Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Hochtemperatur-Supraleite mittels ICP-Atomemissionsspektrometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegte Dissertation

vorgelegt durch
Dipl.-Chem. Dirk Geilenberg

Referent: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
Korreferent: Prof. Dr. H. Jacobs

Universität Dortmund
2000

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von November 1996 bis April 2000 im Fachbereich Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie, der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof Dr. J.A.C. Broekaert angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert für die interessante Aufgabenstellung und wissenschaftliche Anleitung.
Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Gerards von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit. Herrn Dr. H.J.D. Müller und P. Seibel von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt danke ich für die freundliche Unterstützung bei meinen praktischen Arbeiten in Gernsheim.
Herrn Dipl.-Phys. T. Habisreuther vom IPHT, Jena danke ich für die freundliche Überlassung von Supraleiterproben.
Herrn Dr. J. Dahmen danke ich, da eine Zusammenarbeit mit der Fa. Merck KGaA ohne ihn nicht zustandegekommen wäre.
Herrn Dr. J. Flock von der Fa. Thyssen-Krupp Stahl AG, Dortmund danke ich für zahlreiche, interessante Diskussionen und die Möglichkeit, die RFA und Probenvorbereitung nutzen zu dürfen.

Frau Dr. S. Mann danke ich für die Tips und Ratschläge im Umgang mit dem OPTIMA 3300.

Den Herren Dipl.-Chem. T. Ebbinghaus, Dipl.-Chem. U. Engel und Dipl.-Chem. L. Füchtjohann danke ich für die kritische Revision dieser Arbeit und die stets gute, selbstlose Zusammenarbeit im Arbeitskreis Analytische Chemie.
Allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich ebenfalls für die Anregungen und Hilferstellungen, welche mir zuteil wurden.

Der ICP-Crew (Dr. D. Merten, Dr. R. Nehm und Dipl.-Chem. M. Wende) danke ich für die z.T. unendliche Geduld mit unserem ICP und der hohen Kreativität bei der Fehlersuche.

Frau C. Zweig danke ich für die angefertigten REM-Aufnahmen und die durchgeführten EDX-Analysen.

Meiner Verlobten danke ich für die endlose Geduld mit mir.
Meinen Eltern danke ich dafür, daß Sie mir das Studium ermöglicht haben und mich stets unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen

CAIS	common analyte internal standardisation
CCD	Charge Coupled Device
c_L	Nachweisgrenze
DIXE	Deuteron Induced X-Ray Emission
FDCE	fluctuation disagreement correction equation
GIRM	generalised internal reference method
GS-ISC	group-selected internal standard correction
HTSC	High Temperature Superconductor
IA-ISC	intensity-addition internal standard correction
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
MCN	mikrokonzentrischer Zerstäuber
MTSC	Myers-Tracy signal compensation
NAA	Neutronen-Aktivierungsanalyse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PIT	Powder In Tube
PIXE	Proton Induced X-Ray Emission
PMT	Photoelektronenvervielfacher
PRISM	parameter-related internal standard method
REM	Raster Elektronen Mikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSD	relative Standardabweichung
S/N	Signal/Rausch Verhältnis
S/U	Signal/Untergrund Verhältnis
SCD	Segmented Charge Coupled Device
SD	Standardabweichung
SQID	Superconducting Quantum Interference Device
UV	Ultraviolett
w.E.	willkürliche Einheit
WD-RFA	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
WFR	Wiederfindungsrate

1. Einleitung

Hochtemperatur-Supraleiter (HTSC) sind für verschiedene Anwendungen, bei denen hohe Stromflüsse oder Magnetfelder auftreten bzw. eingesetzt werden, von hohem Interesse. So können sie z.B. von Stromerzeugern in der Hochspannungstechnik als Kabel oder Interface und in der Medizintechnik bei der abbildenden Magnetresonanz Spektroskopie eingesetzt werden. Darüber hinaus sind Anwendungen als Transformator, Spannungsbegrenzer oder in der Computer Technologie für eine neue Generation von Teraherz getakteten Prozessoren vorstellbar [1-4].

Die modernen Hochtemperatur-Supraleiter, welche für technische Anwendungen verwendet werden, gehören zumeist zu der Gruppe der Multielement Kupferoxide. Die analytische Charakterisierung von fünf Vertretern dieser Gruppe ist Gegenstand dieser Arbeit. Diese HTSCs gehören den Familien der PBSCCO oder BSCCO, der YBCO und NBCO Supraleiter an. Dabei handelt es sich um mit Blei dotiertes Bismut -Strontium-Calcium-Cuprat, sowie Yttrium-Barium-Cuprat und Neodym-Barium-Cuprat. Eine von vielen Voraussetzungen für die Realisierung von guten Materialeigenschaften bei Hochtemperatur-Supraleitern ist die richtige Phasenzusammensetzung nach einer abschließenden thermischen Behandlung im Fertigungsprozeß. Hier hat die Stöchiometrie der meist pulverförmigen Vorläufersubstanzen einen entscheidenden Einfluß [5,6]. Kommt es zur Ausbildung von sogenannten Fremdphasen mit nicht supraleitenden Eigenschaften, so werden die Eigenschaften des gesamten Supraleiters zum Teil entscheidend negativ beeinflußt. Über Auswirkungen wie ein Sinken der Übergangstemperatur, ein Aufweiten des Übergangsbereichs und ein Absinken der kritischen Stromdichte wurde berichtet [7]. Bereits kleine Abweichungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung der Vorläufersubstanzen können die Bildung solcher Fremdphasen z.B. von Erdalkali-Cuprat hervorrufen. Diese bewirken eine Passivierung von Korngrenzen, und unterdrücken so die Ausbildung der angestrebten Phasenzusammensetzung [8-10].

Um die bestmöglichen Produkteigenschaften gewährleisten zu können, ist auf der Ebene aller Fertigungsstufen eine produktionsbegleitende Kontrolle der stöchiometrischen Zusammensetzung nötig. Hierzu werden in der Fachliteratur eine Vielzahl von unterschiedlichsten Analysenverfahren beschrieben [11-22].

Die Motivation zu dieser Arbeit bestand darin, ein Analysenverfahren mit einer geeigneten Probenvorbereitung und einer hochpräzisen Analysenmethode zu entwickeln, das eine Bestimmung der Zusammensetzung von Supraleitern und den entsprechenden Vorläufersubstanzen mit hoher Richtigkeit und Präzision erlaubt. Darüber hinaus sollte die benötigte Analysenzeit durch einen entsprechend schnellen Zugang zu den Analysendaten kurz sein, so daß eine produktionsbegleitende Kontrolle möglich und die gesamte Analyse mit möglichst geringem Kostenaufwand verbunden ist.

Mit vielen Analysenmethoden ist es nicht möglich, alle metallischen Hauptbestandteile der relevanten Hochtemperatur-Supraleiter zu bestimmen. Mit einzelnen Analysenmethoden wiederum ist es nicht möglich, Bestimmungen mit der nötigen Präzision durchzuführen. Wieder andere Analysenmethoden erfordern einen sehr hohen Arbeits- oder Zeitaufwand und können daher kaum in der Produktionskontrolle eingesetzt zu werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz der ICP-OES für die Produktionskontrolle bei der Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern untersucht. Dazu wurde vergleichend ein Verfahren mit der sequentiellen und ein Verfahren mit der simultanen ICP-OES ausgearbeitet. Der Einsatz der simultanen ICP -OES bietet gegenüber der sequentiellen ICP-OES primär den Vorteil einer deutlich verkürzten Analysenzeit. Darüber hinaus ist es hier möglich, die Vorteile der internen Standardisierung voll auszunützen. Untersuchungen hierzu werden in der vorliegenden Arbeit ebenfalls vorgestellt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Probenvorbereitung gelegt. Durch die vorgestellte Vorgehensweise soll gewährleistet werden, daß zufällige Fehler bei der Probenvorbereitung oder der nachfolgenden Analyse durch eine signifikante Verschlechterung der Präzision erkannt werden können. Besondere Aufmerksamkeit wurde auch der Präparation der Kalibrierlösungen gewidmet, da diese einen entscheidenden Einfluß auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse hat.

Als Alternative zur ICP-OES wurde der Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Supraleitern untersucht. Dabei wurde eine grundsätzlich andere Probenvorbereitung gewählt und in der Durchführung optimiert.

2. Theoretischer Teil

2.1 Supraleiter

2.1.1 Supraleitung am Beispiel von Tieftemperatur-Supraleiter

Als Supraleiter bezeichnet man Metalle, Legierungen, Halbleiter und Keramiken (Oxide, Carbide, Sulfide, Nitride, Telluride), die unterhalb einer charakteristischen Temperatur, der Sprungtemperatur T_c, den elektrischen Strom verlustfrei leiten. Ermöglicht wird dies dadurch, daß diese Materialien unterhalb der Sprungtemperatur keinen Ohm'sche Widerstand aufweisen [23].

Dieser Effekt wurde bereits 1911 von Kamerlingh-Onnes bei Tieftemperatur-Experimenten an Quecksilber entdeckt. Dabei wurde festgestellt, daß Quecksilber bei Unterschreiten einer Temperatur von 4,1 K keinen meßbaren Ohm'schen Widerstand mehr aufweist (Abb. 1) [23, 24].

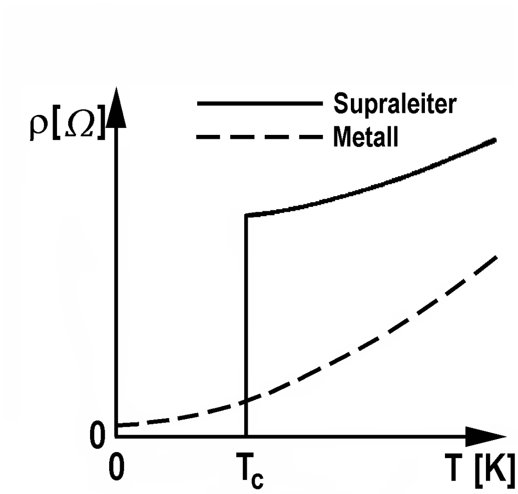

Abb. 1: Leitfähigkeits-/Temperaturverlauf für ein Metall und einen Supraleiter [24]

Neben dem verschwindend geringen elektrischen Widerstand tritt bei Supraleitern unterhalb der Sprungtemperatur noch eine zweite, wichtige Eigenschaft auf. Aus dem Innern eines Supraleiters wird ein Magnetfeld vollständig verdrängt, d.h. ein Supraleiter ist auch ein idealer Diamagnet. Modellhaft wird angenommen, daß dieser Effekt, nach seinen Entdeckern auch Meißner-Ochsenfeld-Effekt genannt, auf oberflächennahen, sehr starken Strömen, den sogenannten Supraströmen, die ein äußeres Magnetfeld abschirmen, beruht [23, 25].

Je nach ihrem Verhalten in einem äußeren Magnetfeld unterscheidet man zwei Typen von Supraleitern. Supraleiter vom Typ I, auch „weiche Supraleiter" genannt, verlieren schon in schwachen Magnetfeldern (< 1 Tesla) sprunghaft ihre supraleitenden Eigenschaften. Zu den Supraleitern dieses Typs zählen die meisten Elementsupraleiter wie Al, Hg, Pb, Be, Ga, usw.. Man geht davon aus, daß das äußere Magnetfeld in den Supraleiter eindringt und somit die oberflächennahen Wirbelströme des Supraleiters beeinflußt. Beim Überschreiten

eines Magnetfeldes kritischer Größe B_c brechen die Supraströme zusammen (Abb. 2). Dies wird auch als Umkehr des Meißner-Ochsenfeld-Effektes bezeichnet.
Supraleiter des Typs II, auch „harte Supraleiter“ genannt, wurden Anfang der 60er Jahre entdeckt. Hier werden beim Eindringen eines Magnetfeldes im Innern fadenartige, normal leitende Strukturen ausgebildet. Dadurch wird die kritische Magnetfeldstärke auf bis zu 25 Tesla erhöht. Der Übergang vom supraleitenden Zustand hin zum normal leitenden Zustand findet bei diesem Typ nicht abrupt sondern fließend zwischen der unteren kritischen magnetischen Flußdichte B_{c1} und der oberen kritischen magnetischen Flußdichte B_{c2} statt (Abb. 2) [23, 25]. Zu diesem Typ von Supraleitern gehören neben den Elementsupraleitern Nb, Zr und V auch deren Legierungen und eine Reihe von intermetallischen Verbindungen.

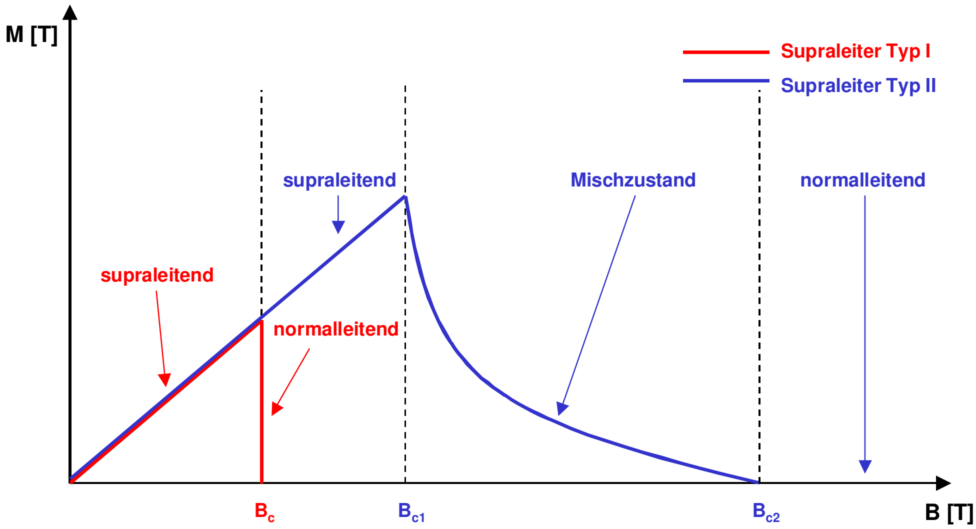

Abb. 2: Magnetisierungsverlauf bei Supraleitern des Typs I und II [25]

Durch eine spezielle Härtung dieser Supraleiter des Typs II kann das Wandern der fadenartigen, normal leitenden Strukturen unterdrückt werden. Dies führte zum technischen Einsatz von Supraleitern. So konnten z.B. supraleitende Spulen aus NbZr oder NbTi mit Sprungtemperaturen von 8 bzw. 10 K zur Erzeugung starker Magnetfelder bei der Kernspintomographie oder in Modellanlagen bei Fusionsexperimenten zur Plasmastabilisierung eingesetzt werden [24].
Durch weitere Entwicklungen konnten Verbindungen mit supraleitenden Eigenschaften und höheren Sprungtemperaturen (< 24 K) oder höheren kritischen magnetischen Flußdichten (bis ca. 53 Tesla) erhalten werden. Es bedurfte jedoch ausnahmslos einer Kühlung mit flüssigem Helium oder flüssigem Wasserstoff, um die jeweilige Sprungtemperatur zu unterschreiten. Diese Anforderung stellt eine entscheidende Einschränkung für die technische Anwendung von Tieftemperatur-Supraleitern dar. Erst ab einer Sprungtemperatur von 77,4 K, der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff, ist eine wirtschaftliche Anwendung von Supraleitern in vielen Bereichen zu erwarten [23].

2.1.2 Hochtemperatur-Supraleiter

Bis zum Jahr 1986 gelang es nicht, supraleitende Substanzen zu erhalten, deren Sprungtemperatur deutlich über dem Siedepunkt von Wasserstoff oder gar oberhalb des Siedepunktes von Stickstoff liegt. Dann veröffentlichen Bednorz und Müller ihre Entdeckung der supraleitenden Eigenschaften bei Cupraten, einer Gruppe von Verbindungen, die bis dahin nicht als Supraleiter eingestuft worden waren. Bei der von Bednorz und Müller untersuchten Verbindung handelt es sich um Lanthan-Barium-Cuprat mit einer Sprungtemperatur von mehr als 30 K [1, 26]. Diese Entdeckung wurde bereits 1987 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet und initiierte einen wahren Wettlauf zu neuen supraleitenden Verbindungen mit immer höheren Sprungtemperaturen (Abb. 3) und kritischen magnetischen Flußdichten [1, 27].

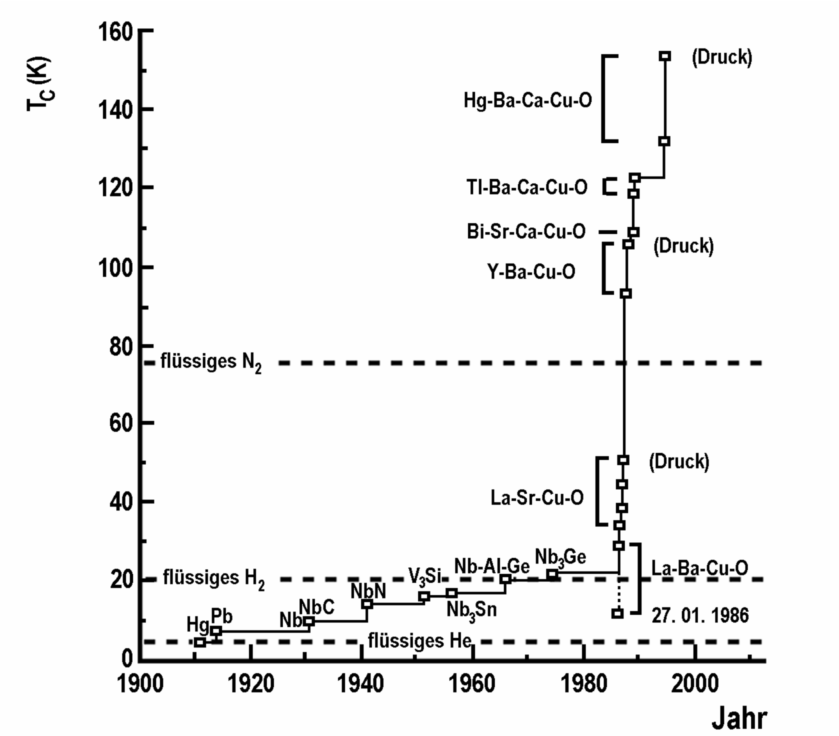

Abb. 3: zeitliche Entwicklung neuer Supraleiter und ihrer Sprungtemperatur [1]

So wurden in immer kürzeren Zeitabständen Verbindungen mit supraleitenden Eigenschaften und Sprungtemperaturen, die über dem Siedepunkt von flüssigem Stickstoff liegen, gefunden. Der bekannteste dieser sogenannten keramischen Hochtemperatur-Supraleiter ist die Verbindung $YBa_2Cu_3O_7$, deren Sprungtemperatur von 92 K deutlich über dem Siedepunkt von Stickstoff liegt und die bei 77 K eine Stromdichte von 15000 A/mm^2 zuläßt. Die kritischen Magnetfeldstärken von keramischen Hochtemperatur-Supraleiter werden auf 100 Tesla geschätzt [23].

Zur Erklärung der Supraleitung, die wie erwähnt viel mehr ist als nur ein Zustand der idealen Leitfähigkeit, sind viele Theorien, die zum Teil aufeinander aufbauen, entwickelt worden.

Allen gemeinsam ist, daß die klassische Physik nicht ausreicht, um die Supraleitung zu erklären. Eine vollständige und richtige Erklärung muß aus der Quantentheorie erwachsen [24]. Bis heute ist es jedoch nicht gelungen, eine allgemeingültige Theorie zu entwickeln, die alle Phänomene, die an Supraleitern beobachtet worden sind, erklären kann [28-32].
Eine heute weit verbreitete Theorie zur Erklärung der Supraleitung ist die BCS-Theorie, benannt nach Bardeen, Cooper und Schrieffer, die 1972 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Demzufolge bewegt sich ein Elektron mit der angelegten Spannung durch das elastische Gitter von positiv geladenen Metallionen. Dabei werden die sich in der Nähe befindlichen Metallionen von dem Elektron angezogen und das Gitter dabei verzerrt. Auf Grund der größeren Masse der Metallionen erfolgt diese Auslenkung von ihren Gitterplätzen jedoch verzögert. Dadurch wird ein zweites Elektron angezogen, das dann dem ersten folgt. Die beiden Elektronen bilden einen lockeren Verbund, ein sogenanntes Cooper-Paar. Cooper-Paare sind Bosonen und zeigen unterhalb der Sprungtemperatur eine Bose-Einstein-Kondensation, das heißt sie besetzen einen einzigen Quantenzustand. Auch dies ist nur mit Hilfe der Quantentheorie zu beschreiben. Oberhalb der Sprungtemperatur nimmt die Wärmebewegung der Gitterionen so zu, daß keine Cooper-Paare mehr gebildet werden und bereits bestehende getrennt werden [23, 24].
Untersuchungen von Supraleiter-Einkristallen auf Cuprat-Basis mittels Röntgen-Diffraktometrie zeigten, daß bei dieser Art von Supraleitern Schichten von Kupfer und Sauerstoff auftreten. Manche Phasen dieser Supraleiter weisen auch Doppelschichten von Kupfer und Sauerstoff auf. Heute geht man davon aus, daß der Suprastrom entlang dieser Schichten durch den Supraleiter läuft. Dazu paßt, daß die kritischen Stromdichten für supraleitende Phasen mit Doppelschichten höher sind als für Phasen mit Einzelschichten [24, 29, 33].
Als vielversprechend für industrielle Anwendungen z.B. in supraleitenden Kabeln gilt zur Zeit auch die Verbindung $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$. Dabei stellt ihre phasenreine Synthese eine große Herausforderung dar [34].
Ein Problem ist die geringe Resistenz von spröden, keramischen Hochtemperatur-Supraleitern gegenüber chemischen Reaktionen mit Wasser, Säuren, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid [35].

2.1.3 Darstellung von Hochtemperatur-Supraleitern

Bei der Synthese von Hochtemperatur-Supraleitern hat die Zusammensetzung der Edukte einen entscheidenden Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Produktes. So wird zum Beispiel die Kinetik der Phasenbildung direkt beeinflußt. Das kann dazu führen, daß auf Grund der Massenverhältnisse im Eduktgemisch nur ein geringer Anteil an supraleitender

Phase gebildet wird, so daß sich das Produkt dann mehrheitlich aus nicht-supraleitenden Phasen zusammensetzt [5].
Ein grundsätzlicher Unterschied besteht auch zwischen monokristallinen und polykristallinen Supraleitern. Monokristalline Supraleiter besitzen grundsätzlich die besseren supraleitenden Eigenschaften, da bei Ihnen kein Einfluß der Korngrenzen auftritt. Weiterhin sind in monokristallinen Supraleitern die atomaren Schichten, in guter Näherung, gleich orientiert. Nachteilig ist, daß sie auf Grund ihrer mikroskopischen Dimensionen für technische Anwendungen kaum geeignet sind. Bei polykristallinen Supraleitern werden die supraleitenden Eigenschaften durch die Korngrenzen nachteilig beeinflußt. Um diesen Einfluß zu minimieren, müssen polykristalline Supraleiter einem aufwendigen und langwierigen Temperierungs- bzw. Kalzinierungs-Prozeß unterzogen werden. Dieser meist mehrstufige Prozeß beinhaltet auch eine Sinterung.
Ausgangspunkt für die Synthese von Hochtemperatur-Supraleitern sind meist Oxide, Carbonate oder Nitrate der entsprechenden Elemente. Je nach Syntheseweg werden diese entweder direkt vermischt und weiter verarbeitet (Feststoffsynthese), oder gelöst und dann naßchemisch weiter verarbeitet. Bednorz und Müller haben für die Synthese ihres Supraleiters auf Basis von La-Ba-Cu-O von einer Kopräzipitation mit Oxalsäure Gebrauch gemacht [26, 27]. Spätere Untersuchungen mit Hydroxiden, Oxalaten, Carboxylaten oder Alkoxiden haben gezeigt, daß bei der homogenen Mischung auf atomarer Ebene in Lösungen, sehr homogene Zwischenprodukte, Precursoren und Supraleiter synthetisiert werden können. Dadurch verkürzt sich z.B. die für den Sinterprozeß benötigte Zeit, die Sintertemperatur ist niedriger und die Dichte der Zwischen- und Endprodukte erhöht sich [5, 33, 36-39]. In Abb. 4 sind beispielhaft die einzelnen Syntheseschritte zur Darstellung von Hochtemperatur-Supraleiterfasern mittels eines Sol-Gel Verfahrens dargestellt.
Wesentlich einfacher verläuft die Feststoffsynthese von Hochtemperatur-Supraleitern aus den Element-Oxiden oder -Carbonaten. Dabei werden die Edukte in einem Verhältnis miteinander gemischt, wie es auch für das Syntheseprodukt angestrebt wird. Im Anschlu daran wird das Feststoffgemisch kalziniert, gesintert und abgekühlt. Etwaige Verluste beim Sintern wie z.B. von Thallium können durch eine höhere Einwaage berücksichtigt werden [40-43]. Auf Grund kinetischer Probleme ist es bei solchen Feststoffreaktionen jedoch generell schwierig, ein Produkt mit homogener Zusammensetzung und Struktur zu erhalten. Grundsätzlich bilden sich bei der Wärmebehandlung (Kalzinieren, Sintern) unterschiedliche Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften aus. Daher ist es äußerst wichtig, die Temperaturen so zu optimieren, daß ein maximaler Anteil der angestrebten supraleitenden Phase gebildet wird [38].

