschlossenen Gefäßen baut sich infolge der Erwärmung der Aufschlußlösung ein Überdruck auf. Durch die dann höhere Siedetemperatur nimmt auch die Oxidationskraft der Aufschlußsäuren zu.

Bei anorganischen Substanzen kann so häufig schon alleine mit HNO_3 ein vollständiger Aufschluß erreicht werden. Zusätzlich werden bei geschlossenen Systemen Spurenverluste und Kontaminationsgefahren eingeschränkt [25].

Diesen Vorteilen stehen aber folgende Probleme gegenüber :

- i) Probleme mit der Sicherheit wegen der Entstehung hoher Drücke (bis 60 bar) und der Gefahr von Explosionen infolge der Entstehung von Wasserstoff bei Legierungen und Metallen oder einer spontanen heftigen Reaktion von organischen Materialien.
- ii) Begrenzung der Probeneinwaage auf 1 g für anorganische Proben und 0,5 g für organische Proben.
- iii) Begrenzung der Aufschlußtemperaturen wegen des Einsatzes von PTFE oder PFA für die Aufschlußgefäße.
- iv) Die Zugabe von Reagenzien während des Aufschlusses ist nicht möglich.
- v) Vor dem Öffnen der Gefäße ist eine lange Abkühlphase zwingend nötig.

Diese Probleme treten nicht auf, wenn ein mikrowellenbeheizter Aufschluß bei atmosphärischem Druck genutzt wird [26].

2.3.2.2 Mikrowellenbeheizte Aufschlüsse bei atmosphärischem Druck

Anders als in einem Mikrowellenofen wird hier die Mikrowellenenergie mit einer Leistung von nur 200 - 300 W auf das Aufschlußgefäß fokussiert. Dieses kann realisiert werden, indem man das Aufschlußgefäß direkt in den Wellenleiter bringt, wie es in Abb. 4 wiedergegeben ist. Entscheidend ist dabei, daß der Abstand des Gefäßes von der Antenne des Magnetrons so gewählt wird, daß sich das Gefäß an einer Stelle mit hoher Energiedichte befindet. Durch diese Fokussierung der elektromagnetischen Energie auf die Gefäße ist der Energieeintrag in die Aufschlußlösung 10 mal effizienter als bei den klassischen Mikrowellenöfen und der Aufschluß ist hervorragend reproduzierbar [27].

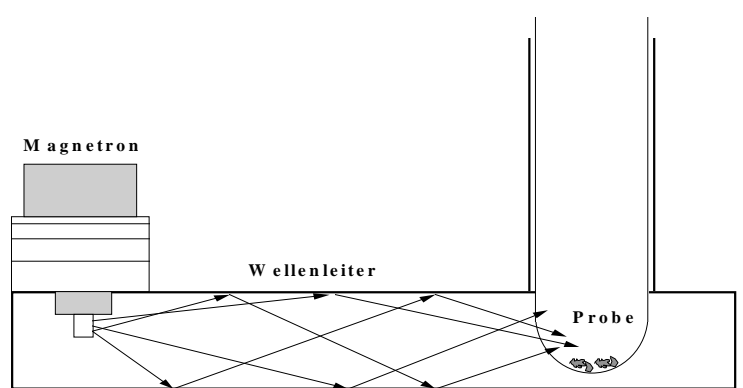


Abb. 5: Einstrahlung der Mikrowellenenergie bei dem Aufschluß mit fokussierten Mikrowellen

Bei diesem Aufschluß bei atmosphärischem Druck besteht keine Explosionsgefahr mehr und die Probeneinwaage kann auf bis zu 10 g erhöht werden. Außerdem kann die jahrzehntelang gesammelte Erfahrung mit Aufschlüssen auf der Heizplatte voll genutzt werden, da zu jedem Zeitpunkt zusätzliche Aufschlußreagenzien hinzugegeben werden können [28]. Durch den Aufsatz eines Rückflußkühlers kann die Gefahr des Verspritzens der Aufschlußlösung gebannt und die Gefahr der Kontamination aus der Umgebung kann durch die Reinigung der Umgebungsluft verringert werden. Alle gängigen Säuren und Oxidationsmittel können bei diesem System verwendet werden [29]. Sogar HClO_4 kann beliebig eingesetzt werden, da die entstehenden Säuredämpfe abgesogen und mit Wasser weggespült werden können. Durch Optimierung der einzelnen Aufschlußschritte und Beachtung der dabei auftretenden chemischen Reaktionen können auch leicht flüchtige Spezies, von z.B. As, Se, Cd, Si, Hg, mit einer hervorragenden Genauigkeit wiedergefunden werden [30, 31, 32, 33].

2.4 Analysenmethoden

Bei der quantitativen chemischen Analyse kann man zwischen eher klassischen naßchemischen und instrumentellen Bestimmungsmethoden unterscheiden. Von den klassischen Methoden haben bis heute die Gravimetrie und die Titrationsverfahren der Maßanalyse ihren Stellenwert als sehr zuverlässige Bestimmungsmethoden behalten. Die instrumentellen Methoden benötigen dagegen spezielle Meßtechniken bzw. Meßgeräte. Bei diesen beruht das Analysenprinzip auf Wechselwirkungen physikalischer Art, wie sie sich durch Naturgesetze quantitativ beschreiben lassen.

Die instrumentellen Methoden lassen sich in drei Hauptgruppen unterteilen :

Spektroskopische Methoden :

Den spektroskopischen Methoden liegt eine Emission, Absorption oder Fluoreszenz zugrunde und die Wechselwirkung zwischen Atomen, Molekülen oder Ionen und einer elektromagnetischen Strahlung führt zu einer analytisch verwertbaren Information.

Trennmethode (Chromatographie) :

Die Trennmethode beruhen auf physikalisch-chemischen Verteilungen der Komponenten eines Gemisches zwischen zwei unterschiedlichen Phasen. Bei den chromatographischen Methoden muß auch immer eine Detektion zur Identifikation und Bestimmung der getrennten Analyten geschehen.

Elektroanalytische Methoden :

Bei den elektroanalytischen Methoden wird der elektrische Strom (die Meßgrößen Stromstärke und Spannung bzw. Potential) zur Erzeugung einer analytischen Information verwendet.

Sie schließen oft einen Stoffumsatz und damit einen Trennvorgang ein, der sich unter Beteiligung von Elektronen an Elektrodenoberflächen abspielt.

2.4.1 Klassische Analysenmethoden

2.4.1.1 Gravimetrie

Erfolgt bei einem Analysenverfahren die Quantifizierung der Bestandteile in einer Probe durch Wägungen, so gehört diese methodisch zur Gravimetrie (Gewichtsanalyse). In einem ersten Schritt muß der Analyt selektiv gefällt oder auch an einer Elektrode abgeschieden (Elektrogravimetrie) werden. Danach kann der Niederschlag getrocknet oder verascht und dabei in eine definierte Verbindung überführt werden. Am Ende des Verfahrens stehen die Auswaage des Niederschlages und die Berechnung des Analyseergebnisses in Masseprozent.

Für Probenmengen im Grammbereich (Makroanalysen) und beim Einsatz selektiver Fällungsmöglichkeiten ist die Gravimetrie allen anderen Methoden vorzuziehen. Da die Gravimetrie eine Absolutmethode ist, entfällt die Kalibrierung und bei Berücksichtigung aller Einflüsse kann eine hohe Präzision erzielt werden. Mit dieser hohen Genauigkeit bei der Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen ist die Gravimetrie auch heute noch den instrumentellen Methoden überlegen. Ein Nachteil für eine routinemäßige Anwendung bei Betriebsanalysen liegt im großen Zeitbedarf und Arbeitsaufwand.

2.4.1.2 Maßanalyse

Die Quantifizierung eines Analyten in einer Probe erfolgt bei der Maßanalyse durch die Messung des Volumens einer Reagenzlösung mit einer bekannten Stoffmengenkonzentration, die für eine definierte, vollständig ablaufende chemische Umsetzung des zu bestimmenden Analyten benötigt wird. Voraussetzungen für eine titrimetrische Bestimmung sind der definierte Ablauf der Reaktion und die Möglichkeit, den Äquivalenzpunkt durch Hinzugabe eines Indikators exakt feststellen zu können. Auch bei Titrationsen sind Zeitbedarf und Arbeitsaufwand erheblich und es kann bei der Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen eine hervorragende Genauigkeit erreicht werden [34].

2.4.2 Instrumentelle Methoden

Für Elementbestimmungen in Lösungen stehen heutzutage leistungsfähige Bestimmungsmethoden zur Verfügung. Hier sind besonders die Atomabsorptionsspektrometrie mit Flammen (FAAS) oder Graphitöfen (GAAS) und die Atomemissionsspektrometrie (OES) mit dem induktiv angekoppelten Plasma (ICP) zu nennen. Weniger Bedeutung für die Praxis besitzen die Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) und die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), während die Röntgenfluoreszenz (RFA) und die Massenspektrometrie (MS) besonders für die Direktanalyse fester Proben geeignet sind. Da es in der Literatur einen sehr guten Überblick über die instrumentellen Methoden gibt [35, 36, 37], soll im folgenden nur kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden eingegangen werden.

2.4.2.1 UV-VIS-Spektralphotometrie

In der UV-VIS-Spektralphotometrie wird die wellenlängenabhängige Absorption einer Lösung gemessen. Dabei wird Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 380 und 750 nm durch die gelöste Probe, die sich in einer definierten Küvette befindet, geleitet und mit Hilfe einer Photozelle ihre Absorption bei jeder Wellenlänge registriert. Zur Kompensation der Eigenabsorption des verwendeten Lösungsmittels wird der Lichtstrahl abwechselnd durch eine Vergleichsküvette mit einer Blindprobe und die Meßküvette geleitet. Anhand der Absorptionssignale im gesamten Spektrum können die Bestandteile der Lösung identifiziert werden. Durch eine Messung der Absorption bestimmter Banden können nach vorheriger Kalibrierung einzelne Elemente quantitativ bestimmt werden. Unter Berücksichtigung aller Einflüsse kann mit einem Spektralphotometer eine hohe Präzision erreicht werden.

2.4.2.2 Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Grundlage der AAS ist die Fähigkeit der Atome, beim Übergang der Elektronen zwischen zwei Energieniveaus, Strahlung einer ganz bestimmten Wellenlänge zu absorbieren. Bei der AAS werden die Atome durch Absorption von Strahlung einer bestimmten Wellenlänge in angeregte Zustände überführt, wodurch die Intensität des Primärstrahlers abgeschwächt wird. Der Grad der Abschwächung (Extinktion) ist dabei direkt proportional zur Anzahl der absorbierenden Atome. Als Atomreservoir können verschiedene Flammen eingesetzt werden, wobei die Probenlösung pneumatisch zerstäubt und das Aerosol mit dem Brenngasgemisch in die Flamme des Schlitzbrenners geführt wird. Vorteile der FAAS sind die hohe erreichbare Meßgeschwindigkeit, die ausgezeichnete Präzision, die einfache Bedienbarkeit und die in der Regel geringen Analysenstörungen [38].

2.4.2.3 Optische Emissionsspektrometrie (OES) mit dem ICP

Nach Anregung emittieren Atome ihre charakteristische Linien, mit deren Hilfe man auf die Anwesenheit eines Elementes schließen kann. Die Intensität einer emittierten Linie ist dabei zur Konzentration eines Elementes in der Strahlungsquelle und somit in der analysierten Probe proportional.

Für die analytischen Möglichkeiten der OES ist die Quelle, in der die Analytsubstanz verflüchtigt und angeregt wird, von größter Bedeutung. Die Strahlungsquellen sind meistens elektrisch erzeugte Entladungen, in denen das Gas teilweise ionisiert ist (Plasma). Dazu gehören elektrische Funken-, Bogenentladungen und auch sogenannte Plasmaentladungen. Als Plasmen werden heute das induktiv angekoppelte Hochfrequenzplasma (ICP), das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP), das mikrowelleninduzierte Plasma (MIP) und das durch Gleichstrombogen erzeugte Plasma (DCP) verwendet [39]. Von diesen Plasmen wird das ICP in vielen Bereichen der atomspektrometrischen Analyse eingesetzt, während die anderen Plasmen eher für Spezialfälle genutzt werden [40].

Ein ICP-System besteht hauptsächlich aus einem Generator für die Plasmaerzeugung, einer Torch zur Begrenzung der Entladung, einem Probenzuführungssystem, einem optischen Aufbau zur spektralen Zerlegung der Strahlung und eine Vorrichtung zu Ihrer Detektion (siehe Abb. 6).

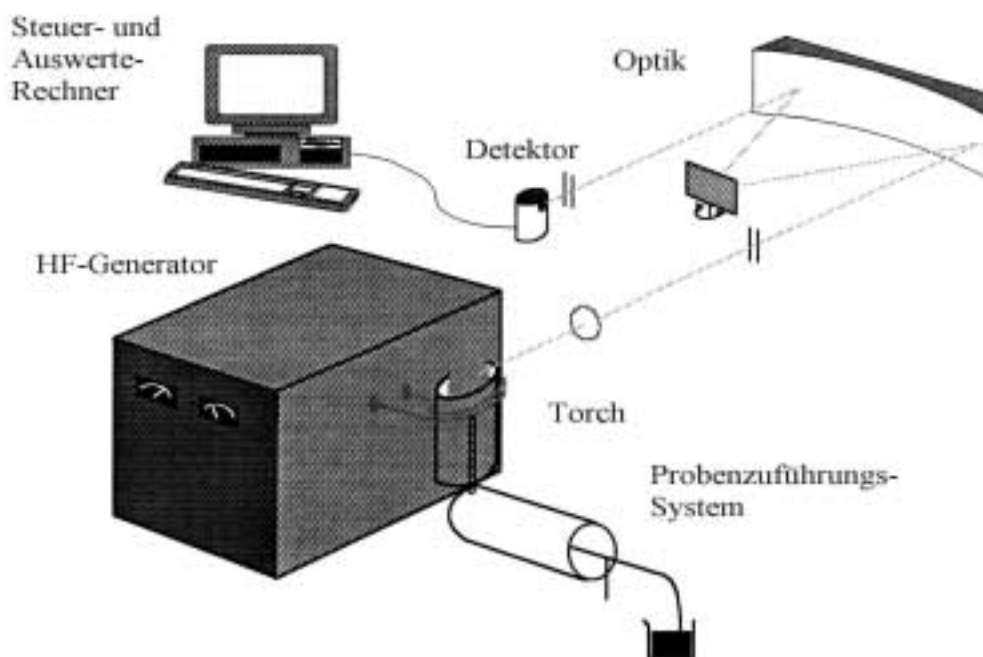


Abb. 6 : Prinzipieller Aufbau eines ICP-OES

Beim ICP wird das Plasma durch die Übertragung der Energie eines Hochfrequenzgenerators mittels einer Induktionsspule an ein Gas aufrecht erhalten. Bei geeigneten Brennerkonstruktionen, Generatorfrequenzen und Gasströmen erhält man ein toroidales Plasma.

In diesem ist die axiale Zone kühler als der umgebende Ring. Die Ursache für diese toroidale Struktur ist der Skineneffekt, der darin besteht, daß ein hochfrequenter Strom sich stets an der Außenseite eines Leiters konzentriert. Richtet man einen Gasstrom mit einem Durchmesser von 1 bis 3 mm auf die Mitte des Plasmas, so bohrt sich dieser einen "Tunnel" in das Plasma, ohne dessen Stabilität zu gefährden. Somit kann man Aerosole wirkungsvoll in das Plasma einbringen (Abb.7), was ein wesentlicher Grund für das hohe Nachweisvermögen des ICP ist. Die hohen Temperaturen im "Tunnel" und die lange Verweilzeit des Aerosols im Plasma sind entscheidend für die Effektivität der Energieübertragung auf das Probenaerosol und damit für dessen Atomisierung, Ionisierung und Anregung [41]. Über den Tunnel wird das Probenaerosol in die oberhalb der HF-Spule gelegenen Zonen transportiert. Dort verschwindet die toroidale Struktur des Plasmas allmählich und die Untergrundstrahlung nimmt ab. Daher liegt die günstigste Beobachtungshöhe zwischen 10 und 20 mm oberhalb der HF-Spule.

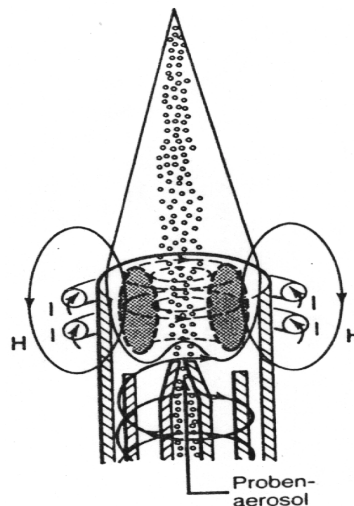


Abb. 7: ICP-Plasma

Zur Initiierung werden mit einem Teslafunken einige freie Elektronen erzeugt, welche die Energie aufnehmen, so daß ein Plasma entsteht. Als Gas wird Argon eingesetzt, weil es chemisch inert ist, keine Bandenspektren emittiert und eine hohe Ionisierungsenergie aufweist. In dem Hochfrequenzfeld werden die Argon-Atome durch Stöße mit energiereichen Elektronen angeregt und ionisiert. Hierbei entstehen auch sogenannte Argonmetastabile, die durch den Penning-Effekt eine lokale Überionisierung im Plasma verursachen können, wobei Abweichungen vom lokalen thermischen Gleichgewicht auftreten. Im Plasma ist die Elektronentemperatur oberhalb 5000 K und die kinetische Temperatur der Gasatome bei mindestens 4000 K. Da das Plasma sozusagen mit Elektronen gepuffert und innen stromlos ist, können unterschiedliche Konzentrationen an leichtionisierbaren Elementen Matrixeffekte verursachen.

Das Probenzuführungssystem bei der ICP-Atomspektrometrie besteht im wesentlichen aus einem Zerstäuber und einer Zerstäuberkammer.

In der letzteren werden alle Tröpfchen, die größer als $5\ \mu\text{m}$ sind, abgetrennt, damit das Aerosol im Plasma vollständig getrocknet, atomisiert und angeregt werden kann [42]. Idealerweise sollte bei der Probenzuführung ein möglichst großer Teil der durch den Zerstäuber angesogenen Probe ins Plasma transportiert werden und das Probenzuführungssystem sollte möglichst unempfindlich gegenüber diversen Störungen sein. Im folgenden werden die in der ICP-Atomspektrometrie eingesetzten Zerstäuber und Zerstäuberkammern kurz vorgestellt.

Der Zerstäuber hat die Aufgabe, aus der angesaugten Lösung ein primäres Aerosol mit einer möglichst kleinen Tröpfchengröße bei einer möglichst hohen Ausbeute der Probe zu erzeugen. Für eine stabile Aerosolzuführung sollte neben einem konstanten Gasstrom auch die Unempfindlichkeit gegenüber der Matrix gegeben sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere pneumatische Zerstäuber untersucht.

In der ICP-Atomspektrometrie wird am häufigsten ein konzentrische Zerstäuber eingesetzt, dessen Aufbau in der Abb. 8 dargestellt ist.

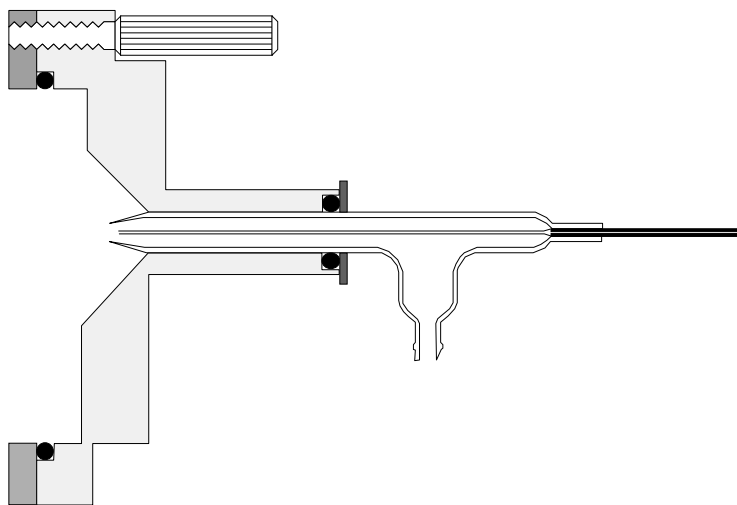


Abb. 8: Aufbau eines konzentrischen Zerstäubers

Bei diesem Zerstäuber werden der Gasstrom und die Flüssigkeit in konzentrischen Rohren zur Düse geführt. Der Innendurchmesser der Flüssigkeitskapillare beträgt dabei weniger als $0,5\ \text{mm}$, wodurch dieser Zerstäuber bei einer starken Matrix zu Verstopfungen neigt. Durch Ausnutzung des Venturi-Effektes kann dieser Zerstäuber selbstansaugend betrieben werden. In Abhängigkeit von der Kapillare liegt der Probenverbrauch dieses Zerstäubers zwischen $0,5$ und $3\ \text{mL}$ Probe pro Minute.

Häufig wird auch ein Cross-flow-Zerstäuber (siehe Abb. 9) eingesetzt.

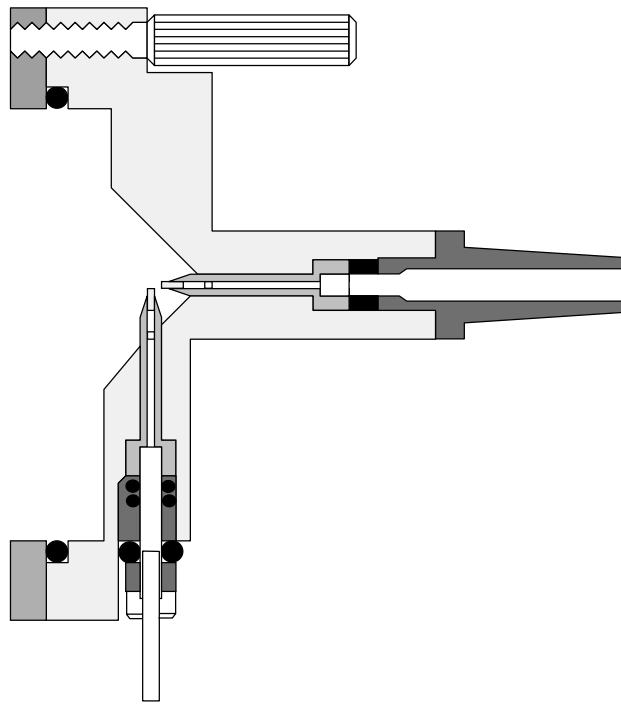


Abb. 9: Aufbau eines Cross-flow-Zerstäubers

Bei diesem Zerstäuber wird der Gasstrom im 90°-Winkel zum Probenstrom geführt. Deshalb ist hier kein Venturi-Effekt vorhanden, weshalb der Zerstäuber mit einer peristaltischen Pumpe betrieben werden muß. Entscheidend ist die richtige Justage der Proben- und Gaskapillare zueinander.

Da die beiden beschriebenen Zerstäuber bei hoher Matrixbelastung zu Verstopfungen neigen, wurde auch noch ein V-Spalt Zerstäuber, dessen Aufbau in der Abb. 10 dargestellt ist, eingesetzt.

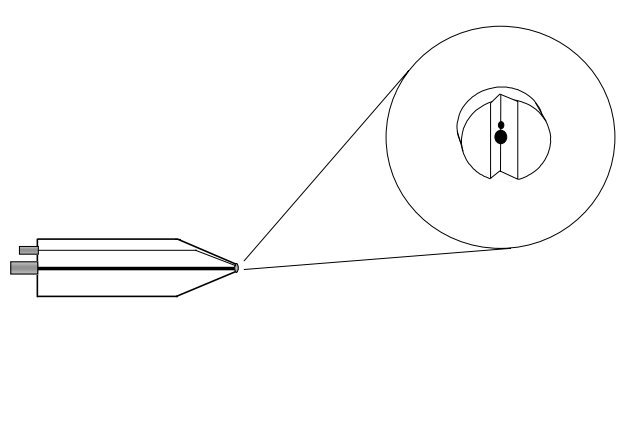


Abb. 10 : Aufbau eines V-Spalt-Zerstäubers.

Bei diesem Zerstäuber kommt es nur selten zu Verstopfungen, da die Probenlösung über eine 300µm dicke Kapillare zugeführt wird.

Zuletzt wurde auch ein mikrokonzentrischer Zerstäuber eingesetzt, der so effizient ist, daß nur sehr wenig Probe verbraucht wird.

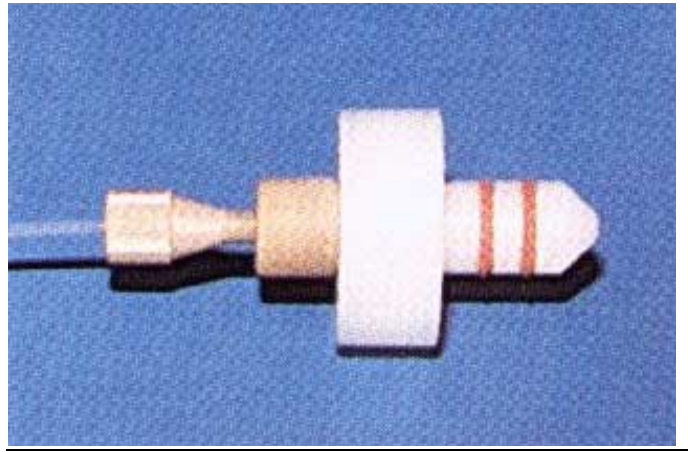


Abb. 11 : Mikrokonzentrischer Zerstäuber

Dieser Zerstäuber liefert bei einem Probenverbrauch von $30 \mu\text{L}/\text{min}$ ein Aerosol, bei dem 95% der Tröpfchen kleiner als $5 \mu\text{m}$ sind [43].

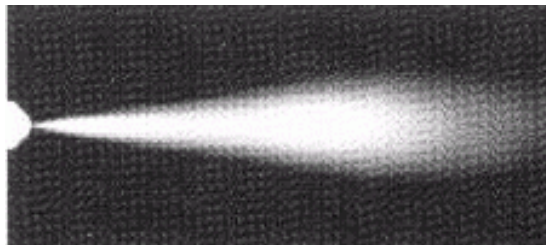


Abb. 12 : Primäres Aerosol des mikrokonzentrischen Zerstäubers

In Abb. 12 erkennt man, daß dieser Zerstäuber ein sehr feines primäres Aerosol liefert. Der Innendurchmesser der Kapillare beträgt aber nur $140 \mu\text{m}$, weshalb keine Partikel dieser Größe in der Probenlösung sein dürfen.

Für eine optimale Probenzuführung benötigt man neben einem sehr stabil arbeitenden Zerstäuber auch eine auf diesen angepaßte Zerstäuberkammer. In der Zerstäuberkammer wird das primäre Aerosol in ein tertiäres Aerosol umgewandelt. Entscheidend ist dabei, auf einem möglichst kurzen Weg die Aerosoltröpfchen so zu selektieren, daß nur solche mit einem Durchmesser kleiner $5 \mu\text{m}$ in das Plasma gelangen. In der ICP-Atomspektrometrie werden drei verschiedene Typen von Zerstäuberkammern eingesetzt.

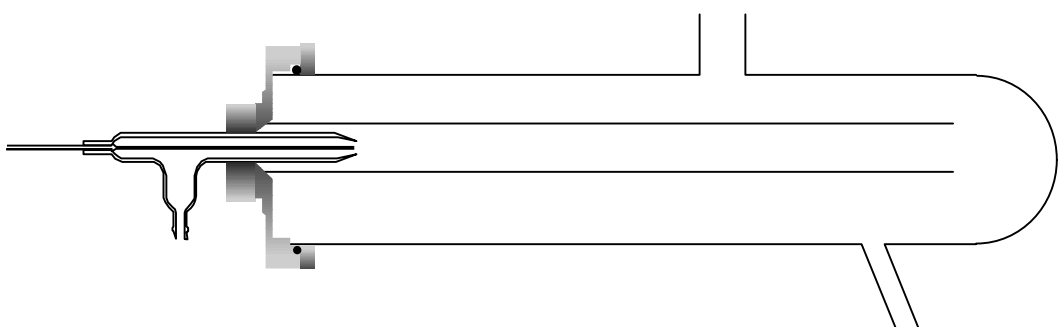


Abb. 13 : Aufbau einer Scott-Kammer

Die Zerstäuberkammer nach Scott [44] (Abb.13) kann mit allen oben beschriebenen Zerstäubern kombiniert werden. Über die Dimensionierung der Zerstäuberkammer kann der „Cut off,-Durchmesser - das ist der maximale Durchmesser des Aerosols, welches die Zerstäuberkammer verläßt - bestimmt werden. Ein Nachteil dieser Kammer ist die lange Auswaschzeit, da das Aerosol zwei Rohre passieren muß.

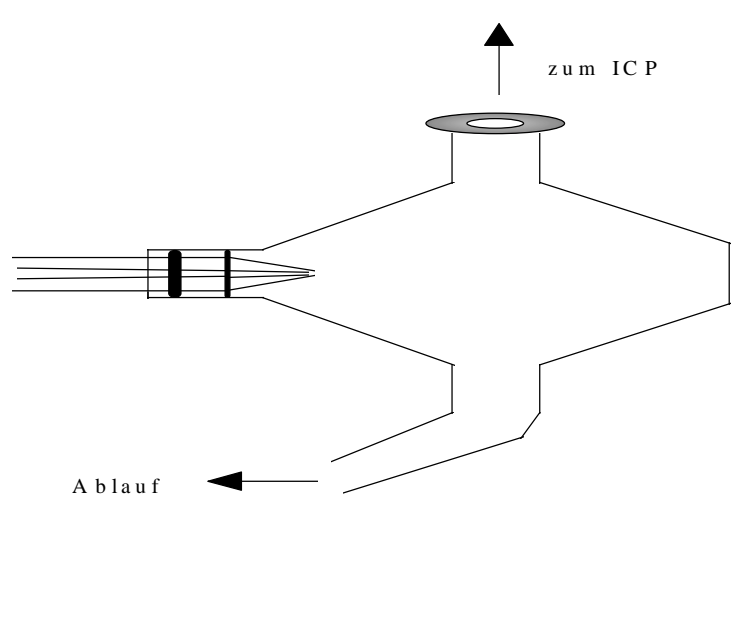


Abb. 14 : Aufbau einer Zyktronkammer

In Abb. 14 ist der Aufbau einer Zyktronkammer wiedergegeben, wie sie erstmals von Ebdon als Zerstäuberkammer in der ICP-Atomspektrometrie eingesetzt wurde [45]. Diese Zerstäuberkammer benötigt nur ein kleines Volumen zur Abtrennung der Tropfen, so daß die Auswaschzeit kurz ist. Allerdings kann diese Zerstäuberkammer nur mit den konzentrischen Zerstäubern kombiniert werden.

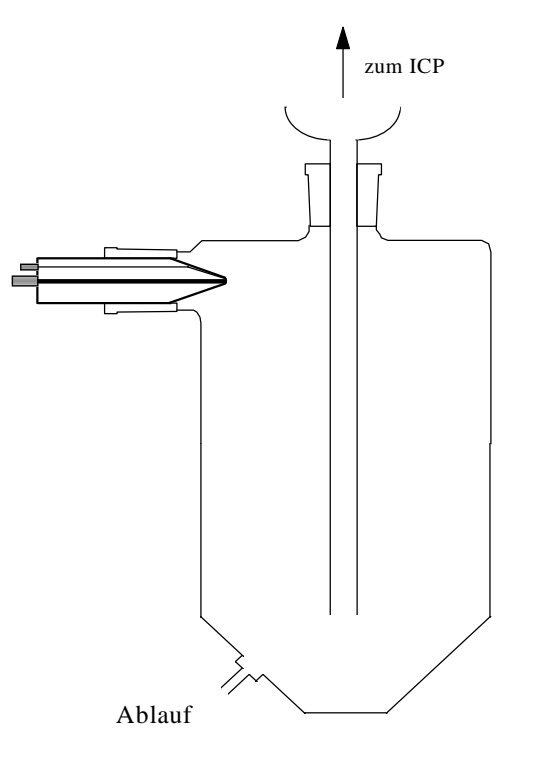


Abb. 15 : Aufbau einer Rotationskammer

Die Rotationskammer, deren Aufbau in der Abb. 15 wiedergegeben ist, wurde zuerst von Montaser [46] eingesetzt und stellt eine Kombination von der Zyklon- mit der Scott-Kammer dar.

Bei der ICP-OES können Untergrund-, Probentransport-, chemische und Ionisationsstörungen auftreten. Aufgrund der hohen Temperaturen und des Elektronenüberschusses im Plasma treten chemische- und Ionisationsstörungen aber nur sehr selten auf. Die Probentransportstörungen sind von der Art der Probenzuführung abhängig und können nach Art der Probe durch Optimierung minimiert werden. Die Untergrundstörungen hängen mit spektralen Interferenzen zusammen und sind die wesentlichsten auftretenden Störungsquellen. Deshalb muß bei jeder Messung einer Linienintensität die Untergrundintensität miterfaßt werden. Störungen durch spektrale Interferenzen können verschiedener Art sein : direkte Koinzidenzen der Analyselinie mit Linien von Matrixelementen, Überlappung mit Linienflügeln, Interferenzen mit durch die Matrix verursachter Kontinuum-Strahlung sowie Koinzidenzen mit Molekülbanden von Oxiden bzw. Gasspezies. Diese spektralen Interferenzen können mittels einer Untergrundkorrektur ausgeglichen werden. Dies setzt eine Abschätzung der Intensität des spektralen Untergrundes unter der Linie voraus, was durch Extrapolation aus den neben der Linienwellenlänge gemessenen Untergrundintensitäten möglich ist. Wenn keine zuverlässige Korrektur möglich ist, muß auf eine interferenzfreie Linie desselben Elementes ausgewichen werden [47, 48, 49, 50].

Die größten analytischen Vorteile der ICP-OES sind die niedrigen Nachweisgrenzen, der große lineare dynamische Bereich von über 4 bis 5 Zehnerpotenzen, sowie die Möglichkeit der simultanen bzw. sequentiellen Multielementbestimmung.

2.5 Auswertung von Analyseergebnissen

Um einen Werkstoff auf der Basis seiner analytischen Charakterisierung weiterzuentwickeln, muß bei der Analyse nach einer durchdachten Probenvorbereitung und Bestimmung der relevanten Substanzen die anfallende Information so ausgewertet werden, daß das Werkstoffproblem gelöst werden kann. Methoden der mathematischen Statistik und der Chemometrie liefern objektive Werkzeuge, um aus den analytischen Ergebnissen die relevanten Informationen zu erhalten, die dem Werkstoffwissenschaftler verständlich sind und somit das Werkstoffproblem lösen helfen.

Zunächst sollen die verschiedenen Fehlerarten behandelt werden, die in der analytischen Chemie auftreten können, sowie Möglichkeiten, ihre Größenordnung abzuschätzen und sie auszudrücken.

Die Einschätzung der möglichen Genauigkeit von Ergebnissen ist wesentlicher Bestandteil jeder Analyse, weil Daten, deren Verlässlichkeit nicht bekannt ist, praktisch wertlos sind.

2.5.1 Bewertung chemischer Analysen

Zur objektiven Bewertung von Analysenverfahren und analytischen Daten ist die Anwendung der Statistik unerlässlich [51]. Bevor auf diese Statistik näher eingegangen wird, sollten jedoch zuvor die zur Fehlerbeurteilung angewandten Begriffe und deren Bedeutung näher betrachtet werden.

2.5.1.1 Beurteilung von Analyseergebnissen

Die Qualität eines jeden Analyseergebnisses wird durch den Zufallsfehler (random error) und den systematischen Fehler (bias) bestimmt. Diese Bezeichnung der Fehlerarten ist eindeutig, aber die Benennung der Eigenschaften von Analysenverfahren und -ergebnissen im Hinblick auf die genannten Fehlerarten ist in der Literatur nicht uniform gelöst.

Drei Begriffe werden in der Diskussion über die Verlässlichkeit von Daten häufig verwendet: Genauigkeit, Richtigkeit und Präzision [52].

Die Präzision (precision) wird durch den Zufallsfehler bedingt. Diese Eigenschaft hängt mit der Reproduzierbarkeit von Meßergebnissen, das heißt, die Übereinstimmung numerischer Werte zweier oder mehrerer aufeinanderfolgender Messungen, oder von Messungen, die exakt auf die gleiche Art durchgeführt wurden, zusammen. Die Präzision einer analytischen Methode kann also durch Wiederholung der Messung ermittelt werden.

Die Richtigkeit (trueness) eines Analysenergebnisses wird durch den systematischen Fehler bestimmt und er ist eine quantitative Bezeichnung für die Differenz zwischen dem Erwartungswert des Analysenergebnisses und dem Bezugswert, welcher der wahre oder nach dem Stand der Wissenschaft festgelegte Wert ist. Die Richtigkeit einer analytischen Methode kann nur durch den Vergleich ihrer Ergebnisse mit denen unabhängiger Verfahren oder anhand von Analysen von Standardreferenzmaterialien geprüft werden.

Die Genauigkeit ist der Oberbegriff für Präzision und Richtigkeit und sie ist nur zur Charakterisierung von Analysenverfahren und -ergebnissen anzuwenden, wenn sich die Aussage auf den Gesamtfehler beziehen soll. Da alle Messungen Fehler beinhalten und nur eine Näherung der Wirklichkeit darstellen, ist die Genauigkeit ein relativer Begriff, der stark von den Anforderungen des analytischen Chemikers und der Schwierigkeit des analytischen Problems abhängt [53].

2.5.1.2 Systematische Fehler (Richtigkeit)

Systematische Fehler besitzen einen definierten Wert, eine erklärbare Ursache, sowie gleiches Vorzeichen und gleiche Größe bei Wiederholmessungen, wenn diese auf genau die gleiche Art durchgeführt werden [54]. Diese Fehler können drei Ursachen haben: instrumentelle, personenbedingte und methodische.

Typische Quellen für instrumentelle Fehler sind Driften elektronischer Schaltkreise, Verluste in Vakuumsystemen infolge von Lecks, Temperatureinflüsse auf Detektoren, durch Wechselstromleitungen induzierte Ströme in Schaltkreisen und Fehler bei der Kalibrierung von Meßgeräten, Gewichten und Volumina. Instrumentelle Fehler lassen sich meist durch Kalibrierung mit geeigneten Standards erkennen und korrigieren. Eine regelmäßige Kalibrierung der Geräte ist immer wünschenswert, weil sich das Ansprechverhalten der meisten Geräte mit der Zeit aufgrund von Abnutzung, Korrosion oder fehlerhafter Bedienung verändert.