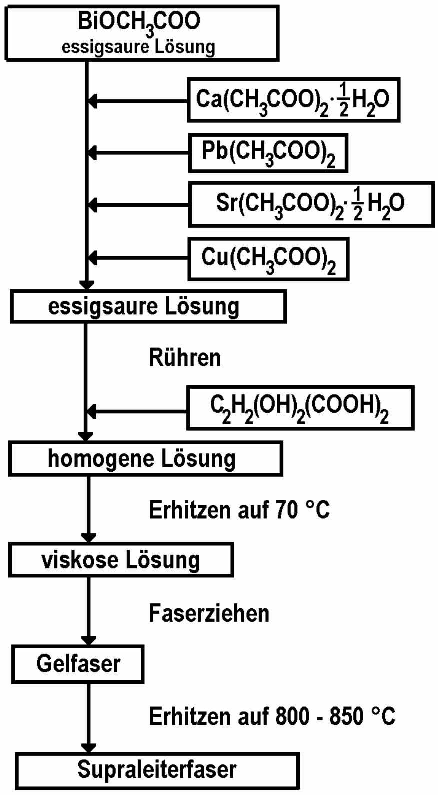

Abb 4: Herstellung von Supraleiterfasern mittels Sol-Gel Verfahren [36]

Im Gegensatz zu der Feststoffsynthese erhält man bei der Spraypyrolyse ein sehr homogenes, feinkörniges Zwischenprodukt. Dabei wird eine leicht salpetersaure Lösung der entsprechenden Elementnitrate in eine Wasserstoffflamme zerstäubt und dort unter reduzierenden Bedingungen pyrolysiert. Das so erhaltene Pulver wird anschließend in mehreren Schritten kalziniert [34]. Auf diesem Weg wurden die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben $Pb_{0,4}Bi_{1,8}Sr_{2,0}Ca_{2,1}Cu_{3,0}O_{10+X}$, kurz als A-PBSCCO bezeichnet, und $Pb_{0,34}Bi_{1,84}Sr_{1,91}Ca_{2,03}Cu_{3,06}O_{10+X}$, kurz als B-PBSCCO bezeichnet, synthetisiert.

Weitere Wege zur Synthese von Supraleiterprecursoren, wie die elektrophoretische Abscheidung, die Laser Ablation unter Molekularstrahl Bedingungen, die Gefriertrocknung, Sprühtrocknung oder “Chemical Vapour Deposition” werden in der Literatur beschrieben [44-47].

Durch die Dotierung mit geeigneten Elementen lassen sich die supraleitenden Eigenschaften und auch die Bildung der supraleitenden Phasen positiv beeinflussen. So läßt sich zum Beispiel die Anzahl der beweglichen Fehlstellen in den CuO_2 Schichten bei dem System La-Ba-Cu-O durch die Dotierung mit Strontium, und beim Sy stem Bi-Sr-Ca-Cu-O durch die Dotierung mit Blei deutlich erhöhen. Durch diese Dotierung steigt auch die Sprungtemperatur des entsprechenden Supraleiters. Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch eine Erhöhung der

Elektronendichte in den CuO_2 Schichten durch Dotierung, z.B. bei Nd_2CuO_4 mit Cer. Hier entsteht eine supraleitende Verbindung erst durch die Dotierung [1, 15, 38, 39, 48].

2.1.4 Untersuchte Supraleiterproben

Insgesamt wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit fünf Supraleiterproben aus drei Typen-Klassen untersucht, zwei Supraleiter des Typs (Pb)Bi-Sr-Ca-Cu-O, zwei Supraleiter des Typs Y-Ba-Cu-O und ein Supraleiter des Typs Nd-Ba-Cu-O.
Um einen besseren Eindruck von der Morphologie der untersuchten Proben zu bekommen, wurden Aufnahmen mit der Raster-Elektronen-Mikrosonde angefertigt.

2.1.4.1 Supraleiterproben des Typs (Pb)Bi-Sr-Ca-Cu-O

Die beiden Supraleiterproben des Typs (Pb)Bi-Sr-Ca-Cu-O sollen den Bruttoformeln $Pb_{0,4}Bi_{1,8}Sr_{2,0}Ca_{2,1}Cu_{3,0}O_{10+X}$ und $Pb_{0,34}Bi_{1,84}Sr_{1,91}Ca_{2,03}Cu_{3,06}O_{10+X}$ (Fa. Merck, Darmstadt) entsprechen. Um dies überprüfen zu können, sollte im Rahmen dieser Arbeit ein geeignetes Analysenverfahren entwickelt werden. Beide Supraleiterproben wurden durch Spraypyrolyse aus den Lösungen der Element-Nitrate synthetisiert.

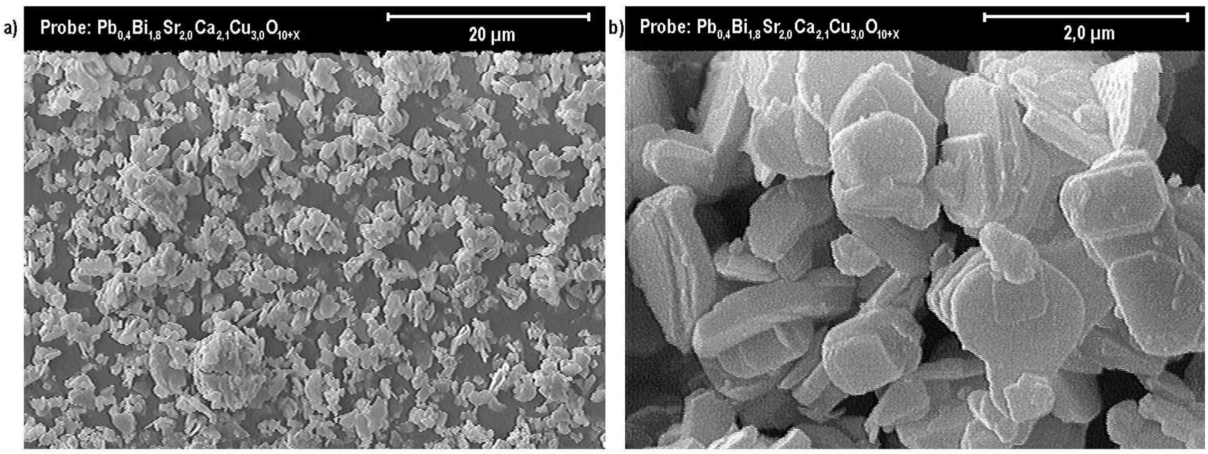

Abb. 5: REM-Aufnahme der Probe $Pb_{0,4}Bi_{1,8}Sr_{2,0}Ca_{2,1}Cu_{3,0}O_{10+X}$ mit a) 2.000- und b) 20.000-facher Vergrößerung

Die Aufnahmen mit der Raster-Elektronen-Mikrosonde belegen, daß sich beide Proben aus kleinen Partikeln, deren Durchmesser nur wenige Mikrometer beträgt, zusammensetzen (Abb. 5 u. Abb. 6). Abgesehen von wenigen Agglomeraten treten keine deutlich größeren Partikel auf.
In Abb. 5 erkennt man bei 20.000-facher Vergrößerung deutlich die plättchenartige Morphologie der Supraleiterprobe $Pb_{0,4}Bi_{1,8}Sr_{2,0}Ca_{2,1}Cu_{3,0}O_{10+X}$. Diese Morphologie ist, wie man an der in Abb. 6 dargestellten 10.000-fachen Vergrößerung erkennt, bei der Supraleiterprobe $Pb_{0,34}Bi_{1,84}Sr_{1,91}Ca_{2,03}Cu_{3,06}O_{10+X}$ deutlich geringer ausgeprägt.

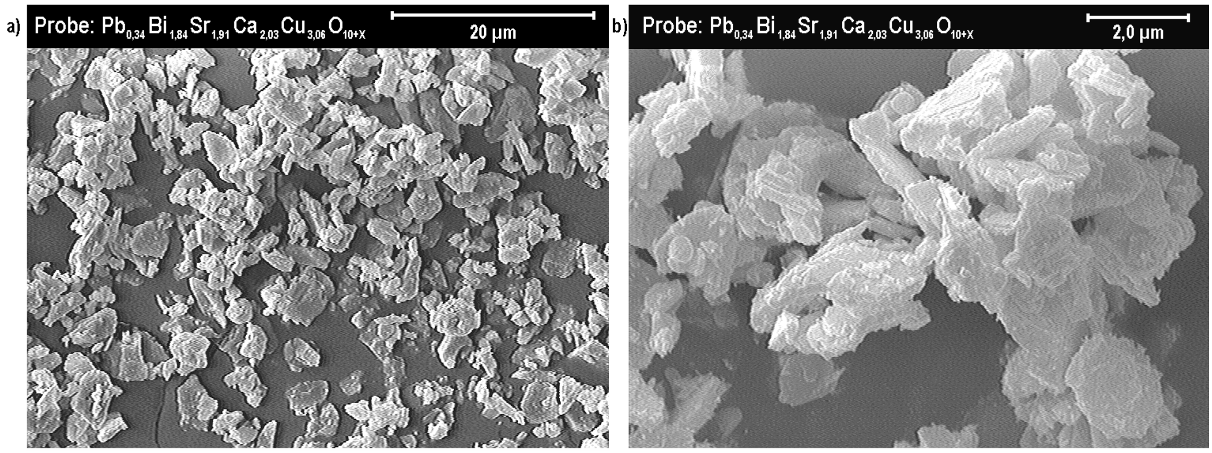

Abb. 6: REM-Aufnahme der Probe $Pb_{0,34}Bi_{1,84}Sr_{1,91}Ca_{2,03}Cu_{3,06}O_{10+X}$ mit a) 2.000- und b) 10.000-facher Vergrößerung

2.1.4.2 Supraleiterproben des Typs Y-Ba-Cu-O

Die beiden untersuchten Supraleiterproben des Typs Y -Ba-Cu-O sollen einer Zusammensetzung nach den Bruttoformeln $YBa_{2,0}Cu_{3,0}O_X$ (Solvay AG, Hannover) und $Y_{2,0}BaCuO_X$ (IPHT Jena) entsprechen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit das für Supraleiterproben des Typs (Pb)Bi -Sr-Ca-Cu-O zu entwickelnde Analysenverfahren auch für die hochpräzise Analyse von Proben des Typs Y-B-C-O eingesetzt werden kann.

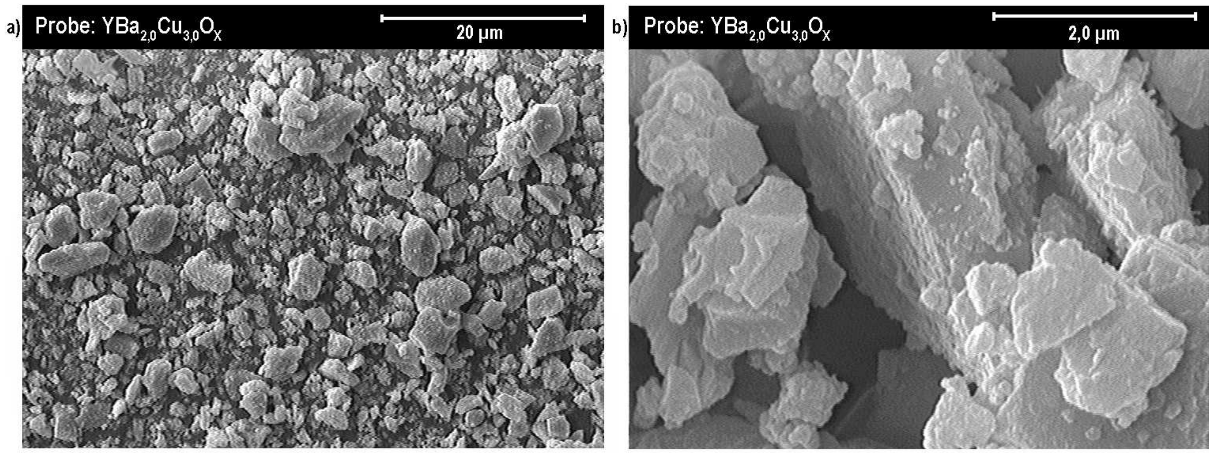

Abb. 7: REM-Aufnahme der Probe $YBa_{2,0}Cu_{3,0}O_{7-X}$ mit a) 2.000- und b) 20.000-facher Vergrößerung

Aus den in Abb. 7 und 8 dargestellten REM-Aufnahmen wird deutlich, daß die beiden Proben eine deutlich unterschiedliche Morphologie aufweisen. Die in Abb. 7 dargestellte Aufnahme der Probe $YBa_{2,0}Cu_{3,0}O_X$, deren Syntheseweg nicht bekannt ist, zeigt, daß sie aus kantigen Partikeln mit einer maximalen Größe von wenigen Mikrometern besteht. Dagegen zeigt die in Abb. 8 wiedergegebene Aufnahme der Probe $Y_{2,0}BaCuO_X$, daß sie aus deutlich größeren Partikeln im Bereich von ca. 20 µm und kleineren Partikeln von wenigen Mikrometern zusammengesetzt ist. Die größeren Partikel besitzen keine scharfen Kanten, die kleineren

Partikel sind meist kugelförmig. Diese Probe wurde durch eine Festkörpersynthese aus einer Mischung von Y_2O_3, $BaCO_3$ und CuO dargestellt.

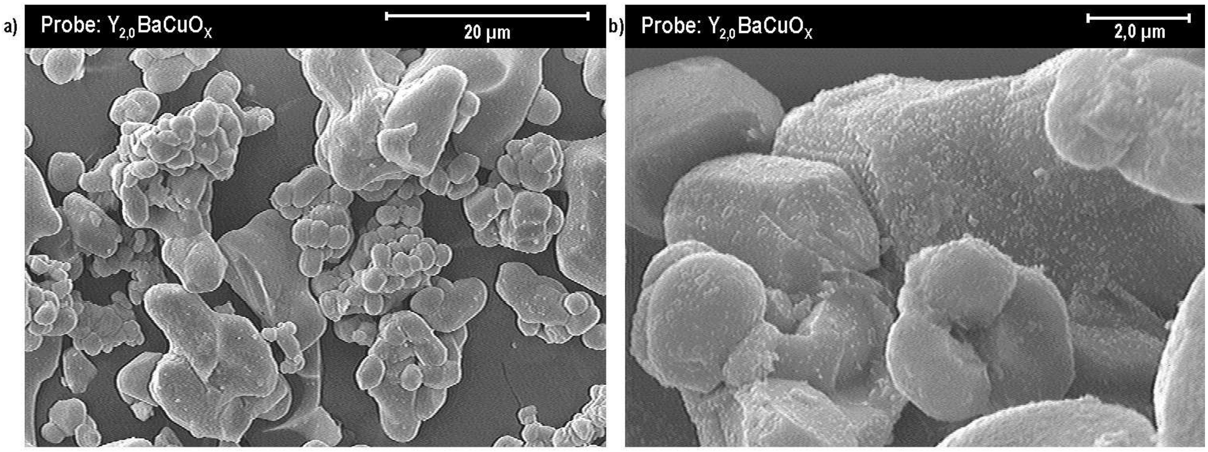

Abb. 8: REM-Aufnahme der Probe $Y_{2,0}BaCuO_X$ mit a) 2.000- und b) 10.000-facher Vergrößerung

2.1.4.3 Supraleiterproben des Typs Nd-Ba-Cu-O

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls untersucht, ob das für Supraleiterproben des Typs (Pb)Bi-Sr-Ca-Cu-O zu entwickelnde Analysenverfahren auch zur Analyse von Proben des Typs Nd-Ba-Cu-O verwendet werden kann.

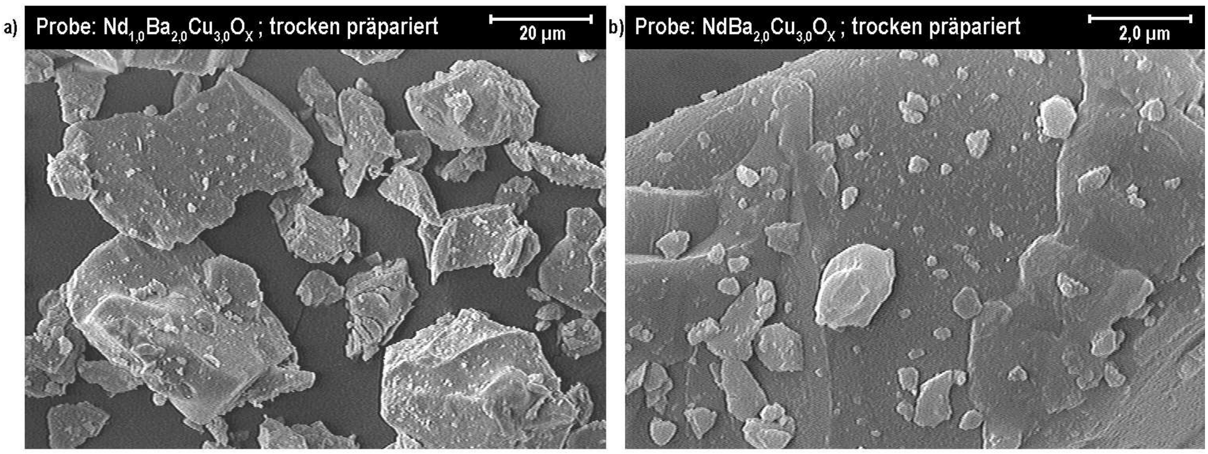

Abb. 9: REM-Aufnahme der Probe $NdBa_{2,0}Cu_{3,0}O_X$ mit a) 1.000- und b) 10.000-facher Vergrößerung

Die in Abb. 9 dargestellten Aufnahmen der Probe $NdBa_{2,0}Cu_{3,0}O_X$ (IPHT, Jena) zeigen, daß hier scharfkantige Partikel von z.T. 60 µm Länge auftreten, die an ihrer Oberfläche mit kleinen, maximal wenige Mikrometer großen Partikeln belegt sind. Für diese REM-Aufnahmen wurde der Probenträger trocken mit der pulverförmigen Supraleiterprobe präpariert. Wie in Abb. 10 zu erkennen ist, ändert sich die Oberflächenbeschaffenheit deutlich, wenn die Probenträger mit einer Suspension der Supraleiterprobe belegt werden. Es ist zu erkennen, daß die Probenoberfläche dann sehr stark mit nadelförmigen Kristallen besiedelt wird. Weiterhin haben die Partikel ihre scharfkantige Morphologie verloren. Dies zeigt, daß die Supraleiterprobe $NdBa_{2,0}Cu_{3,0}O_X$ hydrolyseempfindlich ist. Gleiches konnte bei den Supraleiterproben der Typen (Pb)Bi-Sr-Ca-Cu-O und Y-Ba-Cu-O nicht beobachtet werden.

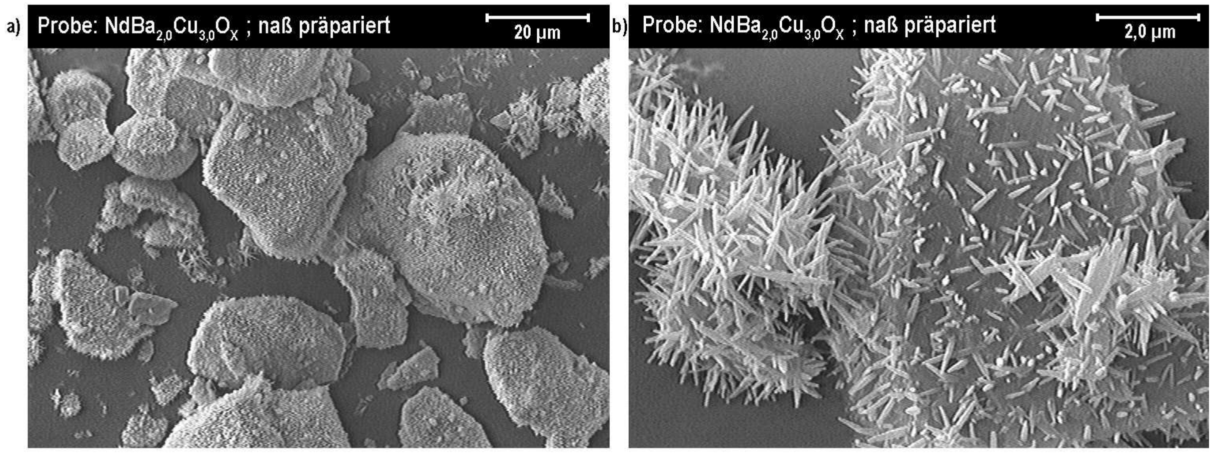

Abb. 10: REM-Aufnahme der Probe $NdBa_{2,0}Cu_{3,0}O_X$ nach nasser Präparation mit a) 1.000- und b) 10.000-facher Vergrößerung

2.1.5 Technische Anwendungen von Hochtemperatur-Supraleitern

Seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter im Jahr 1986 wurde weltweit intensiv an ihrer Weiterentwicklung gearbeitet. Dabei hat schon früh auch die Übertragung der Grundlagenkenntnisse bei den technischen Anwendungen eine Rolle gespielt. Gleichwohl sind heute außerhalb von Forschungseinrichtungen erst wenige technische Anwendungen realisiert worden. Zu diesen wenigen, existierenden, kommerziellen Anwendungen zählen die SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Device), welche in der Medizintechnik zur Messung von Herz- oder Gehirnstömen eingesetzt werden. Mit ihnen können auch äußerst schwache Magnetfelder über die Messung von Schwankungen der Ströme bestimmt werden [23, 49].

Es ist jedoch damit zu rechnen, daß innerhalb der nächsten Dekade eine Reihe von weiteren technischen Anwendungen der Hochtemperatur-Supraleiter kommerzialisiert werden. Die einzelnen potentiellen Anwendungen können grob in zwei Klassen unterteilt werden: a) supraleitende Elektronik und b) supraleitende Kabel und Bänder. In den Bereich der supraleitenden Elektronik fallen z.B. die SQUIDs, NMR-Spulen, Subsysteme für die drahtlose Übertragungstechnik, Magnetspulen für die abbildende Magnetische-Resonanz-Spektroskopie, die magnetische Schwebetechnik, magnetische Eindämmungen für Fusionsreaktoren oder Computerprozessoren mit extrem hohen Taktraten von bis zu 1000 GHz (Abb. 11) [1, 4, 35, 47].

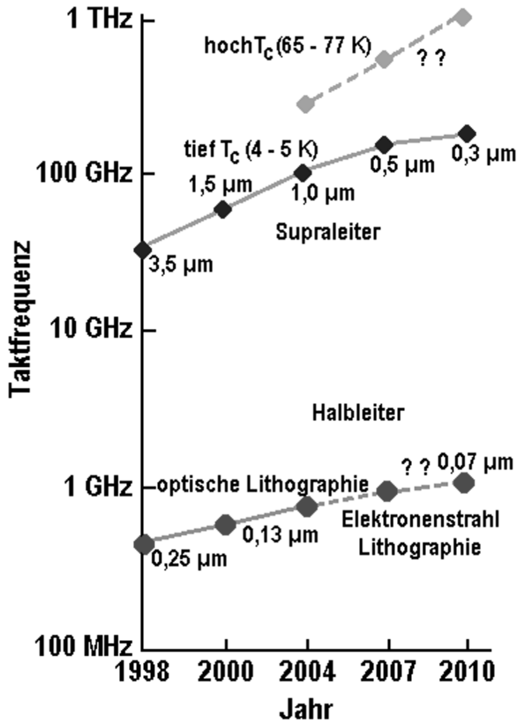

Abb. 11: Stand der Technik und Prognose der Entwicklung der Taktfrequenzen in der Mikroelektronik für Halbleiter (rot), Tieftemperatur-Supraleiter (blau) und Hochtemperatur-Supraleiter (grün) [4]

In die Klasse der supraleitenden Bänder und Kabel fallen Anwendungen wie Hochspannungskabel und –übergangsstücke, Motoren, Generatoren, Transformatoren, Strombegrenzer und magnetische Energiespeicher [1, 3, 36]. Speziell Hochtemperatur-Supraleiter vom Typ (Pb)Bi-Sr-Ca-Cu-O werden bereits zu Kabeln verarbeitet. Hierfür wird die sogenannte „Powder In Tube“ Technologie (PIT) eingesetzt. Dabei wird der pulverförmige Supraleiter bzw. Precursor in Silberrohre gefüllt, die dann durch Walzen und Ziehen zu Kabeln, Kabelbündeln oder Bändern verarbeitet werden. Mit dieser mechanischen Verarbeitung muß alternierend auch eine thermische Behandlung durchgeführt werden, da sich nur so die supraleitende Phase in dem Kabel oder Band ausbilden kann [2, 3, 50].