Personenbedingte Fehler können in eine Messung hineingelangen, weil der Experimentator bestimmte Beurteilungen vornehmen muß, wie z.B. die Abschätzung der Zeigerposition zwischen zwei Skalenteilen oder die Farbe einer Lösung am Endpunkt einer Titration. Die meisten personenbedingten Fehler können durch Sorgfalt und Selbstdisziplin oder durch eine rechnergesteuerte Datenaufnahme und computerüberwachte Gerätesteuerung minimiert oder sogar eliminiert werden.

Methodisch bedingte Fehler rühren oft vom nichtidealen chemischen oder physikalischen Verhalten von Reagenzien oder Reaktionen her, auf denen die Methode beruht.

Mögliche Quellen sind der langsame oder unvollständige Ablauf chemischer Reaktionen, Verluste durch Flüchtigkeit, Adsorption des Analyten an Feststoffen, Instabilität von Reagenzien, Verunreinigungen und chemische Störungen. Systematische methodische Fehler sind schwieriger nachzuweisen und zu korrigieren als instrumentelle oder personenbedingte. Der beste und sicherste Weg ist eine Validierung der Methode anhand der Analyse von zertifizierten Standards, die den zu untersuchenden Proben sowohl in physikalischem Zustand als auch in der chemischen Zusammensetzung ähneln. Die Konzentration mehrerer Bestandteile in diesen zertifizierten Standards wurde entweder mit einer zuvor validierten Referenzmethode oder mit mindestens zwei voneinander unabhängigen verlässlichen Meßmethoden oder durch Analysen, die von einander unabhängigen Laboratorien, die technisch kompetent und absolut mit dem getesteten Material vertraut sind, durchgeführt wurden, bestimmt. Sollten für die zu untersuchende Probe keine geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien beschafft werden können, so muß man eine der drei Möglichkeiten zur Absicherung der Richtigkeit selber durchführen.

2.5.1.3 Zufallsfehler (Präzision)

Wenn analytische Messungen für die gleiche Probe wiederholt werden, streuen die erhaltenen Daten aufgrund von zufälligen Fehlern.

Bei der statistischen Behandlung von Analysendaten geht man davon aus, daß die geringe Zahl der im Labor wiederholten experimentellen Ergebnisse ein winziger Bruchteil einer unendlichen Zahl der Werte ist, die prinzipiell erhalten werden könnten, falls Zeit und Probenmaterial unbegrenzt zur Verfügung stünden. Normalerweise stehen aber nur wenige Stichproben einer unbegrenzten Grundgesamtheit für die Analyse zur Verfügung. Die Gesetze der Statistik treffen strikt nur auf die Grundgesamtheit zu. Wenn man sie auf einen Satz von Labordaten anwendet, muß vorausgesetzt werden, daß diese Stichproben auch repräsentativ für die Grundgesamtheit sind. Weil es keine Sicherheit dafür gibt, daß diese Annahme zutrifft, sind Aussagen über Zufallsfehler notwendigerweise unsicher und sie müssen als Wahrscheinlichkeiten formuliert werden.

Für die Stichproben wird zuerst der arithmetische Mittelwert \bar{x} berechnet :

$$\bar{x} = \sum \frac{x_i}{p} \quad (2)$$

Unter der Annahme, daß die Stichproben normalverteilt sind, ist die Standardabweichung s ein Maß für den Zufallsfehler eines Analysenverfahrens.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{p - 1}} \quad (3)$$

Sie kann auch als relative Standardabweichung angegeben werden.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (4)$$

Häufig wird auch die Varianz s^2 angegeben.

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{p-1} \quad (5)$$

Da man den Mittelwert nur aus Stichproben berechnet, wird der wahre Mittelwert einer Messung immer unbekannt bleiben. Bei Abwesenheit systematischer Fehler können jedoch Grenzen gesetzt werden, innerhalb derer der Mittelwert der Grundgesamtheit mit einem gegebenen Grad an Wahrscheinlichkeit erwartet werden kann. Die so definierten Grenzen werden Konfidenzintervalle (CL) genannt. Das Konfidenzintervall hängt dabei stark davon ab, mit welcher Sicherheit der wahre Mittelwert in dem Konfidenzintervall liegt. In der analytischen Chemie wird üblicherweise mit einer Sicherheit von 96 % (2σ) und nur bei Ausnahmen mit einer Sicherheit von 99,7 % (3σ) gearbeitet.

Dann ist :

$$96\% \text{ CL} = x_m \pm \frac{s \cdot t(P, f)}{\sqrt{p}} \quad (6)$$

Der t-Faktor kann bei einer vorgegebenen Sicherheit und bei bekanntem Freiheitsgrad aus Tabellen in diversen Statistikbüchern abgelesen werden [55, 56].

Die Gleichungen 2 - 7 sind für Stichproben nur dann charakteristisch, wenn keine Ausreißer dabei sind. Bei mehrfacher Wiederholung einer Messung weicht aber manchmal ein Meßwert nach der einen oder anderen Seite besonders stark ab, ohne daß hierfür eine Erklärung gefunden werden kann. Man hat dann mit Hilfe eines Ausreißernachweises zu entscheiden, ob es sich um einen nur zufällig besonders streuenden Meßwert handelt oder um einen echten Ausreißer, den man bei der weiteren Bearbeitung des Zahlenmaterials streichen oder besser durch einen wiederholten Meßwert ersetzen darf [57]. In der analytischen Praxis haben sich von zahlreichen in der Literatur beschriebenen Ausreißernachweisen die folgenden zwei Tests besonders bewährt :

Für Meßreihen geringen Umfangs ($p = 4 - 8$) kann der Ausreißertest nach Dixon und Dean [58] verwendet werden, bei dem die Meßwerte einmal steigend und einmal fallend geordnet werden. Der erste Wert wird dann jeweils vom zweiten Wert abgezogen und die Differenz wird durch die Spannweite geteilt.

$$Q = \frac{|x_1^* - x_2|}{|x_1^* - x_n|} \quad (7)$$

Wenn die berechnete Größe Q größer ist, als der Tabellenwert $Q(P, p)$ [59], so gilt der Ausreißer als erwiesen.

Für Meßreihen größeren Umfangs ($p > 8$) kann der Ausreißertest nach Graf und Henning [60] verwendet werden. Zur Ausreißerprüfung berechnet man dabei aus den erhaltenen Messungen ohne den ausreißerverdächtigen Wert das arithmetische Mittel und die Standardabweichung. Liegt der ausreißerverdächtige Wert um einen Betrag von mehr als 4 mal die Standardabweichung vom Mittelwert entfernt, gilt er als Ausreißer.

2.5.1.4 Signifikanzprüfung

Statistische Prüfverfahren ermöglichen es, objektive Vergleiche und Interpretationen von Meßergebnissen auf der Basis gegebener experimenteller Daten und unbeeinflusst von persönlichen Meinungen durchzuführen. Zur Durchführung stellt man eine Hypothese auf, die sogenannte Nullhypothese, deren Aussage mit Hilfe eines Tests statistisch geprüft wird. In diesem Zusammenhang gelten die folgenden Regeln :

- Nullhypothesen sollten immer positiv formuliert werden, also z.B. die Varianzen zweier Stichproben sind gleich oder die Mittelwerte zweier Stichproben gehören zur gleichen Grundgesamtheit.
- Zu jeder Nullhypothese gehört eine Alternativhypothese, die als bestätigt gilt, wenn die Nullhypothese abgelehnt wird. Zum Beispiel : Unterscheiden sich die verglichenen Mittelwerte zweier Stichproben signifikant, gehören sie verschiedenen Grundgesamtheiten an.
- Die Nichtablehnung einer Nullhypothese bedeutet nicht deren Annahme. Ergibt ein Test keinen signifikanten Unterschied zwischen zwei verglichenen Größen, so bedeutet dies lediglich, daß die Unterschiede aufgrund des vorhandenen Datenmaterials nicht beweiskräftig sind. Ein Nachweis der Übereinstimmung ist damit jedoch nicht erbracht.
- Jeder Testausgang ist nur für eine bestimmte statistische Sicherheit P gültig, die einem Prüfverfahren zugrunde gelegt wird. Das Ergebnis eines Tests ist demzufolge mit einem Irrtumsrisiko behaftet. In der Regel wird in der analytischen Chemie als statistische Sicherheit $P = 0,95$ (mit 5 % Irrtumsrisiko) gewählt. Nur in Fällen mit großer Bedeutung oder Tragweite ist eine höhere statistische Sicherheit von $P = 0,99$ zu wählen. Wird also eine Nullhypothese mit $P = 0,95$ abgelehnt, so ist der Unterschied signifikant, bei einer Sicherheit von $P = 0,99$ wäre der Unterschied hochsignifikant.

In der Statistik existieren eine ganze Reihe von Prüfverfahren. Nur einige können jedoch in der analytischen Chemie sinnvoll angewendet werden, auf die im folgenden kurz eingegangen wird.

Test auf Normalverteilung

Die statistischen Bewertungsmethoden beruhen meistens auf der Annahme, daß die Meßdaten eine Normalverteilung haben. Mit dem Spannweitentest nach David kann geprüft werden, ob die Annahme einer Normalverteilung der Meßwerte berechtigt ist.

Hierfür verwendet man eine Prüfgröße \hat{q}_R :

$$\hat{q}_R = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{s} \quad (8)$$

Liegt der für die Meßwerte berechnete Prüfwert nicht innerhalb der Schranken der Tabellenwerte [61], so kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Meßwerte normalverteilt sind.

Es kann dann geprüft werden, ob durch Meßwerttransformation eine Normalverteilung erhalten werden kann. Führt auch das nicht zum Erfolg, so sind die Meßwerte nur mit Methoden der robusten Statistik auszuwerten [62].

Trendtest

Mit Hilfe eines Trendtests lassen sich langsame, kontinuierliche Änderungen im Meßsystem erkennen. Voraussetzung für die Durchführung eines Trendtests nach Neumann [63] ist das Vorliegen einer Reihe zeitlich aufeinanderfolgender Analysenergebnisse für eine Kontrollprobe, die einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammen. Zusätzlich zur Standardabweichung s der p Werte wird das mittlere Quadrat der $p-1$ Differenzen aufeinanderfolgender Werte (Einzel- oder Mittelwerte) berechnet :

$$\Delta^2 = \frac{\sum (x_i - x_{i+1})^2}{p-1} \quad (9)$$

Liegt der Quotient aus der mittleren quadratischen sukzessiven Differenzenstreuung und der Varianz nicht oberhalb der Schranke der Tabellenwerte, so kann rückgeschlossen werden, daß ein signifikanter Trend vorliegt.

Vergleich von Standardabweichungen

Es gibt zwei Möglichkeiten, um Standardabweichungen von verschiedenen Meßreihen miteinander zu vergleichen.

Sollen nur zwei Standardabweichungen miteinander verglichen werden, so kann man den F-Test benutzen. Für beide Standardabweichungen muß der Freiheitsgrad bekannt sein.

$$PG = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (10)$$

Die Prüfgröße, bei der üblicherweise $s_1 > s_2$ ist, wird mit dem entsprechenden Quantil der F-Verteilung verglichen. Für $PG > VG(f_1, f_2, P)$ ist nachgewiesen, daß s_1 signifikant größer ist als s_2 .

Wenn mehr als zwei Standardabweichungen miteinander verglichen werden sollen, so kann man in diesen Fällen den Bartlett-Test benutzen [64]. Hier liegen also p verschieden große, voneinander unabhängig gewonnene Standardabweichungen vor mit jeweils p Freiheitsgraden, wobei die Zahl der Freiheitsgrade immer größer als 3 sein muß. Zur Prüfung, ob die einzelnen Standardabweichungen zu einer Grundgesamtheit gehören, bildet man χ^2 .

$$\chi^2 = \left(\frac{3(p-1)}{\sum \left(\frac{1}{f_i} \right) - \frac{1}{\sum f_i}} + 1 \right) \cdot \left[2,303 \left(\sum f_i \lg \left(\frac{\sum f_i \cdot s_i^2}{\sum f_i} \right) - \sum f_i \lg s_i^2 \right) \right] \quad (11)$$

Erst wenn χ^2 größer ist, als das entsprechende Quantil der χ^2 -Verteilung (P, f), sind die Unterschiede zwischen den Standardabweichungen signifikant.

Vergleich von Mittelwerten

Um Mittelwerte miteinander zu vergleichen, führt man eine einfache Varianzanalyse durch [65].

Dazu definiert man eine Prüfgröße PG :

$$PG = \frac{(p-n) \sum (\bar{x}_i - x'')^2 p_i}{(n-1) \sum s_i^2 (n_i - 1)} \quad (12)$$

mit p Anzahl der zu vergleichenden Mittelwerte

mit \bar{x}_i Mittelwert der i-ten Meßreihe

mit $n = \sum n_i$ Gesamtzahl aller Einzelmessungen

mit $x'' = 1/n \sum n_i \bar{x}_i$ gewichteter Gesamtmittelwert

Wenn die Prüfgröße das zugehörige Quantil der F-Verteilung mit $f_1 = n - 1$ und $f_2 = p - n$ Freiheitsgraden übersteigt, dann unterscheidet sich mindestens einer der Mittelwerte signifikant.

2.5.1.5 Qualitätsregelkarten

Neben der Angabe der Existenz von systematischen und zufälligen Fehlern und statistischen Prüfverfahren zur objektiven Bewertung und Vergleich von Meßergebnissen, sollen nunmehr Wege aufgezeigt werden, um systematische und zufällige Fehler in der Praxis voneinander zu unterscheiden.

Zur Qualitätssicherung in der chemischen Analyse wurden sogenannte Qualitätsregelkarten (siehe Abb. 16) entwickelt. In jedem Fall ist es das Ziel von Qualitätsregelkarten, eine anschauliche Darstellung von Qualitätszielgrößen und ihrer Schranken zu geben. Die Ergebnisse von Stichproben an Kontrollproben werden als Punktfolgen in die Karten eingetragen, so daß aus deren Verlauf außergewöhnliche Entwicklungen sofort optisch sichtbar sind. Dabei können die vorher besprochenen Fehlerarten über solche Kontrollkarten erkannt werden.

Fällt ein Wert außerhalb des Kontrollbereichs, so ist dieser ein Ausreißer. Sowohl Werte außerhalb des Warnbereiches als auch viele Werte nahe den Warngrenzen deuten darauf hin, daß sich die Präzision verschlechtert und daß das Verfahren überprüft werden muß.

Die große Stärke der Kontrollkarten liegt aber in der Möglichkeit, systematische Fehler aufzudecken. Folgende Kriterien zeigen eine Außer-Kontroll-Situation an [66, 67]:

- 7 aufeinanderfolgende Werte auf einer Seite der Zentrallinie
- 7 aufeinanderfolgende Werte mit steigender oder abfallender Tendenz
- 2 von 3 aufeinanderfolgenden Werten außerhalb der Warngrenzen

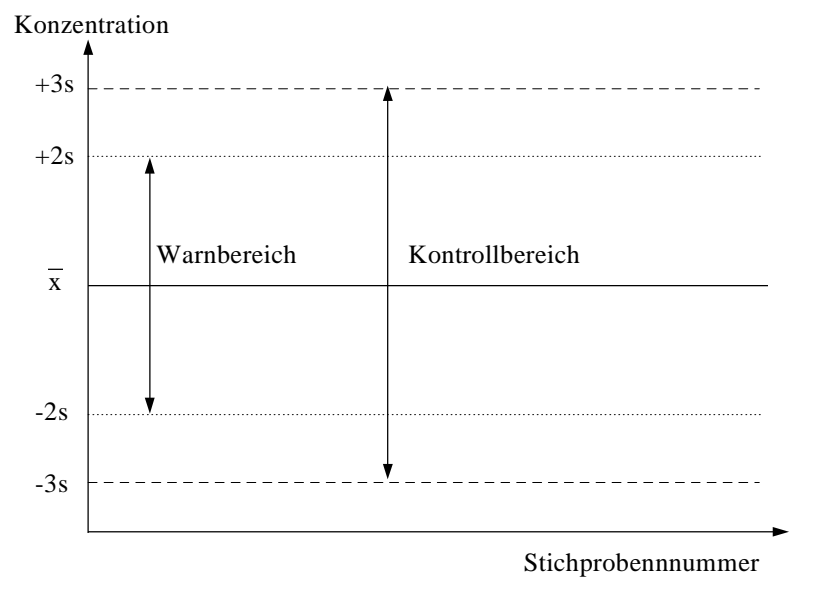


Abb. 16 : Prinzipskizze einer Kontrollkarte

In der analytischen Qualitätskontrolle unterscheidet man, je nach beabsichtigtem Ziel, zwischen den folgenden Kontrollkarten :

- Shewart-Regelkarte als Mittelwertkarte oder Blindwertkarte oder Wiederfindungskarte
- Streuungs-Regelkarte als Standardabweichungskarte oder Spannweitenkarte
- Cusum-Regelkarte
- Kombinationskarten
- Korrelationskarten

Auf die genaue Anwendung dieser Regelkarten soll hier nicht weiter eingegangen werden, sondern nur auf die Literatur verwiesen werden [68, 69].

2.5.2 Kalibrierung von Analysenverfahren

Die meisten instrumentellen Analysenmethoden sind Relativmethoden, da die Anwendung eines physikalischen Meßprinzips nicht direkt zur Konzentration der Elemente in einer Probe führt. Der Meßwert stellt lediglich ein physikalisches Meßergebnis dar, das über die zuvor empirisch im Rahmen einer Kalibrierung gewonnenen Verfahrenskenndaten in eine Konzentration umgerechnet werden muß. Nach der Probennahme und -vorbereitung ist die Kalibrierung für das Analysenverfahren der wichtigste Schritt. Die Güte der Kalibrierfunktion bestimmt somit direkt die Güte der Analysenmethode.

2.5.2.1 Festlegung des Arbeitsbereiches

Bei der Erarbeitung eines Analysenverfahrens wird zunächst der Arbeitsbereich festgelegt, in dem es einen linearen Zusammenhang zwischen den Meßsignalen und den Analytkonzentrationen gibt. Nach Möglichkeit sollte die häufigste zu erwartenden Analytkonzentrationen in den Proben in der Mitte des Arbeitsbereiches liegen. Die Meßwerte an der unteren Arbeitsbereichsgrenze müssen sich noch signifikant von den Meßwerten des Verfahrensblindwertes unterscheiden, weshalb die Konzentration in der unteren Kalibrierprobe immer größer als die NWG sein sollte. Die geforderte Analysenpräzision muß im gesamten Arbeitsbereich erreichbar sein, weshalb dieser eventuell eingeschränkt werden muß.

2.5.2.2 Vorbereitung der Kalibrierproben

Nach der Ermittlung des Arbeitsbereiches sollten zwischen 5 und 10 Kalibrierproben, die möglichst gleichmäßig über diesen Bereich verteilt liegen, angesetzt werden. Es sollten bei einer Kalibrierung nie weniger als 5 Kalibrierproben verwendet werden, da sonst nicht genügend Werte für eine aussagekräftige statistische Auswertung zur Verfügung stehen [70].

Die Kalibrierproben sollten möglichst genau angesetzt werden, da ihre Güte direkt die Güte der Kalibrierfunktion bestimmt. Bei der Herstellung von Kalibrierproben muß die Präzision der Waage und der Volumenmeßgeräte mitberücksichtigt werden, wobei immer die genaueste mögliche Meßart vorzuziehen ist [71].

Es sollte nicht von einer sukzessiven Verdünnung Gebrauch gemacht werden, da hier das Risiko der Fehlerfortpflanzung besteht. An die Kalibrierproben sind noch einige weitere Anforderungen zu stellen. Sie müssen eine hohe Reinheit und eine definierte Matrix besitzen, sie müssen homogen sein und repräsentativ für die zu bestimmende Substanz in der Analysenprobe sein. Auch muß bei der Aufbewahrung darauf geachtet werden, daß keine Beeinflussung durch das Gefäß stattfindet und wie lange die Probe haltbar ist [72].

2.5.2.3 Ermittlung der Kalibrierfunktion und der Verfahrenskenndaten

Nach Festlegung des Arbeitsbereiches und sorgfältiger Herstellung der Kalibrierproben, kann die Kalibrierung erfolgen. Wenn die Kalibrierfunktion über den ganzen Kalibrierbereich linear ist, kann sie aus den Kalibrierdaten durch Anwendung einer linearen Regressionsanalyse ermittelt werden. Voraussetzung ist jedoch, daß erstens der Fehler in der Konzentration der Kalibrierproben gering ist gegenüber der Standardabweichung der Meßwerte und zweitens die Streuung der Meßwerte über den gesamten Arbeitsbereich konstant ist.

Bei Varianzhomogenität führt die lineare Regression, bei der das Meßsignal y ist und die Konzentration x ist, zur folgenden Funktion :

$$y = mx + b \quad (13)$$

Hier ist b der Achsenabschnitt der Kalibriergerade und m ist die Steigung (entspricht der Empfindlichkeit). Dabei ist das Meßsignal y die abhängige und die Konzentration x die unabhängige Variable. Die folgenden Parameter müssen im voraus festgelegt werden: x_i ist die Konzentration einer Standardlösung und y_i das Meßsignal zu der Konzentration x_i , n steht für die Anzahl der Konzentrationen x_i , die für die Kalibrierung eingesetzt werden, und p steht für die Anzahl der Wiederholmessungen bei der Messung von y_i . Für die Ermittlung der Verfahrenskenndaten benötigt man den Mittelwert (Zentroid) der Konzentrationen und der Intensität.

$$x_m = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{und} \quad y_m = \frac{\sum y_i}{n} \quad (14)$$

Der Achsenabschnitt b und die Steigung m werden gegeben durch :

$$m = \frac{\sum (x_i - x_m)(y_i - y_m)}{\sum (x_i - x_m)^2} \quad (15)$$

$$b = y_m - mx_m \quad (16)$$

Das Meßsignal ist üblicherweise entweder ein Bruttosignal, das um den Untergrundbeitrag korrigiert werden muß ($b = B$), oder ein Nettosignal ($b = 0$).

In beiden Fällen kann ein sogenannter BEC-Wert berechnet werden. Dieser ist die Konzentration, bei der das Nettosignal gleich dem Untergrundsignal ist (Background Equivalent Concentration). Er ist sehr nützlich bei einem Vergleich von verschiedenen Meßgeräten.

Für ein nicht korrigiertes Bruttosignal kann der BEC-Wert direkt aus der Kalibriergeraden abgelesen werden, da er dem Schnittpunkt der Kalibriergeraden mit der Konzentrationsachse ($y = 0$, $x = -\text{BEC}$) entspricht. Wird ein Nettosignal benutzt, so kann man den BEC-Wert berechnen als :

$$BEC = \frac{b}{m} \quad (17)$$

Bei der Regressionsrechnung wird üblicherweise ein Korrelationskoeffizient bestimmt. Er ist ein Maß für die Linearität der Kalibrierkurve und die Streuung. Der Korrelationskoeffizient soll möglichst nahe 1 sein.

$$r = \frac{\sum (x_i - x_m)(y_i - y_m)}{\sqrt{\sum (x_i - x_m)^2 \sum (y_i - y_m)^2}} \quad (18)$$

Weil eine Abhängigkeit des Meßwertes von der Konzentration durch das Meßprinzip vorausgesetzt wird und die Konzentration bei der Kalibrierung keine Zufallsvariable darstellt, ist der Korrelationskoeffizient, der den Zusammenhang zweier Zufallsgrößen quantitativ beschreibt, für analytische Kalibrierungen nicht relevant.

Dafür wird die Genauigkeit einer Kalibrierung selbst durch die Reststandardabweichung $s_{y/x}$ beschrieben.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_m)^2 - m^2 \sum (x_i - x_m)^2}{n - 2}} \quad (19)$$

Als weitere Verfahrenskenngrößen sind das Konfidenzintervall der Steigung s_m und des Achsenabschnittes s_b interessant. Zur Berechnung (siehe Seite 35) benötigt man neben dem student's t-Faktor, der hier mit $n-2$ Freiheitsgraden eingeht, die entsprechende Standardabweichung.

$$s_m = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - x_m)^2}} \quad (20)$$

$$s_b = s_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_b - x_m)^2}{\sum (x_i - x_m)^2}} \quad (21)$$

Die Standardabweichung des Achsenabschnittes kann auch für die Berechnung der Standardabweichung an jedem Punkt der Kalibriergerade genutzt werden.

Für jede beliebige gegebene Konzentration x_o kann also ein y_o mit einem Konfidenzintervall berechnet werden :

$$y_o = b + mx_o \pm t s_o \quad (22)$$

Diese Gleichung beschreibt zwei Hyperbeln auf jeder Seite der Kalibriergeraden, die den Konfidenzbändern entsprechen (siehe Abb. 18).

Um die Qualität der Kalibrierung zu überprüfen, kann man noch zusätzlich die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} berechnen als :

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b} \quad (23)$$

Zum Vergleich verschiedener genormter Analysenverfahren ist die relative Verfahrensstandardabweichung geeignet. Sie wird definiert als :

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{x_m} \cdot 100\% \quad (24)$$

2.5.2.4 Überprüfung der Kalibrierfunktion

Zur Überprüfung, ob die ermittelte Kalibrierfunktion für die Auswertung von Analyseergebnissen eingesetzt werden kann, muß auf Varianzenhomogenität, Linearität und Ausreißer geprüft werden.

Varianzenhomogenität

Nach DIN 38402 Teil 51 [73] wird die Varianzenhomogenität der Meßwerte über den Arbeitsbereich an den Grenzen dieses Bereiches anhand eines Vergleiches der praktischen Varianzen mittels eines F- Tests geprüft (siehe Seite 38). Dabei wird aber nur die Varianz an der oberen Grenze mit der Varianz an der unteren Grenze verglichen. Hier ist aber eher ein Bartlett-Test (siehe Seite 38) angebracht, da dieser die Standardabweichungen über den gesamten Arbeitsbereich hinweg berücksichtigt.

Wird durch den Bartlett-Test der Arbeitsbereich als homogen ausgewiesen, so darf eine einfache Regressionsanalyse durchgeführt werden. Sollte jedoch eine Inhomogenität bewiesen werden, muß mit aufwendigeren Kalibrierfunktionen, wie z.B. der gewichteten Regressionsanalyse (siehe 2.5.2.6) gearbeitet werden.

Linearität

Die Linearität läßt sich rechnerisch mit dem Anpassungstest nach Mandel überprüfen [74]. Hierzu werden die Kalibrierfunktionen des 1. und 2. Grades einschließlich der jeweils zugehörigen Reststandardabweichungen herangezogen.

Aus den Reststandardabweichungen wird die Differenz der Varianzen DS^2 berechnet :

$$DS^2 = (p-2)s_{y_1}^2 - (p-3)s_{y_2}^2 \quad \text{mit } f=1 \quad (25)$$

Für den F-Tests wird die Prüfgrenze PG berechnet,

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y_2}^2} \quad (26)$$

und mit dem Tabellenwert F ($f_1 = 1, f_2 = p - 3, P = 99 \%$) verglichen.

Die Kalibrierfunktion ist linear, wenn $PG \leq F$ ist, weil dann durch die Kalibrierfunktion 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erreicht werden kann. Sollte $PG > F$ sein, so sollten die Einzelschritte des Analysenverfahrens überprüft und falls möglich verbessert werden. Sollte aufgrund physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten keine Linearität erreicht werden, so sollte der Arbeitsbereich soweit eingeschränkt werden, bis eine ausreichende Linearität erhalten wird.

Alternativ zum Anpassungstest nach Mandel kann zur Überprüfung der Linearität auch die Residualanalyse herangezogen werden. Dabei werden die Residuen d , die sich als vertikale Abstände der Meßwerte von der Kalibriergeraden ergeben, in einem Diagramm graphisch dargestellt (siehe Abb. 17).

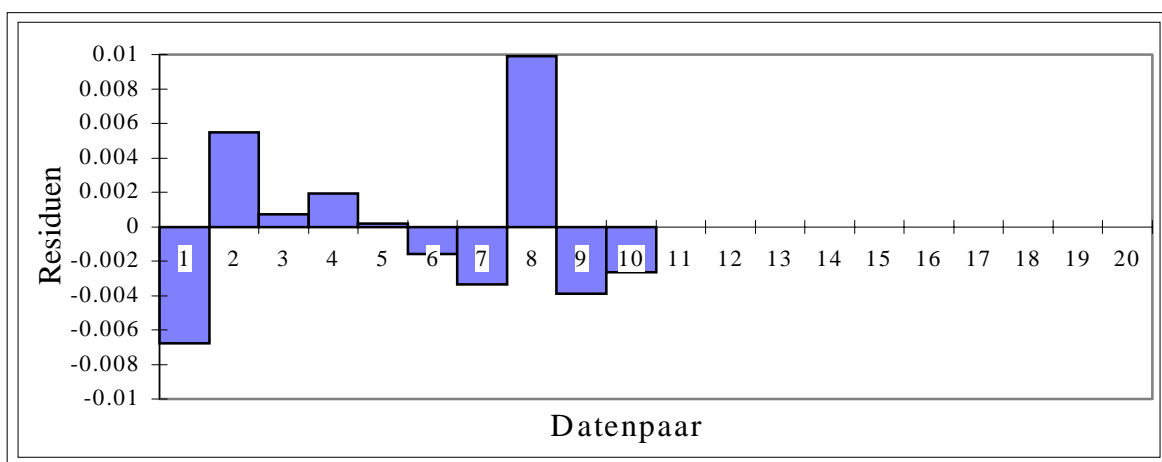


Abb. 17 : Graphische Darstellung der Residuen

Falls der gewählte Modellansatz richtig ist, sind die Residuen normalverteilt. Weisen die Residuen jedoch einen Trend auf, so ist der gewählte Regressionsansatz zu überprüfen.

Für den geübten analytischen Chemiker ist der Linearitätstest mittels Residuen geeigneter, da an der graphischen Darstellung leichter ein Trend und dessen Ursache erkannt werden können.

Ausreißer

Nicht nur die Mittelwerte für die Signale bei den einzelnen Kalibrierproben, sondern auch die Kalibrierung muß ausreißerfrei sein.

Um zu prüfen, ob eine Kalibrierprobe ein Ausreißer ist, wird ein Ausreißertest nach Mandel empfohlen [75, 76]. Dazu wird zunächst aus allen Wertepaaren die Kalibriergerade mit der Reststandardabweichung berechnet. Nach Ermittlung der Residuen wird das Wertepaar, von dem angenommen wird, daß es ein Ausreißerpaar ist, gestrichen und die Kalibrierfunktion mit der Reststandardabweichung wird neu berechnet. Man berechnet den Prüfwert

$$PG = \frac{(p_1 - 2)s_{y1}^2 - (p_2 - 2)s_{y2}^2}{s_{y2}^2} \quad (27)$$

und vergleicht ihn mit dem Quantil der F-Verteilung ($P = 95 \%$). Ist der Prüfwert kleiner als F , so liegt kein Ausreißer vor und die eliminierten Werte können dem Datenkollektiv wieder zugeführt werden. Wird aber ein Ausreißer nachgewiesen, so muß erst die Fehlerursache gefunden und eliminiert werden und danach die gesamte Kalibrierung wiederholt werden [77].

2.5.2.5 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Die Begriffe Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurden durch Kaiser und Specker definiert [78, 79]. Diese Verfahrenskenngrößen sind essentiell für die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit vollständiger Meßverfahren. In den oben genannten Arbeiten wird vorgeschlagen, die Nachweisgrenze über die Blindwertstreuung zu berechnen. Zur Bestimmung der Blindwertstreuung sollen aus 10 aufgeschlossenen Blindproben die Signale gemessen werden und hieraus die Standardabweichung und die Nachweisgrenzen ermittelt werden. Vereinfachungen, wie die Mehrfachmessung einer einzigen Blindprobe oder die Messung der Blindwerte für nicht aufgeschlossene Blindproben, sind nicht zulässig.

Die Nachweisgrenze ist definiert als die Konzentration, bei der das Signal dem Mittelwert der gemessenen Signale für die Blindproben plus der dreifachen Blindwertstandardabweichung entspricht.

$$\underline{\chi} = x_{bl} + 3s_{bl} \quad (28)$$

Sollte der Meßwert vorher schon für den spektralen Untergrund korrigiert worden sein (Differenzmessung), so muß die Standardabweichung nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung mit $\sqrt{2}$ multipliziert werden.

Die Nachweisgrenze NWG ist eine Verfahrenskenngröße. Sie sagt jedoch nichts aus, über die Möglichkeit Analyseergebnisse mit einer gewissen Präzision zu erhalten, da aufgrund der Blind- und Meßwertstreuung nicht besser als mit einer 50 %-igen Genauigkeit gerechnet werden kann.

Dafür wird die Erfassungsgrenze EG (sogenannte Kaisersche Garantiegrenze für Reinheit) definiert als die Konzentration, bei der das erhaltene Signale x_c ist :

$$\chi_c = x_{bl} + 6 s_{bl} \quad (29)$$

In diesem Fall kann ein Meßsignal noch mit 99,7 %-iger Sicherheit vom Störpegel unterschieden werden [80].

Die Angabe einer allgemeinen Bestimmungsgrenze, d.h. eine Grenze, bei der das Signal einem Vielfachen der Blindwertstreuung entspricht, oberhalb dessen quantitative Bestimmungen möglich sind, ist nicht sinnvoll, da solche Angaben unmittelbar von der geforderten Genauigkeit abhängen [81].

Ist der relative Vertrauensbereich $V_{b_{rel}}$ vorgegeben, so kann unter der Annahme einer für niedrige Konzentrationen konstanten Standardabweichung s_{bl} eine relative Bestimmungsgrenze BG_{rel} berechnet werden :

$$BG_{rel} = \frac{t \cdot s_{bl}}{VB_{rel}} \cdot 100 \% \quad (30)$$

Häufig ist es nicht möglich, die NWG anhand von Wiederholmessungen für die Blindproben zu bestimmen. Für diesen Fall können die NWG, EG und BG mit guter Näherung aus dem Vorhersagebereich der Kalibriergeraden berechnet werden. In der Abb. 18 ist dargestellt, wie die NWG, EG und BG aus dem Vorhersagebereich der Kalibriergeraden graphisch bestimmt werden kann. Zu beachten ist hier aber, daß bei der angegebenen Bestimmungsgrenze der Fehler 33 % beträgt.

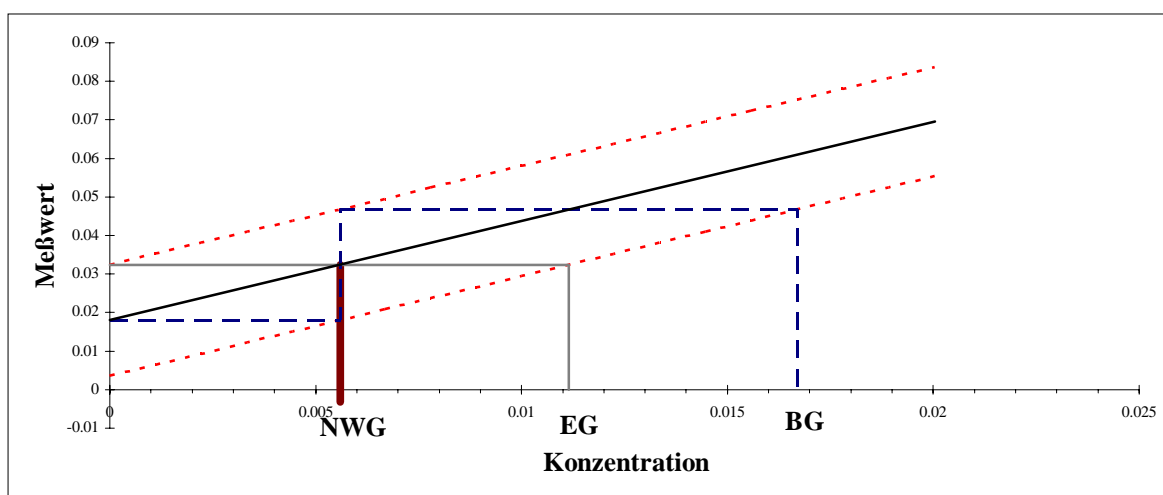


Abb. 18 : Graphische Ermittlung der NWG, EG und BG aus dem Vorhersagebereich

2.5.2.6 Gewichtete lineare Regression

Bei vielen Analysenverfahren nimmt die Standardabweichung der Meßwerte und damit auch ihre Varianz mit steigender Konzentration zu. Die relative Standardabweichung bleibt dabei konstant und es darf keine ungewichtete Regressionsrechnung verwendet werden.

Hier muß auf eine gewichtete Regressionsanalyse zurückgegriffen werden [82, 83], welche die Standardabweichungen der jeweiligen Meßwerte in die Rechnung mit einbezieht. Normalerweise wird der Wichtungsfaktor w_i der Konzentration x_i folgendermaßen definiert :

$$w_i = \frac{1}{s_i^2} \quad (31)$$

Der Wichtungsfaktor wird noch auf die Anzahl der Kalibrierproben normalisiert.

$$\sum w_{ni} = n \quad (32)$$

Dadurch ändert sich die Gleichung 14 in :

$$x_m = \frac{\sum (w_{ni} x_i)}{n} \quad (33)$$

Alle anderen Gleichungen der linearen Regression ändern sich auf ähnliche Weise [84, 85].

Durch die gewichtete Regression ändern sich alle berechneten Verfahrenskennzahlen. Bei der Steigung und dem Achsenabschnitt macht sich der Unterschied zunächst kaum bemerkbar, aber bei der Standardabweichung der Residuen fällt bei Varianzeninhomogenität ein Unterschied sofort auf. Die geringfügige Änderung der Steigung und des Achsenabschnittes macht sich nur bei der Richtigkeit der Analysenergebnisse im unteren Arbeitsbereich bemerkbar. Dort liegen auch die Konfidenzintervalle viel näher an der Kalibriergeraden. Da die Linearität der Kalibrierkurven sich meistens über viel mehr als eine Konzentrationsdekade erstreckt, führt die Gewichtung der Kalibrierfunktion trotz des analytischen Mehraufwandes durch die Erweiterung des Arbeitsbereiches zu einer Vereinfachung der analytischen Arbeit, da so oft auf eine Verdünnung der Proben verzichtet werden kann.

2.5.2.7 Vertrauensbereich der Analysenfunktion

Um die Analytkonzentration in einer unbekannt Probe ermitteln zu können, wird die Kalibrierfunktion in eine Analysenfunktion umgewandelt. Mit Hilfe dieser Analysenfunktion kann aus dem Meßwert für die unbekannt Probe deren Konzentration berechnet werden. Neben der Konzentration in einer unbekannt Probe interessiert immer auch die Unsicherheit im Analysenergebnis. Für diesen Fall kann das Konfidenzintervall der Kalibrierung nicht benutzt werden, da dieses nur auf die analysierten Kalibrierproben zutrifft. Wenn für eine unbekannt Probe die Anzahl der Wiederholmessungen die gleiche ist, wie bei den Kalibrierproben, so kann für die Analysenfunktion ein Vorhersagebereich berechnet werden, in den die Anzahl der Kalibrierproben eingeht.

$$s_u = s_{y/x} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_u - x_m)^2}{\sum (x_i - x_m)^2}} \quad (34)$$

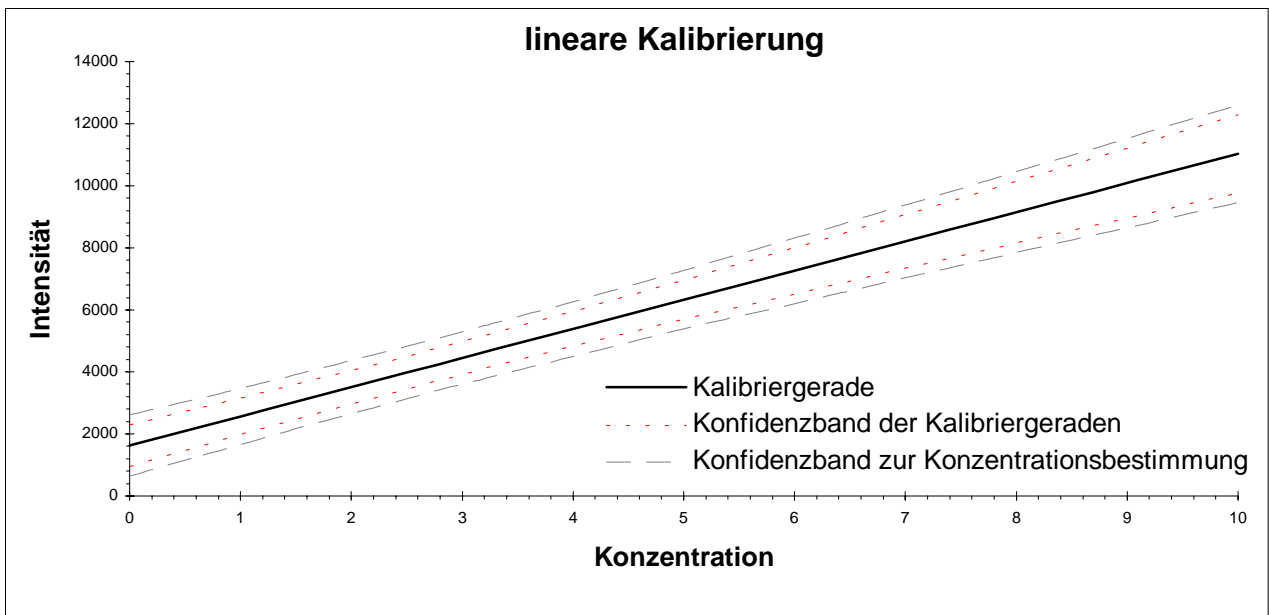


Abb. 19 : Konfidenzbänder der Kalibriergeraden und Vorhersagebänder zur Konzentrationsbestimmung

Viel interessanter als der Fehler in der Intensität ist dabei der Fehler in der Konzentration, der mit der Hilfsfunktion g

$$g = \frac{(t \cdot s_{y/x})^2}{m^2 \sum (x_i - x_m)^2} \quad (35)$$

berechnet wird als

$$x_{oben} = x_u + \frac{\left((x_u - x_m)g + \frac{t \cdot s_{y/x}}{m} \right) \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_u - x_m)^2}{\sum (x_i - x_m)^2} \right)} \cdot (1-g)}{1-g} \quad (36)$$

$$x_{unten} = x_u + \frac{\left((x_u - x_m)g - \frac{t \cdot s_{y/x}}{m} \right) \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_u - x_m)^2}{\sum (x_i - x_m)^2} \right)} \cdot (1-g)}{1-g} \quad (37)$$

Für eine schnellere Interpretation der Fehlerangabe über den Vorhersagebereich kann diese in Prozent umgerechnet werden, als :

$$\frac{(x_{oben} - x_u)}{x_u} \quad \text{und} \quad \frac{(x_u - x_{unten})}{x_u} \quad (38)$$

Der Analysenfehler, der aus dem Vorhersagebereich der Kalibrierung berechnet wird, gibt den Fehler an, der sich alleine aus der Kalibrierung ergibt. Das heißt, der Vertrauensbereich eines Analyseergebnisses kann nie kleiner sein als der Vorhersagebereich aus der Kalibrierung.

Das Konfidenzintervall gibt nicht nur eine Aussage über den Vorhersagebereich, sondern auch über die Genauigkeit einer Messung. Zur Berechnung des Konfidenzintervalles dürfen keine Mehrfachmessungen an einer Probe durchgeführt werden. Es müssen immer mehrere Proben eingewogen werden, die das gesamte Analysenverfahren durchlaufen. Aus diesen Mehrfacheinwaagen kann dann das Konfidenzintervall (Gleichung 6) berechnet werden [86].

In der Literatur existieren diverse Vorschriften zur Berechnung des Vertrauensbereiches eines Analysenergebnisses. Als haarsträubend falsche Interpretation soll hier nur ein Beispiel genannt werden, bei dem der Vertrauensbereich aus dem Konfidenzintervall für 10 hintereinander wiederholte Einzelmessungen mit einer Einwaage berechnet wird. Dies ist eine Fälschung der Analysenergebnisse, die erstaunlich oft vorgenommen wird.

Die Nichtberücksichtigung der Unsicherheit eines Kalibrierexperimentes verbietet die Angabe eines Vertrauensbereiches genauso, wie die Einzelmessung für eine Analysenprobe.

Will man den Vertrauensbereich statistisch exakt berechnen, so muß man nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung den Vertrauensbereich aus dem Konfidenzintervall für Mehrfacheinwaagen und dem Vorhersagebereich der Kalibrierung berechnen [87]. Da die t-Faktoren der beiden Ansätze unterschiedlich sind, muß sich demzufolge der Gesamtansatz stochastisch unabhängig aus dem durch die Messung und Kalibrierung bedingten Anteil zusammensetzen. Damit ist der resultierende Vertrauensbereich größer als die beiden Anteile.

Betrachtet man den so erhaltenen Vertrauensbereich in der analytischen Praxis, so ist er enttäuschend hoch. Nicht selten liegt er bei der Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen über 30 %. Da bis jetzt der theoretisch exakte Vertrauensbereich noch nicht berechnet wurde, ist diese statistisch exakte Berechnung in der Realität der analytischen Praxis nicht relevant.

Aufgrund von Vergleichsmessungen soll hier für die analytische Praxis eine neue Berechnung des Vertrauensbereiches für die Analysenergebnisse vorgeschlagen werden. Hierbei wird der Vorhersagebereich, wie oben angegeben, aus der Kalibrierung berechnet. Zusätzlich wird eine Dreifachbestimmung mit 3 Einwaagen durchgeführt, aus der das Konfidenzintervall berechnet wird. Ist das Konfidenzintervall größer als der Vorhersagebereich, so sollte das Analysenverfahren überprüft werden. In den meisten Fällen stellt sich hierbei im nachhinein heraus, daß die Proben inhomogen waren, daß bei der Kalibrierung die Matrix einen großen Einfluß hatte oder daß ein Geräteparameter sich während der Messungen stark verändert hat. Ist das Konfidenzintervall jedoch kleiner als der Vorhersagebereich so kann der Vertrauensbereich mit dem Vorhersagebereich gleich gesetzt werden.

Diese neue Vorgehensweise wurde für die ICP-OES und die AAS durch mehrfaches Austesten an verschiedenen Werkstoffsystemen geprüft, indem für eine Probe 10 Einwaagen gemacht wurden, die über Wochen mehrfach analysiert wurden. Beim Vergleich der Analysenergebnisse lagen diese immer innerhalb der Vertrauensbereiche. Daraus ergibt sich der Beweis, daß der so berechnete Vertrauensbereich dem der analytischen Praxis entspricht.

2.5.3 Standardkorrekturverfahren

Bei den instrumentellen Analysenmethoden ist häufig die Kalibrierung nicht über Monate konstant, so daß kurz-, mittel- und langfristige Störungen die Meßergebnisse beeinflussen. Für diese Einflüsse hat man schon immer versucht, mit Standardverfahren zu korrigieren. Bei diesen Verfahren werden während des Analysenvorganges sogenannte interne und externe Standards eingesetzt und bei der Auswertung wird über eine mathematische Beschreibung der Störungen eben diese korrigiert.

2.5.3.1 Externe Standards

Zur Rekalibrierung eines Relativverfahrens werden externe Standards während einer Analyse eingesetzt. Als externer Standard wird dabei eine Kalibrierprobe ausgewählt, die zu Beginn einer Meßreihe und in regelmäßigen Abständen während einer Meßreihe als normale Probe gemessen wird. Anhand der für diese externe Standardprobe berechnete Konzentration, kann man dann, durch Vergleich mit der erwarteten Konzentration, die Änderung in der Steigung der Kalibrierung berechnen. Nach Korrektur der Steigung um diesen Betrag kann dann die Konzentration in den Proben berechnet werden. Somit kann sowohl eine langfristige als auch eine mittelfristige Änderung im Analysensystem korrigiert werden. Je nach dem wie anfällig das System für Schwankungen ist, muß das Analysensystem nur einmal pro Tag (z.B. bei der UV-VIS-Spektralphotometrie) oder nach jeder gemessenen Probe (FAAS) rekalibriert werden.

Da systematische Fehler, die auf langsame Änderungen im System beruhen, so hervorragend korrigiert werden können, wird die externe Standardprobe heutzutage bei jedem instrumentellen Analysenverfahren als Selbstverständlichkeit eingesetzt. Sind die Schwankungen jedoch kürzer als die Abstände zwischen zwei Analysen der externen Standardprobe, so ist diese Art der Korrektur wirkungslos [88].

2.5.3.2 Interne Standards

Um alle Änderungen im Analysensystem korrigieren zu können, kann von einem internen Standard Gebrauch gemacht werden, wie er bei vielen Mehrelement-Verfahren eingesetzt werden kann. Als internen Standard bezeichnet man eine Substanz, von der bekannt ist, daß sie in der Analysenprobe nicht vorkommt und die in definierter Form und Menge jeder Kalibrier- und Analysenprobe zusätzlich zugesetzt und quantitativ mitbestimmt wird. Es wird davon ausgegangen, daß diese Substanz den gleichen physikalisch-chemischen Einflüssen unterliegt, wie die eigentlich zu analysierenden Substanzen. Die Analysenergebnisse für den internen Standard können sowohl zu Kontrollzwecken als auch zur rechnerischen Korrektur von Analysenergebnissen genutzt werden.

Gebraucht man ihn zu Kontrollzwecken, so kann bei Zugabe des Standards vor der Probenvorbereitung diese ebenfalls kontrolliert werden. Erfolgt der Zusatz des Standards unmittelbar vor der Messung, so können die Ergebnisse des internen Standards zur Kontrolle der Probenapplikation oder der geräteinternen Probenweiterverarbeitung oder auch des Detektionsschrittes verwendet werden.

Gebraucht man ihn zur rechnerischen Korrektur von Analysenergebnissen, so gibt es einige Varianten der rechnerischen Korrektur auf die im praktischen Teil näher eingegangen wird.

Bei der Auswahl des internen Standards (IS) müssen einige Vorbedingungen erfüllt werden. Der IS darf mit hoher Sicherheit nicht in der Probe vorhanden sein und selber keinen Matrixeffekt erzeugen. Deswegen muß er ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften aufweisen, wie die zu bestimmenden Substanzen und die Konzentration des IS muß dem Meßproblem angepaßt sein. Um Volumenfehler zu vermeiden, sollte die Zugabe des IS in hochkonzentrierter Form möglich sein.

Wenn im Idealfall der IS sich wie der zu untersuchende Analyt verhält, bietet er die Möglichkeit, alle statistischen und stochastischen kurz-, mittel- und langfristigen Änderungen des Analysensystems zu korrigieren. Da dies im strikten Sinne nur in der Isotopen-Analyse der Fall sein kann, muß diese Annahme durch ausgiebige Voruntersuchungen überprüft werden, da sonst durch einen IS sogar die Meßergebnisse verschlechtert werden können.

2.6 Optimierung

Bei jedem analytischen Verfahren gibt es in der Regel eine Vielzahl von variablen Parametern, wie z.B. Gasdrücke, Volumenströme oder Temperaturen, welche die analytische Leistungsfähigkeit des Verfahrens beeinflussen. Um die Möglichkeiten eines Verfahrens voll auszuschöpfen, ist es notwendig, für diese Parameter im Hinblick auf die jeweilige Zielgröße die optimalen Werte zu ermitteln, d.h. das Verfahren muß optimiert werden [89].

2.6.1 Univariate Optimierung

Dieses kann mittels einer univariaten Optimierung erfolgen. Hierbei wird immer nur ein Parameter variiert und alle übrigen konstant gehalten. Hat man für diesen Parameter das Optimum ermittelt, so wird dieser Wert eingestellt und der nächste optimiert. Diese Optimierungsstrategie erfordert einen hohen Meß- und Zeitaufwand. Auch kann nicht davon ausgegangen werden, daß das globale Optimum wirklich gefunden wird, besonders wenn die Parameter nicht unabhängig voneinander sind.

2.6.2 Simplex-Optimierung

Die Simplex-Optimierung bietet den Vorteil, daß mehrere Parameter gleichzeitig optimiert werden können. Dadurch reduziert sich der Meßaufwand und es können auch Abhängigkeiten zwischen den Parametern berücksichtigt werden. Die sogenannte Basic-Simplex-Methode basiert auf Arbeiten von Spendley et al. [90]. Im Falle von n Parametern ist ein Simplex eine geometrische Figur bestehend aus $n+1$ Vertices, die sich über eine Antwortoberfläche in Richtung des Optimums (Minimum oder Maximum) bewegt. In der Praxis bestimmt man zunächst in Voruntersuchungen für die zu optimierenden Parameter die Grenzen, zwischen denen die Parameter mit einer bestimmten Schrittweite sinnvoll variiert werden können. Zu Anfang der Simplex-Optimierung wird zunächst ein Start-Simplex festgelegt. Dieser sollte vorzugsweise an den Grenzen der Antwortoberfläche liegen. Nach experimenteller Ermittlung des Antwortsignals für die Zielgröße (z.B. Signal/Untergrund-Verhältnis, Signalintensität, Standardabweichung, etc.), wird dann der Vertex, für den die Antwort am ungünstigsten ist, an der Verbindung der besseren Vertices gespiegelt und es entsteht ein neuer Simplex. In einem n -dimensionalen Simplex, repräsentiert durch die Vertices $P_1, P_2, P_3, \dots, P_j, \dots, P_n$ sei P_j der ungünstigste Vertex. Dieser wird an :

$$P = \frac{1}{k} \bullet (P_1 + P_2 + P_3 + \dots P_{j-1} + P_{j+1} + \dots + P_n) \quad (39)$$

gespiegelt. Man erhält den neuen Simplex [91] :

$$P_j^* = P + (P - P_j) \quad (40)$$

Bei diesen Berechnungen kreist der Simplex um das Optimum. Dieses zeigt einen Nachteil der Basic-Simplex-Methode. Wählt man eine große Schrittweite für die Variation der Parameter, so erfolgt zwar eine schnelle Optimierung, aber die Lage des Optimums wird nur ungenau ermittelt. Bei einer kleinen Schrittweite erfolgt eine genauere Lokalisierung, aber der Zeitaufwand vergrößert sich beträchtlich. Eine Verbesserung bietet die Modified-Simplex-Methode, die von Nelder et al. [92] eingeführt wurde.

Hier wird der ungünstige Vertex nicht nur einfach gespiegelt, sondern der Simplex kann expandiert ($\alpha=2$), kontrahiert ($\alpha=0.5$) oder invertiert ($\alpha=-0.5$) werden.

Der neue Vertex ist dann :

$$P_j^* = P + \alpha(P - P_j) \quad (41)$$

Die Anpassung der Simplex-Schrittweite an die Antwortoberfläche hat die Vorteile, daß bei einer Expansion die Wanderung über die Antwortfläche in Richtung günstiger Antwortfunktionen beschleunigt und daß bei einer Kontraktion die Wanderung in ungünstige Richtungen verzögert wird.

Berechnungen, wie sie für die Basic-Simplex- oder die Modified-Simplex-Methode notwendig sind, lassen sich am PC durchführen und erlauben eine schnelle und effiziente Optimierung analytischer Verfahren auch für n Parameter. Dieses ist sehr wichtig, da im graphischen Verfahren die Simplex-Optimierung bei mehr als 2 Variablen nicht möglich wäre.

2.7 Rauschanalyse

Jedes analytische Meßsignal enthält einerseits Information über den Analyten, an dem der analytische Chemiker interessiert ist und andererseits ein Rauschen, das eher unerwünscht ist. Dieses Rauschen besteht aus verschiedenen Arten von Fluktuationen, welche die Präzision einer Analyse vermindern und letztendlich die NWG für einen Analyten bestimmen [93].

Bei Messungen ist immer ein Rauschen vorhanden, da dieses zum Teil aus thermodynamischen und quantenmechanischen Effekten herführt [94]. Für den analytischen Chemiker ist deshalb das Signal/Rausch-Verhältnis SNR wichtig, um die Qualität einer Messung oder eines Meßgerätes anzugeben.

$$SNR = \frac{x_m}{s} \quad (42)$$

2.7.1 Rauschquellen in der instrumentellen Analyse

Das Rauschen ist mit jedem Bestandteil des Analysensystems verknüpft, d.h. also sowohl mit der Strahlungsquelle als auch mit allen signalverarbeitenden Bauteilen und dem Ausgangswandler. Dabei kann das Rauschen jedes einzelnen Bestandteiles von verschiedener Zusammensetzung sein und von mehreren Quellen verursacht werden. Daher ist das schließlich beobachtete Rauschen ein komplexes Gemisch, welches sich nicht gänzlich charakterisieren läßt.

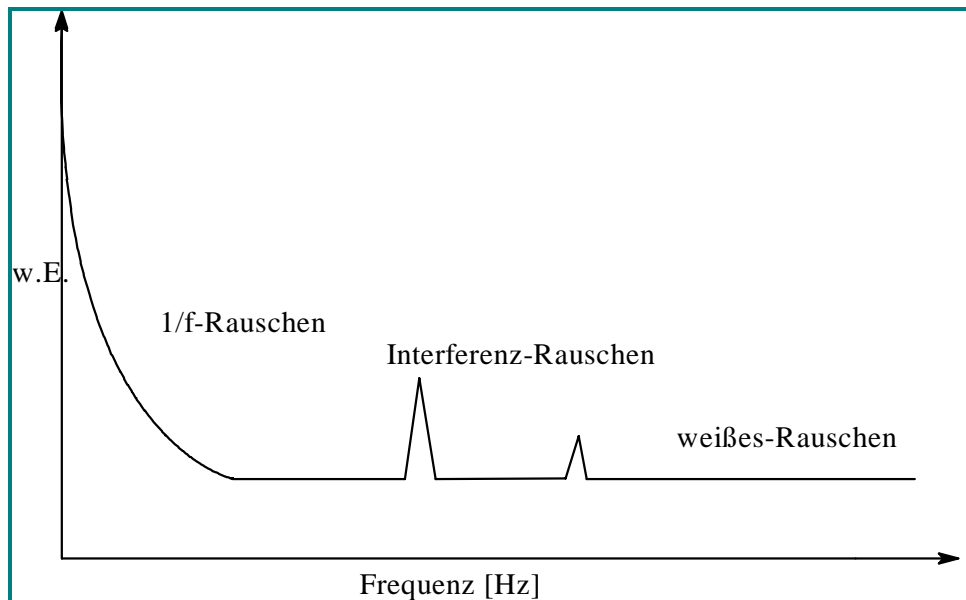


Abb. 20 : Rauschspektrum

Bestimmte Arten des Rauschens sind jedoch erkennbar und es lohnt sich ihre Eigenschaften näher zu betrachten. Ein Rauschspektrum (siehe Abb. 20) enthält meistens $1/f$ Rauschen, weißes Rauschen und Interferenzrauschen [95].

Das $1/f$ Rauschen ist dadurch charakterisiert, daß die Rauschamplitude sich invers proportional zu der Frequenz des beobachteten Signals verhält. Es ist ein fundamentales Rauschen, dessen Ursache von der Teilchennatur der Strahlung herrührt und meistens nicht gänzlich erklärt werden kann.

Das weiße Rauschen erstreckt sich über den gesamten Frequenzbereich und wird durch thermische Anregung von Elektronen oder anderen Ladungsträgern in Widerständen, Kondensatoren, Strahlungsdetektoren oder anderen einen Widerstand beherbergenden Bauteilen des Gerätes verursacht. Diese Anregung oder Bewegung von Ladungsträgern ist rein zufällig und erzeugt Ladungsinhomogenitäten, die wiederum Spannungsschwankungen verursachen, die dann bei der Signalausgabe als Rauschen auftreten. Auch das weiße Rauschen ist ein fundamentales Rauschen, das niemals vollständig eliminiert werden kann. Nur durch die Herabsetzung der Temperatur - z.B. durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff - kann das Rauschen eines Detektors vermindert werden.

Das Interferenz-Rauschen ist ein frequenzabhängiges, nicht-fundamentales Rauschen, das oft eine Periodizität besitzt. Es kann auf einzelne Gerätekomponenten zurückgeführt und somit durch deren Austausch systematisch minimiert werden.

2.7.2 Einsatz der Fourier-Transformation zur Rauschanalyse

Besonders wenn es bei einer chemischen Analyse auf die Genauigkeit eines Meßergebnisses ankommt, muß das Rauschen als limitierender Faktor für die Genauigkeit minimiert werden. Um das Rauschen herabzusetzen, kann sowohl von Hardware (Filter, Abschirmung, Modulatoren, etc.) als auch von Software Gebrauch gemacht werden. Zuvor muß aber die Ursache des Rauschens festgestellt werden. Dabei sind nicht-fundamentale Ursachen durch eine Rauschanalyse aufzuspüren und den entsprechenden Verursachern zuzuordnen. Zur Rauschanalyse kann die diskrete Fourier-Transformation herangezogen werden.

Diese wurde in den 50-iger Jahren für die Astrophysik entwickelt und diente ursprünglich dazu, Signale (Strahlung) von weit entfernten Sternen zu analysieren [96]. Diese äußerst schwachen Signale konnten erst vernünftig analysiert werden, nachdem sie mit Hilfe der diskreten Fourier-Transformation vom Umgebungsrauschen getrennt wurden. Neben diesem sehr speziellen Anwendungsgebiet wird die diskrete Fourier-Transformation heutzutage in einem breiten Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten eingesetzt. Sie wird prinzipiell immer dann verwendet, wenn die in einem zeitabhängigen Signal enthaltenen diskreten Frequenzen ermittelt werden sollen. Sinnvoll ist ihr Einsatz vor allem bei der Analyse periodischer Vorgänge. Gerade bei schnell fluktuierenden Vorgängen wird es nämlich kompliziert, den Zeitverlauf aufzuzeichnen und anschließend zu analysieren. Hier weicht man auf die Diskrete Fourier-Transformation aus, da man mit ihr ein Mittel an der Hand hat, schnell und zuverlässig die Frequenzabhängigkeit des betrachteten Signals zu ermitteln.

So kann man durch den Vergleich der Spektren feststellen, ob sich bei der Änderung einzelner Parameter das Rauschen ändert und somit die Ursache einer Störung herausfinden. Auf diese Art kann die Qualität von Analysengeräten hardwaremäßig optimiert werden.

3. Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, in wie weit es mit Hilfe von instrumentellen analytischen Methoden möglich ist, Vollanalysen von modernen Werkstoffsystemen mit einer hohen Genauigkeit durchzuführen. Dazu wurde an zwei sich aktuell in der Forschung befindlichen Werkstoffsystemen – eine nanokristalline Fe-Si-B-Cu-Nb Legierung und eine amorphe Co-Fe-Ni-B-Si Legierung – gearbeitet. Diese Werkstoffe wurden auf klassischem Wege aufgeschlossen und mit klassischen Analysenmethoden analysiert. Dann wurde ein Aufschluß mit einem von der Fa. Prolabo erhältlichen mikrowellenbeheiztem Aufschlußsystem durchgeführt und optimiert.

Da mit dem ICP-OES Simultanspektrometer *Plasmaquant 110* (Fa. Carl-Zeiss Jena) genauso wie mit 4 anderen ICP-Geräten keine akzeptable Genauigkeit erreicht werden konnte, wurden alle möglichen Störeinflüsse systematisch untersucht. Daraufhin wurden Rauschuntersuchungen durchgeführt, um die von der Probenzuführung her mögliche Präzision zu optimieren und es wurden diverse statistische Werkzeuge entwickelt, um Schwankungen zu korrigieren und die Genauigkeit des Verfahrens zu verbessern. Abschließend wurde mit 3 anderen Laboratorien an einer Ringuntersuchung für die Analyse unbekannter Proben teilgenommen. Dies führte zu der Bestätigung, daß auch mit der ICP-OES hochpräzise Vollanalysen von modernen Werkstoffarten durchgeführt werden können.

3.1 Aufschluß verschiedener Werkstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Aufschlußverfahren für die Vollanalyse von Werkstoffproben verwendet, da für hochgenaue Analysen der Aufschluß oft der beschränkende Faktor ist. Fehler, die hier durch Analytverluste oder Kontaminationen oder nicht vollständige Aufschlüsse auftreten, können weder im eigentlichen Bestimmungsschritt noch durch chemometrische Rechnungen korrigiert werden. Da auch bei sorgfältiger Durchführung eines Aufschlusses auf der Heizplatte nicht immer eine hohe Reproduzierbarkeit erhalten werden kann, sollen hier die Möglichkeiten vollautomatischer Aufschlüsse unter Einsatz einer Mikrowellenbeheizung getestet werden.

Die offenen Aufschlüsse wurden insbesondere für die Bestimmung von B und Si so optimiert, daß Verluste dieser relativ flüchtigen Elemente möglichst gering gehalten wurden. Abschließend wurden die Möglichkeiten des mikrowellenbeheizten Aufschlusses bei atmosphärischem Druck mit denen des klassischen Aufschlusses auf der Heizplatte verglichen.

3.1.1 Aufbau des mikrowellenbeheizten Aufschlusses

Bei der vorliegenden Arbeit wurden alle Aufschlüsse mit dem Mikrowellenaufschlußgerät *Microdigest A301* (Fa. Prolabo) durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein System für offene Aufschlüsse, bei dem fokussierte Mikrowellen verwendet werden (siehe Abb. 5). Die Vorteile dieses Systems gegenüber herkömmlichen Mikrowellenöfen bestehen darin, daß die Mikrowellen direkt am Ort der Probe fokussiert werden und so der höchste Grad der Energieeinkopplung erzielt werden kann. Das verwendete Aufschlußgerät ist in Abb. 21 wiedergegeben.

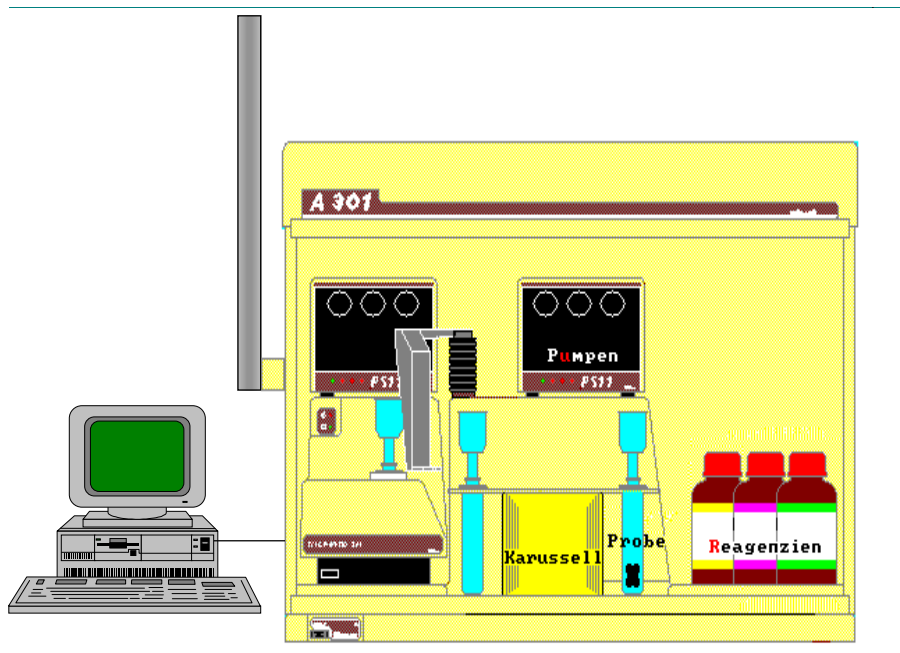


Abb. 21: Das Microdigest A301

Das Mikrowellengerät *Microdigest A301* hat eine maximale Leistung von 200 W, wobei es sich hier um die tatsächlich in die Probe eingekoppelte Leistung handelt. Die Leistung läßt sich in 20 Stufen variieren. Im Probenkarussell können 16 verschiedene Proben in den jeweiligen Aufschlußgefäßen deponiert und unabhängig voneinander über einen Roboterarm nacheinander bearbeitet werden. Der Versuchsaufbau enthält weiterhin eine Vorrichtung zum Absaugen und Neutralisieren der bei einem Aufschluß entstehenden Säuredämpfe (*Aspivap*, Fa. Prolabo). Hiermit werden die Dämpfe abgesaugen und durch zwei Behälter geführt, von denen der erste mit Wasser und der zweite mit einer 30%-igen Natriumcarbonatlösung gefüllt ist. Zwei weitere Behälter dienen als Gas-Flüssig-Separatoren. Danach werden die Dämpfe in den Abzug geleitet. Das Aufschlußgerät verfügt über sechs Pumpen, mit denen die benötigten Reagenzien den Proben jederzeit während des Aufschlußvorganges über Schlauchverbindungen zudosiert werden können. Das ganze System wird über einen PC gesteuert, an dem Aufschlußprogramme erarbeitet, gestartet und kontrolliert werden können.

Ein solches Aufschlußprogramm kann aus beliebig vielen Schritten bestehen und für jeden Schritt

kann die Wahl der Reagenzien, die zudosiert werden sollen (gesteuert über die jeweilige Pumpe), die Einstellung des Volumens der Reagenzien, die Zulaufgeschwindigkeit, die Mikrowellenleistung und die Heizdauer eingestellt werden. Die Programme können abgespeichert und jederzeit wiederverwendet werden.

3.1.2 Optimierung des mikrowellenbeheizten Aufschlusses bei atmosphärischem Druck

Zur Überprüfung der Richtigkeit der optimierten Aufschlußverfahren für weichmagnetische Legierungen wurden Analysen von hausinternen Referenzmaterialien durchgeführt, die vor der Bestimmung in Lösung gebracht wurden. Der Aufschluß ist problematisch, da auf der einen Seite B flüchtig ist und auf der anderen Seite ein hoher Anteil an Si in den Proben anwesend ist, der nur schwer gelöst werden kann.

Bei der Optimierung sollte zunächst eine geeignete Säuremischung ermittelt werden, und dann sollte auf möglichst geringe Säuremengen und eine kurze Aufschlußzeit weiter optimiert werden.

3.1.2.1 Aufschluß nanokristalliner Legierungen

In Tab. 3 ist die Strategie bei der Ermittlung des am meisten geeigneten Säuregemisches für den Aufschluß nanokristalliner Legierungen wiedergegeben, wobei jeweils 100 mg an Probe eingewogen wurde. Es wurde dann die Mikrowellenleistung und die Zeit auf einen vollständigen Aufschluß hin gesteigert, wobei jedoch vermieden werden sollte, daß Verluste von B und Si auftreten.

Tab. 3 : Ermittlung einer optimalen Säuremischung, Zeit und Mikrowellenleistung für den Aufschluß einer nanokristallinen Legierung

Nr.	Einstellungen	Schritt						Rück-stand	Wiederfindung	
		1	2	3	4	5	6		% B	% Si
1	Reagenz	HCl	HNO ₃	--	HCl	HNO ₃	--	ja	--	--
	Volumen (mL)	7	3	--	7	3	--			
	Leistung (%)	10	20	25	20	30	50			
	Zeit (min)	2	5	10	3	10	15			
2	Reagenz	HCl	HNO ₃	H ₂ O ₂	HCl	HNO ₃	H ₂ O ₂	ja	--	--
	Volumen (mL)	7	3	1	7	3	2			
	Leistung (%)	10	20	25	20	30	50			
	Zeit (min)	2	5	10	3	10	15			
3	Reagenz	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	ja	--	--
	Volumen (mL)	5	5	2	2	2	3			
	Leistung (%)		30	25		60	25			
	Zeit (min)		15	10		15	10			
4	Reagenz	HCl	HNO ₃	H ₃ PO ₄	HCl	HNO ₃	H ₃ PO ₄	wenig	15	80
	Volumen (mL)	6	3	6	6	2	4			
	Leistung (%)	20	20	30	30	45	80			
	Zeit (min)	2	5	10	5	10	15			
5	Reagenz	HCl	HNO ₃	HClO ₄	HCl	HNO ₃	HClO ₄	--	10	98
	Volumen (mL)	6	2	2	6	2	4			
	Leistung (%)	10	20	25	30	45	80			
	Zeit (min)	2	5	10	5	10	10			
6	Reagenz	HCl	HNO ₃	HF				--	90	85
	Volumen (mL)	6	3	3						
	Leistung (%)	10	20	40						
	Zeit (min)	2	5	5						

Mit den ersten drei Säuremischungen konnte die Probe nicht vollständig aufgelöst werden, weshalb auf eine Bestimmung von B und Si verzichtet werden mußte. Erst bei Einsatz eines Gemisches aus HCl/HNO₃/H₃PO₄ und bei der Einstellung einer hohen Mikrowellenleistung über einen langen Zeitraum konnte die Probe fast vollständig aufgelöst werden.

Infolge der hohen Temperatur verflüchtigte sich hierbei das B fast vollständig aus der Probe. Mit dem fünften Gemisch konnte die Probe dank des hohen Oxidationsvermögens der HClO_4 vollständig aufgeschlossen werden. Allerdings muß hier stark erhitzt werden, um die Oxidationskraft der HClO_4 voll ausnützen zu können, wobei es auch hier zu Verlusten von B kommt. Erst mit $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{HF}$ als Säuregemisch konnte die Probe vollständig gelöst werden, obwohl hier sowohl für Si als auch für B geringe Verluste infolge der Bildung flüchtiger Verbindungen auftreten.

Um die Probe vollständig und ohne Verluste an Analyten in Lösung zu bekommen, mußte also einerseits die Temperatur niedrig gehalten werden, damit sich kein B verflüchtigt und andererseits das sich bildende SiF_4 in Lösung gehalten werden. Durch den Einsatz eines Überschusses an HCl wird das sich bildende SiF_4 sofort in SiCl_4 umgewandelt, welches nicht so flüchtig ist.

In Tab. 4 sind die für den Aufschluß von nanokristallinen weichmagnetischen Legierungen optimierten Parameter wiedergegeben.

Tab. 4 : Optimierte Parameter für den mikrowellenbeheizten Aufschluß bei atmosphärischem Druck von nanokristallinen weichmagnetischen Legierungen

Schritt	Reagenz	Volumen [mL]	Mikrowellenenergie [% von 200 W]	Zeit [min]
1	HCl	10	15	3
2	HNO_3	3	20	3
3	HF_3	1	10	3

Mit diesem Aufschluß konnten Legierungen aufgeschlossen werden, die 81- 90 % (m/m) an Fe, 1,2 - 2,7 % (m/m) an B, 6,9 - 20 % (m/m) an Si, 0 - 1,3 % (m/m) an Cu und 0 - 7,5 % (m/m) an Nb enthalten.

3.1.2.2 Aufschluß amorpher Legierungen

Auch für den Aufschluß amorpher Legierungen wurde ein geeignetes Säuregemisch ermittelt. In Tab. 5 sind die Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Säuregemischen erzielt wurden, aufgelistet.

Tab. 5 : Ermittlung der optimalen Säuremischung, Zeit und Mikrowellenleistung für den Aufschluß einer amorphen Legierung

Nr.	Einstellungen	Schritt						Rück-stand	Wiederfindung	
		1	2	3	4	5	6		% B	% Si
1	Reagenz	HCl	HNO ₃	--	HCl	HNO ₃	--	wenig	--	--
	Volumen (mL)	7	3	--	7	3	--			
	Leistung (%)	10	20	25	20	30	50			
	Zeit (min)	2	5	10	3	10	15			
2	Reagenz	HCl	HNO ₃	H ₂ O ₂	HCl	HNO ₃	H ₂ O ₂	--	75	97
	Volumen (mL)	7	3	1	7	3	2			
	Leistung (%)	10	20	25	10	20	25			
	Zeit (min)	2	5	10	3	10	15			
3	Reagenz	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	--	10	102
	Volumen (mL)	5	5	2	2	2	3			
	Leistung (%)		30	25		60	25			
	Zeit (min)		15	10		15	10			
4	Reagenz	HCl	HNO ₃	H ₃ PO ₄	HCl	HNO ₃	H ₃ PO ₄	--	5	96
	Volumen (mL)	6	3	6	6	2	4			
	Leistung (%)	20	20	30	30	45	80			
	Zeit (min)	2	5	10	5	10	15			
5	Reagenz	HCl	HNO ₃	HClO ₄				--	80	104
	Volumen (mL)	6	2	2						
	Leistung (%)	10	20	35						
	Zeit (min)	2	5	10						
6	Reagenz	HCl	HNO ₃	HF				--	98	96
	Volumen (mL)	9	3	1						
	Leistung (%)	15	20	10						
	Zeit (min)	3	3	3						

Die untersuchte amorphe Legierung konnte im Falle der Säuregemische 2-6 vollständig in Lösung gebracht werden. Beim ersten Säuregemisch reichte die Oxidationskraft der Säuren aber nicht aus, um auch Si in Lösung zu bringen. Bei den Gemischen 3 und 4 verflüchtigte sich das B infolge der zu hohen Aufschlußtemperatur.