2.1.6 Analytische Charakterisierung von Hochtemperatur-Supraleitern

Für die analytische Charakterisierung von Hochtemperatur-Supraleitern werden in der Literatur eine Vielzahl von Analysenmethoden beschrieben.

Zu den klassischen Methoden zählen die komplexometrischen, iodometrischen, spektralphotometrischen oder konduktometrischen Titrationen. Ihre Vorteile liegen in der direkten Bestimmung der Analyten, ohne daß eine Kalibrierung erforderlich ist, und der

allgemein guten Präzision [14-16, 51-53]. Nachteilig ist jedoch die aufwendige Probenvorbereitung und der hohe Zeitaufwand.
Neben diesen Direktmethoden wird auch ein breites Spektrum von instrumentell analytischen Relativmethoden zur Analyse von Hochtemperatur-Supraleitern eingesetzt. In Tab. 1 ist eine Übersicht der relevanten Methoden wiedergegeben.

Tab. 1: Übersicht von Analysenmethoden bei Hochtemperatur-Supraleitern mit Ausnahme der ICP-Atomemissionsspektrometrie

Analysen-methode	Proben-vorbereitung	Präzision	Zeitaufwand	Anwendung	Literatur
Spektral-photometrie	aufwendig	sehr gut	sehr groß	Bulkanalyse	[12, 54, 55]
Ionenchromato graphie	aufwendig	gut	groß	geringe Proben-mengen	[13]
Neutronen-aktivierungs analyse (NAA)	gering	gut	groß	Bulkanalyse	[17, 56]
Electronen-mikroanalyse	gering	gut	mittel	Lokal-analysen	[18, 57, 58]
Isotachophorese	aufwendig	gut	mittel	Mikroproben	[19]
Röntgen fluoreszenz	gering / automatisierbar	gut sehr gut	gering	Bulkanalyse, supral. Filme	[7, 11, 19, 59-61]
Deuteron Induced X-Ray Emission (DIXE)	gering	schlecht	gering	Bulkanalyse, supral. Filme	[62]
Proton Induced X-Ray Emission (PIXE)	gering	akzeptabel	gering	Bulkanalyse, supral. Filme	[20, 63]
Atomabsorptions-spektrometrie (AAS)	gering	gut	mittel	Bulkanalyse	[21, 64]

Über die in Tab. 1 aufgelisteten Analysenmethoden hinaus findet man in der Literatur auch Beispiele für die Verwendung der ICP-OES zur Bestimmung der Stöchiometrie von Supraleitern [11, 21, 22, 61]. Die Vorteile der ICP-OES liegen in ihrem hohen Nachweisvermögen, in der Möglichkeit, mit Hilfe von Einzelelement-Standards leicht matrixangepaßte Multielement-Standards zu präparieren, in dem hohen Probendurchsatz und einer guten Präzision [65, 66]. Durch das Lösen der Proben in verdünnten Mineralsäuren wird eine Homogenisierung erreicht. Damit lassen sich eher, als bei Analysenmethoden mit hoher Ortsauflösung, Aussagen über die Bulk-Zusammensetzung treffen. Weiter ist auch die Bestimmung von Neben- und Spurenbestandteilen möglich [67-69]. Ein weiterer, entscheidender Vorteil der ICP -OES gegenüber anderen Analysenmethoden ist, daß auf Grund ihrer Multielementkapazität alle Metalle in Supraleitern bestimmt werden können.

Durch die Entwicklung und den Einsatz eines Verfahrens zum selektiven Lösen einzelner Phasen des Supraleiters und anschließender Analyse der Fraktionen mit der ICP-OES ist es möglich, Aussagen über die chemische Zusammensetzung dieser Phasen zu treffen [70].

Da Sauerstoff mit den meisten instrumentell-analytischen Methoden nicht direkt bestimmt werden kann, werden hierzu indirekte Bestimmungsmethoden wie die Thermogravimetrie und die Titration oder spektralphotometrische Bestimmung von Spezies, die mit de Sauerstoff des Supraleiters reagieren, eingesetzt. Hierbei wird der Sauerstoff des Supraleiters als Oxidationsmittel genutzt [71-77]. Nachteilig bei diesen Analysenmethoden ist die zeitaufwendige Probenvorbereitung, von Vorteil ist die hohe Präzision dieser Analysenmethoden. Eine instrumentell-analytische Methode, mit der Sauerstoff in Feststoffen bestimmt werden kann, ist die Trägergas-Heißextraktion. Dabei wird die Probe in einen Graphittiegel gegeben und in einem Inertgas wie Helium bei ca. 2800 °C verascht. Das gebildete Kohlendioxid wird in einer IR-Meßzelle detektiert. Mit dieser Analysenmethode konnten im Rahmen dieser Arbeit orientierende Untersuchungen bei einer Supraleiterprobe durchgeführt werden.

2.2 Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP)

Ein ICP-Spektrometer setzt sich aus verschiedenen Baugruppen zusammen (Abb. 12). Mit dem Hochfrequenzgenerator wird ein Hochfrequenzfeld bei Frequenzen von 27,12 MHz oder 40,68 MHz und einer Leistung von 0,5 – 2,5 kW erzeugt. Über die Spule wird die Hochfrequenzenergie in einen Gasstrom (Ar) eingekoppelt und so ein elektrodenloses Plasma erzeugt. Es gibt zwei Ausführungen von Hochfrequenzgeneratoren. Frequenzstabilisierte Generatoren arbeiten mit einem quarzgesteuerten Oszillator bei einer festen Frequenz, freilaufende Generatoren dagegen passen die eingekoppelte Frequenz dem Plasma an. Eine stabile Leistungsabgabe des Hochfrequenzgenerators ist

Grundvoraussetzung für stabile Analysensignale. Die Probenzuführung erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe einer peristaltische Pumpe, mit der die Probenlösung zu einem pneumatischen Zerstäuber gefördert wird, wo sie mit Hilfe eines Zerstäubergases in ein feines Aerosol überführt wird. In der Zerstäuberkammer zerstäubt werden große Flüssigkeitströpfchen abgetrennt und das feine Aerosol in das innere Rohr des Plasmabrenners (Torch) geleitet. Der Plasmabrenner besteht aus drei konzentrischen Rohren, durch die drei Gasströme geleitet werden. Durch das äußere Rohr fließt das äußere Gas (12-18 L/min), durch das mittlere Rohr das Hilfsgas (0,3-0,8 L/min) und durch das innere Rohr wird das mit dem Probenaerosol beladene Zerstäubergas (0,3-1,0 L/min) in das Plasma geleitet.

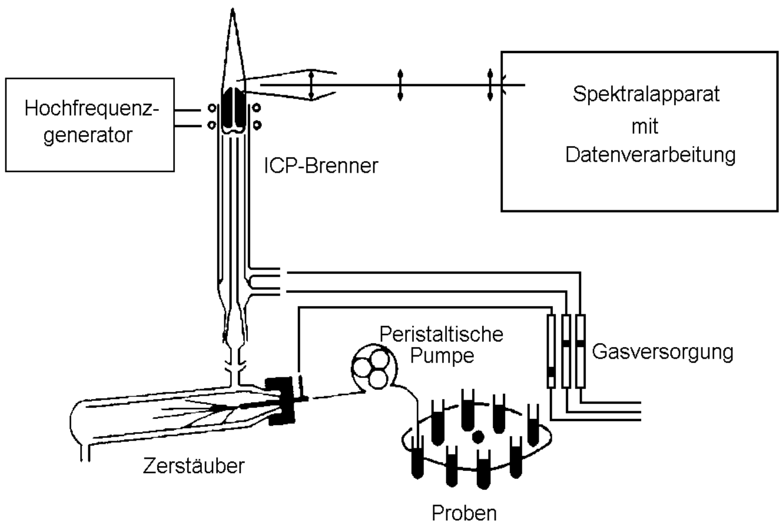

Abb. 12: Aufbau eines ICP-Spektrometers [78]

Das innere Rohr des Plasmabrenners ist so ausgerichtet, daß das Probenaerosol zentral, durch das heiße, toroidale Plasma geleitet wird. Das gewährleistet eine optimale Verdampfung des Lösungsmittels, eine gute Atomisierung der Probensubstanz und eine effiziente Anregung der Analyte. Die vom Plasma emittierte Strahlung wird im Spektrometer spektral zerlegt und die Intensitäten einzelner Spektrallinien werden gemessen [78-83].

2.2.1 Die Probenzuführung

Für Bestimmungen in wäßrigen Lösungen stehen eine Vielzahl an pneumatischen Zerstäubern zur Verfügung [84, 85]. Je nach Zerstäuber und der jeweils dafür geeigneten Zerstäuberkammer werden unterschiedlich große Mengen an Analyt mit unterschiedlich großen Aerosoltröpfchen in das Plasma eingebracht. Um stabile Analysensignale zu erhalten, muß das Plasma stabil sein und das Probenaerosol muß mit konstanter Förderrate in das Plasma transportiert werden [78, 86]. Um ein stabiles Plasma zu erzeugen, darf die Aerosolmenge, die in das Plasma eingebracht wird, wiederum nicht zu groß sein. Darüber hinaus muß die Größe der Aerosoltropfen, welche das Plasma erreichen, unterhalb eines gewissen Wertes liegen, damit sie im Plasma noch vollständig verdampft werden können. Infolge der unvollständigen Verdampfung von Aerosoltropfen wird das Plasma ebenfalls destabilisiert. Sowohl für die Größe und die Anzahl der Aerosoltropfen, wie auch für den gleichmäßigen Transport des Aerosols sind die Wahl des Zerstäubers und der Zerstäuberkammer sehr wichtig. Dies hat ebenfalls großen Einfluß auf die analytische Präzision. Die Kombination von Zerstäuber und Zerstäuberkammer muß für die zu analysierende Probenart optimiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Einsatz von fünf Kombinationen von pneumatischen Zerstäubern und Zerstäuberkammern für die zu analysierenden Supraleiterproben hinsichtlich der erreichbaren Präzision untersucht.

2.2.1.1 Der Meinhard Zerstäuber

Der Meinhard Zerstäuber (Abb. 13) wurde in Kombination mit einer Zerstäuberkammer nach Scott betrieben. Er ist ein aus Glas gefertigter konzentrischer Zerstäuber und kann für wäßrige Lösungen mit geringer Matrixbelastung (Salzfracht), aber auch zur Zerstäubung organischer Flüssigkeiten eingesetzt werden. Bei höheren Salzfrachten von 2-3 % und bei ungelösten Partikeln in der Probenlösung kommt es zu einer Abnahme der Signale, oder sogar zu Verstopfungen [79, 84, 87].

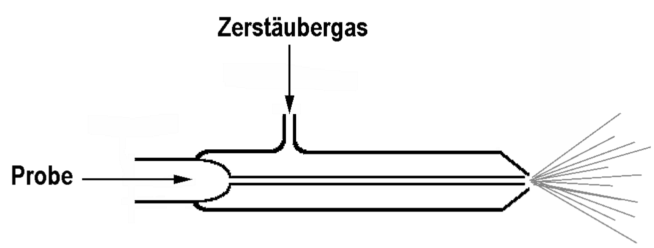

Abb. 13: Meinhard Zerstäuber [88]

2.2.1.2 Der „Cross-Flow“ Zerstäuber

Ebenfalls weit verbreitet ist der „Cross-Flow“ Zerstäuber (Abb. 14), der ebenfalls in Kombination mit einer Zerstäuberkammer nach Scott eingesetzt wurde. Anders als bei dem Meinhard Zerstäuber werden beim „Cross-Flow“ Zerstäuber die Probenlösung und das Zerstäubergas durch zwei orthogonal zueinander justierte Kapillaren in den Zerstäuber geleitet. Die Kapillaren können aus Quarz, Edelstahl, Legierungen, Saphir oder auch PTFE gefertigt werden [79, 86]. Im letzteren Fall ist der Zerstäuber auch HF resistent. Die Zerstäubercharakteristik ist mit der eines Meinhard Zerstäubers vergleichbar. Zwar ist der „Cross-Flow“ Zerstäuber weniger empfindlich gegenüber einer hohen Salzkonzentration, jedoch wird auch bei ihm mit steigenden Salzfrachten eine Abnahme der Signalintensitäten festgestellt. Weiterhin ist mit steigenden Salzfrachten ein Ansteigen der Signalschwankungen zu beobachten [79, 84, 87].

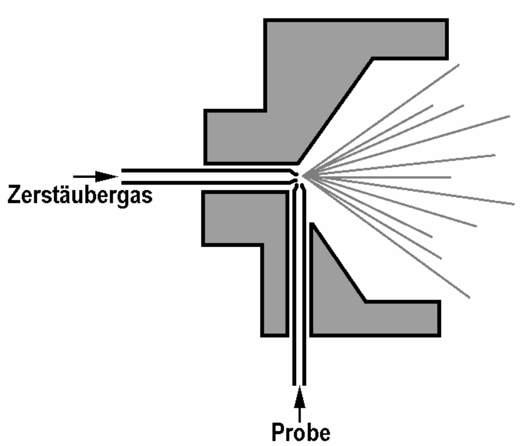

Abb. 14: „Cross-Flow“ Zerstäuber [79]

2.2.1.3 Der „Hildebrand Grid“ Zerstäuber

In Verbindung mit einer Zerstäuberkammer nach Scott wurde auch ein sogenannter „Hildebrand Grid“ Zerstäuber eingesetzt. Bei einem „Hildebrand Grid“ Zerstäuber (Abb. 15) werden die Probenlösung und das Zerstäubergas durch parallel angeordnete Rohre dem Zerstäuber zugeleitet. Die Probenlösung benetzt gleichmäßig ein erstes Platinnetz und wird durch den Zerstäubergasstrom in Form von Tröpfchen mitgerissen. Das zweite, in etwa 2 mm Entfernung von dem ersten, positionierte Platinnetz dient als Mehrfachimpaktor, an dem das primäre Aerosol in ein feineres, sekundäres Aerosol mit engerer Töpfchengrößenverteilung umgewandelt wird [80, 88, 89]. Die Zerstäubercharakteristik ist ähnlich der eines „Cross-Flow“ Zerstäubers [84].

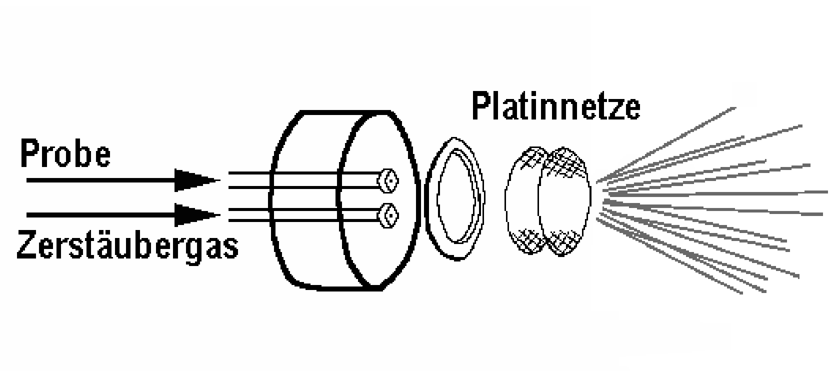

Abb. 15: „Hildebrand Grid“ Zerstäuber [89]

2.2.1.4 Der GMK Zerstäuber

Der GMK Zerstäuber gehört zu der Gruppe der Babington Zerstäuber und wurde in Kombination mit einer speziell für diesen Zerstäuber optimierten Zerstäuberkammer eingestetzt (Abb. 16). Da bei diesem Zerstäuber die Probenlösung nicht durch eine einschränkende Öffnung gefördert werden muß, können mit ihm auch Lösungen mit hoher Salzfracht und auch Suspensionen zerstäubt werden [79, 84, 88]. Dabei wird die Probenlösung oder die Suspension durch die Probenkapillare von oben in einen V-förmigen Kanal, in dem das Zerstäubergas durch eine Kapillare zufließt, gepumpt. Durch den dort mit hoher Geschwindigkeit austretenden Zerstäubergasstrom wird die Lösung bzw. Suspension zerstäubt. Das Aerosol wird durch Impaktierung an einer Prallkugel in ein feineres Aerosol umgewandelt.

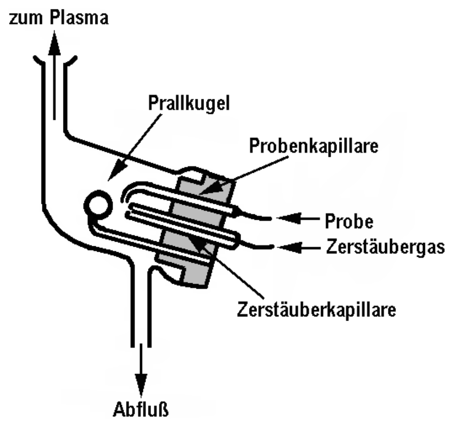

Abb. 16: GMK Zerstäuber [90]

2.2.1.5 Der Mikrokonzentrische Zerstäuber

Als fünfter Zerstäuber wurde ein mikrokonzentrischer Zerstäuber untersucht. Er gehört ebenfalls (vgl. Meinhard) zu den konzentrischen Zerstäubern. Der mikrokonzentrische Zerstäuber ist speziell für das Arbeiten mit kleinen und kleinsten Probenvolumina konzipiert. Die optimale Probenaufnahme liegt unter 100 µL/min [91]. Das gebildete Aerosol besteht aus sehr kleinen Tröpfchen. Um den Aerosoleintrag in das ICP zu erhöhen, wurde für die durchgeführten Untersuchungen eine miniaturisierte, dem Scott Typ nachempfundene Zerstäuberkammer angefertigt. Bei gleichem Durchmesser wurde die Länge auf 5 cm reduziert. Der mikrokonzentrische Zerstäuber reagiert auf Grund des geringen Durchmessers der Probenkapillare noch empfindlicher auf hohe Salzfrachten und feste Partikel in den Probenlösungen [92].

2.3 Das Spektrometer

In der optischen Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma werden durch die Zufuhr von Energie Atome aus ihrem Grundzustand in angeregte Zustände überführt. Durch die Emission von Strahlung können sie innerhalb von 10^{-9} s wieder in den Grundzustand zurückkehren. Da die angeregten Elektronen nur diskrete Energieniveaus einnehmen können, hat die emittierte Strahlung ein elementspezifisches Linienspektrum. Der

Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz der beteiligten Niveaus und der Wellenlänge der beim Übergang emittierten Strahlung wird durch das Gesetz von Planck wiedergegeben.

$$E_{Anfang} - E_{Ende} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1)$$

Dabei ist h die Plancksche Konstante, ν die Frequenz, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge der emittierten Strahlung [79].

Anhand seiner charakteristischen Spektrallinien kann jedes Element nachgewiesen werden. Die Intensität der Spektrallinien ist direkt proportional zu der Konzentration der jeweiligen Elemente in der Probe. Damit sind quantitative Bestimmungen der Elemente in einer Probe nach vorheriger Kalibrierung mit entsprechenden Standardproben bekannter Konzentration möglich.

In der optischen Emissionsspektrometrie (OES) werden Spektrallinien vom Vakuum-UV Bereich über den sichtbaren Bereich bis zum nahen Infrarot (120 – 900 nm) verwendet. Um die Intensitäten einzelner Spektrallinien messen zu können, muß die vom induktiv gekoppelten Plasma emittierte Strahlung spektral zerlegt werden. Dazu werden Spektrometer eingesetzt. In der optischen Emissionsspektrometrie werden heute ausschließlich Spektrometer mit einem Beugungsgitter verwendet. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen a) sequentiellen Spektrometern (Monochromatoren) und b) Simultanspektrometern (Polychromatoren) [80, 81].

2.3.1 Sequentielle Spektrometer

Bei den sequentiellen Spektrometern werden verschiedene Typen von Monochromatoren verwendet. Weit verbreitet ist der Czerny-Turner Aufbau (Abb. 17). Die vom induktiv gekoppelten Plasma emittierte Strahlung wird durch den Eintrittsspalt des Monochromators auf einen Hohlspiegel gelenkt, der als Kollimator dient und die einfallende Strahlung als paralleles Bündel auf das Gitter umlenkt. Hier wird die Strahlung spektral zerlegt. Der zweite Hohlspiegel bildet die spektral zerlegte Strahlung in seiner Brennebene, in der sich auch der Austrittsspalt befindet, ab. Durch das Drehen des Gitters können so einzelne Spektrallinien im Austrittsspalt ausgesondert werden. Durch den Austrittsspalt fällt die monochromatische Strahlung auf einen Strahlungsempfänger, wie z.B. einen Fotovervielfacher (PMT), und wird dort in einen meßbaren Strom umgewandelt [78-81].

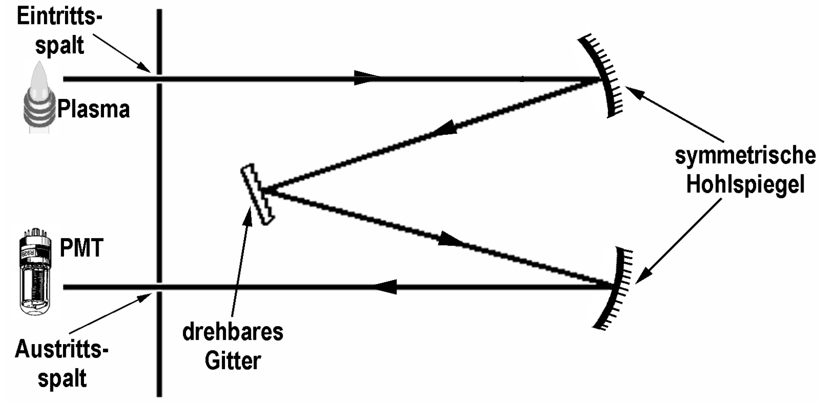

Abb. 17: Czerny-Turner-Monochromator [80]

Die spektrale Auflösung eines Monochromators mit Czerny-Turner Aufstellung hängt unmittelbar von der Strichdichte des Gitters ab. Es werden Gitter mit 600 bis hin zu 4200 Strichen/mm eingesetzt. Heute werden meist holographische Gitter verwendet, da diese mit deutlich kleinerer Anzahl an Streustrahlung und mit höheren Strichdichten hergestellt werden können. Durch die Abstimmung des Flankenwinkels der Gitterfurchen (blaze-Winkel) ist es möglich, die gebeugte Strahlung bevorzugt in eine bestimmte Ablenkrichtung zu konzentrieren. Dadurch können die Intensitäten der Spektrallinien in dem blaze-Wellenlängenbereich für die einzelnen Ordnungen mit maximaler Intensität gemessen werden [80, 81]. Bei sequentiellen Spektrometern wird in der Regel in niedrigen Ordnungen (1. und 2. Ordnung) gemessen, da hier die Strahlungsausbeute am höchsten ist.

2.3.2 Simultanspektrometer

Bei Simultanspektrometern wird oft von der Paschen-Runge-Aufstellung (Abb. 18) gebrauch gemacht. Hier tritt die von dem induktiv gekoppelten Plasma emittierte Strahlung durch den Eintrittsspalt in das Spektrometer ein und wird am holographischen Gitter spektral zerlegt. Die spektral zerlegte Strahlung wird auf dem Rowland-Kreis abgebildet. Dort sind Austrittsspalte an den Positionen aufgestellt, an denen die Spektrallinien geeigneter Wellenlänge abgebildet werden. Dies führt zu einer erheblichen Einschränkung in der Auswahl von Analysenlinien, da auf Grund des Platzbedarfs eines Fotovervielfachers maximal ca. 48 dieser Detektoren auf dem Rowland-Kreis untergebracht werden können. Auch dies ist nur durch eine um 90° gekippte Anordnung der Fotovervielfacher, in einer zu der Beugungsebene parallelen Ebene, möglich [79, 81, 93].