Wegen der Gefahr, daß HClO_4 mit Metallen oder organischen Substanzen so heftig reagiert, daß es zu Explosionen kommen kann, wurden mit dem Gemisch 5 keine weiteren Versuche durchgeführt. Mit den Säure-Gemischen 2 und 6 konnten die untersuchten amorphen Legierungen schließlich vollständig und ohne Verluste aufgeschlossen werden. Die Bedingungen bei dem Säure-Gemisch 2 wurde weiteroptimiert (siehe Tab. 6), da man hier auf den Einsatz von HF verzichten kann.

Mit diesen optimierten Parameter konnten alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten amorphen Legierungen aufgeschlossen werden.

Tab. 6 : Optimierte Parameter für den mikrowellenbeheizten Aufschluß bei atmosphärischem Druck von amorphen Legierungen

Schritt	Reagenz	Volumen [mL]	Mikrowellenenergie [% von 200 W]	Zeit [min]
1	HCl	10	10	3
2	HNO_3	3	20	5
3	H_2O_2	1	25	1
4	HNO_3	2	20	3
5	H_2O_2	1	25	2

3.1.3 Vergleich von konventionellem und mikrowellenbeheiztem Aufschluß

Um die Möglichkeiten der beiden Aufschlußarten miteinander vergleichen zu können, wurden von einer nanokristallinen weichmagnetischen Legierung 5 Proben mit dem konventionellen und 5 Proben mit dem mikrowellenbeheizten Aufschluß untersucht. Bei den verwendeten nanokristallinen Bändern war die Homogenität so gut, daß die Probennahmefehler als vernachlässigbar klein betrachtet werden können. Die Ergebnisse der Bestimmung von Si mittels Gravimetrie und der Bestimmung von B mittels Titrimetrie sind für die 10 Proben in der Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7 : Analysenergebnisse für eine nanokristalline weichmagnetische Legierung bei einem konvektiven und mit Hilfe eines mikrowellenbeheizten Aufschlusses

Aufschlußart	Si [% (m/m)]	B [% (m/m)]
konventioneller Aufschluß	8,70	1,54
	8,63	1,55
	8,78	1,56
	8,65	1,58
	8,02	1,41
	8,60 ± 0,2 *	1,53 ± 0,04 *
	8,69 ± 0,07 **	1,56 ± 0,01 **
mikrowellenbeheizter Aufschluß	8,82	1,56
	8,76	1,54
	8,61	1,55
	8,89	1,57
	8,72	1,55
	8,76 ± 0,06 *	1,55 ± 0,01 *

* Mittelwert und Vertrauensintervall

** Mittelwert und Vertrauensintervall nach Eliminierung von Wert 5

Die Ergebnisse stellen die bessere Präzision im Falle des vollautomatischen, mikrowellenbeheizten Aufschlußsystems deutlich heraus. Beim konventionellen Aufschluß auf der Heizplatte war aus dem fünften Gefäß während des Aufschlußvorganges etwas Lösung verspritzt, obwohl alle Proben gleichzeitig auf einer Heizplatte und mit großer Sorgfalt bearbeitet wurden. Dieser Fehler konnte erst nach einer genauen Analyse und einem anschließenden Ausreißertest nach Dixon-Dean erkannt werden. Nach Eliminierung des Ausreißers stimmen die Mittelwerte und deren Vertrauensintervalle nach konvektivem Aufschluß mit denen nach mikrowellenbeheiztem Aufschluß überein.

Das mikrowellenbeheizte Aufschlußsystem bietet aber besonders im Hinblick auf die erreichbare Reproduzierbarkeit Vorteile :

- Mit Hilfe des Rückflußkühlers kann das Verspritzen von Flüssigkeit bei Siedeverzügen vermieden werden.
- Durch den im System eingebauten Abzug wird eine Kontamination aus der Umgebung verhindert.
- Durch den Gebrauch von Pumpen müssen Säureflaschen nur einmal (beim Anschließen) geöffnet werden, was zur Verringerung der Säurekontamination beiträgt.
- Über die Computersteuerung und den Roboter werden alle Proben immer wieder identisch behandelt.

Über die Vorteile der Reproduzierbarkeit hinaus bietet der mikrowellenbeheizte Aufschluß auch noch den Vorteil einer kürzeren Aufschlußdauer. Bei den vorliegenden Proben wurde die Zeit von 2 Stunden auf 15 Minuten herabgesetzt. Auch der Säureverbrauch konnte von 35 mL auf 13 mL reduziert werden.

Aus den genannten Gründen wurden alle weichmagnetischen Legierungen, die in dieser Arbeit analysiert wurden, mit dem mikrowellenbeheizten Aufschluß bei Atmosphärendruck abgeschlossen.

3.2 Analysenmethoden

Die Leistungsfähigkeit einer analytischen Bestimmungsmethode kann anhand der Analyse von zertifizierten Standardreferenzmaterialien überprüft werden. Um die Genauigkeit der simultanen ICP-OES für die Analyse weichmagnetischer Legierungen zu untersuchen, sind aber keine zertifizierten Standardreferenzmaterialien vorhanden. Es besteht also nur die Möglichkeit, ähnliche Probenmaterialien sowohl mit der simultanen ICP-OES als auch mit klassischen Analysemethoden, deren Genauigkeit für das jeweils zu bestimmende Element aus Analysen von Standardreferenzmaterialien und Ringuntersuchungen für andere Werkstoffgruppen bekannt ist, zu analysieren. Die Analysenergebnisse der verschiedenen voneinander unabhängigen Bestimmungsmethoden wurden einer statistischen Bewertung unterworfen und somit konnte eine Aussage über die Möglichkeiten der simultanen ICP-OES für die Vollanalyse von weichmagnetischen Legierungen getroffen werden.

3.2.1 Klassische Analysenmethoden

Die Vorgehensweise bei der klassischen Analysenmethoden für die Bestimmung der einzelnen Elemente in amorphen und nanokristallinen weichmagnetischen Legierungen soll hier kurz skizziert werden.

3.2.1.1 Spektralphotometrische Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Eisen wird von der Komplexbildung des o-Phenanthrolin mit Fe(II)-Ionen Gebrauch gemacht. Dieser Komplex ist orange-rot und hat ein Absorptionsmaximum bei 513,3 nm.

Probenvorbereitung

Die Probeneinwaage und das Auffüllvolumen werden durch die Konzentration an Fe vorgegeben. Die Probe wird in einem Gemisch aus 20 mL HCl, 4 mL HNO₃, 1 mL HF und einigen Tropfen

H₂O₂ gelöst.

Anschließend wird die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 20 mL HCl aufgenommen. Es wird so aufgefüllt, daß die Lösung etwa 50 µg/mL Fe enthält.

Abtrennung

Der Probenlösung werden 15 mL entnommen und diese werden in einem Becherglas bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 10 mL 9M HCl + H₂O₂ aufgenommen und die Lösung auf eine Ionenaustauschersäule (*Wofatit SBW*) gegeben. Die Säule wird zuerst mit 8 mL der gleichen Lösung konditioniert und dann mit 15 mL 4M HCl + H₂O₂ beschickt, wobei störende Elemente eluiert werden. Danach wird das Fe mit 40 mL 0,5 M HCl eluiert. Zum Zersetzen des H₂O₂ wird das Eluat für 15 min bis zum Sieden erhitzt, wobei es bis auf etwa 25 mL eingengt wird.

Durchführung der Bestimmung

Dem Eluat wird zur Reduktion von Fe(III) zu Fe (II) 10 mL Hydrochinonlösung zugesetzt und die Lösung 15 min stehengelassen. Danach wird 10 mL o-Phenanthrolinlösung zugefügt und der pH-Wert dieser Lösung mit Natriumacetat-Lösung auf 4,4 eingestellt. Die Lösung wird in einen 100 mL-Meßkolben überführt und der Kolben bis zur Eichmarke mit destilliertem H₂O aufgefüllt. Nach mindestens 15 Minuten Wartezeit wird die Absorption des Fe-Komplexes bei einer Wellenlänge von 513,3 nm mit dem UV-VIS-Spektralphotometer *Specord M 500* (Fa. Carl Zeiss Jena) in einer 1 cm-Küvette gemessen. Die Konzentration an Fe in der Probe wird über eine 6-Punkte-Kalibrierung bestimmt.

3.2.1.2 Titrimetrische Bestimmung von Bor mit NaOH an Mannitkomplexen

Bei diesem Bestimmungsverfahren werden die Proben zuerst in HCl-HNO₃-H₂O₂ gelöst werden. Nach Abtrennung des Eisens durch Fällung mit BaCO₃ wird die Borsäure in Gegenwart von Mannit mit NaOH titriert.

Probenvorbereitung

Die Einwaage ist so zu wählen, daß etwa 6 mg an B in der Probe enthalten sind. Die Probe wird mit einem Gemisch aus HCl-HNO₃ versetzt und anschließend wird das Gemisch auf eine Temperatur von 40 - 45 °C erwärmt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird H₂O₂ hinzugegeben. Dieser Aufschluß kann je nach Zusammensetzung der Proben bis zu 6 Tage dauern.

Durchführung der Bestimmung

Vor der Bestimmung muß Fe abgetrennt werden, da es die Bestimmung stört. Dazu wird der pH zuerst mit verdünnter NaOH auf einen Wert von ~ 1 eingestellt. Anschließend wird 40 g BaCO₃ zu der Probenlösung hinzugegeben. Diese Lösung wird erst bis zum Sieden erhitzt und danach läßt man den Niederschlag sich langsam absetzen bis die Lösung klar ist. Diese Lösung wird erst über einen Faltenfilter filtriert und anschließend wird der Niederschlag so oft mit heißem, destilliertem H₂O nachgewaschen, bis man ca. 450 mL Filtrat erhält. Um das Carbonat zu vertreiben, wird der pH des Filtrats mit verdünnter HCl zuerst auf einen Wert von ~ 3 eingestellt und dann wird für 5 Minuten bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die auf 25 °C temperierte Lösung mit einem automatischen Titrator *DL70* (Fa. Mettler-Toledo) mit verdünnter NaOH (0,1 N) titriert, bis die Mineralsäure neutralisiert ist. Nach Zugabe von 10 g Mannit wird dann weiter bis zur Neutralisation der Borsäure titriert.

Die Endpunkte müssen täglich neu ermittelt werden, wozu man 2 Kalibrierlösungen der gleichen Zusammensetzung benötigt. Mit der ersten Kalibrierlösung wird die gesamte Neutralisationskurve aufgenommen und der Wendepunkt entspricht der Neutralisation der Mineralsäure. Zu der zweiten Kalibrierlösung wird bis zur Neutralisation der Mineralsäure verdünnte NaOH zugegeben und dann wird 10 g Mannit zugefügt, bevor die gesamte Neutralisationskurve aufgenommen wird. Auch hier entspricht der ermittelte Wendepunkt der Neutralisation der Borsäure. Die Konzentration an Bor in der Probe kann dann berechnet werden als :

$$\% B = \frac{V_{NaOH} \cdot F_{NaOH} \cdot 100}{m_{Einwaage}} \quad (43)$$

V_{NaOH} ist dabei das benötigte Volumen an NaOH in mL, F_{NaOH} ist der Faktor der NaOH [mg B / mL NaOH] und $m_{Einwaage}$ ist die Einwaage der Probe in mg.

3.2.1.3 Gravimetrische Bestimmung von Silicium nach dem Schwefelsäureverfahren

Bei diesem Verfahren wird die aufgeschlossene Probenlösung mit H₂SO₄ abgeraucht, wobei das Siliciumdioxidhydrat ausfällt. Dieses wird geglüht, als Siliciumdioxid abgewogen und nach dem Vertreiben des Siliciumdioxids mit HF wird der Tiegel erneut gewogen.

Probenvorbereitung

Die Einwaage ist so zu wählen, daß die Probe etwa 10 -30 mg an Si enthält. Die Probe wird mit einem Gemisch aus HCl/HNO₃ und H₂O₂ versetzt und für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, bis sie vollständig aufgeschlossen ist.

Durchführung der Bestimmung

Den Proben wird 35 mL H₂SO₄ (1:1) zugesetzt und die Gemische werden auf der Heizplatte erhitzt bis sich SO₃-Dämpfe bilden, wobei ab dann noch für 5 weitere Minuten abgeraucht wird. Nach dem Abkühlen werden die Bechergläser mit heißem H₂O auf 100 mL aufgefüllt und die Proben werden bis zum vollständigen Lösen der Sulfate erwärmt. Die erhaltenen Lösungen werden durch einen „mittleren„ Papierfilter filtriert und 2 mal mit heißer HCl (1:10) gewaschen. Das erhaltene Filtrat wird noch einmal abgeraucht und filtriert. Der Filter wird zuerst mit heißer HCl gewaschen bis er eisenfrei ist und anschließend wird er mit H₂O säurefrei gewaschen. Danach wird der Filter in einem Platintiegel verascht und 2 Stunden lang bei 1100°C in einem Muffelofen geglüht. Nachher wird der Tiegel im Exsiccator auf Raumtemperatur abgekühlt, und er wird zum ersten mal ausgewogen (m₁). Daraufhin wird der Rückstand zwei mal mit H₂SO₄ angefeuchtet, in 5 mL HF aufgenommen und die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft. Der Tiegel wird noch einmal 2 Stunden lang bei 1100 °C im Muffelofen geglüht und anschließend im Exsiccator auf Raumtemperatur abgekühlt. Abschließend wird der Tiegel zum zweiten mal ausgewogen (m₂) und die Konzentration an Si in der Probe wird mit Hilfe der folgenden Formel berechnet :

$$\% \text{ Si} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,4674 \cdot 100}{m_{\text{Einwaage}}} \quad (44)$$

3.2.1.4 Bestimmung von Kupfer mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie

Bei dieser Bestimmung von Cu wird die Resonanzlinie Cu I 324,8 nm für die Absorptionsmessung verwendet.

Probenvorbereitung

Die Einwaage ist so zu wählen, daß in der Probenlösung etwa 5 - 25 mg Cu enthalten sind. Die Probe wird zuerst in einem Gemisch aus 20 mL HCl, 10 mL HNO₃ und 2 mL HF gelöst. Anschließend wird die Lösung bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand wird in 20 mL HCl aufgenommen und mit destilliertem H₂O auf 500 mL aufgefüllt.

Durchführung der Bestimmung

Für die Bestimmung mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie werden Acetylen-Luft-Flamme als Atomreservoir und eine Cu-Hohlkathodenlampe als Primärstrahler verwendet. Es wird bei einer Spaltbreite von 0,3 mm die Absorption der Cu I 324,8 nm Linie gemessen. Nach jeder Probe muß rekaliibriert werden.

Für die Erstellung der Kalibrierkurve werden 8 Kalibrierlösungen (0 - 50 µg/mL) verwendet, welche die Eisenmatrix enthalten. Über die Kalibrierfunktion, die Einwaage und das Auffüllvolumen kann die Konzentration an Cu in der Probe berechnet werden.

3.2.1.5 Spektralphotometrische Bestimmung von Niob mit 4-(Pyridyl-(2)-azo)-resorcinol (PAR)

Bei dieser Bestimmung wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß PAR in tartrathaltigen Lösungen bei einem pH-Wert von 6,1 mit Nb einen stabilen purpurfarbenen Komplex bildet mit einem Absorptionsmaximum bei 550 nm.

Probenvorbereitung :

Die Probeneinwaage wird so gewählt, daß in der Probenlösung etwa 25 mg an Nb vorliegen. Die Proben werden in einem Platintiegel mit 10 mL konzentrierter HCl und 10 mL konzentrierter HF versetzt und die Lösungen werden bis zur Trockne eingedampft. Die Probe wird dann über einer Bunsenbrenner-Flamme bis zum Glühen erhitzt, um Carbide in Oxide zu überführen. Nach dem Abkühlen der Probe gibt man in den Platintiegel 10 mL konzentrierte HF und 1 mL H₂O₂, in denen sich der Rückstand vollständig löst.

Abtrennung

Die Probenlösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand wird unter Erwärmen in 10 mL 0,05 M HF und 1 mL H₂O₂ aufgenommen. Der pH dieser Lösung sollte > 1 sein. Bei einem pH < 1 soll die Probelösung mit H₂O verdünnt werden. Diese Lösung wird über eine vorher mit 20 mL 0,05 M HF vorgewaschene Ionenaustauschersäule (*Wofatit KPS*) gegeben. Das Eluat mit dem Nb wird in einem Platintiegel mit einem Volumen von 50 mL aufgefangen. Mit 25 mL 0,05 m HF wird das restliche Nb von der Säule eluiert und in den gleichen Platintiegel aufgenommen.

Durchführung der Bestimmung

Das erhaltene Eluat wird nun bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 0,5 g K₂S₂O₇ und 0,5 mL konzentrierter H₂SO₄ versetzt und bei geringer Energiezufuhr wird dieser mittels eines Bunsenbrenners erst 10 min geschmolzen. Bei stärkerer Erhitzung entsteht eine starre Masse. Dieser Schmelzkuchen wird unter Erwärmen in 1 mL einer 20 %-igen Ammoniumtartratlösung und 10 mL einer EDTA-Lösung aufgenommen und mit wenig H₂O in ein Becherglas von 50 mL überführt. Der pH dieser Lösung wird mit Ammoniak oder Weinsäure auf 6,1 eingestellt.

Diese Lösung wird 24 Stunden stehengelassen und anschließend wird der pH-Wert überprüft und falls notwendig auf 6,1 nachgestellt. Die Lösung wird in einen Meßkolben von 50 mL überführt, in dem schon 3 mL einer PAR-Lösung vorliegen und es wird mit 4 %-iger Ammoniumtartratlösung bis zur Eichmarke aufgefüllt. Exakt nach 1 Stunde wird der Inhalt dieses Meßkolbens in einen Schütteltrichter überführt. Das überschüssige PAR wird mit 30 mL Chloroform extrahiert. Nach der Phasentrennung wird die obere wässrige Phase, in der sich der Nb-PAR-Komplex befindet, abgelassen und zentrifugiert. Die klare Lösung wird in eine 1-cm-Küvette gegeben und mit Hilfe des Spektralphotometer *Specord M 500* wird bei 550 nm die Bestimmung von Nb durchgeführt.

Für die Erstellung der Kalibrierkurve werden 8 Kalibrierlösungen verwendet, welche die Eisenmatrix enthalten. Diese Kalibrierproben werden dem gesamten Abtrennungs- und Bestimmungsverfahren unterworfen.

3.2.1.6 Spektralphotometrische Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim

Bei dieser Bestimmung wird von der Komplexierung von Ni(IV) mit Dimethylglyoxim in alkalischer Lösung Gebrauch gemacht. Die Intensität der Farbe dieses braunen Chelats hängt von der Acidität der Ausgangslösung und von der Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien ab. Da die Bestimmung durch verschiedene im Überschuß vorhandene Elemente gestört wird, müssen diese Elemente mit Hilfe von Anionenaustauschern abgetrennt bzw. durch Tartrationen maskiert werden. Anschließend kann der Nickelkomplex, der ein Absorptionsmaximum bei 470 nm hat, spektralphotometrisch bestimmt werden.

Probenvorbereitung

Die Probeneinwaage ist so zu wählen, daß die Probelösung eine Konzentration von etwa 2 µg/mL an Ni hat. Die Probe wird unter Zugabe von konzentrierter HNO₃ in 12 M HCl gelöst und die Probelösung wird mit destilliertem H₂O in ein Becherglas überspült.

Abtrennung

Die Probelösung wird bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in einem Gemisch von 10 mL 9 M HCl und einem Tropfen H₂O₂ aufgenommen und diese Lösung wird auf eine Ionenaustauschersäule (*Wofatit SBW*), die mit 9 M HCl vorgewaschen wurde, gegeben. Die Ni-Ionen werden vom Harz nicht absorbiert und verbleiben im Eluat, welches in einem Becherglas von 50 ml aufgefangen wird. Mit weiteren 10 mL des Gemisches von 9 M HCl und 1 Tropfen H₂O₂ wird die Säule

nachgewaschen und das Eluat wird in dem gleichen Becher aufgefangen.

Das gesamte Eluat wird langsam bis zu einem Volumen von 4 bis 5 mL eingeeengt und in dieser Lösung werden die Ni-Komplexe gebildet.

Durchführung der Bestimmung

Dazu wird mit Hilfe eines pH-Meßgerätes durch Zugabe von 5 M NaOH in den Lösungen ein pH von 0,7 bis 0,8 eingestellt. Danach werden diese Lösungen mit etwas H₂O in Meßkolben von 100 mL überspült. Es werden jeweils 4 mL an Natriumtartrat-Lösung und 20 mL einer K₂S₂O₈-Lösung zugegeben und der Inhalt der Meßkolben wird homogenisiert und für 5 Minuten stehen gelassen. Danach werden 1,2 mL einer Dimethylglyoxim-Lösung zugesetzt und der Inhalt wird wieder homogenisiert. Nach Zugabe von 5 mL einer Lösung von 5 M NaOH wird der Meßkolben mit destilliertem H₂O aufgefüllt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min werden die Absorptionen der Probelösungen und der Kalibrierlösungen in Küvetten von 3 cm bei 470 nm gegen den Blindwert ermittelt. Es ist zu beachten, daß die Absorption dieser Lösungen nur 2 h lang stabil sind.

3.2.1.7 Titrimetrische Bestimmung von Kobalt mit o-Phenanthrolin

Bei dieser Bestimmung wird Co(II) unter Zugabe von Eisen(III) und o-Phenanthrolin zu Kobalt(III) oxydiert. Das dabei entstandene Eisen(II) wird mit Ce(IV) potentiometrisch titriert. Bei dieser Bestimmung wird also die Konzentration an Co über die zu bestimmende Konzentration an Fe(II) berechnet.

Probenvorbereitung

Die Probeneinwaage ist so zu wählen, daß die Probelösung eine Konzentration von etwa 0,5 mg/mL an Co hat. Die Probe wird unter langsamer Zugabe von konzentrierter HNO₃ in 6 M HCl gelöst. Falls die Probe viel Eisen enthält, muß dementsprechend viel HNO₃ zugegeben werden, damit das Fe vollständig in Fe(III) überführt wird. Anschließend wird diese Lösung mit 2,5 mL H₂SO₄ versetzt und es wird abgeraucht bis sich weiße Dämpfe von SO₃ bilden. Nach dem Abkühlen der Lösung wird diese mit destilliertem H₂O in einem Meßkolben auf 250 mL aufgefüllt.

Durchführung der Bestimmung

Von der Aufschlußlösung werden 50 mL abgenommen, es wird mit 1 mL H₂SO₄ versetzt und bis zum Auftreten von SO₃-Dämpfen abgeraucht. Die restliche Lösung wird in H₂O aufgenommen, abgekühlt und mit soviel Fe(III) versetzt, bis dieses im Überschuß vorhanden ist.

Es werden 5 mL o-Phenanthrolinlösung zugegeben und unter Zugabe einer Natriumacetatlösung wird der pH auf 4,4 eingestellt. Unter Zugabe einer Lösung von Ce(IV)sulfat wird nun das Fe (II) mit Hilfe einer Redox titration mit potentiometrischer Endpunktbestimmung bestimmt. Da die Menge des gebildeten Fe(II) mit dem in der Probe vorhandenen Co äquivalent ist, kann somit die Konzentration an Co in der Probenlösung berechnet werden.

3.2.2 ICP-OES

Zu Beginn dieser Arbeit wurde der Einsatz des ICP-Simultanspektrometers *Plasmaquant 110* bezüglich seiner Eignung zur Vollanalyse weichmagnetischer Legierungen untersucht. Zuerst wurden die Arbeitsparameter für die simultane Bestimmung der 5 oben erwähnten Elemente optimiert. Um die Genauigkeit der Bestimmung mit der simultanen ICP-OES zu überprüfen, wurde ein hausinterner nanokristalliner weichmagnetischer Standard, dessen Elementzusammensetzung mit den klassischen Analysenverfahren bestimmt wurde, untersucht.

3.2.2.1 Gerätebeschreibung und Versuchsaufbau

Die Merkmale des ICP-Atomemissionsspektrometers *Plasmaquant 110* sind in Tab. 8 wiedergegeben.

Tab. 8 : Instrumentelle Parameter des *Plasmaquant 110*

Generatorleistung	0,2 - 2,0 kW bei 27,12 MHz
Beobachtungshöhe	5-22,5 mm über der Spule
Optik	Echelle-Polychromator mit flexiblen Lichtleitern für 137 Linien, von denen bis zu 12 simultan gemessen werden können
Torch	nicht demontierbarer Quarzglasbrenner demontierbarer Quarzglasbrenner mit Injektorrohr aus Sinterkorund
Zerstäuber	nach Scott Rotationskammer
Zerstäuber	konzentrischer Zerstäuber V-Spalt Zerstäuber
peristaltische Pumpe	12 Rollen 0 - 5 ml/min
Äußeres Gas	8 - 20 L/min (bei 400 kPa)
Hilfsgas	0 - 2 L/min (bei 400 kPa)
Zerstäubergas	0 - 2 L/min (bei 100 - 350 kPa)

Da für den Aufschluß der nanokristallinen Legierung HF benötigt wird, wurden die anfänglichen Untersuchungen mit einem demontierbaren Quarzglasbrenner mit einem Injektorrohr aus Sinterkorund, einer Rotationskammer aus PE und einem V-Spalt Zerstäuber aus PE durchgeführt.

3.2.2.2 Optimierung der Geräteparameter

Bei der ICP-OES können alle relevanten Elemente in einer Probe simultan bestimmt werden. Dazu müssen aber die eingestellten Arbeitsparameter für alle zu bestimmenden Elemente optimal sein. Da diese optimierten Parameter nur in den seltensten Fällen für alle Elemente gleich sind, müssen Kompromißbedingungen gesucht werden, bei denen alle Elemente akzeptabel bestimmt werden können. Da hier viele Einflußgrößen beachtet werden müssen, wurde die Optimierung nach dem Simplexverfahren durchgeführt.

Zuerst wurde für den V-Spalt-Zerstäuber mit einer Lösung von 10 µg/mL an Fe auf die größte Intensität und das beste Linien-Untergrund-Verhältnis („signal to background ratio,, = SBR) optimiert. Es stellte sich heraus, daß der Zerstäuber mit einem Vordruck von 250 kPa, einem Zerstäubergasfluß von 0,75 L/min Argon und einer Pumpenstufe von 15 betrieben werden muß. Letzteres entspricht einer Probenaufnahmerate von 3,5 ml/min.

Auch mußten die Beobachtungshöhe und die Generatorleistung auf das beste Linien-Untergrund-Verhältnis hin optimiert werden. Es stellte sich heraus, daß für alle zu bestimmenden Elemente ein einheitlicher Trend bei der Veränderung des Linien-Untergrund-Verhältnisses mit einer Änderung der Beobachtungshöhe und der Leistung zu beobachten war und daß für Nb die Änderungen bei der Variation der genannten Parameter am größten waren.

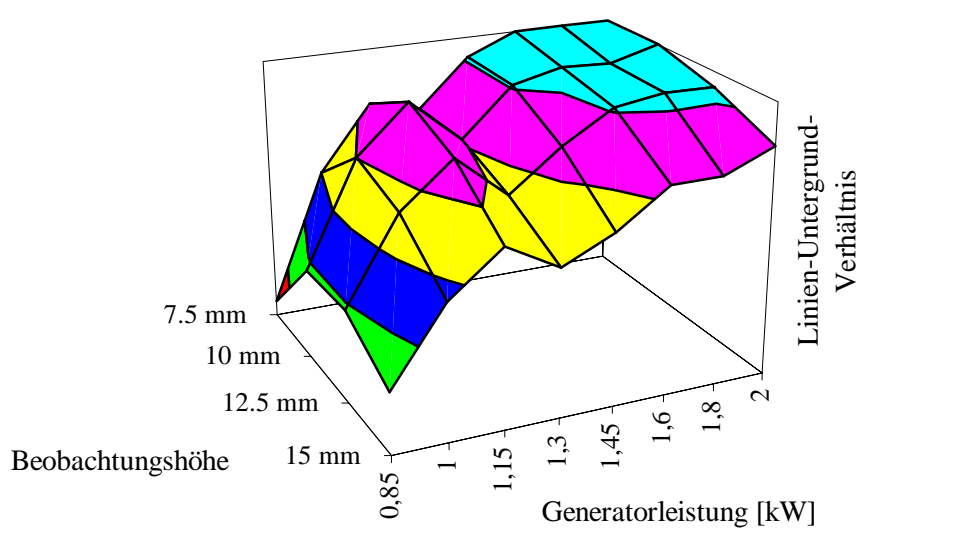


Abb. 22 : Linien-Untergrund-Verhältnis für die Nb 269.7 nm Linie in Abhängigkeit von der Beobachtungshöhe und der Generatorleistung

Auf der Basis der Messungen mit einer Lösung mit 10 µg/mL an Nb wurde für die Multielementbestimmung die Generatorleistung von 1,15 kW und die Beobachtungshöhe von 10 mm oberhalb der Spule gewählt. Wie in Abb. 22 wiedergegeben, ist dies zwar nur das erste Optimum, aber bei einer Leistung über 1,3 kW kann das Plasma nur mit mindestens 15 L/min äußeres Gas betrieben werden, was zu Schwankungen in der Gaszuführung führt, die wiederum die Präzision verschlechtern.

In Tab. 9 sind für alle Parameter die optimierten Werte wiedergegeben, welche bei den folgenden Untersuchungen verwendet wurden.

Tab. 9 : Optimierte Parameter für die Analyse weichmagnetischer Legierungen mit dem *Plasmaquant 110*

Generatorleistung	1,15 kW bei 27,12 MHz
Beobachtungshöhe	10 mm über der Spule
Torch	demontierbarer Quarzglasbrenner mit Injektorrohr aus Sinterkorund
Zerstäuberkammer	Rotationskammer aus PE
Zerstäuber	V-Spalt Zerstäuber
peristaltische Pumpe	3,5 ml/min
Äußeres Gas	11 L/min (bei 400 kPa)
Hilfsgas	1 L/min (bei 400 kPa)
Zerstäubergas	0,75 L/min (bei 100 - 350 kPa)
Probenwartezeit	60 s
Auswaschzeit	60 s
Integrationszeit	1,5 s
Integrationszahl	10
Profilierung	vor jeder Messung mit Hilfe einer Ne-Lampe

3.2.2.3 Überprüfung der Langzeitstabilität

Um die Stabilität des *Plasmaquant 110* über einen längeren Zeitraum zu untersuchen, wurde ein Meßprogramm aufgestellt, dessen Ergebnisse Rückschlüsse auf die Genauigkeit der Analyseergebnisse und deren Reproduzierbarkeit zulassen.

Dabei wurde an drei aufeinanderfolgenden Tagen jeweils ein Meßprogramm von über 12 Stunden angewandt. Im Rahmen dieses Meßprogrammes wurde zuerst mit Hilfe von 5 synthetischen Kalibrierlösungen eine Kalibrierung durchgeführt. Im Anschluß wurde eine weichmagnetische Legierung (hausinterne Referenzprobe) dreimal abwechselnd mit einer externen Standardlösung analysiert. Die Kalibrierung und die Messung der Referenzprobe wurde vier mal wiederholt.

Bei dieser Meßserie wurden die Elemente Fe, Cu, B, Si, Cd und Li mit Hilfe der in Tab. 10 angegebenen Linien, die in der untersuchten Probenart frei von spektralen Störungen sind, bestimmt.

Tab. 10 : Linien für die Analyse weichmagnetischer Legierungen mit dem *Plasmaquant 110*

Element	Atom / Ion	Wellenlänge [nm]
Fe	II	259.940
Cu	I	324.754
B	I	249.678
Si	I	251.611
Cd	II	226.502
Li	I	670.776

Die Auswertung wurde mit Hilfe von Untergrund- und blindwertkorrigierten Intensitäten durchgeführt. Kalibriert wurde mit 5 synthetischen Kalibrierlösungen und die Kalibrierfunktion wurde mit Hilfe einer linearen Regression ermittelt. In Abb. 23 werden die über 36 Stunden gemessenen Ergebnisse für die Analyse der hausinternen nanokristallinen Referenzprobe dargestellt.

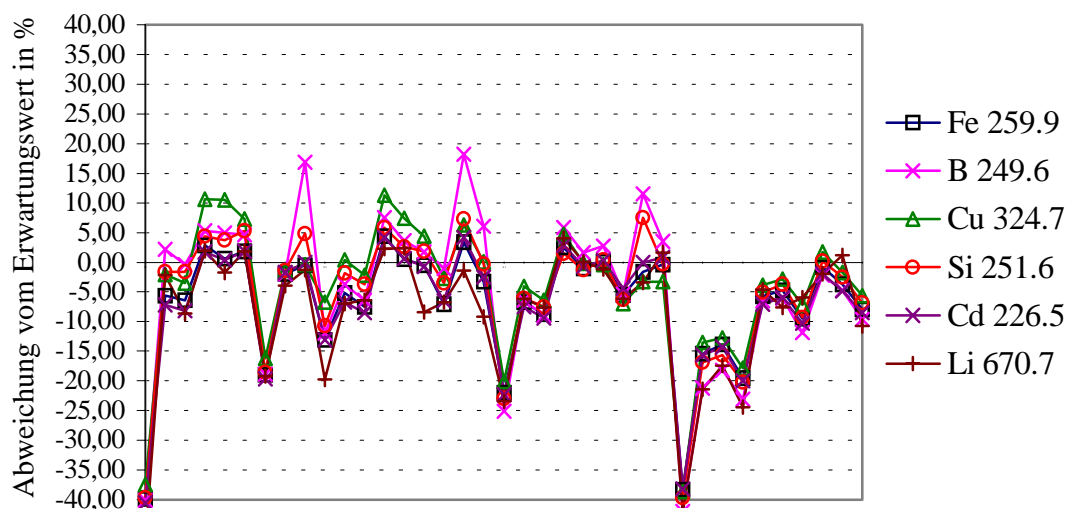


Abb. 23 : Abweichungen der innerhalb von 36 Stunden mit der ICP-OES ermittelten Konzentrationen für eine nanokristalline hausinterne Referenzprobe vom Erwartungswert

Bei den in Abb. 23 wiedergegebenen Ergebnissen treten Abweichungen von bis zu 40 % vom Erwartungswert auf, was die Durchführung einer genauen Analyse mit dem *Plasmaquant 110* als unmöglich erscheinen läßt. Betrachtet man die Ergebnisse genauer, so lassen sich einige Streuungen erkennen, deren Ursachen systematischen Ursprungs sein müssen.

Zunächst fällt auf, daß die prozentualen Abweichungen der Analysenergebnisse für die hausinterne Referenzprobe vom Erwartungswert für alle Elemente denselben Trend aufweisen und daß sie auch häufig von der gleichen Größenordnung sind.

Dies bedeutet also, daß diese Abweichungen nicht zufälliger Natur sind, sondern daß sie durch Schwankungen von Geräteparametern verursacht werden.

Zusätzlich fällt auf, daß die erhaltenen Analysenergebnisse meistens unter den Erwartungswerten liegen. Die durchgeführte Kalibrierung ist also für alle Elemente mit einem systematischen Fehler behaftet.

Um festzustellen, ob die ICP-OES im allgemeinen für die Vollanalyse von weichmagnetischen Legierungen zu ungenau ist oder nur das *Plasmaquant 110* einen Hardwarefehler aufweist, wurde mit 5 weiteren ICP-Spektrometern das gleiche Meßprogramm zur Überprüfung der Langzeitstabilität durchgeführt. Es handelte sich dabei um die Geräte *Optima 3000* (Perkin Elmer), *IRIS AP* (Thermo Jarell Ash), *Liberty 200* (Varian), *JY 24* (Instruments S.A.), *Spectroflame D* (Spectro). In Tab. 11 sind einige Charakteristika dieser ICP-Spektrometer wiedergegeben.

Tab. 11 : Einige Charakteristika der verwendeten ICP-Spektrometer

	Plasmaquant110	Optima 3000	IRIS AP	Liberty 200	Spectroflame D	JY 24
Generator	freilaufend	freilaufend	quarzugesteuert	quarzugesteuert	quarzugesteuert	quarzugesteuert
	27,12 MHz	40,68 MHz	27,12 MHz	40,68 MHz	27,12 MHz	40,68 MHz
Torch	vertikal	horizontal	vertikal	vertikal	horizontal	vertikal
System	simultan	simultan	simultan	sequentiell	sequentiell/simultan	sequentiell
Gitter	Echelle	Echelle	Echelle	plan	konkav	plan
Zerstäuberkammer	Zyklon	Scott-Typ	Zyklon	Sturman-Masters	Zyklon	Scott-Typ
Zerstäuber	V-Spalt	Cross-flow	konzentrisch	konzentrisch	konzentrisch	konzentrisch

An den Daten in Tab. 11 wird deutlich, daß die verwendeten Geräte einen guten Querschnitt über die verschiedenen Konstruktionsprinzipien darstellen, nach denen ein ICP-Spektrometer aufgebaut sein kann. Bei der Durchführung des oben erwähnten Meßprogrammes zur Überprüfung der Langzeitstabilität wurden die in Tabelle 10 angegebenen Linien und die vom jeweiligen Hersteller empfohlenen Standardparameter (zum Vergleich siehe Tab. 9) verwendet. In Tab. 12 sind die erhaltenen Ergebnisse für die hausinterne Referenzprobe dargestellt. Zum besseren Verständnis wird die mittlere prozentuale Abweichung vom Erwartungswert von 36 Messungen und die Streubreite der Ergebnisse angegeben.

Tab. 12 : Mittlere Abweichung und Streubreite für 36 Wiederholanalysen zur Überprüfung der Langzeitstabilität bei 6 verschiedenen ICP-Spektrometern

	Fe II 259.9 nm	B I 249.6 nm	Cu I 324.7 nm	Si I 251.6 nm	Cd II 226.5 nm	Li I 670.7 nm
Plasmaquant	-7,0 ± 10,0	-4,9 ± 13,2	-4,2 ± 10,9	-5,5 ± 11,1	-7,3 ± 10,2	-8,4 ± 11,5
Optima 3000	-4,6 ± 5,3	-4,9 ± 7,2	-3,9 ± 4,1	-4,9 ± 4,1	-3,3 ± 2,6	-4,7 ± 6,1
IRIS AP	-2,2 ± 2,1	-24,7 ± 20,5	0,8 ± 2,7	5,2 ± 5,2	1,6 ± 1,4	6,4 ± 7,2
Liberty 200	-3,4 ± 1,9	-3,7 ± 8,1	-2,5 ± 4,4	-2,4 ± 3,8	-2,5 ± 3,6	-2,3 ± 4,8
Spectroflame D	2,8 ± 5,2	3,6 ± 7,2	1,4 ± 4,3	4,1 ± 3,9	1,8 ± 3,6	6,4 ± 6,5
JY 24	-5,6 ± 12,1	-4,2 ± 11,2	-4,4 ± 9,9	-5,1 ± 11,6	-4,3 ± 9,2	-6,3 ± 11,9

Bei keinem der verwendeten ICP-Spektrometern wurde - bei Einhaltung der vom Hersteller vorgeschlagenen Standardgeräteeinstellungen - die für die Analyse von weichmagnetischen Legierungen erforderliche Richtigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht.

3.3 Optimierung der ICP-OES

Im folgenden wurde die mit der ICP-Atomspektrometrie überhaupt erreichbare Genauigkeit untersucht und Möglichkeiten zur Verbesserung der Analysenschwankungen geprüft.

Für diese Arbeiten standen ein *Optima 3000* und ein *Plasmaquant 110* zur Verfügung.

3.3.1 Ursachen der Analysenschwankungen bei der ICP-OES

Obwohl jeder einzelne Bestandteil des ICP-Spektrometers einen Einfluß auf die analytischen Charakteristika haben kann, stehen die Faktoren, welche die Kurz- und die Langzeitstabilität und somit die Genauigkeit beeinflussen, im Zusammenhang mit Änderungen des Energietransfers vom Plasma zum Aerosol und Änderungen in der Leistungsfähigkeit des Probenzuführungssystems.

In einzelnen Fällen können aber auch Änderungen im optischen System zu Analysenschwankungen führen.

3.3.1.1 Änderungen des Energietransfers im Plasma

In einem Plasma ist meistens ein lokales thermisches Gleichgewicht (LTE) vorhanden, bei dem alle Stoßprozesse mit ihrem umgekehrten Prozeß im Gleichgewicht sind [97]. Dieses gilt aber nur noch annähernd, wenn ein kaltes Aerosol ins ICP hineingebracht wird und die Verweilzeit zur Wiedereinstellung der Gleichgewichte nicht ausreicht. So sind die für die verschiedenen Plasmakomponenten maßgeblichen Temperaturen in bestimmten Zonen des ICP zwar alle hoch (bis über 5000 K) aber auch leicht unterschiedlich. Ideal wäre es, Meßbedingungen zu finden, bei denen man dem LTE nahe kommt, da dort der Energietransfer zwischen dem Plasma und der Probe am wirkungsvollsten ist.

Die Anregungstemperatur im Plasma kann über die Besetzung der Energieniveaus und somit über einen Boltzmann-Plot bestimmt werden [98]. Allerdings hat Poussel [99] auf die Schwierigkeit hingewiesen, absolute Messungen der Temperatur durchzuführen. Um eine Diagnose der Bedingungen für Atomisierung und Anregung im Plasma durchzuführen, kann nach Mermet [100] vom Intensitätsverhältnis einer Ionenlinie zu einer Atomlinie Gebrauch gemacht werden. Für ein System im LTE ist dieses Verhältnis über die Saha-Gleichung mit der Elektronendichte verknüpft. Setzt man also LTE voraus, so kann das Verhältnis theoretisch berechnet und mit dem experimentellem Verhältnis verglichen werden. Dadurch erhält man nicht nur eine Aussage über das Vorhandensein eines LTE, sondern man erhält auch Informationen über ineffiziente Bedingungen für Atomisierung, Anregung und Ionisierung und man kann das Verhältnis somit zur Optimierung der Plasmaparameter nutzen [101].

Als Spezies kann Magnesium mit den Linien Mg II 280.270 nm und Mg I 285.213 nm verwendet werden, da diese Linien eine ähnliche Anregungsenergie haben und bekanntlich sehr empfindlich auf Änderungen in dem Energietransfer zwischen dem Plasma und dem Aerosol reagieren [102].

Das theoretisch berechnete Verhältnis der Mg II und Mg I Linienintensitäten kann für ein ICP mit einer Elektronendichte zwischen 10^{20} - 10^{21} m³ [103] zwischen 10 und 13 variieren. Für eine Optimierung der Plasmaparameter sollte somit ein Linienintensitätsverhältnis von mindestens 10 angestrebt werden, wobei Mermet in Ausnahmefällen auch Werte größer 8 akzeptiert [104].

Der Energietransfer im ICP hängt entscheidend von den Parametern HF-Leistung, Zerstäubergasfluß, Innendurchmesser des Injektors und der Matrix ab. Im folgenden wurde der Einfluß dieser Parameter auf das Linienintensitätsverhältnis für Mg II und Mg I bei einem *Optima 3000* untersucht.

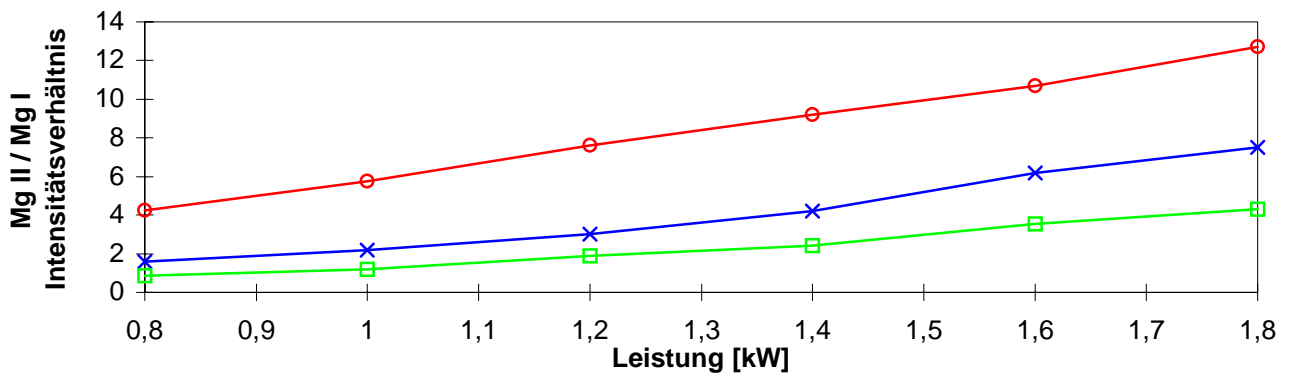


Abb. 24 : Einfluß der Leistung auf das Mg II / Mg I - Linienintensitätsverhältnis bei einem Injektorinnendurchmesser von (□) 1,0 mm, (○) 1,5 mm und (x) 2,0 mm

Aus der Abb. 24 kann man erkennen, daß das Mg II / Mg I - Linienintensitätsverhältnis mit der HF-Leistung ansteigt. Betrachtet man aber die Abhängigkeit vom Injektorinnendurchmesser, so fällt auf, daß diese bei einem Injektorinnendurchmesser von 1,0 und 1,5 mm gemessenen Werte von den für ein LTE berechneten Werten weit entfernt sind. Erst bei einem Injektorinnendurchmesser von 2,0 mm erreicht man bei einer hohen HF-Leistung das erwartete Intensitätsverhältnis von größer 10. Der Injektorinnendurchmesser bestimmt zusammen mit dem Zerstäubergasfluß die Geschwindigkeit des Aerosols im Plasma und demzufolge die Aufenthaltszeit, in der das Aerosol atomisiert, angeregt und ionisiert werden kann. Bei den der Abb. 24 zugrundeliegenden Messungen wurde mit einem Zerstäubergasfluß von 0,7 L/min gearbeitet.

In Abb. 25 ist der Einfluß des Zerstäubergasflusses und des Injektorinnendurchmessers auf das Mg II/Mg I - Linienintensitätsverhältnis bei einer HF-Leistung von 1,6 kW dargestellt.

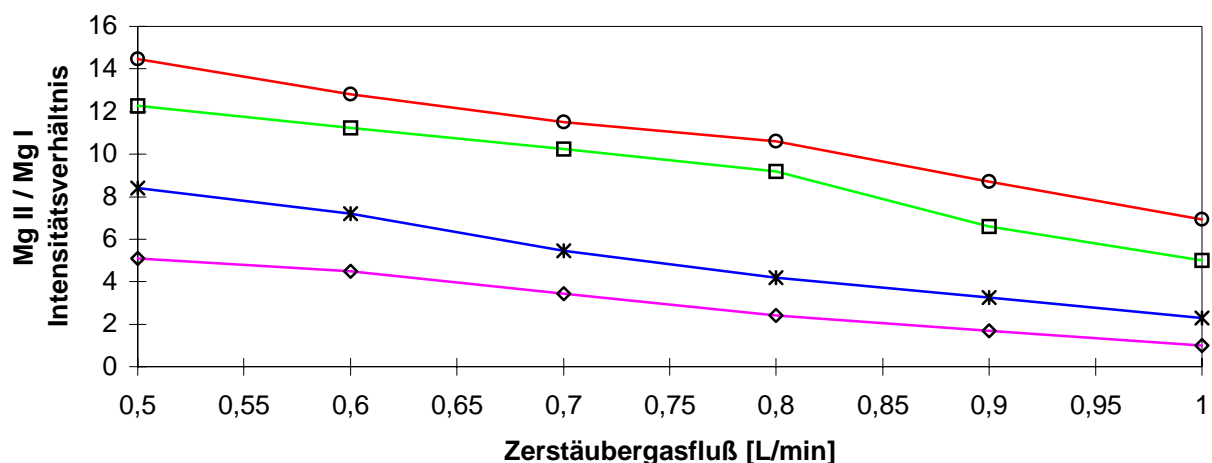


Abb. 25 : Einfluß des Zerstäubergasflusses auf das Linienintensitätsverhältnis für Mg II / Mg I bei einem Injektorinnendurchmesser von (◇) 1,0 mm, (x) 1,5 mm, (□) 2,0 mm und (○) 3,0 mm

Auch hier erkennt man, daß die Geschwindigkeit des Aerosols einen großen Einfluß auf das Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I hat.

Es ist demzufolge günstiger, mit einem größeren Injektorinnendurchmesser und einem niedrigeren Zerstäubergasfluß zu arbeiten. Interessant ist die Feststellung, daß seit Jahren von allen Herstellern vorgeschlagen wird, daß die Injektorinnendurchmesser 1,5 mm und der Zerstäubergasfluß 0,5 L/min betragen sollen. Hierbei ist aber die Effizienz eines pneumatischen Zerstäubers eher schlecht.

Als nächstes wurde der Einfluß der Beobachtungshöhe auf das Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I bei einem Zerstäubergasfluß von 0,9 L/min untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abb. 26 dargestellt.

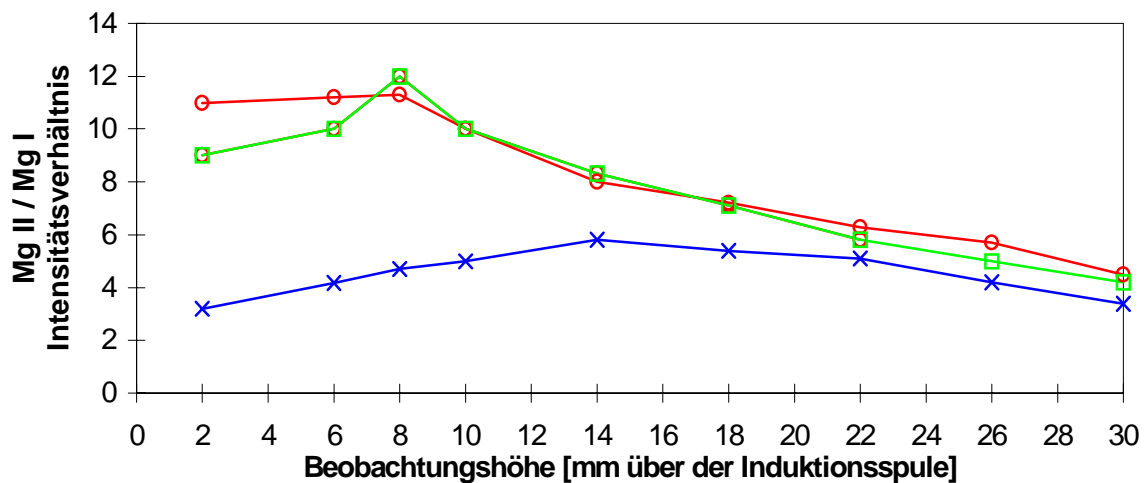


Abb. 26 : Einfluß der Beobachtungshöhe auf das Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I bei einem Injektorinnendurchmesser von (x) 1,5 mm, () 2,0 mm, (o) und 3,0 mm

Man erkennt eindeutig, das bei dem *Optima 3000* mindestens mit einem Injektorinnendurchmesser von 2,0 mm gearbeitet werden soll, um ein Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I von größer 8 zu erhalten. Die Kurven für Injektorinnendurchmesser über 2,0 mm verlaufen aber beinahe parallel zur Kurve für Injektorinnendurchmesser mit 2,0 mm, was darauf hinweist, daß das System stabil ist.

Als letztes soll der Einfluß von leicht ionisierbaren Elementen (wie Na, K, Li, Cs) näher betrachtet werden. Die Zugabe dieser Matrixelemente beeinflusst bekanntlich die Stabilität des Systems. Der Einfluß leicht ionisierbarer Elemente auf die Signale andere Elemente ist schon häufig untersucht worden, ohne daß bisher eine eindeutige Aussage getroffen werden konnte. Da leicht ionisierbare Elemente die Elektronendichte im Plasma erhöhen, müßte sowohl eine Reduktion der Intensität der Ionenlinien als auch ein Anstieg in der Intensität der Atomlinien auftreten. Erstaunlich ist aber, daß sowohl von Intensitätssteigerungen als auch von Depressionen sowohl der Ionen- als auch der Atomlinien berichtet wird. Savage und Hieftje [105] fanden, daß bei einem Zerstäubergasfluß von 0,86 L/min und einer Zugabe von Na die Intensitäten der Mg-Atomlinie um 40% und die der Mg-Ionenlinie um 10 % zunahm. Sie haben ebenfalls festgestellt, daß der Einfluß der leicht ionisierbaren Elemente abhängig ist von der HF-Leistung und vom Zerstäubergasfluß.

Um den Einfluß dieser Matrixelemente auf die Anregung im Plasma zu klären, wurde bei einem *Optima 3000* der Einfluß von Na auf das Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I bei zwei unterschiedlichen Einstellungen untersucht. Es wurde in beiden Fällen mit einem Injektorinnendurchmesser von 2 mm gearbeitet. Bei der ersten Einstellung wurde mit einer mittleren HF-Leistung (1 kW) und einem hohen Zerstäubergasfluß (1,0 L/min) und bei der zweiten Einstellung mit einer hohen HF-Leistung (1,6 kW) und einem niedrigen Zerstäubergasfluß (0,6 L/min) gearbeitet. Bei beiden Einstellungen wurde die Beobachtungshöhe variiert und einmal wurde den Probenlösungen 10 g/L an Na zuaddiert.

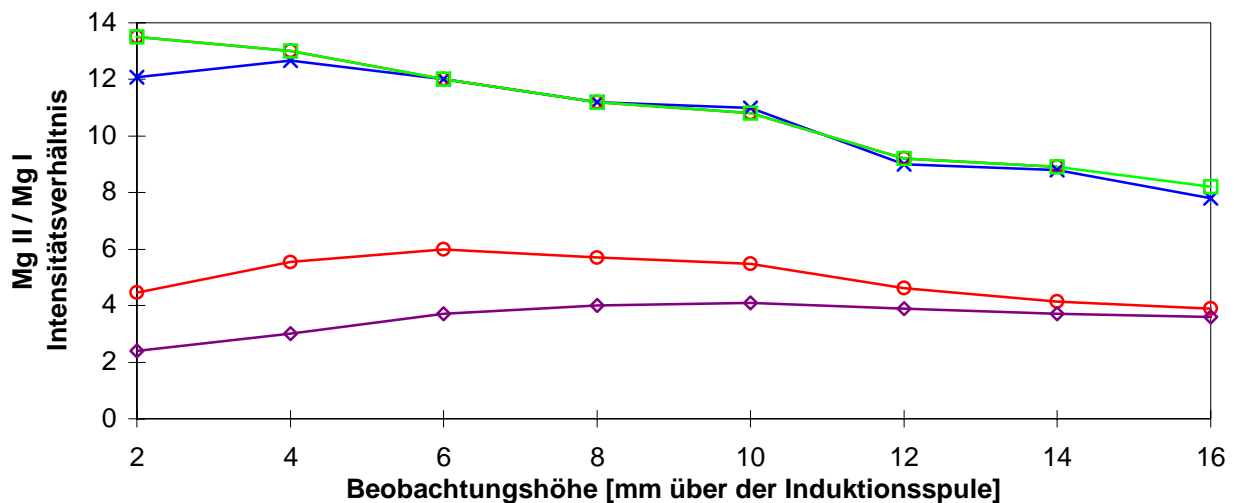


Abb. 27 : Einfluß der Beobachtungshöhe und der Zugabe von Na auf das Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I bei zwei unterschiedlichen Einstellungen der HF-Leistung und des Zerstäubergasflusses. () 1,6 kW, 0,6 L/min, kein Na; (x) 1,6 kW, 0,6 L/min, 10 g/L Na; (o) 1,0 kW, 1,0 L/min, kein Na; (◊) 1,0 kW, 1,0 L/min, 10 g/L Na

Bei der Zugabe von leichtionisierbaren Elementen macht es sich sehr stark bemerkbar, ob die Energieübertragungsbedingungen im Plasma optimal und damit effizient sind oder nicht. Bei den, schon vorher ermittelten, weniger geeigneten Bedingungen bei mittlerer HF-Leistung und hohem Zerstäubergasfluß, erhält man über den gesamten betrachteten Bereich ein niedriges Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I, was sich zudem, unabhängig von der Beobachtungshöhe, bei Zugabe von 10 g/L an Na noch verschlechtert. Dagegen erkennt man, daß bei den schon vorher ermittelten geeigneteren Bedingungen bei hoher HF-Leistung und niedrigem Zerstäubergasfluß über den gesamten betrachteten Bereich für das Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I der empfohlene Minimalwert von 8 (siehe S. 77) überschritten wird. Die Energieübertragungsbedingungen im Plasma sind dabei also optimal, was sich daran erkennen läßt, daß sich die Zugabe von 10 g/L an Na nicht auf das Linienintensitätsverhältnis von Mg II / Mg I auswirkt.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß nur bei sorgfältiger Optimierung der ICP-Geräteparameter eine hohe Atomisierung und effiziente Anregung des Aerosols im Plasma stattfinden kann. Wichtig ist es dabei Plasmabedingungen zu erhalten, die nahe am LTE liegen. Dazu soll mit einer relativ hohen HF-Leistung ($> 1.2 \text{ kW}$) und einer niedrigen Geschwindigkeit des Aerosols im Plasma gearbeitet werden. Die Injektionsgeschwindigkeit - und damit die Aufenthaltsdauer - des Aerosols im Plasma wird sowohl durch den Zerstäubergasfluß als auch durch den Innendurchmesser des Injektorrohres beeinflusst. Beim *Optima 3000* sollte mit einem Injektorinnendurchmesser von 2,0 mm und einem Zerstäubergasfluß zwischen 0,5 und 0,9 L/min gearbeitet werden. Beim Zerstäubergasfluß muß dabei beachtet werden, daß mit kleineren Zerstäubergasflüssen weniger Aerosol ins Plasma eingebracht wird, da die Aerosolausbeute der pneumatischen Zerstäuber bei niedrigerem Zerstäubergasfluß abnimmt.

Mit diesen optimierten Geräteparametern erreicht man bei einem *Optima 3000* stabile Plasmabedingungen, wobei eine hohe Atomisierung und effiziente Anregung für das Aerosol im Plasma garantiert ist. Dies bewirkt sowohl eine Reduzierung von Matrixeffekten als auch eine Verbesserung der Genauigkeit und der Langzeitstabilität, die durch Schwankungen im Energietransfer infolge von Instabilitäten in der Anpassung der Impedanz des Generators, Driften der Generatorleistung, Driften des Zerstäubergasflusses und Rückständen im Injektorrohr eingeschränkt werden. Beim *Optima 3000* konnte durch diese Untersuchung eine erhebliche Verbesserung der Genauigkeit der Analyseergebnisse erzielt werden. Beim *Plasmaquant 110* konnte dagegen kein Linienintensitätsverhältnis für Mg II / Mg I von > 8 und somit keine stabilen Plasmabedingungen, bei denen eine hohe Atomisierung und eine effiziente Anregung des Aerosols im Plasma stattfindet, gefunden werden. Dieses liegt in der Tatsache begründet, daß die maximale Ausgangsleistung des Generators bei 1,4 kW und der Innendurchmesser des Injektorrohres bei 1,5 mm liegt, da das Plasma ansonsten instabil wird.

Da das *Plasmaquant 110* nicht mit Plasmabedingungen, bei denen kleine Änderungen der Geräteparameter keinen Einfluß auf das Analyseergebnis haben, betrieben werden kann, werden im folgenden die Auswirkungen von Schwankungen in der Generatorleistung auf die Analysensignale überprüft. Dazu wurde mit einem HF-Oszilloskop simultan die Spannung am Generator und das Signal an jeweils einem SEV während mehrerer Messungen der Signale bei verschiedenen Wellenlängen verfolgt. In den Abb. 28 - 30 ist oben jeweils der zeitliche Verlauf der Generatorspannung und unten der zeitliche Verlauf der SEV-Spannung, die später mittels Digital-Analog-Wandler in counts umgerechnet wird, dargestellt. Es wurden über den betrachteten Zeitraum jeweils die mittlere Spannung, die Höhe der Schwingungen und die Frequenz der Sinusschwingung angegeben.

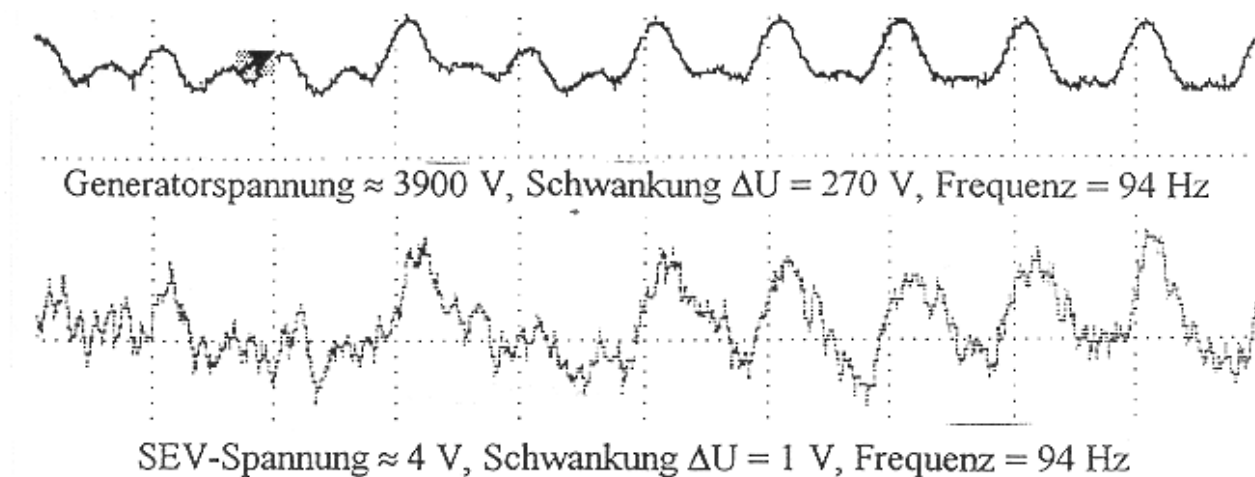


Abb. 28 : Aufzeichnung der Spannung am Generator und am SEV für eine Fe-Linie mit einer Intensität von 400.000 Counts

In der Abb. 28 ist der Verlauf des Signals der Fe 259.9 nm Linie, welches einen mittleren Wert von 400.000 hat, mit einer Auflösung von 200 ms dargestellt. Man erkennt eine Schwingung von 7 % in der Generatorspannung, die auf einer Brummspannung mit der doppelten Netzfrequenz beruht. Diese Brummspannung wirkt sich auf das Plasma aus, so daß man die gleiche Schwingung im Analysensignal am SEV verstärkt wiederfindet. Die Schwankung im Analysensignal beträgt 20 %.

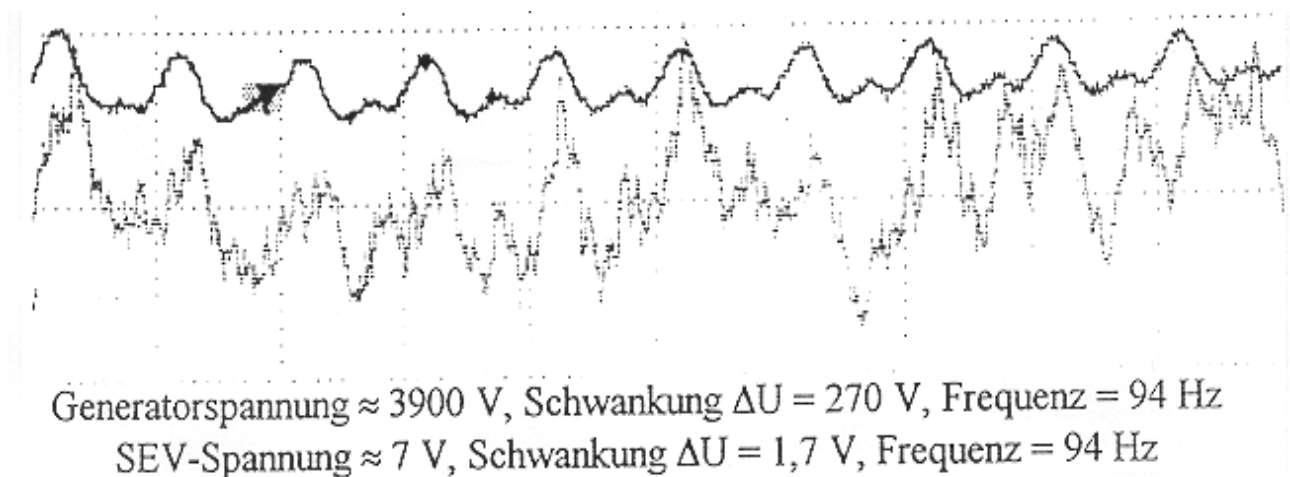


Abb. 29 : Aufzeichnung der Spannung am Generator und am SEV für eine B-Linie mit einer Intensität von 750.000 Counts.

In Abb. 29 ist der Verlauf des Signals für die B 249.6 nm Linie, welches einen mittleren Wert von 750.000 hat, mit einer Auflösung von 200 ms dargestellt. Hier wird die Schwingung des Generatorsignals beim Analysensignal sogar bis auf 24 % verstärkt. Da die Schwankung eine Frequenz von 100 Hz hat, wird diese bei einer Integrationszeit von 10 mal 1 Sekunde unterdrückt und sie hat

keinen weiteren Einfluß auf die Genauigkeit der Messung.

Es konnten bei 16 und 32 Hz noch weitere Schwankungen gefunden werden, die ebenfalls durch die Integration geglättet werden können.

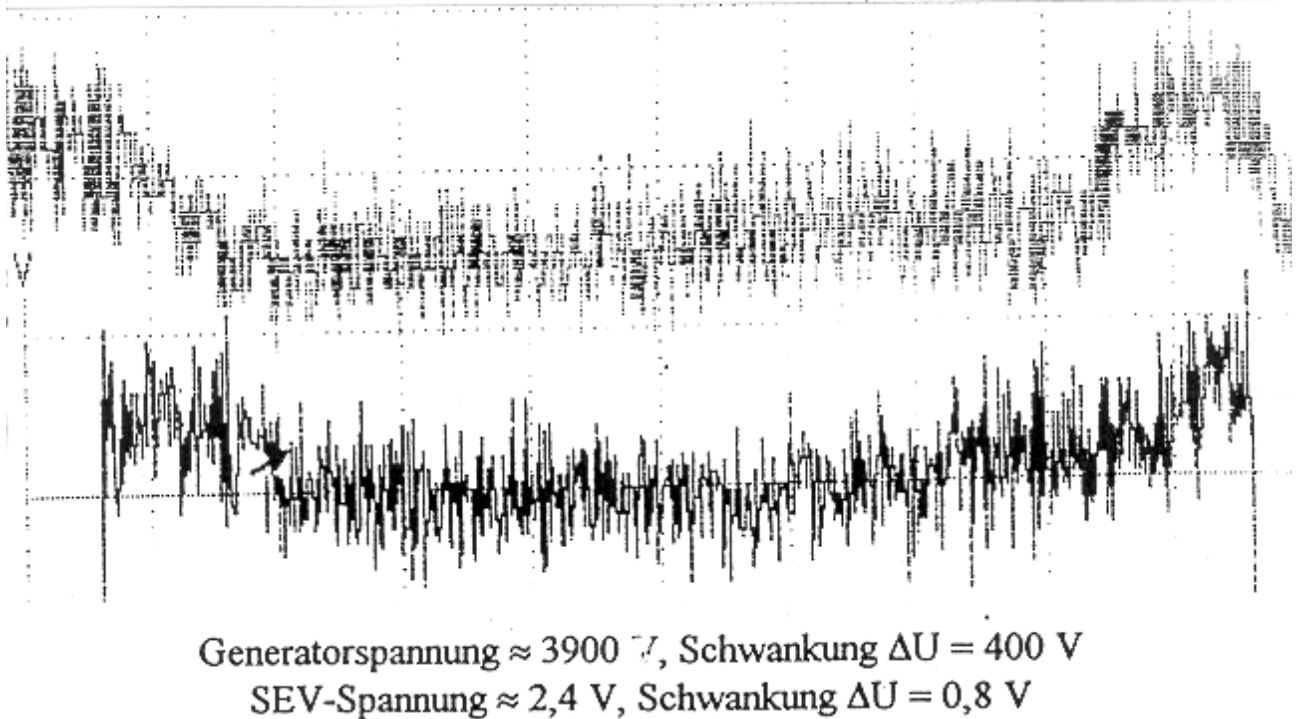


Abb. 30: Aufzeichnung der Spannung am Generator und am SEV für eine Fe-Linie mit einer Intensität von 250.000 Counts

Wie in Abb. 30 wiedergegeben ist, wurden über diese Kurzzeitschwankungen hinaus auch noch längerwellige Schwingungen gefunden. Hier ist der Verlauf des Signals der Fe 259.9 nm Linie, welches einen mittleren Wert von 250.000 hat, mit einer Auflösung von 100 ms dargestellt. Die Halbwelle dieser Schwankung des Generators erstreckt sich über 80 Sekunden und bewirkt eine Schwankung im Analysensignal von 30 %. Da nur über 10 Sekunden integriert wird, sind die Auswirkungen hiervon auf die Meßergebnisse erheblich. Verursacht werden diese Schwankungen durch eine falsche Auslegung des Regelgliedes im freischwingenden Generator.

Erst jetzt wird deutlich, wie wichtig stabile Plasmabedingungen, bei denen eine hohe Atomisierung und eine effiziente Anregung für das Aerosol im Plasma erhalten wird, für die Genauigkeit der Analyseergebnisse sind. Wenn diese stabilen Plasmabedingungen nicht durch Optimierung der Geräteparameter erreicht werden können, wie es beim *Plasmaquant 110* der Fall ist, muß ein anderer Weg gesucht werden, um diese Schwankungen zu korrigieren.

3.3.1.2 Änderungen im Probenzuführungssystem

Die analytische Leistungsfähigkeit in der ICP-OES kann nicht nur durch Veränderungen des Energietransfers vom Plasma auf das Aerosol, sondern auch durch Veränderungen der Leistungsfähigkeit des Probenzuführungssystems beeinflusst werden. Dabei müssen alle Parameter betrachtet werden, die sowohl die Genauigkeit als auch die Reproduzierbarkeit beeinflussen können.

Die Genauigkeit kann schon durch systematische Fehler während der Herstellung der Proben- und der Kalibrierlösungen herabgesetzt werden. Wenn die Probenlösungen eine andere Viskosität oder Matrixzusammensetzung als die Kalibrierlösungen aufweisen, verändern sich die Zerstäuberbedingungen und dies verursacht dann eine Änderung in der Wirksamkeit des Probenzuführungssystems, was wiederum zu systematischen Fehlern führt.

Die Reproduzierbarkeit kann durch Driften bei der Zerstäubung und beim Aerosoltransport verschlechtert werden. Eine Drift kann dabei durch Veränderungen des Zerstäubergasflusses, der Temperatur der Lösung, der Geschwindigkeit der peristaltischen Pumpe (verursacht durch einen Verschleiß des Schlauches oder der Qualität der Pumpenrollen), eine partielle Verstopfung des pneumatischen Zerstäubers, eine Temperaturveränderung in der Zerstäuberchamber, einen ungleichmäßigen Ablauf in der Zerstäuberchamber oder einer Ablagerung im Injektorrohr verursacht werden.

Am *Optima 3000* wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt, um herauszufinden welche von den in Kapitel 2.4.2.3 beschriebenen Zerstäubern und Zerstäuberchammern für die präzise Analyse von weichmagnetischen Legierungen mit diesem ICP-Spektrometer geeignet sind.

Zunächst wurde die Effizienz der Probenzuführungssysteme untersucht. Dabei wurden die in Kapitel 3.3.1.1 empfohlenen Grenzwerte für den Zerstäubergasfluß - 0,5 L/min und 0,9 L/min - verwendet. Um die Effizienz zu bestimmen, wurde das Aerosol, welches die Zerstäuberchamber verläßt, in Silikagel aufgefangen und der Gewichtszuwachs bestimmt. Das Verhältnis zwischen der Probenaufnahmerate, die über eine peristaltische Pumpe eingestellt wurde und dem tertiären Aerosol konnte somit berechnet werden. Es wurden alle möglichen Kombinationen, der in Kapitel 2.4.2.3 beschriebenen Zerstäuber und Zerstäuberchammern betrachtet. Dabei wurden zwei unterschiedliche konzentrische Zerstäuber in diese Untersuchung einbezogen, nämlich der Zerstäuber 1 (Meinhard *TR-30-A1*) bei dem die Glaskapillare gezogen und der Zerstäuber 2 (Glass Expansion *AR 30-1-C1*) bei dem die Glaskapillare gebohrt ist.

Tab. 13 : Effizienz der verwendeten Probenzuführungssysteme bei einem Gasfluß von 0,5 L/min; Probenfluß (mL/min), Q_a Menge des eingebrachten Aerosols (µg/min); A Ausbeute (%)

Probenfluß		0,03		0,6		0,9		1,5		2,0	
Zerstäuber-	Zerstäuber	Q _a	A	Q _a	A	Q _a	A	Q _a	A	Q _a	A
Scott	konzentrisch 1			18,7	3,1	20,4	2,3	21,1	1,4	20,9	1,0
	konzentrisch 2			21,1	3,5	23,3	2,6	26,1	1,7	25,8	1,3
	Cross-flow			10,2	1,7	11,0	1,2	11,0	0,7	9,9	0,5
	V-Spalt			8,4	1,4	8,9	1,0	10,2	0,7	11,6	0,6
	MCN	23,1	77,0								
Zyklon	konzentrisch 1			21,0	3,5	23,4	2,6	24,4	1,6	24,6	1,2
	konzentrisch 2			22,8	3,8	25,2	2,8	28,4	1,9	25,4	1,3
	MCN	24,2	80,7								
Rotation	V-Spalt			8,2	1,4	8,8	1,0	10,1	0,7	11,4	0,6

Bei einem Gasfluß von 0,5 L/min ist die Effizienz am höchsten beim konzentrischen Zerstäuber. In der Zyklonkammer wird dabei weniger Aerosol abgetrennt als bei der Scott- und der Rotationskammer. Bis auf den V-Spalt-Zerstäuber mit einem optimierten Probenfluß von 2,0 L/min und dem MCN mit einem optimierten Probenfluß von 0,03 L/min liegt der optimale Probenfluß bei 1,5 L/min. Es zeigt sich, daß der konzentrische Zerstäuber mit der gebohrten Glaskapillare dem mit der gezogenen Glaskapillare noch überlegen ist. Bei einem Zerstäubergasfluß von 0,5 L/min bringt also der konzentrische Zerstäuber 2 mit der Zyklonkammer die höchste Effizienz.

Tab. 14 : Effizienz der verschiedenen Probenzuführungssysteme bei einem Gasfluß von 0,9 L/min; Probenfluß (mL/min), Q_a Menge des eingebrachten Aerosols (µg/min); A Ausbeute (%)

Probenfluß		0,03		0,6		0,9		1,5		2,0	
Zerstäuber-	Zerstäuber	Q _a	A	Q _a	A	Q _a	A	Q _a	A	Q _a	A
Scott	konzentrisch 1			28,2	4,7	31,6	3,5	34,3	2,3	34,8	1,7
	konzentrisch 2			31,7	5,3	36,6	4,1	41,8	2,8	41,7	2,1
	Cross-flow			19,6	3,3	22,1	2,5	24,6	1,6	25,0	1,3
	V-Spalt			16,3	2,7	18,9	2,1	22,4	1,5	24,0	1,2
	MCN	25,2	84,0								
Zyklon	konzentrisch 1			28,9	4,8	33,4	3,7	35,8	2,4	34,6	1,7
	konzentrisch 2			32,6	5,4	37,6	4,2	42,1	2,8	41,5	2,1
	MCN	26,3	87,7								
Rotation	V-Spalt			16,0	2,7	18,7	2,1	22,1	1,5	24,2	1,2

Bei einem Zerstäubergasfluß von 0,9 L/min ist der beobachtete Trend ähnlich wie beim

Zerstäubergasfluß von 0,5 L/min. Die ins Plasma eingebrachte Aerosolmenge wird dabei allerdings beachtlich gesteigert. Bis auf den MCN zeigt sich dabei, daß mit allen untersuchten Zerstäubern bei einem höheren Gasfluß eine erheblich höhere Effizienz erhalten wird. Zusammenfassend zeigt sich, daß alle Zerstäuber bei einem höheren Zerstäubergasfluß effizienter arbeiten. Die konzentrischen Zerstäuber sind den anderen Typen dabei überlegen, wobei der konzentrische Zerstäuber mit der gebohrten Glaskapillare dem mit der gezogenen Glaskapillare noch vorzuziehen ist.