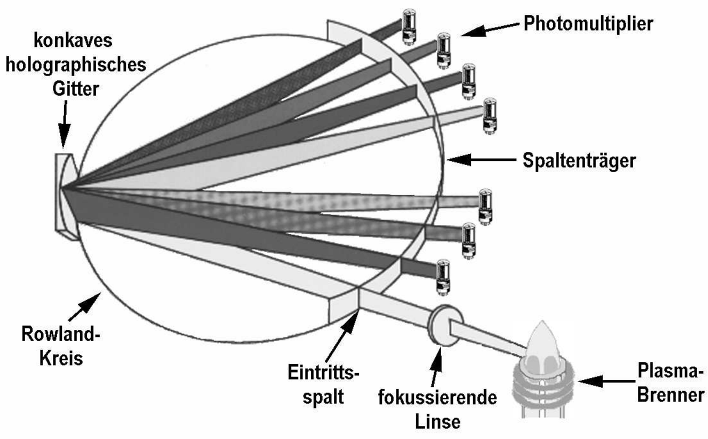

Abb. 18: Polychromator mit Paschen-Runge-Aufstellung

Da das Gitter bei Monochromatoren mit Paschen-Runge-Aufstellung nicht beweglich aufgestellt ist, kann die spektrale Umgebung der Analysenlinien nur durch das Verschieben des Eintrittsspaltes erfaßt werden.

Heute gibt es auch ein Simultanspektrometer, das in den Bereichen des Rowland-Kreises, in denen die meisten prominenten Emissionslinien abgebildet werden, mit einer Reihe von Vielkanalhalbleiterdetektoren (CCD) besetzt ist. Dadurch kann eine wesentlich größere Anzahl an Analysenlinien, inklusive der jeweiligen spektralen Umgebung, simultan erfaßt werden.

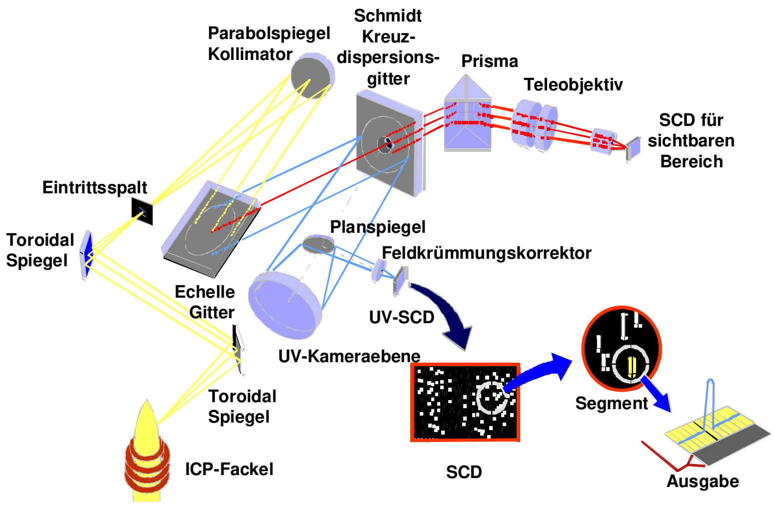

Abb. 19: Echelle-Spektrometer Optima 3000 (Perkin Elmer, Norwalk)

Als Simultanspektrometer werden auch Echelle-Spektrometer (Abb. 19) verwendet. Diese waren bis zur Einführung der Vielkanalhalbleiterdetektoren nicht für schnelle Analysen einzusetzen, da die Detektion der Emissionssignale ausschließlich mit Hilfe von Fotoplatten möglich war. Echelle-Gitter haben eine geringe Strichdichte unter 100 Strichen/mm. Ihr ausgezeichnetes Auflösungsvermögen erreichen Echelle-Spektrometer dadurch, daß die

Emissionssignale in wesentlich höheren Ordnungen (28. bis 132. Ordnung) als bei konventionellen Spektrometern gemessen werden [80, 81, 94-96]. Durch ein zweites dispersives Element (Prisma, Gitter), dessen Dispersionsrichtung orthogonal zu der des Echelle-Gitters ist, werden die verschiedenen Ordnungen voneinander getrennt [79, 94].

2.3.3 Detektoren für die optische Emissionsspektrometrie

In den Anfängen der ICP-Spektrometrie in den 60er Jahren wurden auch Fotoplatten als Detektor verwendet [78, 83]. Sie hatten den Vorteil, daß simultan Teile des Spektr ums de interessierenden Wellenlängenbereiches festgehalten werden konnten. Somit war auch eine Aussage über die spektrale Umgebung der jeweiligen Analysenlinien sowie eine Untergrundkorrektur leicht möglich. Nachteilig war dabei der hohe Arbeits- und Zeitaufwand, der für die Entwicklung und Auswertung der Fotoplatten benötigt wurde, und die geringe analytische Präzision.

Die Fotoplatte wurde später durch Fotovervielfacher vollständig verdrängt. Diese besitzen eine lichtempfindliche Kathode, 9 bis 16 Dynoden und eine Anode. Die Spannungsdifferenz zwischen der Kathode und der Anode ist variabel und beträgt bis zu 1000 V. Treffen Photonen auf die lichtempfindliche Kathode auf, so werden dort Elektronen freigesetzt, die infolge der angelegten Spannung in die Richtung der benachbarten Dynode beschleunigt werden. Jedes auf die Dynode auftreffende Elektron löst dort ca. fünf Elektronen aus, die ihrerseits in Richtung der nächsten Dynode beschleunigt werden. So löst jedes Photon eine Kaskade von Elektronen aus. Der Kethodenstrom kann so, je nach Anzahl an Dynoden, bis zu einem Faktor 10^9 verstärkt werden [79, 80]. So können die Analysensignale in einen meßbaren Strom umgewandelt werden, der direkt proportional zu der Intensität der jeweiligen Analysenlinie ist. Fotovervielfacher zeichnen sich durch einen geringen Dunkelstrom und einen großen, linearen dynamischen Bereich aus. Die mit ihnen gemessenen Signale können elektronisch (Integrator, Computer) weiterverarbeitet werden. Nachteilig ist, daß bei der Verwendung von Fotovervielfachern keine Informationen über die spektrale Umgebung der jeweiligen Spektrallinie gewonnen werden. Bei sequentiellen Spektrometern wird versucht, dies durch das Scannen über einen begrenzten Bereich um die jeweilige Spektrallinie herum durch Drehen des Gitters zu realisieren. Dadurch kann der spektrale Untergrund links und rechts der Emissionslinie erfaßt und von dem Bruttosignal abgezogen werden.

Mit der rasanten Entwicklung der Elektronik und der Computertechnologie wurde eine weitere Art von Detektoren für die optische Emissionsspektrometrie zugähnlich. Diese sogenannten Vielkanalhalbleiterdetektoren (**C**harge **C**oupled **D**evice, **C**harge **I**njection **D**evice) vereinen die Vorteile der Photoplatte und der Fotovervielfacher in einem Detektor. Mit ihnen kann nicht nur die unmittelbare Umgebung von einzelnen Emissionslinien, sondern ein großer Teil des relevanten Bereichs des elektromagnetischen Spektrums, in Form einer digitalen Aufnahme, zeitgleich erfaßt werden. Dies ermöglicht einen sehr schnellen Zugang zu den interessierenden Analysenlinien und erhöht den Informationsgehalt der ICP-OES beträchtlich. In Abb. 20 ist der Aufbau eines CCD-Detektors schematisch dargestellt.

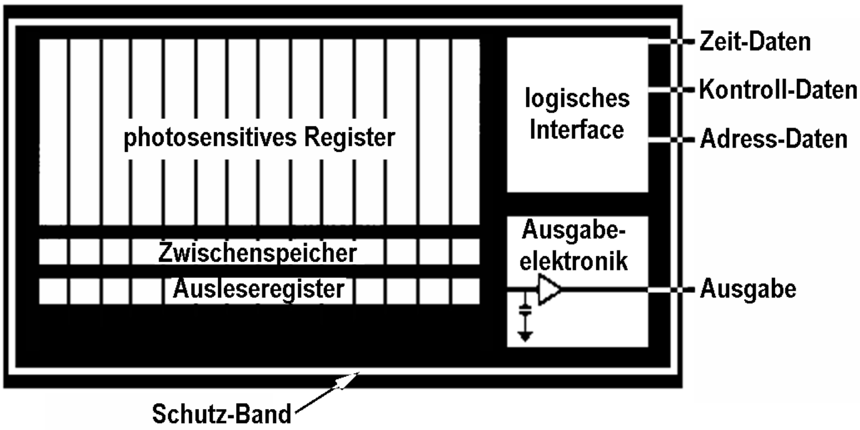

Abb. 20: CCD-array [97]

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Simultanspektrometer Optima 3300 XL (Perki Elmer, Norwalk) hat ein speziell auf das mit diesem Spektrometer erzeugte, zweidimensionale Echellogramm abgestimmtes CCD-array. Wie in Abb. 21 beispielhaft dargestellt, ist der sogenannte SCD-Detektor („segmented-array CCD detector“) nicht vollständig mit CCD-arrays belegt. Es befinden sich lediglich 224 einzelne CCD-arrays an Stellen, wo es im Echelle-Spektrum eine Häufung von prominenten Spektrallinien gibt. Insgesamt können so über 5000 Spektrallinien im Wellenlängenbereich von 167 nm bis 782 nm erfaßt werden.

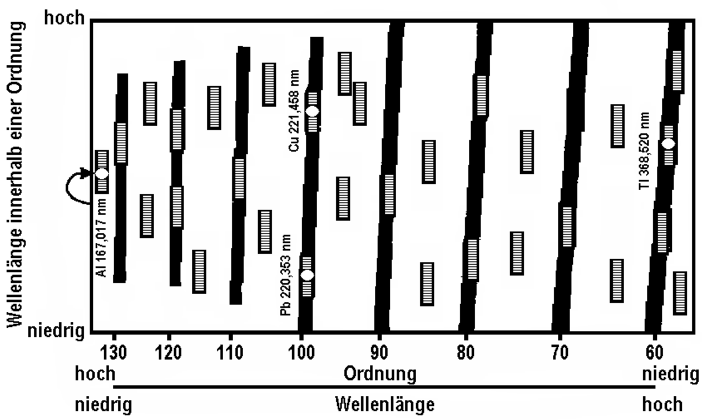

Abb. 21: Aufbau eines SCD-Detektors für das Optima Echelle-Spektrometer [80]

2.4 Störungen bei der ICP-OES

2.4.1 Nicht-spektrale Störungen

Chemische Störungen, wie sie in der Flammen-AAS oft vorkommen, treten in der ICP -OES deutlich weniger auf. Infolge der hohen Plasmatemperaturen und des inerten Charakters des Arbeitsgases Argon kommt es kaum zu der Bildung von thermisch stabilen Oxiden und Carbiden.

Jedoch treten in der ICP-OES auch Störungen, die häufig unter dem B egriff „Matrix-Störungen“ oder „Matrix-Interferenzen“ zusammengefaßt werden, auf [92]. Zu den nicht-spektralen Störungen zählen durch leicht ionisierbare Elemente wie z.B. Lithium, Natrium und Kalium hervorgerufene Signalsuppressionen ebenso, wie die durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von Proben- und Kalibrierlösungen hervorgerufenen Signalunterschiede [80, 98, 99]. Diese unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften sind vielfach auf Unterschiede in der Säurematrix zurückzuführen. Setzt man zu rein wäßrigen Lösungen Säure in entsprechender Konzentration zu, so ändern sich die Dichte, die Oberflächenspannung oder die Viskosität der Probenlösung oft beträchtlich. Dies kann zu Unterschieden bei der pneumatischen Zerstäubung in Hinblick auf die Tröpfchen-größenverteilung oder die Transporteffizienz führen [99-101]. Darüber hinaus wird angenommen, daß durch Änderungen in der Säurematrix die Anregungsbedingungen des Plasmas geändert werden. So wurde z.B. festgestellt, daß es bei der Einleitung von einem aus Säuren erzeugten Aerosol zu einem Abfall der Plasmatemperaturen kommt [100-102]. Es muß auch davon ausgegangen werden, daß bereits die Zugabe von kleinen Säuremengen ausreicht, um signifikante Veränderungen in den Signalintensitäten zu erhalten [100].

Um diese nicht-spektralen Störungen zu beseitigen, können mehrere Wege beschritten werden. Bei Probenlösungen mit bekannter Matrixzusammensetzung ist es in der Regel möglich, eine Matrixanpassung der Kalibrierproben durchzuführen. Bei Proben mit ungenügend oder nicht bekannter Matrix muß auf Maßnahmen wie z.B. das Arbeiten unter robusten Plasmabedingungen (hohe Leistung: > 1,5 kW; niedriger Probendurchfluß: < 1 mL) zurückgegriffen werden, um Matrixeinflüsse zu minimieren [102, 103]. Alternativ kann auch von einer internen Standardisierung mit einem oder mehreren internen Standards Gebrauch gemacht werden. Als interner Standard kann auch die Wasserstoff Spektrallinie H_β 486,133 nm verwendet werden [100, 104, 105]. Auch mit dem Standardadditions-verfahren können durch Säure oder leicht ionisierbare Elemente wie z.B. Calcium verursachte Matrixeinflüsse ausgeglichen werden [80,106].

2.4.2 Spektrale Störungen

Auf Grund der hohen Temperaturen im induktiv gekoppeltem Plasma können viel Elektronenübergänge angeregt werden. Daher erhält man in der OES mit dem induktiv gekoppelten Plasma häufig linienreiche Spektren. Infolge dessen besteht eine hohe Gefahr für spektrale Interferenzen.

Es kann zwischen drei Arten von spektralen Interferenzen unterschieden werden. So können spektrale Interferenzen durch eine Veränderung der Intensität des spektralen Untergrundes und durch eine teilweise oder vollständige Überlagerung von Spektrallinien hervorgerufen werden [80]. Der Ursprung des spektralen Untergrundes einer Analysenlinie ist insbesondere für die Untergrundkorrektur sehr wichtig. So können benachbarte Analysensignale zu einem asymmetrisch verlaufenden oder einem stark erhöhten Untergrund führen. Bei einer nicht sorgfältigen Untergrundkorrektur führt dies zu einer falschen Bestimmung der Nettosignalintensität [80, 107, 108]. Eine Erhöhung des spektralen Untergrundes kann z.B. durch Streustrahlung, hervorgerufen durch reflektierende Teile im Spektrometer oder Molekülbanden im relevanten Spektralbereich, auftreten [79]. Heute sind die Spektrometer in der Regel so ausgerüstet, daß sie keine reflektierenden Oberflächen aufweisen und alle relevanten Teile mit äußerster Präzision gefertigt sind. Molekülbanden z.B. von OH, NO, N_2-Radikalen etc. beeinflussen nicht nur den spektralen Untergrund, sondern, durch Überlagerung, auch direkt die Analysensignale. So tritt bei der Linie Bi I 306,772 nm infolge einer Überlagerung mit OH-Molekülbanden eine Doppelspitze bei 306,766 nm und 306,775 nm auf [109]. Hinweise auf Interferenzen durch benachbarte oder überlagernde Spektrallinien geben Wellenlängentabellen [110-113]. Es kann darüber hinaus jedoch immer zu spektralen Interferenzen mit Signalen unbekannter Herkunft kommen. Speziell bei Elementen wie den Seltenen Erden, die ein linienreiches Emissionsspektrum haben, muß ein Spektrometer mit einer hohen Auflösung, die bis in den Bereich der physikalischen Linienbreite reicht, verwendet werden. So können auch Emissionslinien, deren Wellenlängen nur um wenige Pikometer differieren, noch aufgelöst und somit für Bestimmungen genutzt werden [114]. Insbesondere bei Proben, die viele Elemente als Matrixbestandteile enthalten, ist es notwendig, die ausgewählten Emissionslinien auf spektrale Interferenzen hin zu untersuchen [115]. Bei Verbindungen, in denen Seltenerdelemente enthalten sind, gilt dies insbesondere.

Häufig können spektrale Interferenzen durch ein Ausweichen auf nicht-interferierte Spektrallinien umgangen werden. Ist dies nicht möglich, so muß von Verfahren wie der Standardaddition, Matrixabtrennung, Interelementkorrektur, mathematische Korrektur-rechnungen zur Untergrundkorrektur, Multilinienkalibrierung etc. Gebrauch gemacht werden [79, 107]. Ist jedoch die Probenmatrix hinreichend gut bekannt, so ist es in vielen Fällen einfach und schnell möglich, die Matrix der Kalibrierproben derjenigen der Analysenproben anzupassen [80].

2.4.3 Interne Standardisierung

In der ICP-OES wird von der internen Standardisierung Gebrauch gemacht, um nicht-spektrale Störungen, die sich aus dem Probentransport, einer Drift des Analysensignales oder dem Signalrauschen ergeben, auszugleichen [80]. Ein Hauptproblem der internen Standardisierung liegt in dem Auffinden eines geeigneten internen Standardelementes, bzw. einer geeigneten Spektrallinie eines internen Standards [116]. Barnett et. al. [117] haben Kriterien für die Auswahl eines internen Standards aufgestellt [118]. Da in der Regel jedoch nicht gleichzeitig alle aufgestellten Kriterien erfüllt werden können, muß in der Praxis unter Kompromißbedingungen gearbeitet werden. Grundsätzlich gilt jedoch, daß das als interner Standard eingesetzte Element in der Probenlösung nicht enthalten sein darf und selbst keine spektralen Interferenzen für die relevanten Analysenlinien verursachen darf. Darüber hinaus sollen die Ionisierungs- und Anregungsenergien der Spektrallinien der Analyte und der internen Standards nahezu übereinstimmen. Insbesondere Letzteres ist in vielen Fällen nicht möglich. Bei der Berücksichtigung aller Kriterien ist das Auffinden eines geeigneten internen Standards bzw. einer entsprechenden Emissionslinie oft nicht einfach. Myers und Tracy [119] stellten für den Fall, daß das Rauschen der Analysensignale nur durch Fluktuationen in der Aerosoldichte hervorgerufen wird, die Hypothese auf, daß in den meisten Fällen für alle Analysenlinien der Einsatz eines einzigen Elementes als interner Standard ausreicht. Dabei sollten die Ionisierungs- und Anregungsenergie keine Rolle spielen [119]. Nach Myers und Tracy sind wichtige Kriterien, die erfüllt sein müssen, die richtige Wahl der Gasströme und der Beobachtungshöhe, sowie eine zeitgleiche Signalerfassung für die Signale des internen Standards und der Analyten und eine konstante Flußrate des Zerstäubergases. Auf diese Weise ist es möglich, Matrixeinflüsse, die auf Unterschiede in der Art und den Konzentrationen von Mineralsäuren zurückgehen, weitgehend auszugleichen und eine Kalibrierung mit rein wäßrigen Kalibrierlösungen durchzuführen [105, 120-123]. Bei axialer Beobachtung des induktiv gekoppelten Plasmas treten verstärkt Matrixeffekte auf, die mit Hilfe der internen Standardisierung nicht vollständig eliminiert werden können [124, 125].
Bei der internen Standardisierung hängen die Linienintensitäten von Analyt und internem Standard mit den Konzentrationen von Analyt und internem Standard wie folgt zusammen [117].

$$\frac{c_A}{c_{IS}} = f\left(\frac{I_A}{I_{IS}}\right) \tag{2}$$

Hier ist c_A die Konzentration des Analyten und c_{IS} der Konzentration des internen Standards in der Probenlösung und I_A und I_{IS} sind die Intensitäten der Analysenlinie und der internen Standard Linie.

Entscheidend für den Erfolg einer internen Standardisierung ist, daß die Signalintensitäten von Analyt und internem Standard auf Fluktuationen einzelner Arbeitsparameter auf gleiche Weise reagieren. So kann an Stelle der Analytlinie das Linienverhältnis von Analyt zu internem Standard als Analysensignal gewählt werden. Dies führt im Idealfall zu einer deutlichen Verbesserung der Signalstabilität und kann auch die durch Unterschiede in der Konzentration der Säuren verursachten Signalunterdrückungen kompensieren. Es ist jedoch zu bezweifeln, daß der Einsatz eines einzigen internen Standards ausreicht, eine Vielzah von Analytlinien, wie sie z.B. für die Multielementanalyse von komplexen Proben verwendet werden, erfolgreich zu kompensieren [126-128].

Abgesehen von dieser klassischen internen Standardisierung, wie sie bei der „Myers-Tracy signal compensation“ (MTSC) verwendet wird, sind eine Reihe von weiteren Verfahren zur internen Standardisierung entwickelt worden. Insbesondere Verfahren, bei denen die Wah des passenden internen Standards gelöst wird, sind hier von besonderem Interesse. Zu diesen Verfahren gehören die „parameter-related internal standard method (PRISM)“ und die „generallized internal reference method (GIRM)“, die nicht auf der Übereinstimmung von physikalischen Eigenschaften zwischen Analyt und internem Standard, sondern auf dem Einfluß von Systemparametern beruhen [99, 116, 129-131].

Kucharkowski et. al. [132] schlagen zwei Methoden zur internen Standardisierung vor, zum einen die „group-selected internal standard correction (GS-ISC)“, bei der eine Spektrallinie eines internen Standards jeweils genutzt wird, um Störungen für eine Gruppe von Analytlinien zu eliminieren, und die „intensity addition internal standard correction (IA-ISC)“, bei der die Intensitäten von mehreren Spektrallinien eines Analyten summiert werden und dieses Signal dann auf das Summensignal der Linienintensitäten eines internen Standards bezogen wird.

Al-Ammar und Barnes [133] haben das „common analyte internal standardization (CAIS)“ Verfahren vorgestellt, bei dem die Intensität einer Analytlinie mit der einer anderen Linie des selben Analyten korrigiert wird.

Auch bei dem von Ye und Marcus [134] vorgestellten Verfahren der „fluctuation disagreement correction equation (FDCE)“, bei der zwei oder mehr Referenzlinien verwendet werden, müssen die Eigenschaften der Referenzelemente nicht mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Analyte übereinstimmen.

2.5 Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird, wie auch bei anderen röntgenspektrometrischen Analysenmethoden, die beim Übergang der Elektronen kernnaher Energieniveaus von Hüllenelektronen aus angeregten Zuständen in energetisch stabilere Zustände emittierte Röntgenstrahlung als Analysensignal verwendet. Die Wellenlängen dieser Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der emittierten Strahlung und der Energiedifferenz der Elektronenübergänge wird, wie bei der optischen Emissionsspektrometrie, durch die Plancksche Gleichung (vgl. Gl. (1)) wiedergegeben. Der für analytische Messungen genutzte Wellenlängenbereich des Röntgenspektrums reicht von ca. 2 nm bis zu ca. 0,02 nm.

2.5.1 Anregung

Die zum Entfernen von kernnahen Elektronen aus ihren Energieniveaus notwendige Energie kann als Strahlung mit Hilfe einer Röntgenröhre erzeugt werden. In der Röntgenfluoreszenzanalyse werden zwei verschiedene Typen von Röntgenröhren eingesetzt, die Stirnfensterröhren und Seitenfensterröhren. In Abb. 22 ist der Aufbau einer Seitenfensterröhre dargestellt. Zur Erzeugung von Röntgenstrahlen wird ein Metalltarget, das z.B. aus Cr, Rh, W, Mo, Ag oder Au besteht, mit beschleunigten Elektronen beschossen. Die Elektronen werden mit Hilfe einer Glühkathode, die aus einem Wolframfaden besteht, der als Kathode dient, erzeugt und entlang der zwischen Kathode und Anode angelegten Hochspannung (20-250 kV) in Richtung der Anode beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Anode werden die Elektronen abgebremst, ihre Energie wird in Wärme und zu ca. 1 % auch in Röntgenstrahlung umgewandelt. Um Probleme durch Überhitzung zu vermeiden, müssen Röntgenröhren gut gekühlt werden.

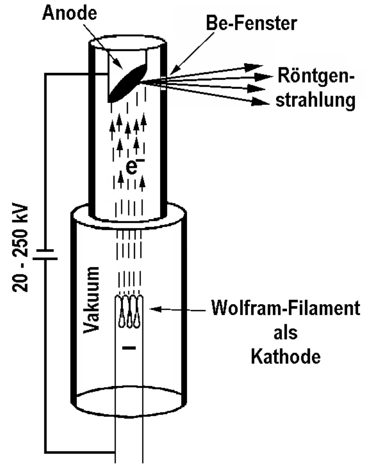

Abb. 22: Röntgenröhre vom Coolidge-Typ [135]

Die freigesetzte Röntgenstrahlung enthält auf Grund des überstrichenen Energiebereichs zum einen Kontinuumstrahlung, sowie zum anderen auch für das Anodenmaterial charakteristische Linienstrahlung. Das verhindert eine Bestimmung dieses Elementes. Die erzeugte Strahlung kann die Röhre durch ein seitlich eingelassenes Fenster, das aus einem nur im niederenergetischen Bereich absorbierendem Material wie Beryllium besteht, verlassen [81, 82, 135, 136].

2.5.2 Probenzuführung

Grundsätzlich können feste Proben, wie z.B. Metall, Glas oder Pulver, aber auch Flüssigkeiten mit der Röntgenfluoreszenzspektrometrie analysiert werden. Teilweise kann auf eine Probenvorbereitung ganz verzichtet werden. In diesen Fällen können mit der RFA zerstörungsfreie Analysen durchgeführt werden. Bei der Analyse von Proben, die in partikulärer Form vorliegen, sollte allerdings darauf geachtet werden, daß die maximale Korngröße unter 30 µm liegt, da sonst mit nicht kontrollierbaren Streustrahlungs-Effekten zu rechnen ist. Auch flüssige Proben und auf Filtern gesammelte Partikel können mit Hilfe von speziellen Probenhaltern und einem mit Helium gespülten Goniometer analysiert werden [136, 137].

Massive Proben werden unter Einsatz eines evakuierten oder mit Helium gespülten Goniometers analysiert, da die Röntgenstrahlung durch Luft absorbiert wird. Der Durchmesser der Proben ist üblicherweise gerätebedingt auf 32 -60 mm begrenzt. Durch Verwendung einer möglichst glatten Probenoberfläche werden Steustrahlungseffekte minimiert. In diesem Zusammenhang erscheint es als vorteilhaft, pulverförmige oder granulierte Proben unter Verwendung von Schmelzhilfen (z.B. Lithiumtetraborat) aufzuschmelzen und daraus glasartige Tabletten zu gießen.

Da nur eine kleine Fläche der Probe den Röntgenstrahlen ausgesetzt ist und diese in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung (Ordnungszahl der Elemente) eine geringe Eindringtiefe von 10-100 µm haben, muß sichergestellt sein, daß der erfaßte Bereich für die gesamte Probe repräsentativ ist. Dies ist bei von Natur aus oft inhomogenen Proben wie Gesteinen und Böden, aber auch bei synthetischen Proben wie z.B. Schlacken oft problematisch [135, 136].

2.5.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gehört zu den klassischen, physikalischen Methoden der zerstörungsfreien Multielementanalyse. Erste analytische Anwendungen wurden in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts durch von Hevesy beschrieben. Seither hat sie eine weite Verbreitung in den Materialwissenschaften, den Geowissenschaften und der Umweltanalytik erfahren [136].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die wellenlängendispersive RFA eingesetzt. Dabei wird, wie in Abb. 23 dargestellt, eine Probe mit Röntgenstrahlen, welche mit Hilfe einer Röntgenröhre erzeugt werden, aus kurzer Entfernung bestrahlt. Dadurch werden die sich in der Probe befindenden Atome angeregt, und emittieren bei der Rückkehr in den Grundzustand elementspezifische Fluoreszenzstrahlung. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ der emittierten Strahlung und der Ordnungszahl Z des entsprechenden Elementes wird durch das Mosley'sche Gesetz (Gl. 3) gegeben. Dabei ist σ eine Abschirmkonstante und k ein Proportionalitätsfaktor [81, 136].

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = k[Z - \sigma] \tag{3}$$

Ein Teil der emittierten Strahlung wird mit Hilfe eines Kollimators parallelisiert und das Strahlenbündel an einem Analysatorkristall gebeugt. Eine sehr präzise gefertigte Mechanik richtet den Detektor immer so aus, daß er im doppelten Winkel (↓ 2 3) zum Analysatorkristall steht wie dieser in Bezug auf die einfallende Röntgenstrahlung (↓ 3).

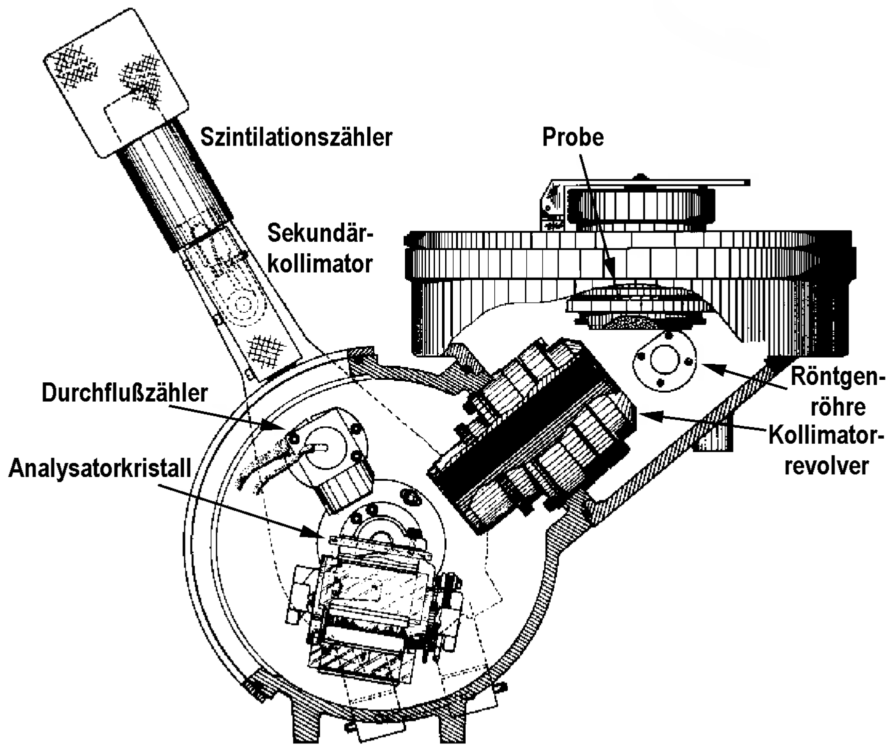

Abb. 23: Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer [136]

Das in Abb. 23 dargestellte wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer ist mit zwei hintereinander angeordneten Detektoren, einem Durchflußzähler und einem Szintillationszähler; ausgestattet. Damit stabile Signale erhalten werden, muß der

Hochspannungsgenerator, mit dem die Röntgenröhre versorgt wird, mit hoher Stabilität Spannungen (20-200 kV) und Ströme (5-80 mA) bei einer maximalen Leistung von ca. 4 kW erzeugen [136].

Prinzipiell können alle Elemente zwischen Fluor (Z=9) und Uran (Z=92) bestimmt werden. Wegen der sehr niedrigen Fluoreszenzausbeute bei den leichteren Elementen (Z<11), des geringen Durchdringungsvermögens (ca. 1 µm) von langwelliger Röntgenstrahlung und der geringen Strahlungsintensität der Röntgenröhre in diesem Wellenlängenbereich können leichtere Elemente als Natrium (Z=11) in der Regel nicht bestimmt werden [81].

Mit unteren Nachweisgrenzen im µg/g-Bereich, ist die WD-RFA in der Regel um eine Größenordnung weniger nachweisstark als die ICP-OES. Die analytische Präzision ist in der Regel besser als bei der ICP-OES, da hier Rauschquellen wie die pneumatische Zerstäubung und der Aerosoltransport nicht auftreten. Größere Streuungen der Ergebnisse sind jedoch bei inhomogenen Proben und Schwankungen in der Matrixzusammensetzung der Proben zu erwarten [136].

2.5.4 Limitierungen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Eine entscheidende Limitierung der Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist, wie bereits erwähnt, daß leichte Elemente mit herkömmlichen RFA Spektrometern nicht bestimmt werden können.

Weiterhin muß bei der Bulkanalyse beachtet werden, daß die Atome nur bis in eine Tiefe von maximal 100 µm unter der Probenoberfläche und in einem Bereich von wenigen mm^2 angeregt werden. Rückschlüsse auf die Bulkzusammensetzung sind nur erlaubt, wenn, z.B. mit Hilfe der Probenvorbereitung, sichergestellt ist, daß die Proben homogen sind. Einflüsse der Beschaffenheit der Probenoberfläche und der Partikelgröße müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Intensitätsverluste auf Grund von Absorption der Röntgenstrahlung durch die Probenmatrix führen bei der Kalibrierung zu Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen den Analytkonzentrationen und den Intensitäten der elementspezifischen Fluoreszenzssignale. Da diese Abschwächung jedoch systematisch und z.T. über die Massenschwächungskoeffizienten vorhersagbar ist, kann sie bei der Kalibrierung berücksichtigt werden. Auch der Einsatz eines internen Standards oder der Intensität der gestreuten Primärstrahlung können als Bezugsgröße zur Korrektur der gemessenen Fluoreszenzintensitäten verwendet werden.

Neben der Tatsache, daß die RFA bei der Bestimmung von Metallen deutlich weniger nachweisstark ist als die optische Emissionsspektrometrie, wird für eine Multielementanalyse auch deutlich mehr Zeit als mit der optischen Emissionsspektrometrie benötigt. Darüber hinaus sind Bestimmungen von Spurenbestandteilen in der Regel nicht möglich.

Die Matrix hat bei der Kalibrierung einen großen Einfluß auf die Richtigkeit der Ergebnisse, so daß, in der Regel, mit Kalibrierproben, deren Matrixzusammensetzung der Probenmatrix weitestgehend gleicht, kalibriert werden muß. Dazu sollten möglichst zertifizierte Referenzmaterialien verwendet werden. Dies ist jedoch bei der Analyse von neuen Materialien, für die es noch keine Referenzmaterialien gibt, nicht möglich. In diesem Fall müssen die Proben so vorbereitet werden, daß Kalibrierproben mit vergleichbarer Matrix präpariert werden können (Lithiumborat-Schmelztabletten; Lösungen; Preßlinge etc.). Abgesehen von der Matrixzusammensetzung müssen auch physikalische Parameter wie die Probendicke, Probenoberfläche und Partikelgröße der Analysen- und Kalibrierproben übereinstimmen. Wenn das nicht der Fall ist, müssen die Analysenproben ebenfalls so vorbereitet werden, daß Kalibrierproben mit vergleichbarer Matrixzusammensetzung präpariert werden können. Dies führt bei der RFA zu einem Verlust des Vorteils der geringen Probenvorbereitung im Vergleich zu anderen instrumentell-analytischen Methoden [136, 138].

2.6 Statistische Bewertung von Meßergebnissen

Bei instrumentellen-analytischen Methoden werden für die Auswertung von Analysendaten eine Reihe von Methoden aus der Mathematik bzw. Statistik verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.6.1 Kalibrierung

Um bei der Verwendung von sogenannten analytischen „Relativmethoden“ eine quantitative Aussage treffen zu können, muß anhand von Proben mit bekannter Konzentration ein Zusammenhang zwischen der Intensität des Analysensignals und Konzentration des jeweiligen Analyten hergestellt werden. Ist im relevanten Konzentrationsbereich diese Korrelation durch eine Gerade zu beschreiben, so kann die lineare Regression zu quantitativen Auswertung der Analysendaten eingesetzt werden.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Analysensignal y und der Analytkonzentration x wird wie folgt beschrieben [139]:

$$y = a + b \cdot x \tag{4}$$

Zur Ermittlung der Konzentration y_a einer unbekannten Probe muß zuvor der Achsenabschnitt a und die Steigung b der Kalibrierkurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt werden [140]:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - b\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{5}$$

$$b = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2} \tag{6}$$

Dabei ist die Geradensteigung b die Empfindlichkeit.

Die Güte der Korrelation zwischen den Analysensignalen und den Analytkonzentrationen kann mit dem Korrelationskoeffizienten r beschrieben werden:

$$r = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} y_i}{\sqrt{\left[n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2\right] \cdot \left[n\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2\right]}} \tag{7}$$

Für Korrelationskoeffizienten mit 0,998 < r ™ 1 wird von einem linearen Zusammenhang gesprochen [140, 141]. Der lineare Bereich einer Kalibrierkurve ist je nach Probenart und Analysenmethode unterschiedlich groß.

2.6.2 Mittelwert

Wenn die Werte einer Meßreihe eine Normalverteilung aufweisen, kann ein arithmetisches Mittel $\bar{x}$ definiert werden als:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{8}$$

Die Streuung von n Einzelergebnissen um das arithmetische Mittel $\bar{x}$ ist ein Maß für die Präzision und wird durch die Standardabweichung σ wiedergegeben [142 - 144]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{9}$$

Die relative Standardabweichung σ_{rel} ist wie folgt definiert:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma \cdot 100}{\bar{x}} \quad (10)$$

Je kleiner die Standardabweichung, desto größer die Präzision. Die erreichbare Präzision wird weitgehend durch die verwendete Analysenmethode und die Probenvorbereitung bestimmt. Durch die erhöhte Anzahl der zu analysierenden Proben kann die erreichbare statistische Sicherheit besser festgelegt werden [144].

2.6.3 Richtigkeit

Die Richtigkeit der Ergebnisse einer Analysenmethode kann entweder durch Analysen von Standardreferenzmaterialien mit vergleichbarer Matrix oder durch die Analyse der Analysenprobe mit unabhängigen Analysenmethoden überprüft werden. Bei neuen Materialien sind Standardreferenzmaterialien in der Regel nicht verfügbar, so daß von dem Einsatz unabhängiger Analysenmethoden auch in Form von Interlaborvergleichen oder Ringversuchen Gebrauch gemacht werden muß. Als weiteres Richtmaß für die Richtigkeit einer durchgeführten, vollständigen Analyse kann auch die Wiederfindungsrate WFR herangezogen werden [81, 144].

2.6.4 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate beschreibt den prozentualen Anteil der nach Analyse wiedergefundenen Masse oder Menge x von der eingewogenen bzw. vorgelegten Masse oder Menge x_W:

$$WFR = \frac{x}{x_W} \cdot 100 \quad (11)$$

2.6.5 Nachweisgrenze

Nach Kaiser ist die Nachweisgrenze c_L die Konzentration, für die das Analysensignal gerade noch mit einer statistischen Sicherheit von 99,73 % von dem Blindwertsignal y_{BW} unterschieden werden kann [145]. Für dieses kleinste Signal y_L gilt somit:

$$y_L = y_{BW} + 3\sigma_{BW} \quad (12)$$

Die Standardabweichung für den Blindwert σ_{BW} kann durch eine vielfache Bestimmung mit einer Blindwertlösung, die bis auf den Analyt alle Probenbestandteile enthält, experimentell bestimmt werden.

Die Nachweisgrenze c_L läßt sich auch aus der Empfindlichkeit (d.h. der Steigung b der Kalibrierkurve) und der Standardabweichung des Blindwertes σ_{BW} errechnen. Geht man davon aus, daß im Bereich der Nachweisgrenze die Analyt- und Blindwertsignale gleich stark schwanken, so kann gemäß der Fehlerfortpflanzung die Nachweisgrenze wie folgt berechnet werden:

$$c_L = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_{BW} \cdot b^{-1} \tag{13}$$

2.6.6 t-Test und F-Test

Will man die Mittelwerte $x_{m,1}$ und $x_{m,2}$ von zwei Meßreihen, z.B. der Intensitäten von zwei Spektrallinien eines Elementes zusammenfassen, so muß zunächst überprüft werden, ob sie sich nicht signifikant unterscheiden. Eine solche Überprüfung kann mit Hilfe des t-Testes anhand der Prüfgröße τ durchgeführt werden:

$$\tau = \left| \frac{\left(x_{m,1} - x_{m,2}\right)}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)\cdot\sigma_1^2 + (n_2 - 1)\cdot\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \right| \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \tag{14}$$

Dabei sind n_1 und n_2 die jeweilige Anzahl der Werte pro Meßreihe und σ_1 bzw. σ_2 die Standardabweichungen für die einzelnen Meßreihen. Der für τ berechnete Wert wird mit den von $f = n_1 + n_2 - 2$ abhängigen statistischen t-Faktoren (s. t-Tabelle, Anhang II) verglichen. Je nach dem Wert für τ und der statistischen Sicherheit (95 %, 99 % und 99,9 %) ist ein Unterschied zwischen $x_{m,1}$ und $x_{m,2}$ nicht feststellbar ($\tau < t(95)$), wahrscheinlich (t(95) ™ $\tau < t(99)$), signifikant (t(99) ™ $\tau < t(99{,}9)$) oder hochsignifikant ($\tau > t(99{,}9)$) [142].

Wenn kein Unterschied feststellbar ist, dürfen die Mittelwerte für die beiden Meßreihen zu einem Wert zusammengefaßt werden, vorausgesetzt, daß sich ihre Standardabweichungen auch nicht unterscheiden. Dies wird mit Hilfe des F-Tests überprüft.

Die für den F-Test zu berechnende Prüfgröße wird als PF bezeichnet und mit den von $f = n - 1$ abhängigen statistischen Faktoren (s. F-Tabellen, Anhang II) verglichen:

$$PF = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^2 \geq 1 \tag{15}$$

Dabei muß jene Datenreihe den Index 1 erhalten, welche die größere Standardabweichung σ enthält. Auch hier kann dann anhand des Wertes für PF ermittelt werden, ob ein

Unterschied zwischen den Standardabweichungen σ_1 und σ_2 nicht feststellbar, wahrscheinlich, signifikant oder hochsignifikant ist.

2.6.7 Zusammenfassung von Mittelwert und Standardabweichung zweier Datenreihen

Wenn entsprechend der t- und F-Tests keine Unterschiede in den Mittelwerten und Standardabweichungen zweier Datenreihen feststellbar ist, können diese nach Gleichung (16) und (17) zusammengefaßt werden:

$$\bar{x} = \frac{1}{n_{ges}} \cdot \left(n_1 \cdot x_{m,1} + n_2 \cdot x_{m,2} \right) \qquad (16)$$

$$\sigma_{ges} = \sqrt{\frac{1}{n_{ges} - 1} \left\{ (n_1 - 1) \cdot \sigma_1^2 + (n_2 - 1) \cdot \sigma_2^2 + \frac{1}{n_{ges}} n_1 n_2 \cdot \left(x_{m,1} - x_{m,2} \right)^2 \right\}} \qquad (17)$$

Durch die Zusammenfassung der Werte verkleinert sich die Standardabweichung zwar nicht, d.h. die Präzision der Analyse wird nicht verbessert, jedoch steigt die Sicherheit, mit der der Gesamtmittelwert und die Standardabweichung festgestellt werden, erheblich [142].

3. Experimenteller Teil

3.1 Probenvorbereitung

Bei der Probenvorbereitung für instrumentell-analytische Methoden muß oft die ursprüngliche Matrix zerstört und der Analyt in eine der Analysenmethode zugängliche Form überführt werden.

Bei der in der ICP-OES eingesetzten pneumatischen Zerstäubung werden grundsätzlich wäßrige oder saure Lösungen mit moderater Salzfracht analysiert. Bei hohen Salzkonzentrationen in den verwendeten Lösungen kann es zur Abscheidung von Salzkristallen im Schlauchsystem, im Zerstäuber oder dem Injektorrohr der Torch kommen. Dies wirkt sich nachteilig auf die Plasmastabilität und damit auf die erreichbare analytische Präzision aus und kann sogar zur Verstopfung und somit zur Unterdrückung jeglicher Analytsignale führen. Mit steigender Salzbeladung ändert sich weiterhin die Oberflächenspannung der Lösungen. Dadurch wird bei der pneumatischen Zerstäubung ein Aerosol mit größeren Tröpfchen und einer geringeren Anzahl an Tröpfchen, im Vergleich zu Lösungen ohne Salzfracht, gebildet. Dies wirkt sich negativ auf das Analytsignal aus. Einerseits ist die Transporteffizienz für größere Tropfen geringer als für kleinere, andererseits reichen die Verweilzeit der Tropfen und die Temperaturen im Plasma nicht aus, um die Aerosoltröpfchen vollständig zu verdampfen und die Analyten anzuregen.

In der Literatur werden zum Lösen von Supraleitern hauptsächlich zwei Methoden beschrieben. Dabei werden sowohl HNO_3 wie auch HCl zum Lösen der pulverförmigen Bulkmaterialien eingesetzt [14-16, 53, 64, 67-69]. Vorversuche mit den untersuchten Proben (PBSCCO, YBCO und NBCO) ergaben, daß bei Raumtemperatur keine der Proben mit HNO_3 innerhalb einer angemessenen Zeit vollständig gelöst werden konnte. Erst mit einem offenen Aufschluß gelang es, die Proben zu lösen. Die benötigte Zeit und das Volumen der Säure hängen unmittelbar von der Probenmasse, aber auch von deren chemischer Zusammensetzung ab. Bei Einwaagen mit deutlich über 100 mg Probe ist das Lösen sehr zeitaufwendig. Daher wurde die Verwendung von HCl untersucht.

Alle fünf untersuchten Proben ließen sich mit HCl lösen. Bis auf die Probe mit der Zusammensetzung Y_2BaCuO_x ließen sich von allen Proben bis zu 500 mg leicht bei Raumtemperatur lösen. Dabei ist allerdings darauf zu achten, daß es bei bismuthaltigen Proben zu einer Fällung von $BiCl_3$ kommen kann. Dies kann durch Verwendung eines Überschusses an Säure vermieden werden. Die Probe Y_2BaCuO_x wurde zum Lösen mit Hilfe eines Wasserbades auf 80 °C erwärmt. In Tab. 2 sind die zum Lösen der unterschiedlichen Proben erforderlichen Bedingungen zusammengefaßt.

Tab. 2: Aufschlußbedingungen für die zu analysierenden Supraleiterproben

Probe (Sollzusammensetzung)	maximale Einwaage (mg)	HCl (mL)	Temperatur
$Pb_{0,4}Bi_{1,8}Sr_{2,0}Ca_{2,1}Cu_{3,0}O_{10+}$	500	4 – 8	Raumtemperatur
$Pb_{0,34}Bi_{1,84}Sr_{1,91}Ca_{2,03}Cu_{3,06}O_{10+}$	400	4 – 10	Raumtemperatur
$YBa_2Cu_3O_x$	400	4 – 8	Raumtemperatur
Y_2BaCuO_x	400	8	80 °C
$NdBa_2Cu_3O_x$	400	4	Raumtemperatur

Zwecks Minimierung von Wägefehlern wurden von allen Proben Stammlösungen mit einer Konzentration von 4 $g_{(Probe)}$/L angesetzt. Dazu wurden jeweils ca. 400 mg Probe in eine Becherglas mit Hilfe von 4 – 10 mL HCl gelöst, die Lösungen werden mit deionisiertem Wasser verdünnt und in einen 100 mL Meßkolben überführt. Vor dem Auff üllen bis zur Eichmarke wurde der Inhalt ca. eine halbe Stunde lang in einem Wasserbad auf 20 °C (Eichtemperatur) temperiert. Da die so erhaltenen Stammlösungen sehr hohe Analytkonzentrationen aufweisen und auch die Salzfracht als hoch eingestuft werden muß, wurden zur Analyse Verdünnungen angesetzt. Dabei wurde die Säurekonzentration auf 0,48 mol/L eingestellt, um ein Ausfallen z.B. von $BiCl_3$ zu vermeiden und um konstante, definierte Säurekonzentrationen zu erhalten (Abb. 24).

Die Kalibrierproben wurden matrixangepaßt angesetzt. Dabei wurden nicht nur die Säurekonzentrationen angeglichen, sondern auch die Verhältnisse der verschiedenen Hauptbestandteile des jeweiligen Supraleiters zueinander. Durch Anwendung einer solchen „Multikomponenten matrixangepaßten" Kalibrierung kann der Einfluß von spektralen und nicht-spektralen Interferenzen (vgl. Abschnitt 3.2.4) minimiert werden. Außerdem erwies es sich als vorteilhaft, die Kalibrierproben durch Abwiegen und nicht auf volumetrischem Wege anzusetzen, da so zufällige Pipettierfehler vermieden und die Reproduzierbarkeit erhöht werden konnte. Voraussetzung hierfür ist die Verwendung von Standardstammlösungen mit bekannter Dichte und einer Analysenwaage. Wenn diese Voraussetzungen nicht gegeben waren, wurden die verwendeten Mikroliter-Pipetten durch Auslitern überprüft bzw. neu kalibriert. Vor dem Auffüllen der Kalibrierproben wurden diese auch auf 20 °C temperiert.