Die Effizienz der Probenzuführung ist zwar interessant, entscheidend für die Güteziffern ist allerdings, wie das tertiäre Aerosol im Plasma getrocknet, atomisiert und angeregt werden kann. Bestimmend hierfür ist die Tröpfchengrößenverteilung, da Tröpfchen über 5 µm nicht im Plasma angeregt werden können und Fluktuationen im Plasma verursachen, wie es durch Houk et al. [106] mit hochgeschwindigkeitsphotographischen Aufnahmen eindrucksvoll bewiesen wurde. Da eine Messung der Tröpfchengrößenverteilung nicht durchgeführt werden konnte, wurde ein Empfindlichkeits- und Stabilitätstest am *Optima 3000* durchgeführt. Dazu wurde eine Pb/Ni/Cd-Lösung 10 mal hintereinander analysiert und sowohl das Signal-Untergrund-Verhältnis (SBR) als auch die RSD ermittelt. Sehr wichtig ist es dabei, mit einem pulsationsfreien Zerstäubergasfluß zu arbeiten, wie es beim *Optima 3000* durch die eingebauten Mass-flow-Controller garantiert werden konnte. In Tab. 15 und 16 sind die Ergebnisse der Empfindlichkeits- und Stabilitätstest für die verschiedenen untersuchten Probenzufuhrsysteme wiedergegeben.

Tab. 15 : SBR und der RSD für die verschiedenen Probenzuführungssysteme bei einem Gasfluß von 0,5 L/min;

Zerstäuberkammer	Zerstäuber	Probenfluß [ml/min]	Pb		Ni		Cd	
			SBR	RSD	SBR	RSD	SBR	RSD
Scott	konzentrisch 1	1,5	1,4	1,6	5,0	1,3	9,0	1,3
	konzentrisch 2	1,5	1,7	1,4	5,4	1,1	9,8	1,1
	Cross-flow	1,5	1,4	1,5	5,1	1,3	9,3	1,2
	V-Spalt	2,0	1,1	2,5	4,2	1,9	8,1	1,9
	MCN	0,03	1,6	1,4	5,2	1,1	9,4	1,1
Zyklon	konzentrisch 1	1,5	1,5	1,8	5,2	1,5	9,4	1,5
	konzentrisch 2	1,5	1,8	1,6	5,6	1,3	10,2	1,3
	MCN	0,03	1,7	1,6	5,5	1,3	10,1	1,3
Rotation	V-Spalt	2,0	1,0	2,3	4,1	1,7	8,0	1,7

Aus den Ergebnissen in Tab. 15 wird deutlich, daß die Tröpfchengrößenverteilung einen wichtigen Einfluß auf die Stabilität des Plasmas haben muß. Mit dem konzentrischen Zerstäuber 2 wurden die höchste SBR und die niedrigste RSD erreicht. Aber auch mit dem MCN und dem Cross-flow-Zerstäuber erreicht man ähnlich gute Werte, obwohl hier deutlich weniger tertiäres Aerosol ins Plasma eingebracht wird.

Tab. 16 : SBR und der RSD für die verschiedenen Probenzuführungssysteme bei einem Gasfluß von 0,9 L/min;

Zerstäuber- kammer	Zerstäuber	Probenfluß [ml/min]	Pb		Ni		Cd	
			SBR	RSD	SBR	RSD	SBR	RSD
Scott	konzentrisch 1	1,5	2,0	2,2	7,3	1,8	13,2	1,8
	konzentrisch 2	1,5	2,5	2,0	7,8	1,5	14,1	1,5
	Cross-flow	1,5	2,8	2,2	10,3	1,8	18,7	1,8
	V-Spalt	2,0	2,2	3,5	8,3	2,7	16,0	2,7
	MCN	0,03	1,7	2,0	5,7	1,5	10,3	1,5
Zyklon	konzentrisch 1	1,5	2,0	2,5	6,9	2,1	12,4	2,1
	konzentrisch 2	1,5	2,4	2,2	7,5	1,8	13,6	1,8
	MCN	0,03	1,8	2,2	6,0	1,8	11,0	1,8
Rotation	V-Spalt	2,0	2,0	3,2	8,1	2,4	15,8	2,4

Vergleicht man die Ergebnisse in Tab. 15 und 16, so fällt auf, daß sowohl die SBR als auch die RSD ansteigt. Somit wird auch hier wieder die Annahme bestätigt, daß beim *Optima 3000* das Plasma bei einem Zerstäubergasfluß von 0,5 L/min sich am stabilsten verhält. Als ideale Zerstäuber-Zerstäuber-
kammer-Kombination für das *Optima 3000* stellte sich somit der konzentrische Zerstäuber mit der gebohrten Kapillare in Verbindung mit einer Scott-Zerstäuber-
kammer heraus, da hiermit die höchste Präzision und das beste SBR erhalten wurde. Nur bei der Kombination einer Zyklonkammer mit einem konzentrischen Zerstäuber mit einer gebohrten Kapillare wurde eine noch höhere SBR erreicht, was jedoch einen Verlust in der Präzision mit sich brachte.

Die Ergebnisse einer Literaturrecherche zeigten jedoch, daß die Suche nach einem geeigneten Probenzuführungssystem nicht von einem Spektrometer zum nächsten übertragen werden kann [107]. Für das *Plasmaquant 110* sollten die gleichen Untersuchungen durchgeführt werden. Da das System aber für den Zerstäubergasfluß nicht über einen Mass-Flow-Controller verfügt und eine simultane Messung der Intensitäten der Linie und des spektralen Untergrundes nicht möglich war, waren die erhaltenen Ergebnisse nicht reproduzierbar und die Abweichungen wurden so groß, daß keine Aussage mehr möglich war. Es mußte somit ein anderer Weg gesucht werden, um auch hier das günstigste Probenzuführungssystem zu finden.

Zunächst wurden die getesteten Zerstäuber im Hinblick auf das beste Signal-Rausch-Verhältnis optimiert. Die Ergebnisse dieser Optimierung sind in Tab. 17 angegeben.

Tab. 17 : Optimierte Parameter für die einzelnen Zerstäuber

Zerstäuber	Vordruck [kPa]	Gasfluß [L/min]	Probenrate [mL/min]
AHF <i>V-Spalt</i>	250	0,75	3,5
Glass Expansion <i>AR 30-1-C1</i>	241	0,7	1,7
Meinhard <i>TR-30-A1</i>	234	1,0	1,7
CGN <i>C1</i>	210	0,82	2,1
Zeiss <i>A1</i>	310	1,0	2,1

Das geeignetste Probenzuführungssystem für die Analyse von weichmagnetischen Legierungen mit dem *Plasmaquant 110* konnte aber erst mit Hilfe einer Rauschanalyse über eine diskrete Fourier-Transformation geklärt werden. Bei der Rauschanalyse wurde sowohl das Grundrauschen als auch die Amplitude eines von der Pumpe verursachten Interferenzpeaks bei 2,8 Hz zur Bewertung des Probenzuführungssystems herangezogen.

Dabei wurde die Optimierung erst für ein System zum Arbeiten mit Flußsäure (HF) und dann für ein System aus Glas durchgeführt.

Flußsäure-System

Für das Arbeiten mit HF wurde sowohl eine Rotationskammer aus Polyethylen (PE) als auch eine Zyklonkammer aus PTFE in Kombination mit einem V-Spalt Zerstäuber aus PE eingesetzt. Das Ergebnis der Rauschuntersuchungen ist in Abb. 31 dargestellt.

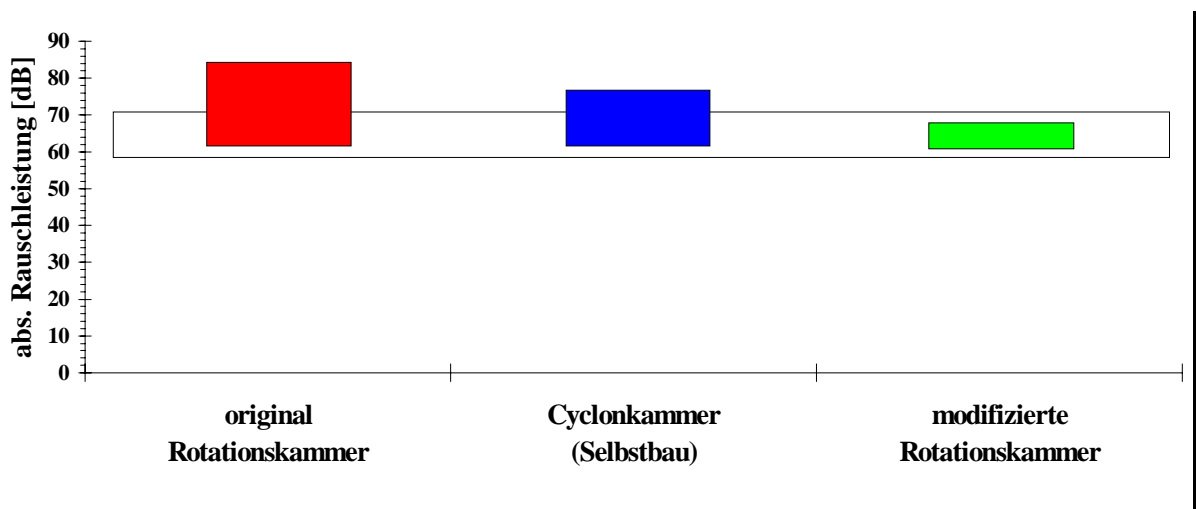


Abb. 31 : Rauschamplitude bei einem V-Spalt Zerstäuber in Kombination mit drei verschiedenen Zerstäuber-kammern

Es zeigte sich, daß bei der originalen Rotationskammer aus PE (Fa. AHF) ein hohes Rauschen auftritt, da der Interferenzpeak im Rauschspektrum sich deutlich vom Grundrauschen (horizontaler Balken) abhebt.

Die selbst konstruierte Zyklonkammer aus PTFE ist in dieser Hinsicht zwar besser als die Rotationskammer aus PE, aber auch hier hebt sich der Interferenzpeak noch vom Grundrauschen ab.

Da das Plasma während der Rauschanalyse im Falle der Rotationskammer häufig zusammenbrach, lag die Vermutung nahe, daß Sauerstoff aus der Umgebung in die Kammer diffundierte. Bei einer Überprüfung aller Ein- und Ausgänge stellte sich heraus, daß sämtliche Übergänge undicht waren. Die Einsatzstücke und die Dichtungen wurden daraufhin neu berechnet und aus PTFE hergestellt, da PTFE thermisch und mechanisch stabiler ist als PE. Wie es durch die Ergebnisse in der Abb. 31 deutlich gezeigt wird, haben sich diese Modifizierungen der Rotationskammer als sehr wirkungsvoll herausgestellt, da der Interferenzpeak im Grundrauschen verschwunden ist und nicht mehr detektiert werden konnte.

Für alle weiteren Analysen von HF-haltigen Lösungen wurde nur noch die modifizierte Rotationskammer in Kombination mit dem V-Spalt Zerstäuber eingesetzt.

Glas-System

Wenn beim Aufschluß keine HF verwendet wird, kann man Zerstäuberkammern und Zerstäuber aus Glas benutzen, die wesentlich günstigere analytische Eigenschaften aufweisen. Es wurden hier eine Scottkammer und eine Zyklonkammer in Kombination mit vier verschiedenen konzentrischen Zerstäubern untersucht. Das Ergebnis dieser Rauschuntersuchungen ist in Abb. 32 wiedergegeben.

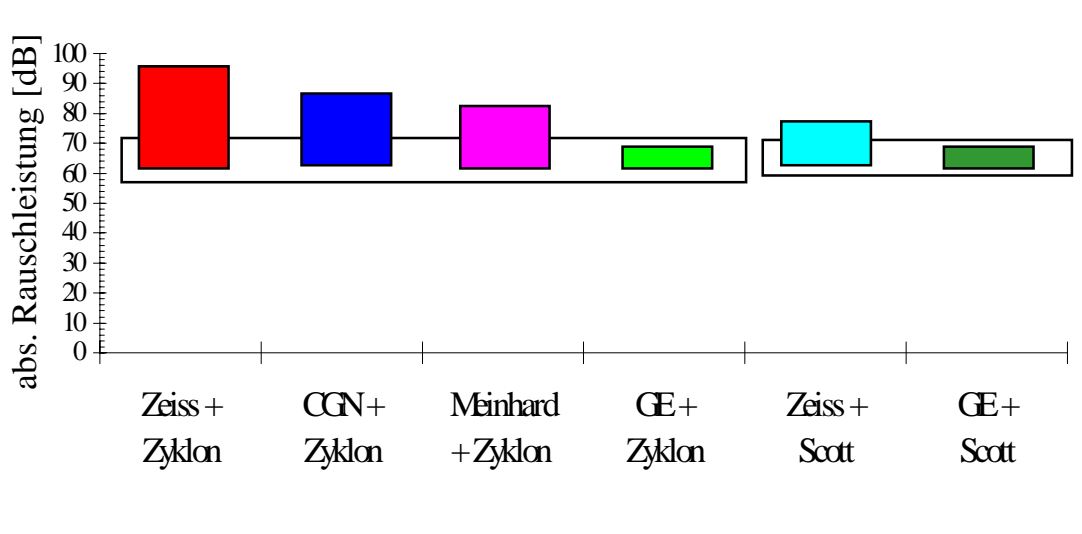


Abb. 32 : Rauschuntersuchungen bei verschiedenen konzentrischen Zerstäubers in Kombination mit zwei verschiedenen Zerstäuberkammern

Es zeigte sich, daß mit einer Scottkammer ein niedrigeres Grundrauschen erreicht werden kann als mit einer Zyklonkammer, was auf das größere Puffervolumen und ein effektiveres Abtrennen der Tröpfchen zurückgeführt werden könnte. Betrachtet man die untersuchten Zerstäuber, so kann man eine klare Abstufung feststellen. Im Falle der Zyklonkammer haben die Zerstäuber von *Zeiss*, *CGN* und *Meinhard* das höchste Rauschen. Nur beim Zerstäuber von *GE* geht das Rauschen im Untergrundrauschen unter. Auch im Falle der Scottkammer geht der Beitrag des Interferenzpeaks beim Zerstäuber von *GE* im Untergrundrauschen unter.

Sogar der in Kombination mit der Zyklonkammer ungeeignete *Zeiss*-Zerstäuber eignet sich noch recht gut, wenn dieser mit einer Scottkammer kombiniert wird, da der Beitrag des Interferenzpeaks beim Rauschen fast völlig im Untergrundrauschen untergeht.

Für alle weiteren Analysen wurde nur noch von einem *GE*-Zerstäuber in Kombination mit einer Scottkammer Gebrauch gemacht, da dieses System sehr stabil ist und das gesamte Rauschen hier sehr niedrig ist.

Mit diesem, für das *Plasmaquant 110* optimierten Probenzuführungssystem wurden mit Hilfe der Ergebnisse der Rauschanalyse noch einmal die ICP-Einstellungen optimiert. Im Hinblick auf das Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Lösung mit einer Konzentration von 25 µg/mL an Fe wurde bei konstanten Gasflüssen von 11 L/min für das äußere Gas und 1 L/min für das Zerstäubergas eine Generatorleistung von 1,15 kW als die günstigste ermittelt (Abb. 33).

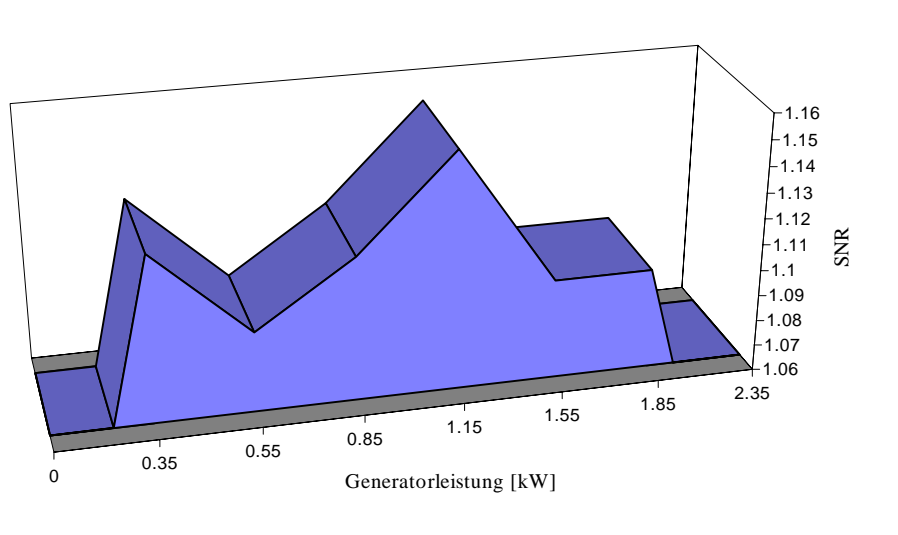


Abb. 33: Einfluß der Generatorleistung auf das Signal-Rausch-Verhältnis für die Fe II 259.940 nm Linie

Danach wurden bei einer Generatorleistung von 1,15 kW die Beobachtungshöhe und der äußere Gasfluß im Hinblick auf das Signal-Rausch-Verhältnis optimiert. Diese Messungen bestätigten, daß eine Beobachtungshöhe von 10 mm und ein äußerer Gasfluß von 11 L/min optimal sind (Abb. 34).

Somit sind sowohl für das *Optima 3000* als auch für das *Plasmaquant 110* die ICP- und die Zerstäubungsparameter auf eine möglichst hohe Genauigkeit optimiert worden.

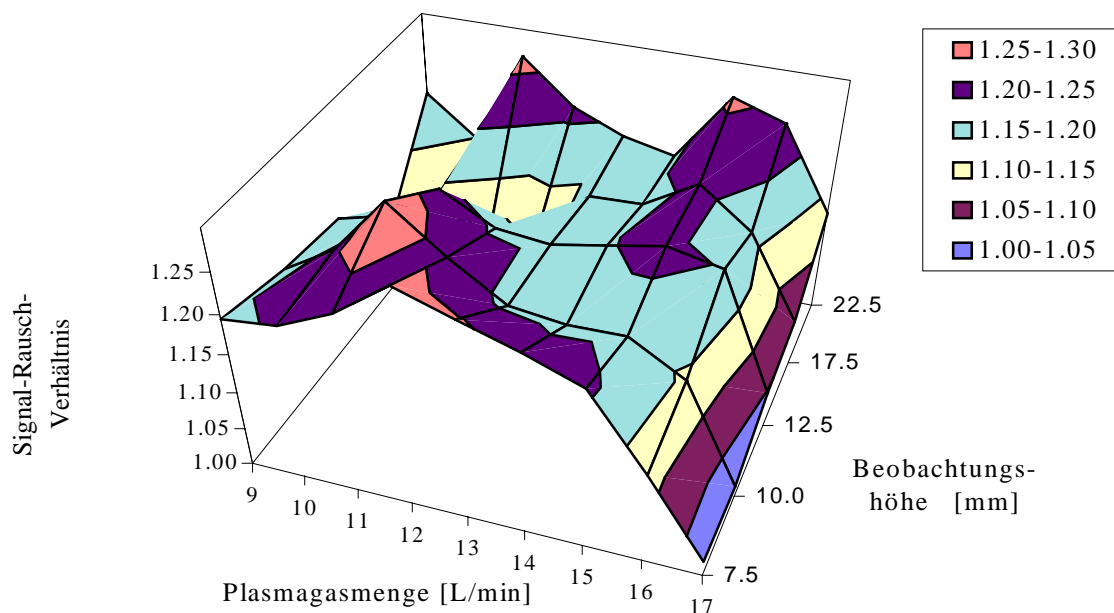


Abb. 34 : Einfluß der Beobachtungshöhe und des äußeren Plasmagasflusses auf das Signal- Rausch-Verhältnis für die Fe II 259.940 nm Linie

3.3.1.3 Änderungen im optischen System

Unter Umständen kann sich auch das optische System auf die Genauigkeit der Analysenergebnisse negativ auswirken. Durch eine Aufheizung der optischen Bauteile oder bei einer Ablagerung von Staub können Driften verursacht werden. Um diese Driften zu korrigieren, kann die Optik der verwendeten ICP-Spektrometer justiert werden. Hierfür kann man eine beliebige Wellenlänge auswählen und in definierten Wellenlängenabständen die Intensität messen. Bei der Justierung wird der Bereich um die erwartete Linie gescannt und es wird auf den Punkt der höchsten Intensität normiert. Die Abweichung der Position des Gitters zu der bei der letzten Justierung wird dabei registriert. Falls also in der Optik eine Drift auftritt, so kann diese hiermit über eine solche Justierung korrigiert werden. Um aber sicher zu sein, daß nur eine Drift in der Optik und nicht eine Drift in der Probenzuführung oder in der Anregung erfaßt wird, kann mit Hilfe eines Spiegels anstelle einer Neonlampe das Plasma betrachtet werden. Über eine Messung der Intensitäten der Ne 585.2 nm Linie konnten die Änderungen in der Optik festgestellt werden.

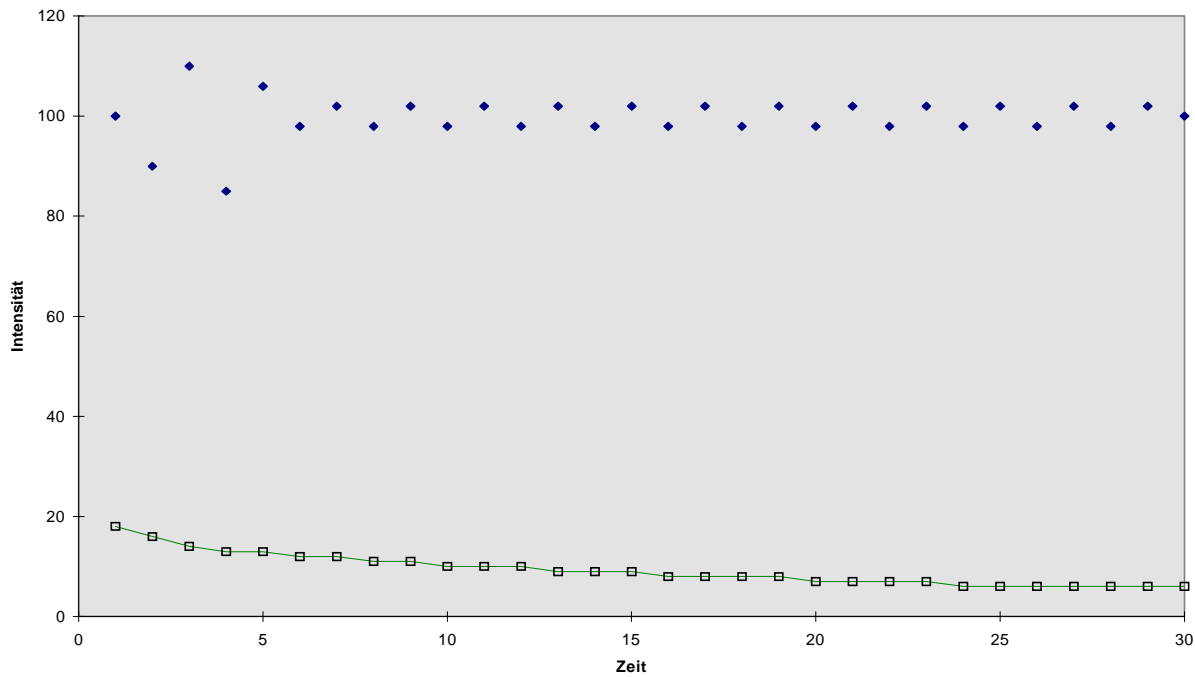


Abb. 35 : Verlauf des Signals für die maximale Intensität der Ne 585.2 nm Linie im Falle einer Ne-Lampe und der Gitterposition über 14 Stunden

In Abb. 35 ist der Verlauf des Signals und die Position des Echelle-Gitters für die maximale Intensität der Ne 585.2 nm Linie über 14 Stunden dargestellt. Von den ersten 60 min nach dem Zünden des Plasmas abgesehen, ist die Intensität der Ne-Linie über den ganzen Tag sehr konstant. Die Schwankungen während der ersten 60 min sind wahrscheinlich auf die Aufheizung der elektronischen Bauteile zurückzuführen. Nach den ersten 60 min liegt die RSD dann konstant bei 0,1 %, so daß die durch die Optik verursachten Schwankungen vernachlässigbar klein sind gegenüber den festgestellten Analysenschwankungen.

Betrachtet man dagegen die x- und y-Position des Gitters bei der maximalen Intensität der Ne 585.2 nm Linie im Falle einer Ne-Lampe, so sieht man, daß diese kontinuierlich über den ganzen Tag in eine Richtung driften, wobei die Drift mit der Zeit abnimmt. Um diese Drift in der Optik auszugleichen, wurde nach jeder Probenmessung während des Spülvorganges die Optik mit Hilfe einer Ne-Lampe auf eine maximale Intensität für die Ne 585.2 nm Linie neu justiert.

In Kapitel 3.3.1 wurden als wichtigste Parameter für die Leistungsfähigkeit eines ICP-Spektrometers Veränderungen im Energietransfer vom Plasma zum Aerosol, Änderungen im Probenzuführungssystem und Veränderungen im optischen System genannt. Es stellte sich heraus, daß bei beiden betrachteten ICP-Spektrometern Schwankungen im optischen System nach einer Einlaufzeit von 1 Stunde nicht mehr vorhanden sind. Die Schwankungen, die durch Änderungen im Probenzuführungssystem entstehen, konnten durch eine Optimierung der Einzelkomponenten erheblich reduziert werden.

Die Schwankungen, die durch Änderungen im Energietransfer vom Plasma zum Aerosol hervorgerufen werden, haben den größten Einfluß auf die Leistungsfähigkeit eines ICP-Spektrometers. Zu ihrer Minimierung sollte immer ein Zustand im Plasma angestrebt werden, der nahe am LTE liegt. Durch Optimierung der Einstellungen konnte nur beim *Optima 3000* eine erhebliche Verbesserung der Robustheit und der Reproduzierbarkeit erreicht werden, da es beim *Plasmaquant 110* offensichtlich nicht möglich war, einen Zustand nahe dem LTE zu erreichen.

3.3.2 Korrekturverfahren

Um die Genauigkeit der Analysenergebnisse in der ICP-Spektrometrie noch weiter zu steigern, werden häufig Korrekturverfahren eingesetzt.

Da jede gemessene Größe mit einem Fehler behaftet ist, ist ein eindeutiger, funktionaler Zusammenhang zwischen der gemessenen Größe (hier: die Intensität) und der zu bestimmenden Größe (normalerweise also die Konzentration eines Elementes in einer Probe) nicht gegeben. Die Fehler können systematischer oder zufälliger Natur sein und können das Signal oder die Meßgröße additiv, multiplikativ oder in einem anderen funktionalen Zusammenhang beeinflussen, so daß sie zu ungenauen Meßergebnissen führen. Die statistische Unsicherheit wird durch die Standardabweichung beschrieben und die ihr zugrunde liegenden Schwankungen können in vielen Fällen durch das simultane Aufnehmen eines Referenzsignals, das mit dem Analysensignal korrelieren muß, reduziert werden. Diese Vorgehensweise ist in der spektrochemischen Analytik üblich und wird in den verschiedenen Korrekturverfahren mit externen und internen Standards verwendet.

3.3.2.1 Externe Standards

In der analytischen Chemie werden externe Standards bei allen Bestimmungverfahren eingesetzt, bei denen kalibriert werden muß. Dabei wird mit dem externen Standard geprüft, ob alle Parameter, die einen Einfluß auf die Meßgröße haben, konstant geblieben sind. Wird dabei die zu erwartende Zielgröße nicht erreicht, so wird die Kalibrierung neu berechnet. Wie häufig bei einer Analysenmethode rekaliert werden muß, hängt von ihrer Robustheit ab.

Gerade für die Korrektur der Fehler, die auf eine langsame, kontinuierliche Änderung des Analysensystems beruhen, ist der Einsatz eines externen Standards hervorragend geeignet. Sind die Fluktuationen im Analysensystem jedoch stochastisch und kürzer als der Abstand zwischen zwei Messungen des externen Standards, so ist dieser wirkungslos.

Um die Eignung des externen Standards zum Korrigieren von Analysenschwankungen beim *Plasmaquant 110* zu überprüfen, wurden die in Kapitel 3.2.2.3 beschriebenen Untersuchungen mit einem externen Standard (siehe Abb. 36) durchgeführt.

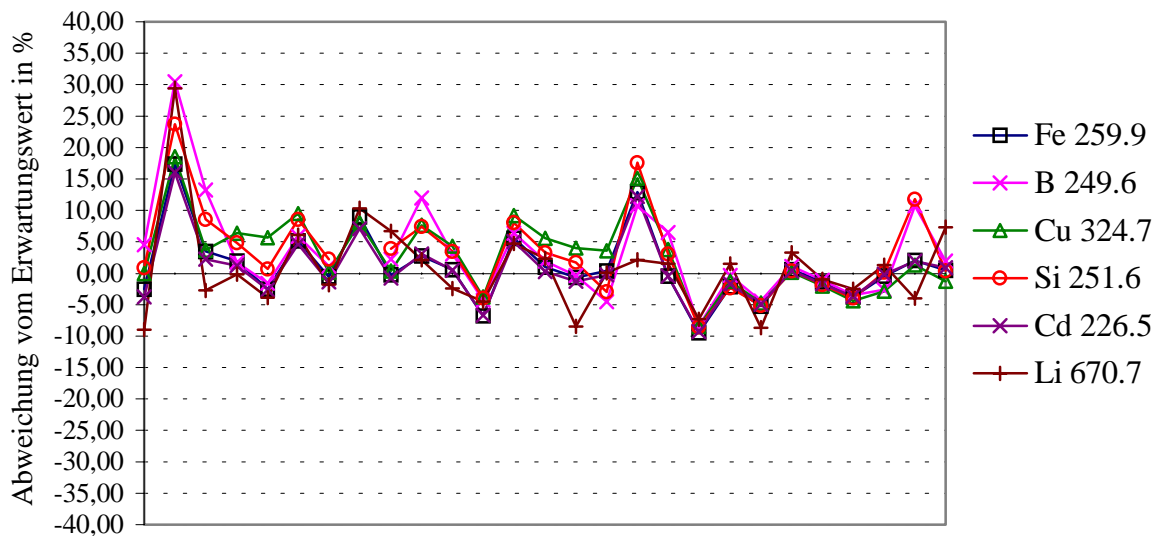


Abb. 36 : Abweichungen der über 36 Stunden mit der ICP-OES ermittelten und mit externem Standard korrigierten Konzentrationen einer nanokristallinen Probe vom Erwartungswert

Dabei wurde mit der höchsten synthetischen Kalibrierprobe nach jeder 2. Analysenprobe rekali­briert. Im Vergleich zu den Ergebnissen in Abb. 23 konnten die Schwankungen etwas reduziert werden, aber es werden immer noch maximale Abweichung von 30 % erreicht. Man kann daraus eindeutig schließen, daß die Fluktuationen stochastisch sind und nur einen geringen Trend aufweisen. Die Probleme der Vollanalyse weichmagnetischer Legierungen können dementsprechend mit dem Einsatz eines externen Standards nicht gelöst werden.

3.3.2.2 Interne Standards

Bei vielen Methoden zur Verbesserung der analytischen Leistungsfähigkeit wird das auf Gerlach [108, 109] zurückgehende Konzept des Internen Standards verwendet. Dabei wird eine Linie ausgewählt, deren Signalverlauf mit der Zeit identisch mit dem der Analysenlinie ist. Somit ist es möglich, für Schwankungen des Analytsignals durch Bezug auf das Signal des internen Standards zu korrigieren.

Das Prinzip des internen Standards wird in der quantitativen Atomemissionsspektrometrie schon seit 1925 eingesetzt, um Fehler zu korrigieren, die durch Schwankungen in der Probenvorbereitung, den Anregungsbedingungen und der Signalerfassung entstehen [110]. Obwohl die modernen Strahlungsquellen viel stabiler und die elektronischen Detektionsmethoden viel präziser sind, als die damals verwendeten Systeme, gibt es jedoch immer noch signifikante Fehler.

Diese Fehler können durch den Gebrauch eines internen Standards zum Teil korrigiert werden und somit kann die Präzision der analytischen Ergebnisse verbessert werden.

Bei der ICP-OES kann die Verwendung eines internen Standards aufgrund von Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht problematischer sein [111,112]. Der Literatur ist zu entnehmen, daß seit Einführung des Begriffes des „internen Standards,, in den nachfolgenden Jahrzehnten eine große Vielfalt an Regeln bezüglich der Auswahl von Linienpaaren (interner Standard - Analyt) entstanden ist [113,114,115,116].

Nach klassischen Gesichtspunkten soll beim „internen Standard,, eine Spektrallinie mit identischen physikalischen Eigenschaften wie die Analytlinie ausgewählt werden. Die beiden Linien sollen also in gleicher Weise durch Änderungen der Geräteparameter beeinflusst werden, damit die Beziehung der Intensitäten konstant ist. Nach Salin und Horlick [117] ist diese Voraussetzung in der ICP-Spektrometrie oft nicht vollständig erfüllt und ihre Anwendung ist daher weniger für das ICP als für Bogen und Funken geeignet. Somit gibt es in der ICP-Emissionsspektrometrie viele Ansätze, um die Genauigkeit durch eine modifizierte Anwendung der internen Standardisierung zu verbessern.

Bei diesen Ansätzen wurde ein interner Standard dazu auserwählt, um die Schwankungen einiger Geräteparameter zu korrigieren. Besonders wichtig ist es dabei, den oder die analytischen Parameter, deren Schwankung korrigiert werden soll, genauestens zu definieren und die Gründe der Schwankungen dieser Parameter zu studieren und dann die operativen Bedingungen und den internen Standard im Hinblick auf die gewonnenen Erkenntnisse auszuwählen. Die dabei am häufigsten untersuchten Parameter sind die Leistung des Generators, der Gasfluß des Zerstäubers, der äußere Gasfluß des ICP's, die Probenaufnahme und die Beobachtungshöhe im Plasma.

Schon Belchamber und Horlick [118] zeigten, daß die Veränderung eines einzigen Parameters, wie der Druck in der Zerstäuberkammer, repräsentativ sind für die Mehrzahl der Plasmaparameter. Ohls und Koch [119] schlugen dahingegen vor, die Hochspannung im Plasma nachzuregeln. Ramsey und Thompson [120] ermittelten dagegen, daß die Probenzuführung und die Generatorleistung den größten Einfluß auf die Linienverhältnisse haben. Lorber und al. [121] zeigten, daß bei der Verwendung eines internen Standards mögliche Veränderungen in der Probenzuführung, dem äußeren Gasfluß des ICP's, der Zerstäubung und der Generatorleistung berücksichtigt werden müssen. Myers und Tracy [122, 123] fanden heraus, daß der Zerstäubergasfluß und die Beobachtungshöhe oberhalb der Induktionsspule die Hauptfaktoren sind, welche die Korrelation zwischen den Signalen von Analyten und internem Standard beeinflussen.

Sie äußerten zusätzlich die Hypothese, daß auch beim induktiv gekoppelten Plasma das Rauschen bei geeigneten Arbeitsbedingungen in erster Linie durch Fluktuationen in der Aerosolerzeugung verursacht wird und deshalb alle Signale, unabhängig von den physikalischen Eigenschaften, mit einem anderen Signal stark korrelieren können. Zwei Bedingungen müssen aber gleichzeitig erfüllt werden, um eine Verbesserung in der Präzision zu erreichen: Die zwei Signale müssen vollständig korreliert sein und die relative Ausdehnung ihrer Fluktuationen muß gleich sein. Wenn diese idealen Bedingungen gegeben sind, kann der Einsatz eines internen Standards zu einer Verringerung des Rauschens und der Signaldrift führen.

Alle diese Untersuchungen führen zu unterschiedlichen und teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Dies läßt sich zum einen auf die unterschiedlichen verwendeten ICP-Spektrometer und zum anderen auf die unterschiedlich eingestellten Geräteparameter zurückführen. Denn wie schon in Kapitel 3.3.1 gezeigt wurde, können unterschiedliche Parametereinstellungen sich erheblich auf die Genauigkeit der Analyseergebnisse auswirken. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen soll in den folgenden Kapiteln der Einsatz der internen Standardisierung zur Verbesserung der Genauigkeit in der ICP-Emissionsspektrometrie näher diskutiert werden.

3.3.2.2.1 Korrektur mit einem Element

Um signifikante Verbesserungen der analytischen Leistungsfähigkeit durch die Verwendung der internen Standardisierung zu erzielen, sollten die folgenden notwendigen Bedingungen erfüllt werden [124]. Die Linienintensitäten für den Analyten und den internen Standards müssen simultan gemessen werden, das Beobachtungsvolumen des Plasmas muß identisch sein und die Stabilität des analytischen Signals darf nicht durch das 1/f-Rauschen beeinträchtigt werden. Das größte Problem wirft dabei die Unterscheidung zwischen dem 1/f-Rauschen aus dem Detektionssystem, dem Flicker-Rauschen vom Plasma und einer Drift des analytischen Signals auf.

Diese Bedingungen konnten nur bei dem *Optima 3000* erfüllt werden. Bei diesem System können bis zu 224 Linien und deren Linienuntergründe simultan erfaßt werden und zusätzlich kann das Probenvolumen durch eine Regelung der Gasflüsse über „Mass-flow-controller,“ sehr konstant gehalten werden. Durch den Einsatz eines Echellegitters in Kombination mit einem segmentierten Ladungstransfer-Detektor (SCD) kann auch die Herkunft des Rauschens ermittelt werden, da in einigen Fällen die gleiche spektrale Linie in benachbarten Ordnungen auf verschiedenen Segmenten detektiert werden kann. Durch das simultane Auslesen des Detektors können somit die Korrelationen der Signale berechnet und die verschiedenen Rauschanteile im Signal untersucht werden.