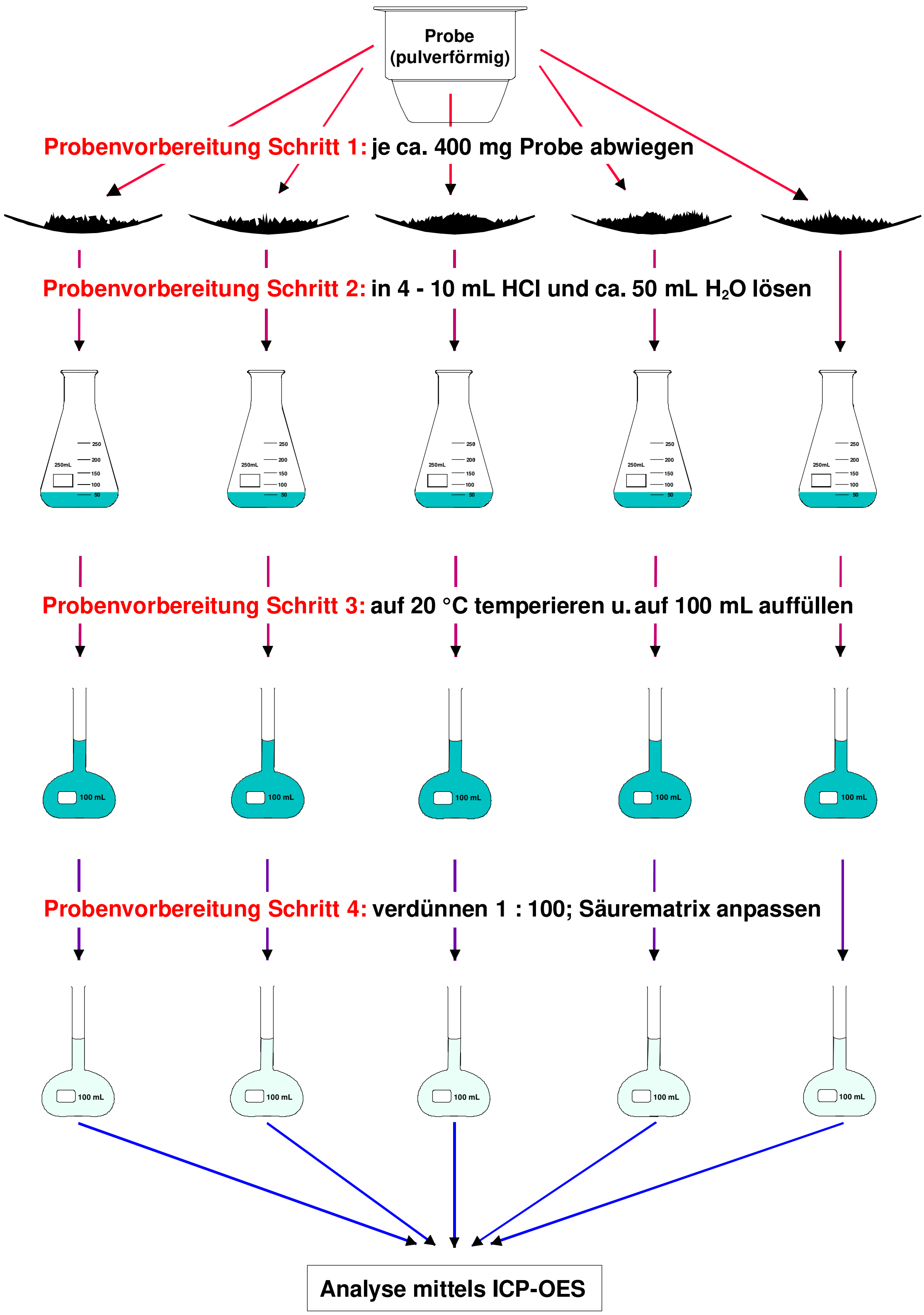

Abb. 24: Probenvorbereitung der Supraleiterproben

3.2 Verfahrensentwicklung in der sequentiellen ICP-OES

3.2.1 Wahl eines pneumatischen Zerstäubers

Bei der Analyse von Flüssigkeiten bzw. Lösungen mit ICP-OES können unterschiedliche Zerstäuber-Systeme verwendet werden. Die meisten eingesetzten Zerstäuber gehören zu der Gruppe der pneumatischen Zerstäuber. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen hinsichtlich der Präzision bei Mehrfachbestimmungen von realen Proben mit unterschiedlichen Zerstäubern durchgeführt. Als Probe wurde eine Lösung des Supraleiters $Pb_{0,4}Bi_{1,8}Sr_{2,0}Ca_{2,1}Cu_{3,0}O_{10+X}$, der im Folgenden nur noch als A -PBSCCO bezeichnet werden wird, verwendet. Eingesetzt wurden ein Babington Zerstäuber (Typ GMK), ein Meinhard Zerstäuber (Typ A), ein “Hildebrand Grid“ Zerstäuber, ein “Cross-Flow“ Zerstäuber und ein Mikrokonzentrischer Zerstäuber (MCN). Alle Zerstäuber wurden mit den jeweils zugehörigen Zerstäuberkammern verwendet. Im Falle des Meinhard, des “Hildebrand Grid“ und des “Cross-Flow“ Zerstäubers handelte es sich um Zerstäuberkammern nach Scott. Für den MCN Zerstäuber wurde eine miniaturisierte, der Kammer nach Scott nachempfundene Zerstäuberkammer angefertigt. Der GMK Zerstäuber wurde mit der zugehörigen Zerstäuberkammer (Abb. 16) betrieben. Die Probenlösung wurde mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe gefördert. Die optimierten Betriebsparameter sind in Tab. 3 für jeden der verwendeten Zerstäuber aufgelistet.

Tab. 3: Optimierte Betriebsparameter für alle untersuchten Zerstäuber

Zerstäuber Parameter	GMK	Cross-Flow	Meinhard	Hildebrand Grid	MCN
Plasmaga (mL/min) [Ar]	15	15	15	14	14
Hilfsgas (mL/min) [Ar]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
Zerstäubervordruck (bar)	2,5	2,0	1,9	3,3	2,1
Probenzufuhr (mL/min)	2,7	1,3	2,7	1,15	0,1

Zur Ermittlung des optimalen Zerstäubers, wurde eine Lösung der Probe A -PBSCCO jeweils viermal analysiert. Bei jeder Analyse wurde mit verschiedenen Spektrallinien eine fünffach

Bestimmung durchgeführt. Die Streuung der gemittelten Ergebnisse, dargestellt durch die Standardabweichung der Bestimmungen, wurde als Kriterium genommen. Gleichzeitig wurde für die verschiedenen Analysenlinien die Nachweisgrenze bestimmt. Damit konnte sichergestellt werden, daß die Streuung der Ergebnisse nicht durch die Nähe zur Nachweisgrenze verursacht wurde. Voraussetzung für die Berechnung der Nachweisgrenze nach Kaiser und Specker [145] ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Analytkonzentrationen und den erzeugten Signalen. Als Maß für die Linearität der Kalibrierkurven wurde die Korrelation betrachtet.

3.2.1.1 GMK Zerstäuber

Die Ergebnisse für die Messungen mit dem GMK Zerstäuber sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab. 4: Mehrfachbestimmungen unter Verwendung eines GMK Zerstäubers

Analysenlinie (nm)			Mittelwert (w.E)	Absolute Standardabweichung (w.E.)	Relative Standardabweichung (%)	Korrelations-koeffizient
Pb	II	220,353	672	5	0,76	0,9996
Pb	I	405,783	140	2	1,3	0,9960
Bi	I	222,825	-	-	-	-
Bi	I	223,061	1151	13	1,1	0,9984
Sr	II	216,596	877	13	1,5	0,9971
Sr	II	346,446	670	8	1,2	0,9973
Ca	II	373,690	504	3	0,61	0,9990
Ca	I	422,673	448	5	1,2	0,9985
Cu	I	223,008	881	8,9	1,0	0,9970
Cu	II	224,700	904	12	1,3	0,9992

Im Fall des GMK Zerstäubers zeigen die Ergebnisse, daß für jede der verwendeten Analysenlinien, mit Ausnahme von Bi I 222,825 nm, Ergebnisse mit guter Präzision erzielt werden konnten. Die relativen Standardabweichungen liegen alle um 1 %, was in der OES durchaus als gut angesehen werden darf [116, 131]. Für die Analysenlinie Bi I 222,825 nm konnten keine Werte angegeben werden, da diese Linie durch die benachbarte Analysenlinie Cu I 222,778 nm gestört wird. In Zusammenhang mit dieser Problematik wird auf Abschnitt 3.2.4 verwiesen. Alle Kalibrierkurven sind linear und die Signale liegen alle deutlich über den ermittelten Nachweisgrenzen. Lediglich bei der Analysenlinie Pb I 405,783 nm ist das Signal-/Untergrund-Verhältnis niedrig. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß Blei schwer anregbar ist und sich deswegen seine meisten Analysenlinien durch ein eher schlechtes Signal-/Untergrund-Verhältnis auszeichnen. Dies verdeutlicht bereits die Notwendigkeit von Untersuchungen zur Linienauswahl, wie sie in Kapitel 3.2.2 besprochen werden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der GMK Zerstäuber grundsätzlich für die hoch päzise Analyse von Hochtemperatur-Supraleitern geeignet ist.

3.2.1.2 “Cross-Flow“ Zerstäuber

Für den “Cross-Flow“ Zerstäuber sind die Ergebnisse in Tab. **5** dargestellt.

Tab. 5: Mehrfachbestimmungen unter Verwendung eines “Cross-Flow“ Zerstäubers

Analysenlinie (nm)			Mittelwert (w.E)	Absolute Standardabweichung (w.E.)	Relative Standardabweichung (%)	Korrelations-koeffizient
Pb	I	216,999	354	7	1,9	0,9808
Pb	II	220,353	560	3	0,57	0,9994
Pb	I	261,418	230	2	0,87	0,9975
Bi	I	222,825	268	2	0,90	0,9999
Bi	I	223,061	1010	4	0,38	0,9999
Sr	II	216,596	739	8	1,1	0,9993
Sr	II	346,446	662	4	0,62	0,9997
Ca	II	373,690	406	5	1,1	0,9996
Ca	II	393,366	64067	653	1,0	0,9991
Cu	I	223,008	781	6	0,79	0,9996
Cu	II	224,700	794	15	1,9	0,9997

Die Ergebnisse zeigen, daß eine meist ausgezeichnete Präzision von 1 % RSD oder besser erzielt wird. Lediglich die Ergebnisse für die Analysenlinien Pb I 216,999 nm und Cu II 224,700 nm weisen mit 1,9 % RSD eine schlechtere Präzision auf. Für Blei läßt sich das leicht durch ein schlechtes Signal-/Untergrund-Verhältnis erklären, worauf in Abschnitt 3.2.2 näher eingegangen wird. Das schlechte Ergebnis für die Analysenlinie Cu II 224,700 nm war auf einen Ausreißer zurückzuführen. Weitere Untersuchungen mit dieser Spektrallinie ergaben keine grundsätzlich schlechte Präzision. Alle Kalibrierungen, mit Ausnahme von der für die Linie Pb I 216,999 nm, waren linear. Die schlechte Linearität der Kalibrierkurve bei Verwendung der Linie Pb I 216,999 nm läßt sich ebenfalls durch das schlechte Signal-/Untergrund-Verhältnis erklären. Insgesamt ist der “Cross-Flow“ Zerstäuber wegen der sehr guten Präzision und sein insgesamt unproblematisches Verhalten für die Analyse von Supraleitern nach Aufschluß gut geeignet.

3.2.1.3 Meinhard Zerstäuber

Die für den Meinhard Zerstäuber erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 6 aufgelistet.

Tab. 6: Mehrfachbestimmungen unter Verwendung eines Meinhard Zerstäuber

Analysenlinie (nm)			Mittelwert (w.E)	Absolute Standardabweichung (w.E.)	Relative Standardabweichung (%)	Korrelations-koeffizient
Pb	I	216,999	381	6	1,5	0,9990
Pb	II	220,353	573	5	0,86	0,9986
Pb	I	261,418	326	5	1,4	0,9993
Bi	I	222,825	295	1	0,45	0,9997
Bi	I	223,061	983	9	0,9	0,9994
Sr	II	216,596	775	5	0,64	0,9982
Sr	II	346,446	646	7	1,0	0,9995
Ca	II	373,690	452	4	0,97	0,9983
Ca	II	393,366	61928	275	0,44	0,9989
Cu	I	223,008	690	4	0,62	0,9983
Cu	II	224,700	759	3	0,41	0,9976

Alle erhaltenen Kalibrierkurven waren linear. Die Ergebnisse für alle verwendeten Spektrallinien weisen eine gute Präzision auf. Lediglich die Präzision der Ergebnisse im Falle der Analysenlinien Pb I 216,418 nm und Pb I 261,061 nm liegen über 1 % RSD, was mit einem schlechten Signal-/Untergrund-Verhältnis zusammenhängt. Auf Grund dieser Ergebnisse scheint der Meinhard Zerstäuber für die hochpräzise Analyse von Hochtemperatur-Supraleitern ebenfalls geeignet zu sein.

3.2.1.4 “Hildebrand Grid“ Zerstäuber

Die mit dem “Hildebrand Grid“ Zerstäuber erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 7 aufgelistet.

Tab. 7: Mehrfachbestimmungen unter Verwendung des “Hildebrand Grid“ Zerstäubers

Analysenlinie (nm)			Mittelwert (w.E)	Absolute Standardabweichung (w.E.)	Relative Standardabweichung (%)	Korrelations-koeffizient
Pb	I	216,999	415	4	0,89	0,9965
Pb	II	220,353	617	6	0,92	0,9992
Pb	I	261,418	279	5	1,7	0,9988
Bi	I	222,825	279	1	0,38	0,9979
Bi	I	223,061	1039	14	1,4	0,9986
Sr	II	216,596	709	17	2,4	0,9995
Sr	II	346,446	639	7	1,2	0,9999
Ca	II	373,690	471	8	1,7	1,0000
Ca	II	393,366	63659	590	0,93	0,9998
Cu	I	223,008	739	3	0,47	0,9981
Cu	II	224,700	691	9	1,3	0,9993

Alle Kalibrierkurven waren im untersuchten Konzentrationsbereich linear. Die Präzision der Ergebnisse ist deutlich schlechter als bei der Verwendung des “Cross-Flow“ oder Meinhard Zerstäubers. Auch fällt auf, daß die RSD-Werte stärker streuen als bei den zuvor untersuchten Zerstäubern. Der “Hildebrand Grid“ Zerstäuber ist somit zwar grundsätzlich , jedoch mit Abstrichen bezüglich der erreichbaren analytischen Präzision, für die Analyse von Hochtemperatur-Supraleitern geeignet.

3.2.1.5 Mikrokonzentrischer Zerstäuber (MCN)

Obgleich der Mikrokonzentrische Zerstäuber ursprünglich für die Analyse von Mikroproben konzipiert worden ist, wurde auch dieser auf seine Tauglichkeit für die Analyse von Hochtemperatur-Supraleitern hin untersucht. Dies macht insofern Sinn, als daß z.B. zur Analyse von supraleitenden Filmen bzw. dünnen Schichten in der Regel nur sehr wenig Probenmaterial zur Verfügung steht. In Tab. 8 sind die unter Verwendung des MCN erhaltenen Ergebnisse aufgelistet.

Tab. 8: Mehrfachbestimmungen unter Verwendung eines Mikrokonzentrischen Zerstäubers

Analysenlinie (nm)			Mittelwert (w.E)	Absolute Standardabweichung (w.E.)	Relative Standardabweichung (%)	Korrelations-koeffizient
Pb	I	216,999	314	2	0,61	0,5078
Pb	II	220,353	272	7	2,7	0,9987
Pb	I	261,418	72,7	10	13,5	0,9920
Bi	I	222,825	216	9	4,2	0,9606
Bi	I	223,061	1074	25	2,4	0,9559
Sr	II	216,596	722	27	3,8	0,9964
Sr	II	346,446	633	20	3,2	0,9971
Ca	II	373,690	286	7	2,5	0,9997
Ca	II	393,366	65523	1802	2,8	0,9995
Cu	I	223,008	562	23	4,0	1,0000
Cu	II	224,700	678	13	1,9	0,9971

Für die Spektrallinien Pb I 216,999 nm, Bi I 222,825 nm und Bi I 223,061 nm konnte keine lineare Kalibrierkurve im untersuchten Konzentrationsbereich erhalten werden. Im Falle der Analysenlinien Pb I 216,999 nm und Pb I 261,418 nm liegen die eingesetzten Konzentrationen unterhalb der ermittelten Nachweisgrenze. Somit war auch für fast alle Ergebnisse die analytische Präzision schlecht bzw. sogar sehr schlecht, wie es mit 13,5 % RSD für die Linie Pb I 261,418 nm der Fall war. Die insgesamt unbefriedigenden Resultate können auf die Einführung einer zu geringen Menge an Analyt in das Plasma zurückgeführt werden. Es ist vorstellbar, daß für den Mikrokonzentrischen Zerstäuber eine besser geeignete Zerstäuberkammer für die Analyse von Mikro-Proben einzusetzen ist. Wenn das verfügbare Probenvolumen keine Rolle spielt, sind die anderen, untersuchten Zerstäubersysteme dem Mikrokonzentrischen Zerstäuber klar vorzuziehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle untersuchten Zerstäubersysteme, mit Ausnahme des Mikrokonzentrischen Zerstäubers, grundsätzlich für die Analyse von Hochtemperatur-Supraleitern mittels ICP-OES geeignet sind. Auf Grund der etwas besseren Ergebnisse wurde der “Cross-Flow“ Zerstäuber bei allen weiteren Untersuchungen verwendet.

3.2.2 Auswahl der Analysenlinien

Der sorgfältigen Auswahl der zu verwendenden Analysenlinien kommt bei der Methodenentwicklung in der ICP-OES eine wichtige Rolle zu. Für reproduzierbare und präzise Bestimmungen müssen die verwendeten Analysenlinien frei von spektralen Interferenzen sein, und hinreichend gut vom spektralen Untergrund und seinen Strukturen zu unterscheiden sein, so daß eine reproduzierbare Integration möglich ist. Um diese Punkte näher zu untersuchen, wurden bei jedem Supraleiter-Typ zwischen fünf und sieben Analysenlinien für jeden metallischen Hauptbestandteil ausgewählt und auf ihre Eignung hin untersucht. Dazu wurde von jeder Analysenlinie das Linienprofil und der Verlauf des Untergrundes in der Nähe der jeweiligen Linie detektiert. Außerdem wurden pro Supraleiter fünf Meßlösungen analysiert und die Streuung der Ergebnisse für die jeweiligen Analysenlinien ermittelt.

3.2.2.1 Ermittlung von Analysenlinien zur Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO

Um geeignete Analysenlinien für Supraleiter des Typs PBSCCO zu finden, wurden zunächst fünf Meßlösungen mit einer Konzentration von je ca. 10 mg/L der Probe A -PBSCCO angesetzt. Bereits hier wurde Wert darauf gelegt, daß die Untersuchungen nicht mit rein synthetischen Lösungen, sondern mit Lösungen von realen Proben durchgeführt wurden, da nicht exakt vorhersagbar ist, ob sich eine synthetische Lösung genau wie die entsprechende Lösung einer realen Probe verhält. In Tab. 9 sind alle untersuchten Spektrallinien aufgelistet.

Tab. 9: Untersuchte Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
Spektrallinie (nm)	216,999	195,450	215,284	317,933	213,598
	220,353	206,170	216,596	373,690	222,778
	261,418	222,825	232,235	393,366	223,008
	280,199	223,061	346,446	396,847	224,700
	283,306	306,772	407,771	422,673	324,754
	405,783		421,552		327,396
			460,733		

Für die untersuchten Spektrallinien wurden die Nettosignale aller fünf Probenlösungen in zweierlei Hinsicht ausgewertet. Zum einen wurden die Streuungen der Einzelmessungen für jede Probenlösung betrachtet. Dazu wurden für jede Probenlösung fünf Bestimmungen durchgeführt und die Streuung der Nettosignale in Form der relativen Standardabweichung festgehalten. Zum anderen wurden die Mittelwerte für die Nettosignale der fünf

Probenlösungen auf die jeweilige Probeneinwaage normiert und die Schwankungen von einer Lösung zur anderen untersucht. Außerdem wurden Scanns der spektralen Umgebung der jeweiligen Analysenlinie aufgenommen und die Signal-/Untergrund-Verhältnisse bestimmt. Als Signal-/Untergrund-Verhältnis wurde dabei das Verhältnis des Brutto-Signals auf der Analysenlinie zu dem Signal des spektralen Untergrundes, gemessen an zwei Stellen neben der Analysenlinie, bestimmt. In Tab. 10 sind beispielhaft die untersuchten Parameter für die Analysenlinie Pb II 220,353 nm aufgelistet. Der Scann dieser Analysenlinie ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Tab. 10: Überblick über die untersuchten Parameter für die Analysenlinie Pb II 220,353 nm

Probe	Nettosignalintensität (w.E.)	RSD (%)	S/U-Verhältnis
A-PBSCCO 1	525,64	2,1	87
A-PBSCCO 2	526,52	1,5	
A-PBSCCO 3	525,45	1,5	
A-PBSCCO 4	526,55	0,5	
A-PBSCCO 5	528,92	1,5	

Untersuchungen mit Blei:

In Abb. 25 sind die relativen Standardabweichungen der Nettosignale von allen untersuchten Analysenlinien von Blei dargestellt.

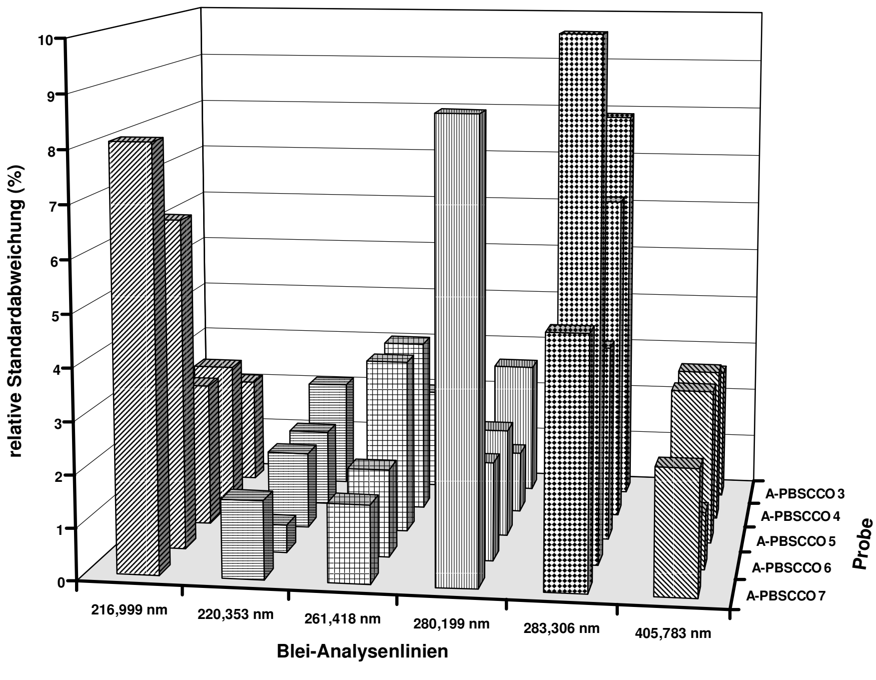

Abb. 25: Relative Standardabweichungen bei Einzelbestimmungen von Blei

Man erkennt, daß die erhaltene Präzision bei den fünf durchgeführten Einzelbestimmungen zum Teil deutlich unterschiedlich ist. So fallen die Spektrallinien Pb I 216,999 nm und Pb I 283,306 nm auf Grund deutlich schlechterer Präzision gegenüber den anderen auf. Bei der Analysenlinie Pb I 280,199 nm kann das Ergebnis für die Probe A -PBSCCO 7 als Ausreißer betrachtet werden, da die Streuung der übrigen Ergebnisse deutlich niedriger ausfällt. Die Analysenlinie mit den niedrigsten Standardabweichungen ist Pb II 220,353 nm. Mit durchschnittlich weniger als 2 % RSD ist mit ihr eine deutlich präzisere Bestimmung als mit allen anderen untersuchten Bleilinien möglich. Dies wird auch bei Betrachtung der in Tab. 11 aufgelisteten Signal-/Untergrund-Verhältnisse deutlich.