In Abb. 37 ist der Signalverlauf für eine Lösung mit 1 µg/mL an Mg und Cd bei jeweils zwei unterschiedlichen Wellenlängen über 20 Messungen bei einer Integrationszeit von 10 Sekunden dargestellt.

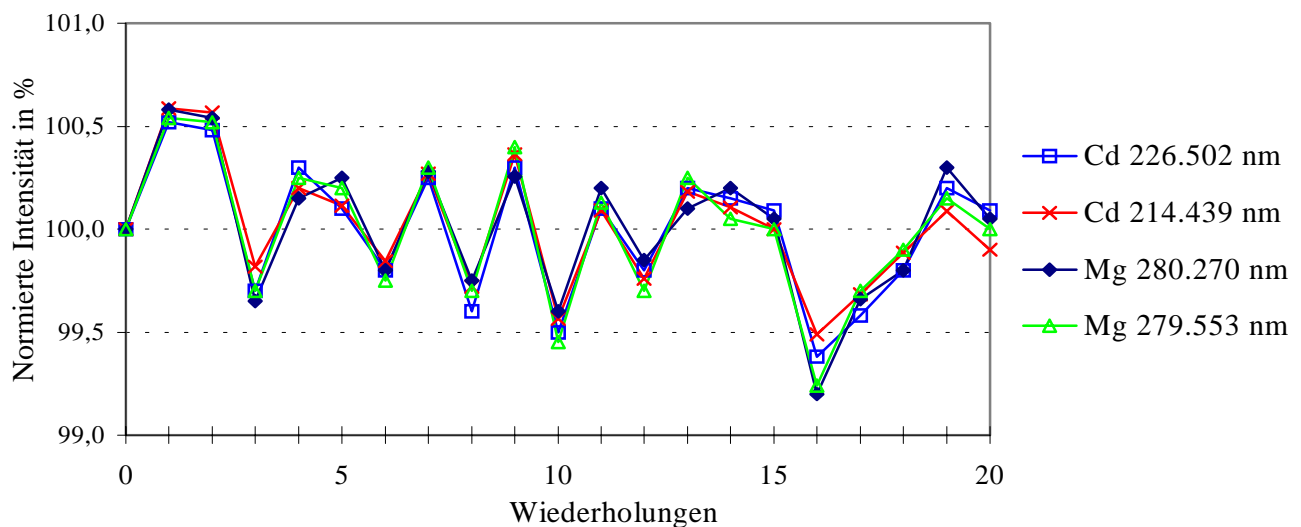


Abb. 37 : Korrelation der Signale von je zwei Mg- und Cd-Linien

Das Rauschen der Signale für die erfaßten Linien erwies sich in diesem Fall als stark korreliert. Die RSD's der vier betrachteten Signalen lagen um 0,3%. Nach einer Verhältnisbildung der Signale für die Linien untereinander verbesserte sich die RSD auf Werte zwischen 0,05 und 0,09%. Es zeigte sich, daß bei dieser Messung der Anteil des 1/f-Rauschens viel geringer ist als der Anteil des Flicker-Rauschens. Da das letztere sich hier offensichtlich durch eine interne Standardisierung signifikant reduzieren läßt, wurde eine deutliche Verbesserung in der Präzision erreicht. Um diese Annahme weiter zu bestätigen, soll die Abhängigkeit der Verbesserung der Präzision mit Hilfe eines internen Standards in Abhängigkeit von der Intensität der jeweiligen Linien und der Integrationszeit näher betrachtet werden. Sowohl bei einer Abnahme der Signalintensität als auch bei einer Verkürzung der Integrationszeit nimmt der Anteil des 1/f-Rauschens gegenüber dem Flicker-Rauschen zu und die RSD verschlechtert sich. Um dies zu illustrieren, wurden die Meßbedingungen (Empfindlichkeit der Linien, Konzentration, Integrationszeit) studiert, indem man die gleichen Linien (Fe II 273.955 und Ni II 221.647) auf zwei Unterdetektoren in verschiedenen Ordnungen mißt. Bei dieser Untersuchung fällt nur das Rauschen, welches durch die Detektion verursacht wird, ins Gewicht, da die Schwankungen in der Probenezuführung und in der Anregung ja identisch sind. Die doppelte Verwendung derselben Linie dient als Mittel, um die Möglichkeiten der internen Standardisierung im Hinblick auf eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Wenn bei gleichzeitiger Verwendung derselben Linie als Analyt und interner Standard keine Korrelation beobachtet wird, so wird auch die Verwendung des Signals eines anderen Elements als Bezugsgröße keine guten Resultate hervorbringen können.

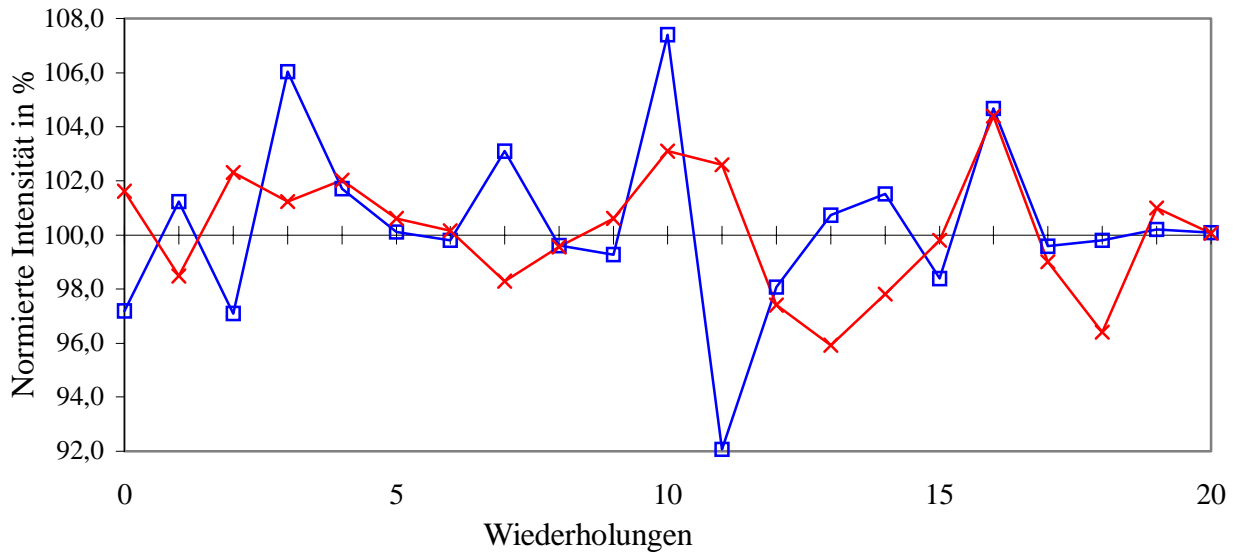


Abb. 38 : Normalisierte Signale für Fe 273.955 nm, die in zwei verschiedenen Ordnungen auf zwei benachbarten Arrays eines SCD-Detektors über 300ms integriert wurden

Für die Signale der gleichen Fe-Linie, die geringe Intensitäten von ca. 3000 counts/s aufweisen und über einen kurzen Zeitraum von 300 ms integriert werden, erkennt man auf Grund des hohen Anteils des 1/f-Rauschens nur selten eine Korrelation zwischen den Fluktuationen. Noch deutlicher wird dieses, wenn man diese Daten in einem Korrelationsdiagramm darstellt.

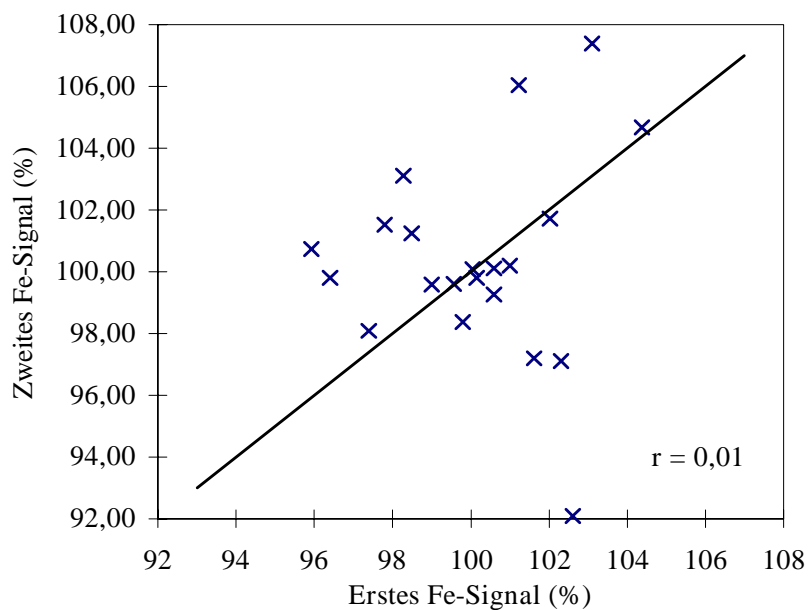


Abb. 39 : Korrelationsdiagramm für die Fe-Signale in Abb. 38

Bei dieser Darstellung wird sofort deutlich, daß der als Linie eingetragene ideale Zustand (Steigung und Regressionskoeffizient gleich 1 und Achsenabschnitt gleich 0) nicht erreicht wird. Die Tatsache, daß die Daten unkorreliert sind ($r = 0,1$), beweist, daß bei dieser Messung das 1/f-Rauschen dominiert und somit der Einsatz eines internen Standards keine Verbesserung in der Präzision bewirken kann.

Das gleiche Experiment wurde mit einer Ni-Linie, bei der das Signal einen Wert von ca. 20.000 counts/s aufweist und bei einer Integrationszeit von 30 s durchgeführt.

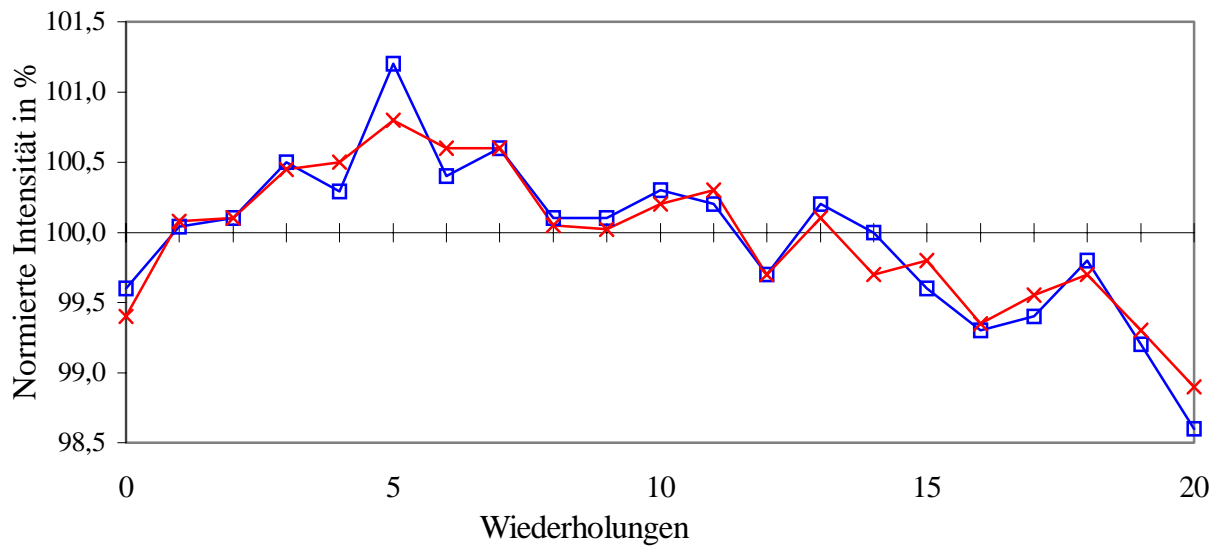


Abb. 40 : Normalisierte Signale für Ni 221.647nm, die in zwei verschiedenen Ordnungen auf zwei benachbarten Arrays eines SCD-Detektors über 30s integriert wurden

Die Ergebnisse in Abb. 40 zeigen, daß die Signale bei einer längeren Integrationszeit und einer höheren Intensität deutlich ähnlicher verlaufen (verglichen mit Ergebnissen in Abb. 39).

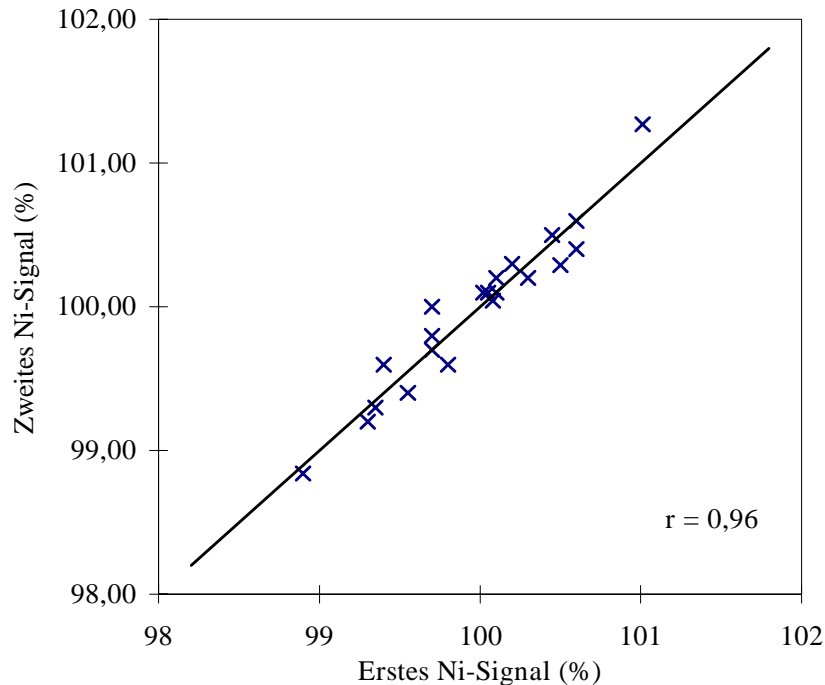


Abb. 41 : Korrelationsdiagramm für die Ni-Signale in Abb. 40

Bei der Betrachtung des Korrelationsdiagrammes in Abb. 41 erkennt man, daß hier die Signale stark korrelieren ($r = 0,96$). Wie vorhergesagt, ist das 1/f-Rauschen aufgrund der höheren Signalintensität und der längeren Integrationszeit drastisch reduziert worden.

Beide Parameter bestimmen die Gesamtanzahl der Photoelektronen, die während der Messung auf den Detektor treffen. Je höher also die Anzahl der Photoelektronen ist, um so mehr reduziert sich das Detektorrauschen. Da die Daten gut korrelieren ($r = 0,96$), kann bei einem hohen Photonenfluß das 1/f-Rauschen durch den Einsatz eines internen Standards beinahe vollständig eliminiert werden und somit die Präzision verbessert werden.

Da das Detektorrauschen nicht korreliert werden kann, müssen die Integrationszeit bei den Messungen und die Konzentration des internen Standards so gewählt werden, daß die Signale nur durch das Flicker-Rauschen limitiert sind. Erst wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, kann durch den Einsatz eines internen Standards die Präzision verbessert werden.

Da die Korrelation der Signale für eine Linie, die in zwei Ordnungen gemessen wird, durch eine Verlängerung der Integrationszeit verbessert werden kann, wurde am Beispiel der Fe 273.955 nm und der Ni 221.647 nm Linie der Einsatz verschiedener Integrationszeiten getestet.

Tab. 18 : Einfluß der Integrationszeit auf die Korrelationskoeffizienten von den Signalen einer Fe- und einer Ni-Linie, die jeweils in 2 unterschiedlichen Ordnungen gemessen wurden.

Integrationszeit [ms]	Korrelationskoeffizient	
	Fe 273.955nm	Ni 221.647nm
300	0,1	0,61
1000	0,43	0,72
3000	0,58	0,79
5000	0,72	0,87
10000	0,89	0,93
30000	0,92	0,96

Da bei längeren Integrationszeiten die Korrelationskoeffizienten nicht bedeutend mehr zunahmen, wurde für die weiteren Untersuchungen eine Integrationszeit von 10 s gewählt.

Mit den optimierten Einstellungen wurden die Untersuchungen aus Kapitel 3.2.2.3 am *Optima 3000* durchgeführt. Dabei wurde Cd als interner Standard gewählt

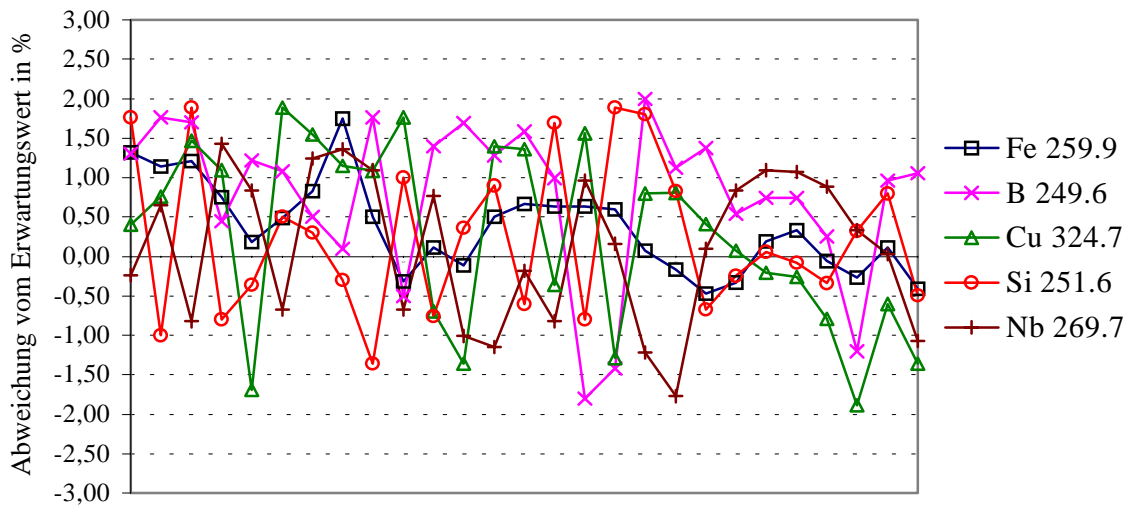


Abb. 42 : Unterschiede der über 36 Stunden mit dem *Optima 3000* erhaltenen und der mit einem internem Standard Cd ermittelten Konzentrationen für eine nanokristalline Standardprobe von ihrem Erwartungswert

Aus den in Abb. 42 wiedergegebenen Ergebnissen geht hervor, daß bei diesen optimierten Einstellungen die Genauigkeit der Analysen durch den Einsatz eines internen Standard signifikant verbessert werden konnte. Die maximalen Abweichungen für alle betrachteten Elemente über einen Zeitraum von 36 Stunden liegen unter $\pm 2\%$. Damit ist bewiesen, daß unter optimierten Geräteeinstellungen beim *Optima 3000* mit dem Einsatz eines internen Standards die Genauigkeit der Analysen soweit gesteigert werden kann, daß die Vollanalyse weichmagnetischer Legierungen möglich wird.

Diese Untersuchungen wurden auch mit dem *Plasmaquant 110* durchgeführt. Da es bei diesem System nicht möglich war, die Signale derselben Linie auf zwei Detektoren zu messen, wurden die optimierten Parameter aus Kapitel 3.3.1 übernommen.

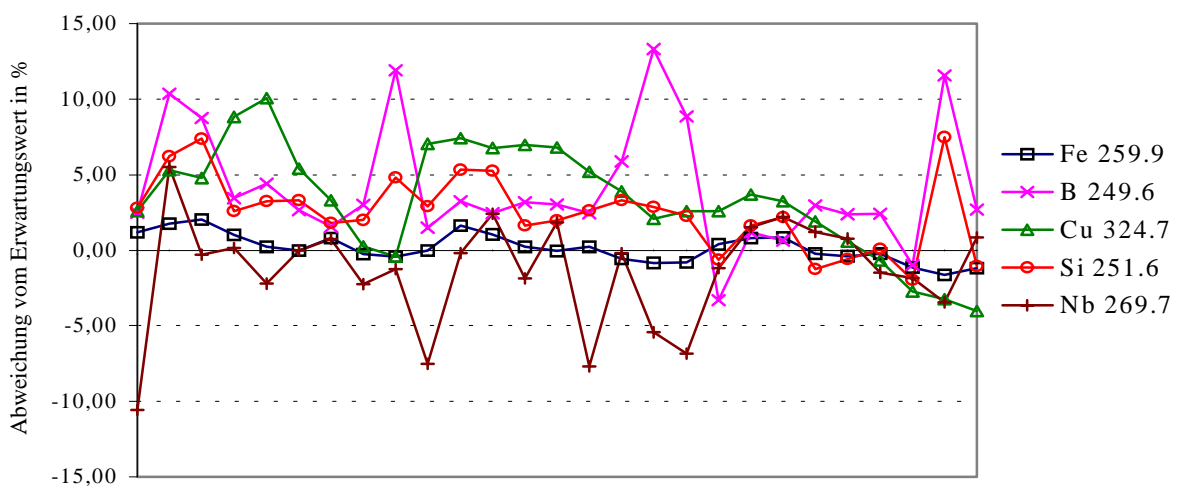


Abb. 43 : Unterschiede der über 36 Stunden mit dem *Plasmaquant 110* erhaltenen und der mit einem internem Standard Cd ermittelten Konzentrationen für eine nanokristalline Standardprobe von ihrem Erwartungswert

Die in Abb. 43 wiedergegebenen Ergebnisse zeigten, daß auch in diesem Fall die Genauigkeit signifikant verbessert werden konnte. Da die maximalen Abweichungen bei den betrachteten Elementen bis zu $\pm 15\%$ betragen, konnte die Genauigkeit der Analysen nicht soweit gesteigert werden, daß die Vollanalyse weichmagnetischer Legierungen dann möglich ist.

3.3.2.2.2 Korrektur durch den Einsatz verschiedener interner Standards

Um die unterschiedlichen Auswirkungen eines internen Standards auf die Genauigkeit bei den Analyseergebnissen, die mit verschiedenen ICP-Geräten erhalten wurden, zu verstehen, muß man bedenken, daß ihre Hauptgründe in Änderungen im Energietransfer und in der Probenezuführung liegen.

Die Signale der Ionenlinien, bei denen die Summe der Anregungs- und Ionisierungsenergie niedrig ist, werden nur wenig empfindlich auf Änderungen in den Anregungsbedingungen im Plasma sein, wohingegen Ionenlinien von Elemente, bei denen die Summe der Anregungs- und Ionisierungsenergie hoch ist, sehr sensibel auf diese Änderungen reagieren. Für die Atomlinien ist das Problem noch komplexer.

Tritt jedoch eine Änderung in der Probenezuführung auf, so verhalten sich alle Elemente im Bezug auf die Schwankungen ähnlich. Da die Korrektur mit nur einem internen Standard für diese Einflüsse oft nicht erfolgreich ist, könnte man versuchen, die Fluktuationen, die von mehreren Parametern beeinflußt werden, mit verschiedenen mathematischen Modellen mit Hilfe von mehreren internen Standards zu korrigieren.

Methode AIRCM

Bei der Methode AIRCM „Analyte-internal reference correlated method,, werden die Elemente paarweise zusammenstellt, die ähnliche physikalische Eigenschaften haben [125]. Trotz sorgfältiger Auswahl von Elementpaaren mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften konnten verschiedene Autoren auf diese Art nur Verbesserungen um einem Faktor 2 bis 10 erreichen. Diese Methode ist für die Bestimmung mehrerer Elemente in realen Proben ungeeignet, da nicht für jedes zu bestimmende Element ein passender interner Standard gefunden werden kann.

Methode GIRM

Lorber und al. [126, 127] haben ein Verfahren „Generalized form of Internal Reference Method,, beschrieben, bei dem nicht das Verhalten der Elemente sondern das Verhalten der Geräteparameter über interne Standards korrigiert werden soll. Sie sind der Meinung, daß vier Parameter - die Generatorleistung, der Gasfluß des äußeren Gases, der Zerstäubergasfluß und die Probenaufnahmerate - die Genauigkeit der Analysen am meisten beeinflussen. Zur Korrektur der Fluktuationen werden fünf interne Standards verwendet, wobei die Intensitätsverhältnisse für alle Analyt-IS-Paare über quadratische Gleichungen mit den Fluktuationen dieser vier experimentellen Parameter verknüpft sind [128]. Mit diesem Verfahren haben Sie hervorragende Genauigkeiten für die Analyse von Stählen erhalten [129]. Allerdings konnte diese Methode ebenfalls nicht bei den Messungen mit dem *Plasmaquant 110* verwendet werden, da mit diesem Gerät maximal nur 12 Linien simultan erfaßt werden können.

Methode PRISM

Ramsey und Thompson [130] haben ein Verfahren „Parameter-Related Internal Standard Method,, beschrieben, bei dem sie 10 experimentelle Geräteparameter untersucht haben, die Fluktuationen und Driften der Analyseergebnisse verursachen können : Probenaufnahmerate, Generatorleistung, Zerstäubergasfluß, Position des Eingangspaltes, Trübung der Linsen, Aerosolgeschwindigkeit, Temperatur in der Umgebung der Zerstäuberkammer, Temperatur der Lösung, Salzkonzentration in den Lösungen und Aufheizphase des ICP's. Sie haben herausgefunden, daß diese Parameter in zwei Gruppen eingeordnet werden können. Die 1. Gruppe, die den Zerstäubergasfluß, die Temperatur in der Umgebung der Zerstäuberkammer und die Trübung der Linsen einschließt, hatten einen ähnlichen Einfluß wie die Generatorleistung. Die 2. Gruppe, welche die Temperatur der Lösung und die Salzkonzentration in den Lösungen einschließt, hat den gleichen Einfluß wie die Probenaufnahmerate. Thompson und Ramsey führten den Begriff "MPS" (multielement parameter signatures) ein, wobei mit einem „MPS,, die Einflüsse auf mehrere Geräteparameter beschrieben werden können. So konnten beliebig viele Änderungen der Parameter in der 1. Gruppe stellvertretend durch die "MPS" der Generatorleistung und die Änderungen der Parameter in der 2. Gruppe stellvertretend durch die "MPS" der Probenaufnahmerate korrigiert werden. Auf diese Weise konnten 8 Einflußgrößen auf die Langzeitstabilität durch den Einsatz von lediglich zwei internen Standards und einer linearen Kombination von 2 "MPS" korrigiert werden. Um die zwei internen Standards auszuwählen, haben Ramsey und Thompson für die Signale von 36 Elementen den Einfluß der Generatorleistung und der Probenaufnahmerate untersucht [131].

Die erhaltenen Daten wurden für die Atomlinien in Bezug zur Anregungsenergie und für die Ionenlinien in Bezug zur Summe der Ionisierungs- und Anregungsenergie gesetzt. Für die Atom- und Ionenlinien wurden dabei sehr verschiedene Tendenzen festgestellt. Für die Ionenlinien, bei denen die Summe der Ionisierungs- und Anregungsenergie hoch ist, konnte eine große Empfindlichkeit gegenüber der Änderung der Generatorleistung festgestellt werden, anders als bei den Atomlinien mit niedrigen Anregungsenergien. Gegenüber Änderungen der Probenaufnahmerate verhalten sich die Atom- und Ionenlinien genau entgegengesetzt, wobei die Signale mehr streuen. Durch den Einsatz der PRISM-Methode erreichten Thompson und Ramsey in der Richtigkeit und der Präzision für geologische Proben Abweichungen bzw. statistische Fehler von $< 0,4\%$ [132].

Um die Genauigkeit bei der Analyse der weichmagnetischen Legierungen mit dem *Plasmaquant 110* zu verbessern, wurde die PRISM-Methode verwendet. Als interne Standards wurden eine Atomlinie mit sehr niedriger Anregungsenergie (Li 670.78 nm mit 1,35 eV) und eine Ionenlinie mit einer hohen Summe von Anregungs- und Ionisierungsenergie (Cd 226.50 nm mit 14,46 eV) gewählt. Auch bei dieser Messung wurden die gleichen Parameter wie in Kapitel 3.3.1 gewählt.

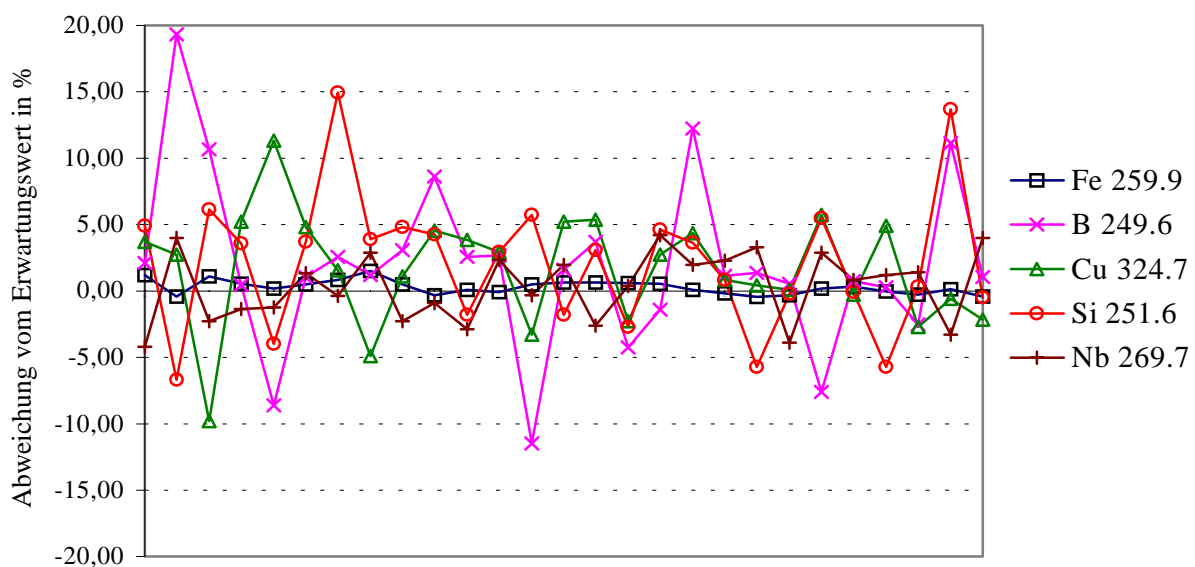


Abb. 44 : Unterschiede der über 36 Stunden mit dem *Plasmaquant 110* erhaltenen und mit der PRISM-Methode korrigierten Konzentrationen für eine nanokristalline Standardprobe von ihrem Erwartungswert

Beim *Plasmaquant 110* konnte mit der PRISM-Methode nicht die erwartete Verbesserung in der Genauigkeit erreicht werden. Lediglich im Falle der Ionenlinien von Fe und Nb erreicht man eine signifikante Verbesserung in der Genauigkeit im Vergleich zu den Ergebnissen bei denen nur ein interner Standard verwendet wurde. Dagegen verschlechtert sich die Genauigkeit im Falle der Atomlinien von B, Cu und Si signifikant gegenüber der Genauigkeit bei den Messungen mit nur einem internen Standard.

Methode CISFR

Es hat sich gezeigt, daß beim *Plasmaquant 110* weder mit einer externen Standardisierung noch mit den verschiedenen Verfahren der internen Standardisierung eine ausreichende Verbesserung in der Genauigkeit erreicht werden konnte. Mit allen Verfahren konnte jedoch eine signifikante Verbesserung der Genauigkeit erreicht werden im Vergleich mit den Ergebnissen, die ohne jegliche Korrektur erhalten wurden. Es lag also nahe, beide Arten von Korrekturverfahren so miteinander zu verknüpfen, daß die Vorteile von beiden Standardisierungsmethoden ausgenutzt würden.

Bei der CISFR-Methode „Combination of Internal Standardisation and frequent recalibrations,“ ist dieses möglich. Hierbei wird zuerst eine interne Standardisierung mit einem Element durchgeführt. Zusätzlich wird mit diesen korrigierten Werten nach jeder zweiten Probe eine Rekalibrierung durchgeführt. Als interner Standard wurde auch hier Cd gewählt, da mit diesem Element bei der Korrektur mit nur einem internen Standard die beste Verbesserung erreicht werden konnte. Auch bei dieser Messung wurden die gleichen Parameter wie in Kapitel 3.3.1 gewählt.

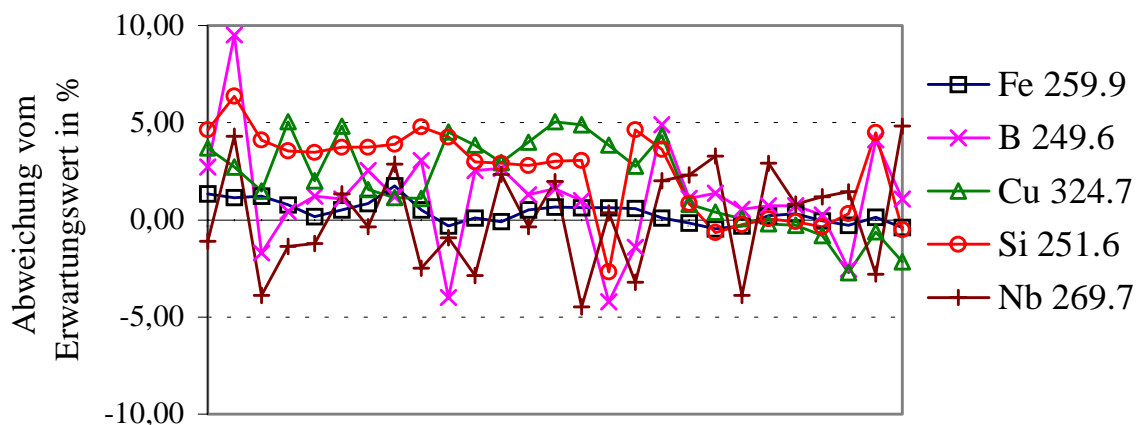


Abb. 45 : Unterschiede der über 36 Stunden mit dem *Plasmaquant 110* erhaltenen und mit der CISFR-Methode korrigierten Konzentrationen für eine nanokristalline Standardprobe von ihrem Erwartungswert

Bei den Messungen mit dem *Plasmaquant 110* und der CISFR-Methode erreicht man für alle Elemente eine signifikante Verbesserung der Genauigkeit der Analysenergebnisse gegenüber den Genauigkeiten, die im Falle der anderen Standardisierungsverfahren erreicht werden konnten.

Für den Hauptbestandteil Fe liegt die maximale Abweichung unter 1,7 % und für die Nebenbestandteile B, Si, Cu und Nb unter 5 % (außer 1 Ausreißer über 36 Stunden). Auch wenn die Analysengenauigkeit beim *Optima 3000* im Falle einer internen Standardisierung mit Cd besser ist als beim *Plasmaquant 110* im Falle der CISFR-Methode, kann auch mit dem *Plasmaquant 110* eine Vollanalyse von weichmagnetischen Legierungen durchgeführt werden.

3.4 Vollanalyse weichmagnetischer Legierungen

Die erarbeiteten Verfahren, mit denen es möglich ist, eine Vollanalyse von weichmagnetischen Legierungen mit ausreichender Genauigkeit auch mit der ICP-OES durchzuführen, soll nunmehr zur Analyse realer Proben eingesetzt werden.

Da für weichmagnetische Legierungen keine käuflichen Standardreferenzmaterialien zur Verfügung stehen, wurden für zwei nanokristalline bzw. amorphe weichmagnetische Legierungen interne Ringuntersuchungen durchgeführt.

3.4.1 Ringuntersuchung für eine nanokristalline Legierung

Im IFW Dresden wurde eine nanokristalline weichmagnetische Legierung in ausreichender Menge hergestellt. Dieses Material wurde mit 2 unabhängigen Methoden analysiert, wobei für jede Methode 10 Einwaagen gemacht wurden.

Als erste Methode wurden die naßchemischen Bestimmungsmethoden verwendet, die in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurden. Als zweite Methode wurde die ICP-OES nach einem mikrowellenbeheizten Aufschluß (siehe Kapitel 3.1.2.1) verwendet. Die Lösungen, die mit der ICP-OES analysiert werden sollten, wurden halbiert und zum einen mit dem *Plasmaquant 110* unter Einsatz einer internen Standardisierung nach der CISFR-Methode (Kapitel 3.3.2.2.2) und zum anderen mit dem *Optima 3000* unter Verwendung von Cd als internem Standard (Kapitel 3.3.2.2.1) analysiert.

Tab. 19 : Vergleich der Analyseergebnisse für eine hausinterne nanokristalline Standardprobe. (Konfidenzintervall mit 9 Freiheitsgraden bei einer Wahrscheinlichkeit von 95%)

	Naßchemisch [% (m/m)]	<i>Plasmaquant 110</i> mit der CISFR-Methode [% (m/m)]	<i>Optima 3000</i> mit IS [% (m/m)]
Fe	83,3 ± 0,7	82,9 ± 2,1	83,1 ± 1,3
B	1,55 ± 0,02	1,52 ± 0,06	1,53 ± 0,04
Si	8,65 ± 0,08	8,6 ± 0,4	8,7 ± 0,3
Cu	1,20 ± 0,02	1,17 ± 0,05	1,18 ± 0,03
Nb	6,2 ± 0,2	5,8 ± 0,3	6,0 ± 0,3
Summe	100,9	99,99	100,5
Arbeitsaufwand	130 h	36 h	20 h

Aus den Ergebnissen in Tab. 19 ist ersichtlich, daß die Analysenergebnisse der 3 verschiedenen Analysemethoden hervorragend miteinander übereinstimmen.

Es konnte kein systematischer Fehler festgestellt werden, da sowohl die Ergebnisse aller Einzel-elementbestimmungen innerhalb der Fehlerbreite der Analysen liegen, als auch die Summe aller Bestandteile 100% beträgt. Somit ist bewiesen, daß mit den drei erarbeiteten Methoden präzise Elementbestimmungen in nanokristallinen Legierungen durchgeführt werden können. Der Arbeitsaufwand der klassischen Bestimmungsmethoden ist zwar hoch, dafür kann aber mit diesen Methoden die höchste Genauigkeit erhalten werden. Bei der Bestimmung mit der ICP-OES bestätigten sich die Ergebnisse der Voruntersuchungen. Sie zeigen, daß mit dem *Optima 3000* unter Einsatz von Cd als internem Standard präzise Ergebnisse erhalten werden können, was aber auch mit dem *Plasmaquant 110* unter Einsatz des CISFR-Verfahrens annähernd realisiert werden kann.

3.4.2 Ringuntersuchung für amorphe Legierungen

Diese Ringuntersuchung wurde von der Vakuumschmelze Hanau organisiert. Es wurden zwei unterschiedliche amorphe Bänder durch 3 verschiedene Laboratorien analysiert, in denen diese sowohl mit naßchemischen Methoden als auch mit der ICP-OES untersucht wurden. Es sollte ein Vollanalyse von weichmagnetischen Legierungen durchgeführt werden, bei der Fe, Co, Ni, B, Si und C bestimmt werden sollte. Da die Empfindlichkeit der ICP-OES für eine Bestimmung von C im Spurenbereich nicht ausreicht, wurde C mit Hilfe der Verbrennungsanalyse bestimmt. Es wurden jeweils 4 Einwaagen gemacht und sowohl mit den naßchemischen Methoden, die in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurden, als auch mit der ICP-OES nach einem mikrowellenbeheizten Aufschluß, wie er in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben wurde, analysiert.

Die Lösungen, die mit der ICP-OES analysiert werden sollten, wurden halbiert und zum einen mit dem *Plasmaquant 110* unter Einsatz einer internen Standardisierung nach dem CISFR-Verfahren (Kapitel 3.3.2.2.2) und zum anderen mit dem *Optima 3000* mit Cd als internem Standard (Kapitel 3.3.2.2.1) analysiert.

Tab. 20 : Vergleich der Analyseergebnisse für das amorphe Band E4857 (Konfidenzintervall mit 9 Freiheitsgraden bei einer Wahrscheinlichkeit von 95%)

	Naßchemisch		ICP-OES	
	VAC Hanau	IFW Dresden	<i>Plasmaquant 110</i> mit der CISFR-Methode	<i>Optima 3000</i> mit IS
	[% (m/m)]	[% (m/m)]	[% (m/m)]	[% (m/m)]
Fe	46,9	48,2 ± 0,9	47,0 ± 0,8	47,1 ± 0,7
Co	49,6	49,28 ± 0,04	49,3 ± 0,4	49,4 ± 0,4
Ni	0,04	-	-	-
B	3,03	2,97 ± 0,03	3,14 ± 0,06	3,13 ± 0,04
Si	0,50	0,48 ± 0,01	0,55 ± 0,06	0,52 ± 0,03
C	0,097 *	0,101 ± 0,004 *	0,101 ± 0,004 *	0,101 ± 0,004 *
* nach Verbrennungsanalyse				
Summe	100,2	101,0	100,1	100,3

Tab. 21 : Vergleich der Analyseergebnisse für das amorphe Band E4862 (Konfidenzintervall mit 9 Freiheitsgraden bei einer Wahrscheinlichkeit von 95%)

	Naßchemisch		ICP-OES	
	VAC Hanau	IFW Dresden	<i>Plasmaquant 110</i> mit der CISFR-Methode	<i>Optima 3000</i> mit IS
	[% (m/m)]	[% (m/m)]	[% (m/m)]	[% (m/m)]
Fe	35,1	36,0 ± 0,4	35,1 ± 0,6	35,2 ± 0,5
Co	37,3	37,03 ± 0,03	37,3 ± 0,5	37,2 ± 0,4
Ni	23,6	23,3 ± 0,4	23,5 ± 0,5	23,5 ± 0,4
B	3,26	3,25 ± 0,06	3,28 ± 0,06	3,26 ± 0,06
Si	0,49	0,47 ± 0,02	0,54 ± 0,05	0,53 ± 0,04
C	0,060	0,054 ± 0,002 *	0,054 ± 0,002 *	0,054 ± 0,002 *
* nach Verbrennungsanalyse				
Summe	100,2	100,1	99,8	99,7

Bei dem Vergleich der Analysenergebnisse für die amorphen Bänder E4857 und E4862 fällt auf, daß sich die Ergebnisse der Bestimmungen der 2 unterschiedlichen Laboratorien, die mit den naßchemischen Verfahren gearbeitet haben, nicht unterscheiden (die Konfidenzintervalle wurden von der VAC Hanau nicht bekanntgegeben). Auch die Ergebnisse der 2 unterschiedlichen Laboratorien, die mit der ICP-OES gearbeitet haben, unterscheiden sich nicht. Vergleicht man die Ergebnisse der naßchemischen Verfahren mit denen der ICP-OES, so fällt nur für das Band E4857 beim B ein signifikanter Unterschied auf. Da dies sich bei keinem anderen zu analysierenden Material wiederholt hat, wird angenommen, daß das amorphe Bandes E4857 eine Inhomogenität aufwies.

Die Ergebnisse für alle anderen Elemente stimmen miteinander überein und auch die Summe der Konzentrationen aller Bestandteile beträgt 100 %.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bestätigt werden, daß die Vollanalyse von weichmagnetischen Legierungen nicht nur mit klassischen Analysenverfahren sondern auch mit modernen Analysenverfahren möglich ist. Um mit den modernen Analysenverfahren jedoch eine ähnliche Genauigkeit wie mit den klassischen Verfahren zu erreichen, muß jeder einzelne Verfahrensschritt untersucht und alle Parameter auf das Analysenproblem optimiert werden.

Diese Aufgabe fängt schon mit der Probenvorbereitung an. Bei den klassischen Verfahren wurde für jede Einzelementbestimmung ein eigener Aufschluß auf der Heizplatte durchgeführt, wobei nur darauf geachtet werden mußte, daß das jeweils zu bestimmende Element vollständig in Lösung gebracht wird. Bei dem Einsatz einer Multielementbestimmungsmethode wie der ICP-OES muß beim Aufschluß darauf geachtet werden, daß alle zu bestimmenden Elemente vollständig in Lösung gebracht und in der Lösung gehalten werden. Zur Optimierung solcher Aufschlüsse wurde ein offenes, mikrowellenbeheiztes Aufschlußsystem genutzt, welches zudem programmierbar und somit vollautomatisch einsetzbar ist. Mit Hilfe dieses Aufschlußsystems konnten im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen alle weichmagnetischen Legierungen vollständig in Lösung gebracht werden. Neben dem deutlich reduzierten Zeitaufwand und einem reduzierten Chemikalienverbrauch wurde mit dem vollautomatischen Aufschlußsystem auch noch eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt.

Als nächstes mußte die ICP-OES auf die bei einer Vollanalyse (prozentuale Zusammensetzung für alle Bestandteile) geforderte Präzision hin optimiert werden. Bisher wurde die ICP-OES meistens zur Bestimmung von Elementspuren eingesetzt. Bei der Vollanalyse eines Werkstoffes müssen dagegen die Haupt- und Nebenbestandteile bestimmt werden. Während bei der Spurenbestimmung ein Fehler von 50 % oft noch akzeptabel ist, sollten die Hauptbestandteile mit einer Genauigkeit besser als 1 % und die Nebenbestandteile mit einem Fehler unterhalb von 5 % bestimmt werden können. Zunächst mußten also die Einflußfaktoren, die bei der ICP-OES die Schwankungen verursachen, gefunden werden und alle Betriebsparameter der ICP-OES auf höchste Stabilität hin optimiert werden.

Da das Probenzuführungssystem einen großen Einfluß auf die Stabilität hat, wurde der Einsatz verschiedener Zerstäuber und Zerstäuberammern untersucht und es wurde mit Hilfe einer Rauschanalyse das robusteste System ausgewählt. Danach wurden alle Plasmaparameter auf die höchste Stabilität des ICP's optimiert.

Mit Hilfe des von Mermet zuerst vorgeschlagenen Tests [101] konnte gezeigt werden, wie gravierend sich die Stabilität des Plasmas auf die Reproduzierbarkeit bei einer Analyse auswirkt. Nur wenn annähernd ein Zustand des lokalen thermischen Gleichgewichtes im Plasma erreicht werden kann, ist das System robust gegenüber geringen Schwankungen einzelner Geräteparameter. In dieser Arbeit wurde der Einsatz des *Optima 3000* und des *Plasmaquant 110* intensiv untersucht.

Ein robuster Zustand konnte nach vielen Modifizierungen aber nur mit dem *Optima 3000* erreicht werden. Bei einer vergleichenden Studie mit den beiden ICP's konnte folgerichtig dann auch mit dem *Optima 3000* die höhere Genauigkeit erzielt werden.

Da aber auch nach dieser Verbesserung der Genauigkeit die Anforderungen für eine präzise Vollanalyse moderner Werkstoffe nicht erfüllt werden konnten, wurde auch die Auswertung der Messungen modifiziert. Zunächst mußte statt der üblichen ungewichteten linearen Kalibrierung eine nach der Varianz gewichtete Kalibrierung verwendet werden. Dies hat nicht nur zur Folge, daß der Kalibrierbereich von nur einer Größenordnung auf den vollen Arbeitsbereich der ICP-OES von 5 Größenordnungen ausgedehnt werden kann. Zusätzlich kann nach einer gewichteten Kalibrierung ein Vorhersagebereich für die Konzentration in einer unbekanntenen Probe berechnet werden, der ungefähr dem Bereich des Konfidenzintervalles entspricht. Mit diesem Vorhersagebereich läßt sich sehr schnell die Genauigkeit einer Elementbestimmung abschätzen.

Durch den Einsatz von Korrekturverfahren konnten einige Signalfluktuationen korrigiert werden und somit statistische Fehler über eine mathematische Korrekturfunktion beseitigt werden. Bei dem *Optima 3000* konnte bei robusten Plasmabedingungen durch den Einsatz von Cd als interner Standard die Genauigkeit der Analysenergebnisse soweit verbessert werden, daß die Anforderungen der Vollanalyse erfüllt werden konnten. Bei dem *Plasmaquant 110*, das nicht bei robusten Plasmabedingungen arbeitet, reichte der Einsatz von Cd als interner Standard nicht aus, um die geforderte Genauigkeit zu realisieren. Erst nach dem Einsatz der im Rahmen dieser Arbeit optimierten CISFR-Methode konnte die Genauigkeit so weit verbessert werden, daß auch mit dem *Plasmaquant 110* Analysen von weichmagnetischen Legierungen durchgeführt werden können.

Die Leistungsfähigkeit der beiden ICP-OES-Systeme wurde anhand von zwei Ringuntersuchungen an nanokristallinen (Ausrichter : IFW Dresden) und amorphen (Ausrichter : VAC Hanau) weichmagnetischen Legierungen mit der von naßchemischen Verfahren verglichen. Es konnte gezeigt werden, daß mit der ICP-OES in beiden Fällen richtige Analysen durchgeführt worden sind.

Im Hinblick auf die Präzision ist rückzuschließen, daß mit den naßchemischen Verfahren eine höhere Präzision als mit der ICP-OES erreicht werden kann. Mit dem *Optima 3000*, daß bei robusten Plasmabedingungen arbeitet, kann unter Einsatz eines internen Standards annähernd die gleiche Präzision wie bei den naßchemischen Verfahren erreicht werden. Bei dem *Plasmaquant 110* muß ein wesentlich höherer Auswerteaufwand betrieben werden, um die geforderte Präzision einer Vollanalyse moderner Werkstoffsysteme zu erreichen.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte somit bewiesen werden, daß die extrem Arbeitszeit- und Reagenzienaufwendigen klassischen naßchemischen Analysenverfahren zur Analyse von weichmagnetischen Legierungen durch moderne Analysenmethoden sehr sinnvoll ergänzt werden können.

Der Aufschluß mit mikrowellenbeheizten Aufschlußsystemen hat wegen der besseren Kontrollierbarkeit der Arbeitsbedingungen den klassischen Aufschluß auf einer Heizplatte inzwischen fast vollständig abgelöst. Durch die Optimierung der Hardware der modernen ICP-OES-Geräte und den Einsatz von Hochleistungs-PC's können dank ausgefeilter Korrekturverfahren annähernd so gute Präzisionen wie mit den klassischen naßchemischen Verfahren erreicht werden.

Zukünftige Arbeiten werden sich mit der Entwicklung einer „on-line,, Kopplung des mikrowellenbeheizten Aufschlusses mit der ICP-OES und anwenderfreundlicher Auswertesoftware beschäftigen. Desweiteren werden die Hersteller von Geräten für die ICP-OES sicherlich weiter daran arbeiten, für ihre Geräte robuste Plasmabedingungen zu erzeugen.

5. Liste der verwendeten Geräte und Chemikalien

5.1 Geräte

ICP-Spektrometer :	Plasmaquant 110 (Fa. Carl-Zeiss Jena) Optima 3000dv (Fa. Perkin Elmer) IRIS AP (Fa. Thermo Jarrel Ash) Liberty 200 (Fa. Varian) Spectroflame D (Fa. Spectro) JY 24 (Fa. Instruments S.A.)
Zerstäuber :	konzentrischer AR-30-1-C1 (Fa. Glass Expansion) konzentrischer TR-30-A1 (Fa. Meinhard) konzentrischer CGN C1 (Fa. AHF Analystechnik) konzentrischer A1 (Fa. Carl-Zeiss Jena) mikrokonzentrischer MCN100 (Fa. Cetac) Cross flow (Fa. Perkin Elmer) V-Spalt (Fa. AHF Analystechnik)
Zerstäuberammern :	Zyklonkammer (Eigenbau IFW Dresden) Rotationskammer (Eigenbau IFW Dresden) Scottkammern (Eigenbau IFW Dresden)
Datenerfassung und -verarbeitung:	Notebook mit Intel Pentium 90 MHz (Fa. ComTech)
mikrowellenbeheizter Aufschluß :	Microdigest A301 (Fa. Prolabo)
Absaugung :	Aspivap (Fa. Prolabo)
Steuerung und Datenerfassung :	Intel Pentium PC 90 MHz (Fa. ComTech)
HF-Oszilloskop :	Tektronix 11201 (Fa. Tektronix)
Heizplatten :	Ceran 500 (Fa. LHG)
Waagen :	AT20 und AT200 (Fa. Mettler-Toledo)
Titratoren :	Radiometer A-F (Fa. Copenhagen) DL-70 (Fa. Mettler-Toledo)
UV-Vis-Spektralphotometer :	Specord M500 (Fa. Carl-Zeiss Jena)

Ionenaustauschersäulen :	Wofatit SBW (Fa. Wolfen) Wofatit KPS (Fa. Wolfen)
pH-Gerät :	Cyberscan 1000
Muffelofen :	MLW 212 (Fa. Elektro Bad Frankenhausen)
Atomabsorptionsspektrometer :	AAS4 (Fa. Carl-Zeiss Jena)
Wasseranlage :	Seral (Fa. Seradest)
Meßkolben :	Quarz-Meßkolben (vom Eichamt der DDR geeicht) PP-Meßkolben (Fa. Nalgene)
Vollpipetten :	diverse Größen (vom Eichamt der DDR geeicht)

5.2 Chemikalien

Gas :	Argon 4.6 (Fa. Messer Griesheim)
Säuren :	Salpetersäure 65 %, z.A. (Fa. Merck) Salzsäure 37 %, z.A. (Fa. Merck) Flußsäure 40 %, z.A. (Fa. Merck) Perhydrol 30 %, z.A. (Fa. Merck)
Standardlösungen :	Fe-Standardlösung 10,00 ± 0,02 g/L (Fa. Merck) Fe-Standardlösung 1,000 ± 0,002 g/L (Fa. Merck) Co-Standardlösung 1,000 ± 0,002 g/L (Fa. Merck) Ni-Standardlösung 1,000 ± 0,002 g/L (Fa. Merck) Cu-Standardlösung 1,000 ± 0,002 g/L (Fa. Merck) B-Standardlösung 1,000 ± 0,002 g/L (Fa. Merck) Si-Standardlösung 1,000 ± 0,002 g/L (Fa. Merck) Nb-Standardlösung 1,000 ± 0,002 g/L (Fa. Merck)

Weitere für die naßchemischen Bestimmungen benötigten Reagenzien wurden bei der Fa. Merck in z.A. Qualität bezogen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] K. Ohls,
„Spurenanalyse metallischer Werkstoffe,,
Microchimica Acta **9**, 49-70 (1981)
- [2] G. Kirchhoff und R. Bunsen,
„Chemical analyses by means of spectral observations,,
Poggendorff Ann. Physik **110**, 161-189 (1860)
- [3] G. Gottschalk,
„Standardisierung quantitativer Analysenverfahren,,
Fresenius Z. Anal. Chem. **282**, 1-15 (1976)
- [4] K.D. Ohls,
„Quo vadis Analytik ? Die Grundlage jeglicher Analytik ist das Denken,,
LABO **4** (1996)
- [5] M. Müller,
IFW Dresden, interner Bericht (1995)
- [6] M. Müller und N. Mattern,
„ The influence of refractory element additions on the magnetic properties and on the crystallization behaviour of nanocrystalline soft magnetic Fe-B-Si-Cu alloys,,
J. Magn. Magn. Mater. **136**, 79-87 (1994)
- [7] A. Danzig,
„Die Phasenbildung, Mikrostruktur und Kinetik der Kristallisation metallischer Gläser auf der Basis von Fe-Si-B,,
Dissertation, Universität Dresden (1996)
- [8] G. Herzer,
„Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets,,
Materials Science and Engineering A1 **33**, 1-5 (1991)
- [9] G. Taubitz,
„Weichmagnetische Werkstoffe für induktive Bauelemente,,
Ingenieur-Werkstoffe **5**, 10-12 (1993)
- [10] R. Kucharkowski, A. Drescher und O. Großmann,
„Anwendung von Titrationsverfahren zur Bestimmung von Hauptkomponenten mit hoher Genauigkeit
- Allgemeine Betrachtungen,,
Z. Chem. **8**, 281-289 (1979)
- [11] P. Tschöpel,
„Aufschlußmethoden,, in : Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,
4. Auflage, Band **5**, 27-40, VCH, Weinheim (1980)

-
- [12] G. Tölg und P. Tschöpel,
„Systematic errors in trace analysis,, in Z.B. Alfassi (Hrsg.) Determination of trace elements,
Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [13] A.C. Grillo,
„Microwave digestion by means of a focused open-vessel system,,
Spectroscopy **4**, 16-21 (1989)
- [14] U. Sengutta,
„Mikrowellendruckaufschluß für die Elementanalytik,,
Labor Praxis **11**, 78-81 (1996)
- [15] L. Dunemann,
„Aufschlußmethoden für die Schwermetallanalytik,,
Nachr. Chem. Tech. Lab. **39**, M1-M16, (1991)
- [16] G. Tölg,
„Spurenanalyse der Elemente - Zahlenlotto oder exakte Wissenschaft ?,,
Die Naturwissenschaften **63**, 99-111 (1976)
- [17] H.M. Ortner, H.H. Xu, J. Dahmen, K. Englert, H. Opfermann und W. Görtz,
„Surface characterization of Fluorinated Polymers for use in ultratrace analysis,,
Fa. E. Merck, interner Bericht (1996)
- [18] R. Bock,
„ A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry,,
Blackie Group, Glasgow (1979)
- [19] R. Bock,
„Aufschlußverfahren in der anorganischen und organischen Chemie,,
Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- [20] G. Ilgen und H.J. Fiedler,
„Untersuchungen zum Druckaufschluß von Boden- und Gesteinsproben,,
Chem. Erde **51**, 297-305 (1991)
- [21] A. Abu-Sanira, J.S. Morris und S.R. Koirtyohann,
„Wet ashing of some biological samples in a microwave oven,,
Anal. Chem. **38**, 1475-1477 (1975)
- [22] H.M. Kuss,
„Mikrowellenaufschluß,,
CLB **42**, 11-17 (1991)
- [23] H.M. Kingston und P.J. Walter,
„Comparison of microwave versus conventional dissolution for environmental applications,,
Spectroscopy **7**, 20-27 (1992)

-
- [24] H.M. Kingston und L.B. Jassie,
„Introduction to microwave sample preparation,,,
ACS Professional Reference Book, Washington (1988)
- [25] S. Baldwin, M. Deaker und W. Maher,
„Low-volume Microwave Digestion of Marine Biological Tissues for the Measurement of Trace Elements,,,
Analyst **119**, 1701-1704 (1994)
- [26] A. Krushevska, R.M. Barnes, C.J. Amarasiriwaradena, H. Foner und L. Martines,
„Comparison of Sample Decomposition Procedures for the determination of Zinc by ICP-OES,,,
J. Anal. Atomic Spectrom. **7**, 851-858 (1992)
- [27] J.M. Mermet,
Université Claude Bernard, Lyon I - CNRS, interner Bericht (1996)
- [28] Ph. Quevauviller, J.L. Imbert und M. Olle,
„Evaluation of the use of microwave oven systems for the digestion of environmental samples,,,
Mikrochim. Acta **112**, 147-154 (1993)
- [29] M.H. Feinberg,
„Definition of reference procedures for focused microwave digestion,,,
Analysis **19**, 47-55 (1991)
- [30] A. Krushevska, R.M. Barnes und C. Amarasiriwaradena,
„Decomposition of biological samples for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an open focused microwave digestion system,,,
Analyst **118**, 1175-1181 (1993)
- [31] M. Bettinelli und U. Baroni,
„A microwave oven digestion method for the determination of metals in sewage sludges by ICP-AES and GFAAS,,,
Intern. J. Environ. Anal. Chem. **43**, 33-40 (1990)
- [32] G. Schnitzer, A. Soubelet, C. Testu und C. Vastel,
„Food microwave digestion using open or closed digesters for mercury and arsenic trace analysis - comparison with the conventional techniques,,,
paper No. **1305**, Pittsburgh Conference, Atlanta (1993)
- [33] P. Hocquellet und M.P. Candillier,
„Evaluation of microwave digestion and solvent extraction for the determination of trace amounts of selenium in feeds and plant and animal tissues by electrothermal AAS,,,
Analyst **116**, 505-509 (1991)
- [34] A. Drescher und R. Kucharkowski,
„Zur Genauigkeit der Vanadiumbestimmung durch volumetrische und coulometrische Titration,,,
Z. Anal. Chem. **298**, 144-149 (1979)

-
- [35] J. Marshall, J. Carroll, J.S. Crighton und C.L.R. Barnard,
„Atomic Spectrometry update - Industrial analysis: Metals, chemicals and advanced materials,,,
J. Anal. Atomic Spectrom. **9**, 319-353 (1994)
- [36] B. Sansoni (Hrsg.),
„Instrumentelle Multielementanalyse,,,
VCH, Weinheim (1985)
- [37] D. Beauchemin, J.C.Y le Blanc, G.R. Peters und A.T. Persaud,
„Plasma Emission Spectrometry,,,
Anal. Chem. **66**, 462-499 (1994)
- [38] B. Welz,
„Atom-Absorptions-Spektrometrie,,,
3. Auflage, VCH, Weinheim (1983)
- [39] S. Luge und J.A.C. Broekaert,
„The use of optical emission spectrometry with microwave induced plasma (MIP) discharges in a
sulfatron combined to different types of hydride generation for the determination of arsenic,,,
Mikrochim. Acta **113**, 277-286 (1994)
- [40] J.A.C. Broekaert,
„Mikrowellenplasmen für die Atomspektrometrie,,,
CLB **43**, 319-323 (1992)
- [41] K. Laqua,
„Emissionsspektroskopie,, in : Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,
4. Auflage, Band **5**, 441-500, VCH, Weinheim (1980)
- [42] R.F. Browner und A.W. Born,
„Sample introduction techniques for atomic spectroscopy,,,
Anal. Chem. **56**, 875-888 (1984)
- [43] F. Vanhaecke, M. Van Holderbake, L. Moens und R. Dams,
„Evaluation of a commercially available Microconcentric Nebulizer for inductively coupled plasma
mass spectrometry,,,
J.Anal.Atomic Spectrom. **11**, 543-548 (1996)
- [44] R.H. Scott, V.A. Fassel, R.N. Knieseley und D.E. Dixon,
„A compact facility for trace analysis of solutions,,,
Anal. Chem. **46**, 75-80 (1974)
- [45] L. Ebdon und M.R. Cave,
„A study of pneumatic nebulisation systems for inductively coupled plasma emission spectrometry,,,
Analyst **107**, 172-178 (1982)
- [46] P.A. Vieira, H. Zhizhuang, S. Chan und A. Montaser,
„Evaluation of recycling cyclone spray chambers for ICP-AES,,,
Appl. Spectrosc. **40**, 1141-1146 (1986)

-
- [47] P.W.J.M. Boumans,
„Line coincidence tables for ICP-OES,,
Pergamon Press, Oxford (1984)
- [48] C. Wohlers,
„Experimentally Obtained Wavelength Tables for the ICP,,
ICP Inform. Newsl. **10**, 593-706 (1985)
- [49] E. Michaud und J.M. Mermet,
„Iron spectrum in the 200-300 nm range emitted by an ICP,,
Spectrochim. Acta **37B**, 145-164 (1982)
- [50] Massachusetts Institute of Technology,
„Wavelength tables,,
The M.I.T. Press, Massachusetts (1991)
- [51] K. Doerffel,
„Statistik in der analytischen Chemie,,
5. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- [52] ISO/TC 147/SC 7 Precision and Accuracy,
„Guideline on laboratory evaluation by collaborative studies according to Youden,,
Document N **82**, Helsinki (1988)
- [53] G. Ehrlich, K. Friedrich, R. Kucharkowski und R. Stahlberg,
„Zur Bewertung quantitativer chemischer Analysen - Zufallsfehler, systematischer Fehler,
Gesamtfehler,,
Z. Chem. **24**, 204-208 (1984)
- [54] R. Kaiser,
„Systematische Fehler in der Analyse,,
Z. Anal. Chem. **256**, 1-6 (1971)
- [55] K. Doerffel, K. Eckschlager und G. Henrion,
„Chemometrische Strategien in der Analytik,,
1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- [56] J. Hartung, B. Elpelt und K.H. Klösener,
„Statistik. Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik,,
8. Auflage, Oldenburg Verlag, München (1991)
- [57] M. Streuli,
„Fehlerhafte Interpretation und Anwendung von Ausreißertests,,
Z. Anal. Chem. **33**, 306-308 (1981)
- [58] R.B. Dean und W. J. Dixon,
„Simplified Statistics for small numbers of observations,,
Anal. Chem. **23**, 636-639 (1951)

-
- [59] G. Ehrlich und K. Doerffel,
„Verfahrensoptimierung und Meßwertinterpretation - notwendige Hilfsmittel in der modernen Analytik,,,
Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-nat. **R. 28**, 459-461 (1979)
- [60] U. Graf und H.J. Henning,
„Zum Ausreißerproblem,,,
Mitt.-Bl. math. Statistik **4**, 1-10 (1952)
- [61] U. Graf, H.J. Henning und K. Stange,
„Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik,,,
2. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1966)
- [62] K. Danzer,
„Robuste Statistik in der analytischen Chemie,,,
Fresenius Z. Anal. Chem. **335**, 869-894 (1989)
- [63] L. Sachs,
„Angewandte Statistik,,,
7. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1992)
- [64] M.S. Bartlett,
„Properties of sufficiency and statistical tests,,,
Proc. Roy. Soc. **A160**, 168-175 (1937)
- [65] V.V. Nalimov,
„The Application of the Mathematical Statistics to Chemical Analysis,,,
Pergamon Press, Oxford (1963)
- [66] St.L. Inhorn,
„Quality Assurance Practices for Health Laboratories,,,
American Public Health Association, Boston (1978)
- [67] J.D. Juran, F.M. Gryna und R.S. Bingham,
„Quality Control Handbook,,,
McGraw-Hill Book Company, New York (1975)
- [68] W. Funk, V. Dammann und G. Donnevert,
„Qualitätssicherung in der analytischen Chemie,,,
VCH, Weinheim (1992)
- [69] A.H. Reed und R.J. Henry,
„Accuracy, Precision, Quality Control and Miscellaneous Statistics,,
in : *Clinical Chemistry Principles and Technics*, John Wiley & Sons, New York (1986)
- [70] U. Hillebrand,
„Qualitätssicherung in der Wasseranalytik: Die Kalibrierfunktion,,,
GIT Fachz. Lab. **35**, 1001-1007 (1991)
-

-
- [71] G. Gottschalk,
„Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung,,,
S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1966)
- [72] P. Tschöpel, L. Kotz, W. Schulz und M. Veber,
„Causes and elimination of systematic errors in the determination of elements in aqueous solutions in
the ng/ml and pg/ml range,,,
Fresenius Z. Anal. Chem. **302**, 1-14 (1980)
- [73] DIN 38402 Teil 51,
„Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare
Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen,,,
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung,
6. Lieferung, VCH Weinheim (1986)
- [74] J. Mandel,
„The Statistical Analysis of Experimental Data,,,
John Wiley & Sons, New York (1964)
- [75] J. Mandel und T.W. Lashof,
„The Interlaboratory Evaluation of Testing Methods,,,
ASTM Bull. **239**, 7-53 (1959)
- [76] H. Mager,
„Moderne Regressionsanalyse,,,
Salle + Sauerländer, Frankfurt (1982)
- [77] W. Huber,
„Nachweis von Ausreißern und Nichtlinearitäten bei der Auswertung von Eichreihen über eine
Regressionsrechnung,,,
Fresenius Z. Anal. Chem. **319**, 379-383 (1984)
- [78] H. Kaiser und H. Specker,
„Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren,,,
Z. Anal. Chem. **149**, 46-66 (1956)
- [79] H. Kaiser,
„Zum Problem der Nachweisgrenze,,,
Z. Anal. Chem. **209**, 1-18 (1965)
- [80] W. Huber,
„Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze von Analysenverfahren,,,
in : Analytiker Taschenbuch 12, Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [81] M. Luthardt, E. Than und H. Heckendorff,
„Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen analytischer Verfahren,,,
Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 331-339 (1987)

-
- [82] N.R. Draper und H. Smith,
„Applied Regression Analysis,,
2nd edition, John Wiley & Sons, New York (1981)
- [83] J.M. Mermet,
„Quality of calibration in ICP-OES,,
Spectrochim. Acta **49B**, 1313-1324 (1994)
- [84] S. Chatterjee und B. Price,
„Regression Analysis by example,,
John Wiley & Sons, New York (1977)
- [85] J.C. Miller und J.N. Miller,
„Statistics for analytical chemistry,,
2nd Edition, Ellis Horwood Limited, Chichester (1988)
- [86] K. Doerffel ,
„Fehlerrechnung in der analytischen Chemie,,
Z. Analyt. Chem. **157**, 241-248 (1957)
- [87] S. Ebel,
„Fehler und Vertrauensbereiche analytischer Ergebnisse,, in : Analytiker-Taschenbuch 11,
Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [88] R. Kucharkowski, D. Wüstkamp und E. Müller,
„Determination of boron in amorphous and nanostructured soft magnetic alloys, ribbons and layered
materials by ICP atomic emission spectrometry,,
Fresenius J. Anal. Chem. **355**, 256-260 (1996)
- [89] E. Reh,
„Laborstatistik - Quo Vadis - Versuchsplanung mittels Simplex-Strategie,,
GIT Fachz. Lab. **5**, 552-557 (1992)
- [90] W. Spendley, G. R. Hext und F. R. Himsworth,
„Sequential application of simplex designs in optimisation and evolutionary design,,
Technometrics **4**, 441-461 (1962)
- [91] S. N. Deming und S. L. Morgan,
„Simplex optimization of variables in analytical chemistry,,
Anal. Chem. **45**, 278A-283A (1973)
- [92] J. A. Nelder und R. Mead,
„A simplex method for function minimization,,
Comput. J. **7**, 308-313 (1965)
- [93] G.M. Hieftje,
Anal. Chem. **44**, 6-28 (1972)
-

-
- [94] H.V. Malmstadt, C.G. Enke und S.R. Crouch,
„Electronics and Instrumentation for Scientists,,,
Menlo Park, Kalifornien (1981)
- [95] J.D. Ingle und S.R. Crouch,
„Spectrochemical Analysis,,,
Prentice Hall Inc., New York (1988)
- [96] D.A. Skoog und J.J. Leary,
„Instrumentelle Analytik,,,
Springer Verlag, Berlin (1996)
- [97] H.R. Griem,
„Plasma Spectroscopy,,,
Mc Graw-Hill, New York (1964)
- [98] P.W.J.M. Boumans und J.J.A.M. Vrakking,
„The width and shapes of about 350 prominent lines of 65 elements emitted by an inductively coupled
plasma,,,
Spectrochim. Acta **41B**, 1235-1275 (1986)
- [99] E. Poussel,
„Etude des couplages plasmas-spectrométrie de masse en vue d'applications analytiques: mise en
oeuvre et espèces observées,,,
Dissertation, Université Claude Bernard, Lyon (1989)
- [100] J.M. Mermet,
„Ionic to atomic line intensity ratio and residence time in inductively coupled plasma atomic emission
spectrometry,,,
Spectrochim. Acta **44B**, 1109-1116 (1989).
- [101] J.M. Mermet,
„Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
diagnostics,,,
Anal. Chim. Acta **250**, 85-94 (1991)
- [102] M. Murillo und J.M. Mermet,
„Transfer of energy between the surrounding plasma and the central channel in inductively coupled
plasma - atomic emission spectrometry,,,
Spectrochim. Acta **42B**, 1151-1162 (1987)
- [103] H.W. Drawin,
„Spectroscopic measurement of high temperatures,,,
High Temp. High Pressures **2**, 359-409 (1970)
- [104] J.M. Mermet,
Université Claude Bernard, Lyon I - CNRS, interner Bericht (1996)

-
- [105] R.N. Savage und G.M. Hieftje,
„Vaporization and Ionization Interferences in a miniature inductively coupled plasma,,
Anal. Chem. **52**, 1267-1272 (1980)
- [106] R.K. Winge, J.S. Crain und R.S. Houk,
„High speed photographic study of plasma fluctuations and intact aerosol particles or droplets in
ICP-MS,, *J.Anal.Atomic Spectrom.* **8**, 51-57 (1991)
- [107] B.L. Sharp,
„Pneumatic nebulisers and spray chambers for ICP Spectrometry,,
J.Anal.Atomic Spectrom. **3**, 939-963 (1988)
- [108] W.A. Gerlach,
„The correct execution and interpretation of quantitative spectrum analysis,,
Z. Anorg. Allgem. Chem. **142**, 383-398 (1925)
- [109] W. Gerlach und E. Schweitzer,
„Foundations and methods of chemical analysis by emission spectrum,,
Hilger, London (1931)
- [110] L.H. Ahrens und S.R. Taylor,
„Spectrochemical analysis,,
Addison-Wesley, Manchester (1961)
- [111] W.B. Barnett, V.A. Fassel und R.N. Kniseley,
„Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy,,
Spectrochim. Acta **23B**, 643-664 (1968)
- [112] W.B. Barnett, V.A. Fassel und R.N. Kniseley,
„An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy,,
Spectrochim. Acta **25B**, 139-161 (1970)
- [113] P.W.J.M. Boumans,
„Theorie of spectrochemical excitation,,
Hilger & Watts Ltd., London (1966)
- [114] A.E. Watson und G.M. Russel,
„The commissioning of an ICP-system and ist application to the analysis of copper, lead and zinc
concentrates,,
Johannesburg, National Institute for Metallurgy, Bericht 1815 (1976)
- [115] A.E. Watson und G.M. Russel,
„Use of a high-power ICP source and spectrometer in general metallurgical analysis,,
ICP Inf. Newsl. **4** , 441-457 (1979)
- [116] S. Greenfield,
„Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis,,
Heyden, London, Philadelphia (1981)

-
- [117] E.D. Salin und G. Horlick,
„Signal-to-noise ratio performance characteristics of an ICP,,
Anal. Chem. **52**, 1578-1582 (1980)
- [118] R.M. Belchamber und G. Horlick,
„Pressure measurements in the nebulizer spray chamber of an inductively coupled plasma,,
Spectrochim. Acta **36B**, 581-583 (1981)
- [119] K. Ohls und K.H. Koch,
„Praktische Anwendung der simultanen ICP-Emissionsspektroskopie,,
ICP Inf. Newl. **5**, 192-200 (1977)
- [120] M. H. Ramsey und M. Thompson,
„Improved precision in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by a parameter related internal standard method,,
Analyst **109**, 1625-1626 (1984)
- [121] A. Lorber und Z. Goldbart,
„Generalized internal reference method for simultaneous multichannel analysis,,
Anal. Chem. **56**, 37-43 (1984)
- [122] S.A. Myers und D.H. Tracy,
„Sources of noise and drift in ICP-AES,,
ICP Inf. Newl. **6**, 233-234 (1980)
- [123] S.A. Myers und D.H. Tracy,
„The effects of filtering sample aerosol prior to introduction into the ICP torch,,
ICP Inf. Newl. **7**, 162-163 (1981)
- [124] S.A. Myers und D.H. Tracy,
„Improved performance using internal standardization in inductively-coupled plasma emission spectroscopy,,
Spectrochim. Acta **38B**, 1227-1253 (1983).
- [125] R.M. Belchamber und G. Horlick,
„Correlation study of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,,
Spectrochim. Acta **37B**, 1037-1046 (1982)
- [126] A. Lorber,
„Improved analytical performance in multichannel spectrometry by compensation of nonrandom signal fluctuations,,
Anal. Chem. **56**, 1404-1409 (1984)
- [127] A. Lorber, Z. Goldbart und M. Eldan,
„Correction for drift by internal reference methods in inductively coupled plasma simultaneous multielement analysis,,
Anal. Chem. **56**, 43-48 (1984)

-
- [128] A. Lorber und Z. Goldbart,
„Application of the generalized internal reference method for the characterization of parameters causing drift in inductively-coupled plasma emission spectrometry,,
Anal. Chim. Acta **161**, 163-173 (1984)
- [129] A. Lorber, Z. Goldbart, A. Harel, E. Sharvit und M. Eldan,
„Application of the generalized internal reference method to high accuracy assay of metallurgical samples by ICP,,
Spectrochim. Acta **41B**, 105-113 (1986)
- [130] M. H. Ramsey und M. Thompson,
„A predictive model of plasma matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,,
J. Anal. Atom. Spectrom. **1**, 185-193 (1986)
- [131] M. H. Ramsey und M. Thompson,
„Correlated variance in simultaneous inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: its causes and correction by a parameter-related internal standard method,,
Analyst **110**, 519-530 (1985)
- [132] M. H. Ramsey und M. Thompson,
„High-accuracy analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using the parameter-related internal standard method,,
J. Anal. Atom. Spectrom. **2**, 497-502 (1987)