Tab. 11: Signal-/Untergrund-Verhältnisse der untersuchten Blei-Linien bei einer Konzentration von 1 mg/L Blei

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Pb	I	216,999	1,5
Pb	II	220,353	3,3
Pb	I	261,418	1,3
Pb	I	280,199	1,8
Pb	I	283,306	1,2
Pb	I	405,789	1,1

Werte um eins für das Signal-/Untergrund-Verhältnis bedeuten, daß sich das Signal nur gering vom Untergrund unterscheidet. Eine präzise Bestimmung auf diesen Emissionslinien ist nicht möglich.

Da bei Blei für alle Analysenlinien bis auf die Linie Pb II 220,353 nm ein Signal-/Untergrund-Verhältnis von kleiner als zwei erhalten wurde, wurden weitere Untersuchungen (Abschnitt 3.2.3) hinsichtlich der Abhängigkeit der Präzision der Einzelbestimmungen von der Analyt-Konzentration durchgeführt.

Die erhaltenen Scanns über die Analysenlinien weisen keine grundlegenden Unterschiede auf. Beispielhaft sind in Abb. 26 die Scanns für die Analysenlinie Pb II 220,353 nm und Pb I 405,789 nm dargestellt.

Abgesehen von der Analysenlinie Pb II 220,353 nm sind bei allen übrigen Spektrallinien keine grundlegenden Unterschiede erkennbar. Dies stellt sich bei einer Betrachtung der Streuung für die Nettosignale von fünf unterschiedlichen Probenlösungen anders dar. Um die Nettosignale der fünf untersuchten Probenlösungen direkt vergleichen zu können, wurden die Intensitäten auf die jeweilige Probeneinwaage normiert. Die berechneten Mittelwerte und die zugehörigen relativen Standardabweichungen sind in Tab. 12 aufgelistet.

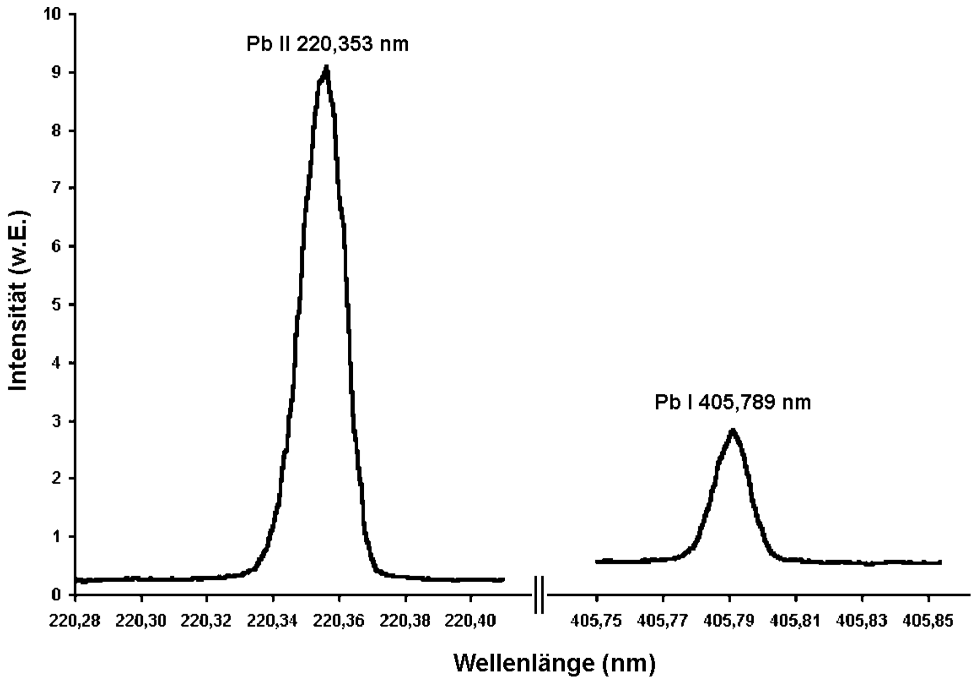

Abb. 26: Scanns der Spektrallinien Pb II 220,353 nm und Pb I 405,789 nm

Tab. 12: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Blei in fünf Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Pb	I	216,999	79	16,3
Pb	II	220,353	527	0,23
Pb	I	261,418	238	2,9
Pb	I	280,199	50	3,8
Pb	I	283,306	112	0,91
Pb	I	405,789	91	1,2

Betrachtet man die Fehler der Mittelwerte, so zeigt sich erneut, daß die Präzision bei der Analysenlinie Pb I 216,999 nm deutlich schlechter und die der Analysenlinie Pb II 220,353 nm deutlich besser ist, als die aller anderen Analysenlinien.

Obwohl die Untersuchungen von Blei, abgesehen von der Analysenlinie Pb II 220,353 nm, nur uneinheitliche, nicht zufriedenstellende Ergebnisse ergaben, wurde als zweite Analysenlinie für die weiteren Untersuchungen mit der sequentiellen ICP -OES, die nach Fassel [112] dritt nachweisstärkste Blei-Linie Pb I 261,418 nm ausgewählt.

Untersuchungen mit Bismut:

Die relativen Standardabweichungen der Nettosignale bei Einzelbestimmungen zeigen (Abb. 27) für Bismut, daß mit den Analysenlinien Bi I 222,825 nm und Bi I 223,061 nm die beste Präzision erreicht wird.

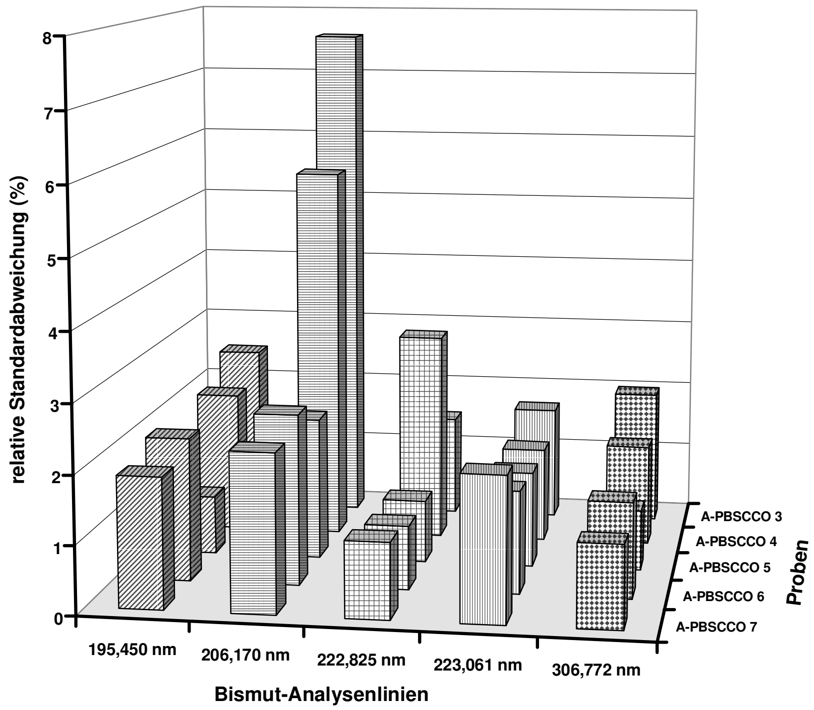

Abb. 27: Relative Standardabweichungen der Einzelbestimmungen von Bismut

Die Spektrallinie Bi I 306,772 nm hat eine Doppelpeak-Form (vgl. Abb. 28) und wurde daraufhin bei den weiteren Untersuchungen nicht verwendet. Auch die in Tab. 13 aufgelisteten Signal-/Untergrund-Verhältnisse verdeutlichen, warum die Analysenllinien Bi I 222,825 nm und Bi I 223,061 nm für die weiteren Untersuchungen ausgewählt wurden, obgleich beide durch intensivere Spektrallinien von Kupfer benachbart sind (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Tab. 13: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Bismut-Spektrallinien bei einer Konzentration von 3,5 mg/L Bismut

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Bi	I	195,450 n	1,9
Bi	II	206,170 n	5,9
Bi	I	222,825 n	8,9
Bi	I	223,061 n	23,4
Bi	I	306,772 n	1,4

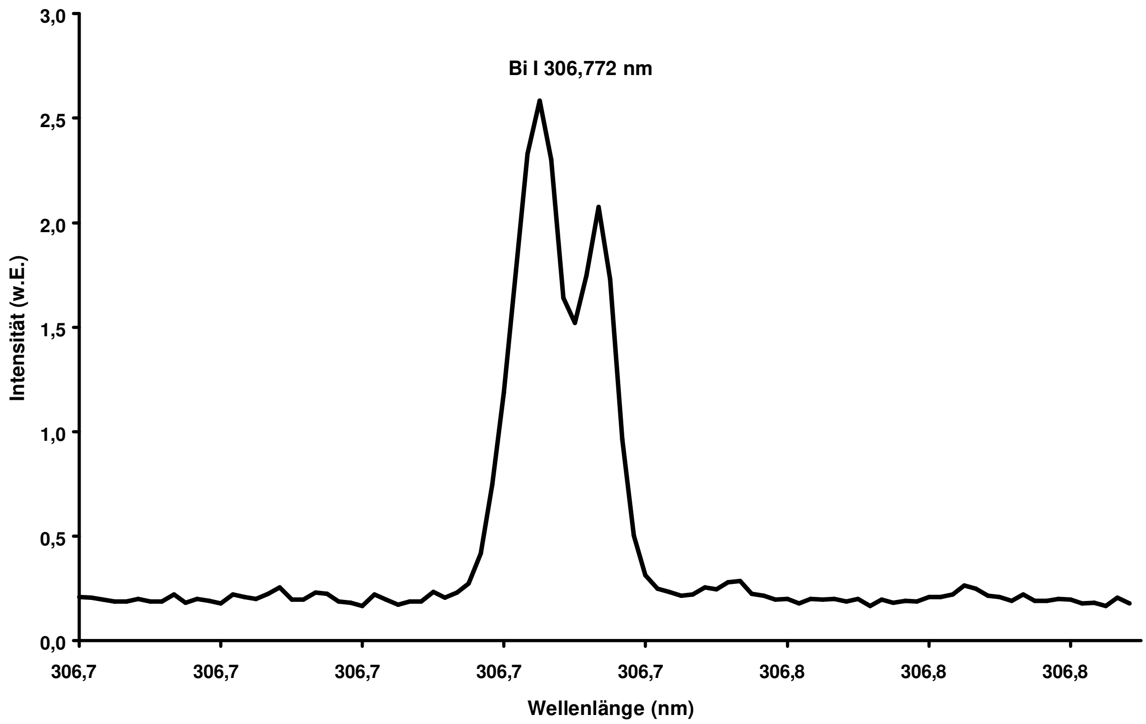

Abb. 28: Wellenlängenscann für die Spektrallinie Bi I 306,772 nm

Dies bestätigt sich auch bei einem Vergleich der in Tab. 14 zusammengestellten Streuungen der Nettosignale bei fünf unabhängigen Probenlösungen.

Tab. 14: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Bismut in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Bi	I	195,450 nm	467	1,4
Bi	II	206,170 nm	533	2,8
Bi	I	222,825 nm	263	1,3
Bi	I	223,061 nm	782	1,6
Bi	I	306,772 nm	360	3,0

Hier zeigt sich, daß auch die Analysenlinie Bi I 195,450 nm grundsätzlich für eine präzise Bestimmung von Bismut geeignet ist. Für die weiteren Untersuchungen wurden jedoch auf Grund der Linien-/Untergrund-Verhältnisse die Analysenlinien B I 222,825 nm und Bi I 223,061 nm ausgewählt.

Untersuchungen mit Strontium:

Die relativen Standardabweichungen für die Nettosignale von allen untersuchten Analysenlinien von Strontium, liegen jeweils unter 2 % RSD und es gibt zwischen den Linien kaum Unterschiede. Durchschnittlich treten die niedrigsten relativen Standardabweichungen bei Einzelbestimmungen in Verbindung mit der Analysenlinie Sr II 346,446 nm auf.

Deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Analysenlinien treten allerdings bei den Signal-/Untergrund-Verhältnissen auf (Tab. 15). Für die Analysenlinien Sr II 232,235 nm und Sr I 460,733 nm liegen die Signal-/Untergrund-Verhältnisse um fünf und sind somit deutlich niedriger als bei allen anderen untersuchten Analysenlinien. Von mittlerer Größe sind die Signal-/Untergrund-Verhältnisse bei den Analysenlinien Sr II 346,446 nm, Sr II 216,596 nm und Sr II 215,284 nm. deutlich übertroffen von den Werten für die Analysenlinien Sr II 407,771 nm und Sr II 421,552 nm.

Tab. 15: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Strontium bei einer Konzentration von 2,0 mg/L Strontium

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis (w.E.)
Sr	II	215,284	65,4
Sr	II	216,596	85,2
Sr	II	232,235	4,6
Sr	II	346,446	16,5
Sr	II	407,771	242,3
Sr	II	421,552	200,4
Sr	I	460,733	5,2

Wenn man die in Tab. 16 dargestellten relativen Standardabweichungen für die Nettosignale von fünf unabhängigen Probenlösungen mittelt, stellt man fest, daß mit den beiden Spektrallinien, die das beste Signal-/Untergrund-Verhältnis liefern, auch die beste Präzision erreicht wird. Unabhängig davon wurden für die weiteren Untersuchungen die Analysenlinien Sr II 216,596 nm und Sr II 346,446 nm ausgewählt, da diese auf Grund ihrer Nettointensitäten besser zu den übrigen ausgewählten Analysenlinien passen. Nichts desto trotz erscheint die Verwendung der Analysenlinien Sr II 407,771 nm und Sr II 421,552 nm eine vernünftige Alternative zu der getroffenen Wahl zu sein.

Die Scanns der untersuchten Analysenlinien von Strontium unterscheiden sich nur unwesentlich.

Tab. 16: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Strontium in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Sr	II	215,284	1195,4	2,7
Sr	II	216,596	1100,5	1,8
Sr	II	232,235	486,3	1,8
Sr	II	346,446	1000,5	1,8
Sr	II	407,771	68287,1	1,4
Sr	II	421,552	7346,2	1,1
Sr	I	460,733	515,2	2,2

Untersuchungen mit Calcium:
Die relativen Standardabweichungen der Nettosignale bei Einzelbestimmungen zeigen für die fünf untersuchten Analysenlinien von Calcium keine Unterschiede hinsichtlich der Präzision, die mit Werten kleiner 2 % RSD durchweg gut ist.
Deutliche Unterschiede sind bei den Signal-/Untergrund-Verhältnissen (Tab. 17) erkennbar. Mit den Analysenlinien Ca II 393,366 nm und Ca II 396,847 nm wird das größte Signal-/Untergrund-Verhältnis erreicht. Die Werte für die drei anderen untersuchten Spektrallinien liegen deutlich niedriger.

Tab. 17: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Calcium bei einer Konzentration von 1,0 mg/L Calcium

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis (w.E.)
Ca	II	317,933	2,1
Ca	II	373,690	2,1
Ca	II	393,366	298
Ca	II	396,847	177
Ca	I	422,673	5,0

Die in Tab. 18 zusammengefaßten Mittelwerte und relativen Standardabweichungen der Nettosignale von fünf unabhängigen Probenlösungen zeigen, daß für die Analysenlinien

Ca II 317,933 nm und Ca I 422,673 nm die beste Präzision erreicht wird. Die größten relativen Standardabweichungen treten bei der Analysenlinie Ca II 396,847 nm auf. Für die anderen vier Analysenlinien ist die Präzision der Ergebnisse akzeptabel. Die Wellenlängen Scanns um die Analysenlinien lassen keine deutlichen Unterschiede erkennen. Auf Grund eines ausgewogenen Gesamteindrucks wurden die Analysenlinien Ca II 373,690 nm und Ca II 393,366 nm für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Tab. 18: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Calcium in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Ca	II	317,933	281	0,9
Ca	II	373,690	425	1,6
Ca	II	393,366	48122	1,2
Ca	II	396,847	73635	2,5
Ca	I	422,673	366	0,9

Untersuchungen mit Kupfer:

Die relativen Standardabweichungen für die Nettosignale von allen untersuchten Analysenlinien von Kupfer bei Einzelbestimmungen sind mit Werten unter 2 % als gut zu bezeichnen.

Bei Betrachtung der in Tab. 19 angegebenen Signal-/Untergrund-Verhältnisse fällt auf, da die Werte für alle untersuchten Analysenlinien zwischen 20 und 60, also in einem relativ kleinen Intervall liegen und einem mittleren Niveau entsprechen. Der größte Wert wurde für die Analysenlinie Cu II 224,700 nm gefunden.

Tab. 19: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Kupfer bei einer Konzentration von 3,0 mg/L Kupfer

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis (w.E.)
Cu	II	213,598	22
Cu	I	222,778	23
Cu	I	223,008	41
Cu	II	224,700	60
Cu	I	324,754	37
Cu	I	327,396	20

Beim Scannen der Wellenlängenbereiche um die Analysenlinien gab es kaum Unterschiede. Bei der Betrachtung der in Tab. 20 angegebenen Mittelwerte und relativen Standardabweichungen für die Nettosignale bei fünf unabhängigen Probenlösungen zeigt sich, daß für die Analysenlinie Cu I 223,008 nm die beste Präzision erreicht wird. Die größten Werte für die RSD treten bei der Analysenlinie Cu II 213,598 nm auf. Für die anderen vier Analysenlinien liegen die relativen Standardabweichungen unterhalb von 2,2 %. Neben der Analysenlinie Cu I 223,008 nm, mit der in allen untersuchten Konzentrationsbereichen gute Ergebnisse erreicht wurden, ist für weitere Untersuchungen die Hauptnachweislinie Cu II 324,754 nm als zweite Analysenlinie ausgewählt worden.

Tab. 20: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Kupfer in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Cu	II	213,598	600	2,4
Cu	I	222,778	855	1,8
Cu	I	223,008	723	1,4
Cu	II	224,700	638	2,2
Cu	I	324,754	539	2,1
Cu	I	327,396	665	1,6

Ausgewählte Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO:
Abschließend sind in Tab. 21 alle für die Analysen von Supraleitern des Typs PBSCCO ausgewählten Analysenlinien zusammengefaßt.

Tab. 21: Ausgewählte Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern der Typs PBSCCO

Analysenlinien (nm)		
Pb	II	220,353
Pb	I	261,418
Bi	I	222,825
Bi	I	223,061
Sr	II	216,596
Sr	II	346,446
Ca	II	373,690
Ca	II	393,366
Cu	I	223,008
Cu	I	324,754

3.2.2.2 Untersuchung von Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern des Typs YBCO

Um geeignete Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs YBCO zu ermitteln, wurden fünf Meßlösungen mit einer Konzentration von je ca. 40 mg/L der Probe A-YBCO angesetzt. In Tab. 22 sind alle untersuchten Analysenlinien aufgelistet.

Tab. 22: Untersuchte Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern des Typs YBCO

Analysenlinien (nm)								
Y	II	224,306	Ba	II	230,424	Cu	I	222,778
Y	II	324,228	Ba	II	233,527	Cu	I	223,008
Y	II	360,073	Ba	II	413,066	Cu	II	224,700
Y	II	361,105	Ba	II	455,403	Cu	I	324,754
Y	II	371,030	Ba	II	493,409	Cu	I	327,396

Diese Analysenlinien wurden wie zuvor für den Fall des Supraleiter-Typs PBSCCO untersucht. Da die Analysenlinien für Kupfer bereits besprochen wurden und keine signifikanten Unterschiede zu den Ergebnissen im Rahmen dieser Untersuchungen festgestellt werden konnten, wurden die bereits als optimal ermittelten Analysenlinien für Kupfer auch für die Untersuchungen dieses Supraleiters übernommen.

Untersuchungen mit Yttrium:

Die relativen Standardabweichungen der Nettosignale für alle untersuchten Analysenlinien von Yttrium bei Einzelbestimmungen ist mit Werten unterhalb 1,8 % allgemein sehr gut. Die Präzision für die Einzelbestimmungen mit den Analysenlinien Y II 361,105 nm und Y II 371,030 nm ist durchschnittlich etwas besser als bei den anderen drei Analysenlinien.

Bei den in Tab. 23 aufgelisteten Signal-/Untergrund-Verhältnissen treten nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Analysenlinien auf. Alle Werte liegen auf mittlerem Niveau. Für die Analysenlinie Y II 371,030 nm wurde das höchste, für die Analysenlinie Y II 361,105 nm das niedrigste Signal-/Untergrund-Verhältnis ermittelt.

Tab. 23: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Yttrium bei einer Konzentration von ca. 5,3 mg/L Yttrium

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Y	II	224,306	68
Y	II	324,228	69
Y	II	360,073	65
Y	II	361,105	41
Y	II	371,030	92

Bei den Wellenlängenscanns um die Analysenlinien traten keine signifikanten Unterschiede auf. Davon unabhängig muß beachtet werden, daß die Analysenlinien Y II 224,306 nm und Y II 324,228 nm durch benachbarte Spektrallinien von Kupfer gestört werden können (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Betrachtet man die in Tab. 24 aufgelisteten Mittelwerte und relativen Standardabweichungen für die normierten Nettosignale der fünf unabhängigen Probenlösungen, so wird ersichtlich, daß mit der Analysenlinie Y II 361,105 nm die geringste Streuung der Nettosignale erhalten wird. Nach der Analysenlinie Y II 361,105 nm wird für die Linie Y II 371,030 nm die zweitbeste Präzision erhalten. Die schlechteste Präzision tritt mit den Analysenlinien Y II 224,306 nm und Y II 360,073 nm auf.

Tab. 24: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Yttrium in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Y	II	224,306	3065	2,5
Y	II	324,228	2813	2,0
Y	II	360,073	2896	2,4
Y	II	361,105	2688	0,01
Y	II	371,030	2974	0,43

Auf Grund der guten Präzision bei den Einzelbestimmungen wie auch bei den Bestimmungen in fünf unabhängigen Lösungen wurden die Analysenlinien Y II 361,105 nm und Y II 371,030 nm für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Untersuchungen mit Barium:

Die relative Standardabweichung für die Nettosignale bei allen untersuchten Analysenlinien von Barium bei Einzelbestimmungen ist mit Werten kleiner als 1,8 % sehr gut. Für keine Spektrallinie ragt die Präzision besonders heraus.

Die Signal-/Untergrund-Verhältnisse sind für alle Analysenlinien in Tab. 25 aufgelistet. Für die Analysenlinie Ba II 413,066 nm ist der Wert mit 28,6 deutlich niedriger als die Werte für die anderen Analysenlinien.

Tab. 25: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Barium bei einer Konzentration von ca. 17 mg/L Barium

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Ba	II	230,424	368
Ba	II	233,527	459
Ba	II	413,066	28,6
Ba	II	455,403	341
Ba	II	493,409	362

Die Wellenlängenscanns um die Analysenlinien unterscheiden sich kaum.

Aus den in Tab. 26 angegebenen Mittelwerten und relativen Standardabweichungen der normierten Nettosignale für die fünf unabhängigen Probenlösungen ist ersichtlich, daß die Präzision für die mit der Analysenlinie Ba II 455,403 nm bestimmten Nettosignale am besten ist, während alle übrigen untersuchten Analysenlinien mit Werten um 1,6 % eine schlechtere Präzision aufweisen.

Tab. 26: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Barium in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Ba	II	230,424	6106	1,4
Ba	II	233,527	6343	1,6
Ba	II	413,066	6103	1,6
Ba	II	455,403	55097	0,34
Ba	II	493,409	56711	1,9

Obgleich für die Analysenlinie Ba II 455,403 nm die beste Präzision erzielt wurde, ist diese Linie für die weiteren Untersuchungen nicht ausgewählt worden, da mit ihr signifikante Minderbefunde für Barium im Supraleiter erhalten wurden. Stattdessen wurden die Analysenlinien Ba II 230,424 nm und Ba II 413,066 nm für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Ausgewählte Analysenlinien für die Analyse von Supraleitern des Typs YBCO:
Abschließend sind in Tab. 27 alle für die weiteren Untersuchungen von Supraleitern des Typs YBCO ausgewählten Analysenlinien aufgelistet.

Tab. 27: Ausgewählte Analysenlinien für Supraleiter der Typs YBCO

Analysenlinien (nm)		
Y II 361,105	Ba II 230,424	Cu I 223,008
Y II 371,030	Ba II 413,066	Cu I 324,754

3.2.2.3 Untersuchung von Analysenlinien für Supraleiter des Typs NBCO

Da sich dieser Supraleiter-Typ formal nur durch den Austausch von Yttrium durch Neodym von dem zuvor untersuchten Supraleiter Typ YBCO unterscheidet und die Resultate für die Analysenlinien von Barium und Kupfer zu den selben Schlüssen führten, werden diese Untersuchungen hier nicht detailliert besprochen.
Um geeignete Analysenlinien für Supraleiter des Typs NBCO zu bestimmen, wurden fün Meßlösungen mit einer Konzentration von je ca. 0,4 mg/L der Probe NBCO angesetzt. In Tab. 28 sind alle untersuchten Analysenlinien aufgelistet.

Tab. 28: Untersuchte Analysenlinien für Supraleiter des Typs NBCO

Analysenlinien (nm)		
Nd II 384,824	Ba II 230,424	Cu I 222,778
Nd II 401,225	Ba II 233,527	Cu I 223,008
Nd II 406,109	Ba II 413,066	Cu II 224,700
Nd II 424,738	Ba II 455,403	Cu I 324,754
Nd II 430,358	Ba II 493,409	Cu I 327,396

Untersuchungen mit Neodym:

Die relative Standardabweichung der Nettosignale bei den Einzelbestimmungen ist für alle untersuchten Analysenlinien von Neodym, mit Werten kleiner als 1,3 %, sehr gut. Die beste Präzision wird mit den Analysenlinien Nd II 401,225 nm und Nd II 424,738 nm erreicht.

Die in Tab. 29 aufgelisteten Ergebnisse zeigen, daß mit den Analysenlinien Nd II 401,225 nm, Nd II 406,109 nm und Nd II 430,358 nm höhere Signal-/Untergrund-Verhältnisse erhalten werden, als mit den anderen Linien, wobei die Werte insgesamt niedrig sind.

Tab. 29: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Neodym bei einer Konzentration von ca. 8,5 mg/L Neodym

Analysenlinien (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Nd	II	384,824	4,1
Nd	II	401,225	10
Nd	II	406,109	8,7
Nd	II	424,738	4,1
Nd	II	430,358	7,4

Der Wellenlängenscann um die Analysenlinie Nd II 384,852 nm zeigt, daß die Linie eine Doppelspitze hat. Sie wird daher für die weiteren Untersuchungen nicht verwendet. Das ebenfalls in Abb. 29 dargestellte Profil der Analysenlinie Nd II 401,225 nm weist rechtsseitig einen Satelliten auf. Dies führt dazu, daß nur eine einseitige Untergrundkorrektur möglich ist, was aber keine weiteren Nachteile hat.

Die Mittelwerte der Signal-/Rausch-Verhältnisse (Tab. 30), welche ein Maß für die Streuung der Signale sind, für die Analysenlinien Nd II 401,225 nm und Nd II 424,738 nm liegen klar über denen der übrigen drei Analysenlinien.

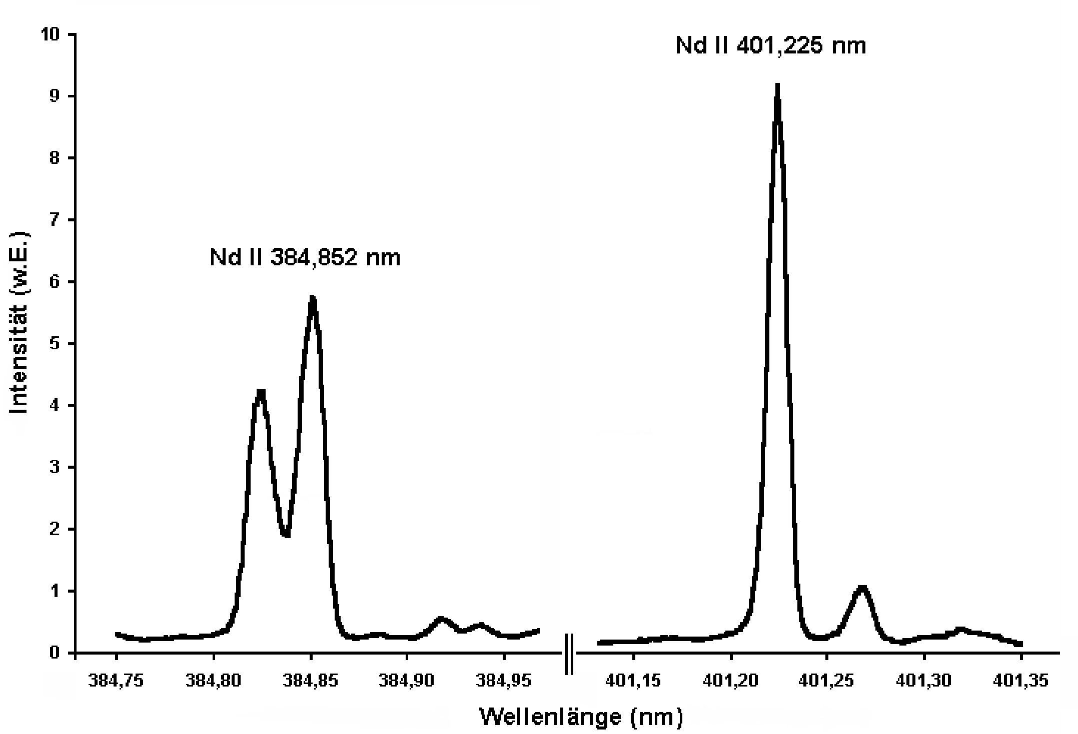

Abb. 29: Wellenlängenscanns um die Analysenlinien Nd II 384,852 nm und Nd II 401,225 nm

Tab. 30: Signal-/Rausch-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Neodym

Analysenlinien (nm)			Signal-/Rausch-Verhältnis
Nd	II	384,824	130
Nd	II	401,225	164
Nd	II	406,109	133
Nd	II	424,738	168
Nd	II	430,358	97

Die in Tab. 31 aufgelisteten Mittelwerte und relativen Standardabweichungen der normierten Nettosignale von fünf unabhängigen Probenlösungen zeigen, daß die mit der Analysenlinielinie Nd II 401,225 nm erhaltene Präzision am besten ist, während es zwischen den anderen untersuchten Linien kaum Unterschiede gibt.

Tab. 31: Mittelwerte und relative Standardabweichungen bei der Bestimmung von Neodym in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierten Nettosignale (w.E.)	RSD (%)
Nd	II	384,824	825	1,17
Nd	II	401,225	997	0,74
Nd	II	406,109	927	1,28
Nd	II	424,738	815	1,35
Nd	II	430,358	962	1,49

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen für die Spektrallinien von Neodym werden die Analysenlinien Nd II 401,225 nm und Nd II 424,738 nm für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Zusammen mit den für Supraleiter des Typs YBCO ausgewählten Spektrallinien für Barium und Kupfer werden die in Tab. 32 aufgelisteten Spektrallinien für die weiteren Untersuchungen des Supraleiter Typs NBCO verwendet.

Tab. 32: Ausgewählte Analysenlinien für Supraleiter der Typs NBCO

Analysenlinien (nm)		
Nd II 401,225	Ba II 230,424	Cu I 223,008
Nd II 424,738	Ba II 413,066	Cu I 324,754

3.2.3 Optimierung der Supraleiter-Konzentrationen in den Meßlösungen

Wie bereits bei den Untersuchungen zur Auswahl eines geeigneten Zerstäubers (Kapitel 3.2.1) deutlich wurde, hängt die erzielbare Präzision auch von der Konzentration des entsprechenden Analyten in der Meßlösung ab. Nähert sich die Analytkonzentration der Nachweisgrenze, so nimmt die Präzision der Bestimmungen ab. Um dies näher zu untersuchen, wurde bei Verdünnungsreihen mit Lösungen der Supraleiter Typen PBSCCO, YBCO und NBCO die Präzision bei Einzelbestimmungen ermittelt. Dazu wurden di Stammlösungen der Supraleiter mit einer Konzentration von jeweils ca. 4 g/L zwanzig- bis tausendfach verdünnt.

3.2.3.1 Optimierung der Konzentration für die Supraleiter Probe A-PBSCCO in den Meßlösungen

Die für alle Hauptbestandteile untersuchten Konzentrationsbereiche sind in Tab. 33 aufgelistet. Die angegebenen Konzentrationen wurden nachträglich mit Hilfe der ermittelten Massenprozent für jeden Hauptbestandteil berechnet.

Tab. 33: Untersuchte Konzentrationsbereiche für die Hauptbestandteile des Supraleiters PBSCCO

Element	Konzentrationsbereich (mg/L)
Pb	0,15 - 7,0
Bi	0,69 – 31,2
Sr	0,32 – 14,5
Ca	0,15 – 7,0
Cu	0,36 – 16.4

Der Analyt mit den auffälligsten Ergebnissen hinsichtlich der Präzision ist Blei (Abb. 30). Hierfür ist insbesondere die Tatsache, daß Blei neben Calcium in der geringsten Konzentration im Probenmaterial vorkommt, verantwortlich. Auch bei Calcium kann, bei starker Verdünnung der Supraleiterprobe, ein Ansatz zur Verschlechterung der Präzision festgestellt werden (Abb. 31).

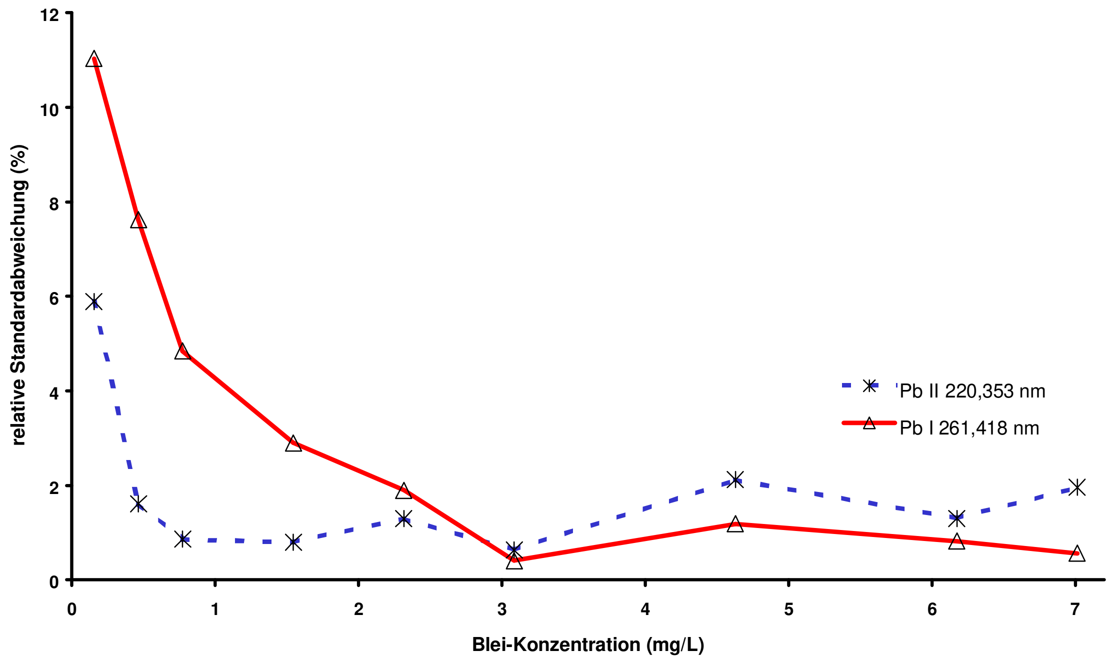

Abb. 30: Präzision bei Einzelbestimmungen von Blei in Abhängigkeit von der Konzentration

Wie man aus den in Abb. 30 wiedergegebenen Ergebnissen erkennt, verhalten sich die beiden Analysenlinien bei abnehmender Konzentration an Blei unterschiedlich. Während die Präzision für die Analysenlinie Pb II 220,353 nm bis zu einer Konzentration von ca. 0,8 mg/L nahezu konstant bleibt, verschlechtert sich die Präzision der Analysenlinie Pb I 261,418 nm bereits ab einer Konzentration von ca. 2,3 mg/L signifikant. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Literaturdaten für die Nachweisgrenzen der beiden Analysenlinien überein [112]. Um Bestimmungen von Blei bei Verwendung der beiden ausgewählten Analysenlinien mit höchster Präzision durchführen zu können, wurden die Meßlösungen des Supraleiters PBSCCO für die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung so angesetzt, daß die Konzentration von Blei bei ca. 3 mg/L lag. Das entspricht einer Konzentration des Supraleiters von ca. 40 mg/L. Mit Festlegung der Konzentration von Blei in den Meßlösungen sind entsprechend auch die Konzentrationen für alle übrigen Hauptbestandteile des Supraleiters festgesetzt. Die durchgeführten Untersuchungen sollten zeigen, ob bei diesen Konzentrationen auch für die anderen Elemente präzise Bestimmungen möglich sind.

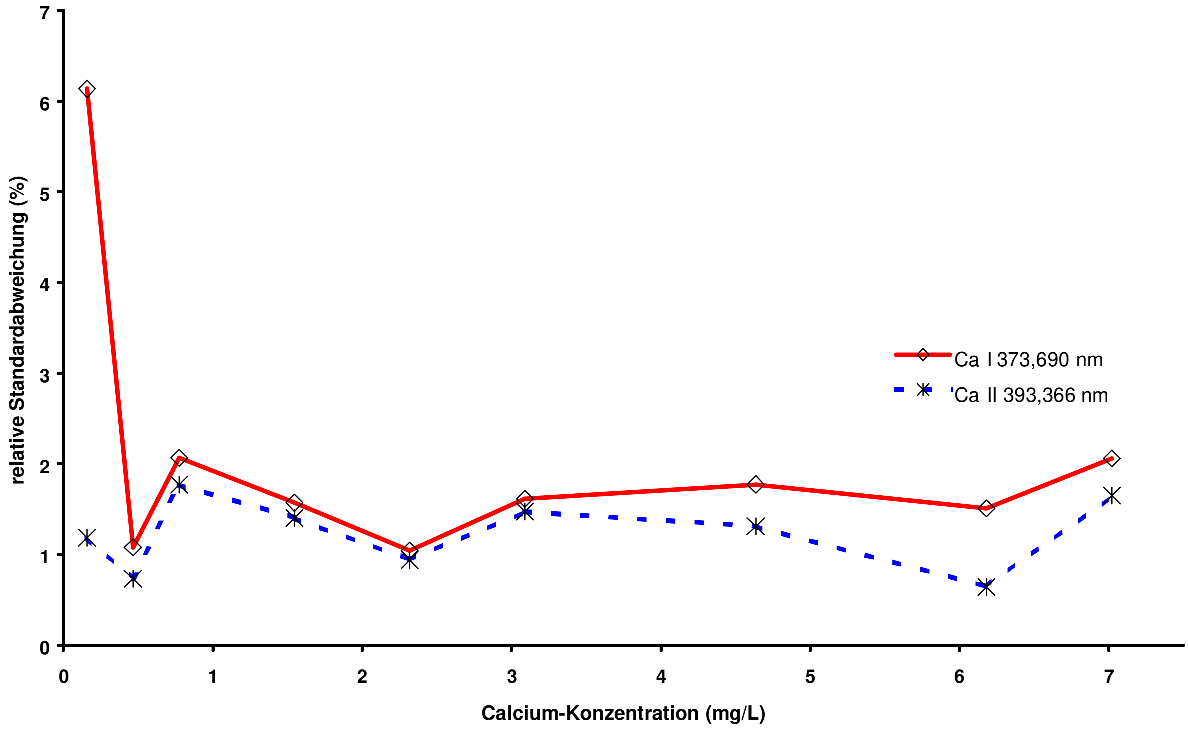

Abb. 31: Präzision bei Einzelbestimmungen und verschiedenen Konzentrationen von Calcium

Aus den in Abb. 31 wiedergegeben Ergebnissen ist ersichtlich, daß für die Analysenlinie Ca II 393,366 nm über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich keine signifikante Änderung der relativen Standardabweichung auftritt. Anders ist es bei der Analysenlinie Ca II 373,690 nm. Hier ist der RSD Wert für eine Konzentration von Calcium von 0,15 mg/L mit 5,9 % signifikant erhöht. Da die Calcium-Konzentration in der Meßlösung aber bei ca. 3 mg/L liegt, ist eine Bestimmung mit den beiden ausgewählten Spektrallinien mit guter Präzision möglich.

Die Konzentrationen für die restlichen drei zu bestimmenden, metallischen Hauptbestandteile, Strontium, Kupfer und Bismut liegen mit ca. 6,5 mg/L Sr, 7,5 mg/L Cu und 14,0 mg/L Bi deutlich über den jeweiligen Nachweisgrenzen. Bei den Signalen der entsprechenden Spektrallinien ist im untersuchten Konzentrationsbereich kaum eine Abhängigkeit der relativen Standardabweichung von der Konzentration der jeweiligen gelösten Analyte festzustellen.

3.2.3.2 Optimierung für die Konzentration für die Supraleiterprobe A-YBCO in den Meßlösungen

Um den Einfluß der Konzentration der Supraleiterprobe auf die Präzision der einzelnen Emissionssignale zu untersuchen, wurden zehn Verdünnungen einer Stammlösung (ca. 4 g/L) der Supraleiterprobe angesetzt. Die untersuchten Konzentrationsbereiche für die jeweiligen metallischen Hauptbestandteile sind in Tab. 34 wiedergegeben. Die angegebenen Konzentrationen wurden nachträglich mit Hilfe der ermittelten Massenprozente für den jeweiligen Hauptbestandteil in dem Supraleiter berechnet.

Tab. 34: Untersuchte Konzentrationsbereiche für die Hauptbestandteile des Supraleiters YBCO

Element	Konzentrationsbereich (mg/L)
Y	0,13 – 13,3
Ba	0,42 – 42,3
Cu	0,29 – 29,4

In den untersuchten Konzentrationsbereichen ist weder für Yttrium, noch für Barium oder Kupfer ein Einfluß der Analytkonzentrationen auf die relativen Standardabweichung für die Linienintensitäten zu erkennen. Die relativen Standardabweichungen schwanken bei allen Analysenlinien um einen Wert kleiner als 1 %. Wie schon beim Supraleiter A -PBSCCO wurde daher für weitere Untersuchungen eine Konzentration von ca. 40 mg/L Probe in den Meßlösungen festgelegt. Das entspricht einer Yttrium-Konzentration von ca. 5,3 mg/L, einer Barium-Konzentration von ca. 17 mg/L und einer Kupfer-Konzentration von ca. 11,5 mg/L.

3.2.3.3 Optimierung der Konzentration des Supraleiters NBCO in den Meßlösungen

Die untersuchten Konzentrationsbereiche für alle Hauptbestandteile sind in Tab. 35 zusammengestellt. Die angegebenen Konzentrationen wurden nachträglich mit Hilfe der ermittelten Massenprozent für die jeweiligen Hauptbestandteile im Supraleiter berechnet.

Tab. 35: Untersuchte Konzentrationsbereiche der Hauptbestandteile des Supraleiters NBCO

Element	Konzentrationsbereich (mg/L)
Nd	0,08 - 19,3
Ba	0,16 - 39,4
Cu	0,12 – 28,6

In dem untersuchten Konzentrationsbereich schwankt die relative Standardabweichung für beide Barium-Linien (Ba II 230,424 nm und Ba II 413,066 nm) um 1 %. Auffälliger hinsichtlich der Präzision sind die Analysenlinien Nd II 401,225 nm, Nd II 424,738 nm und Cu I 223,008 nm (Abb. 32). Doch auch die Präzision für diese Signale läßt erst bei der größten, untersuchten Verdünnungsstufe signifikant nach. Für die Analysenlinie Cu II 324,754 nm konnte im untersuchten Konzentrationsbereich kein Einfluß der Kupfer-Konzentration auf die Präzision des Signals festgestellt werden.

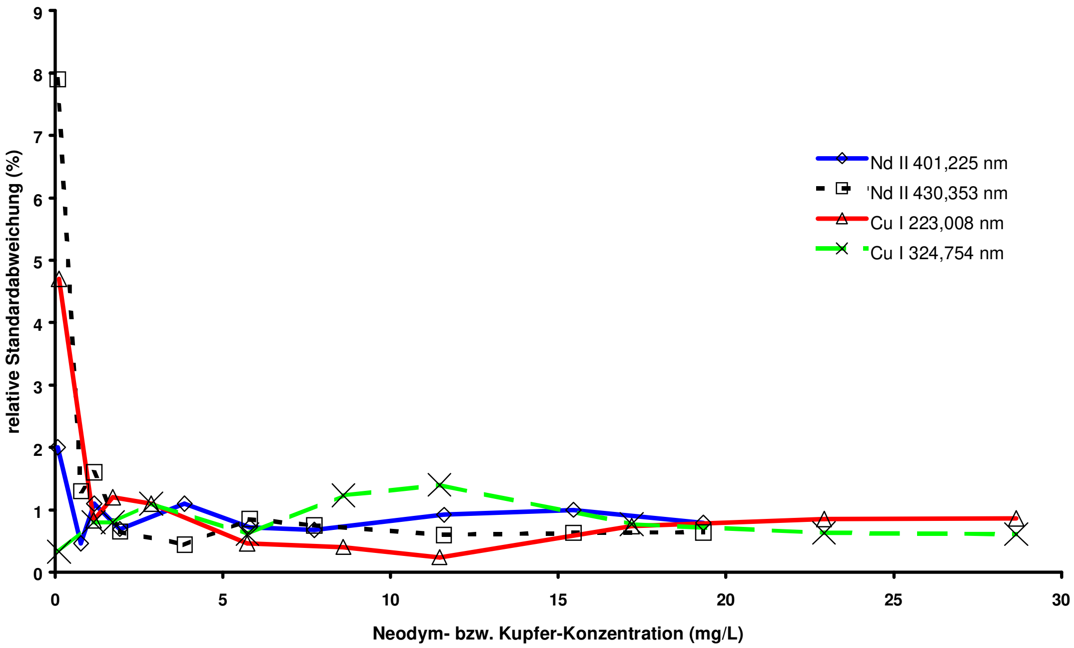

Abb. 32: Einfluß der Neodym- bzw. Kupfer-Konzentration auf die Präzision bei Einzelbestimmungen

Wie schon bei den zuvor besprochenen Supraleiter-Typen ist auch für diesen eine Konzentration von 40 mg/L in den Meßlösungen am sinnvollsten. Das entspricht einer Neodym-Konzentration von ca. 8 mg/L, einer Barium-Konzentration von ca. 15 mg/L und einer Kupfer-Konzentration von ca. 11 mg/L. Damit liegen die Konzentrationen für alle Analyte deutlich über den jeweiligen Nachweisgrenzen, so daß die Präzision der Emissionssignale nicht durch eine geringe Konzentration eingeschränkt wird.

3.2.4 Untersuchungen von Interferenzen

Matrixbestandteile können auf unterschiedliche Weise die Analytsignale beeinflussen (vgl. Kapitel 2.4). Da diese Einflüsse nicht exakt vorhersagbar sind, wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen zu Lösungen mit konstanter Konzentration eines Hauptbestandteiles des jeweiligen Supraleiters unterschiedliche Mengen eines Matrixbestandteiles zugegeben wurden. Die Änderungen der Nettosignale wurden in Abhängigkeit von der Konzentration des Matrixbestandteiles aufgetragen. Dazu wurden die jeweiligen Nettosignale, welche für eine matrixfreie Lösung erhalten wurden, als 100 % betrachtet und die Nettosignale der mit einem Matrixbestandteil versetzten Lösungen relativ dazu aufgetragen. Die Einflüsse jedes Matrixbestandteiles, zu denen auch die metallischen Hauptbestandteile der Supraleiter selbst gezählt werden müssen, auf die Signale eines jeden Analyten sollen Aufschluß darüber geben, in wie weit es nötig ist, die Zusammensetzung der Kalibrierproben an die Probenmatrix anzupassen.

3.2.4.1 Einfluß der Matrixelemente auf die Analytsignale bei Lösungen des Supraleiters PBSCCO

Um mit realen Proben vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde die Analyt-Konzentration jeweils so eingestellt, daß sie der Konzentration in einer Probenlösung des Supraleiters A-PBSCCO mit einer Probeneinwaage von 40 mg/L entspricht. In Tab. 36 sind die eingestellten Analyt-Konzentrationen aufgelistet. Für jeden Matrixbestandteil wurde eine unabhängige Untersuchungsreihe durchgeführt.

Tab. 36: Konzentrationen der Analyte für die Untersuchungsreihen zur Bestimmung der Matrixeinflüsse

Analyt	Konzentration (mg/L)
Pb	3
Bi	14
Sr	6,5
Ca	3
Cu	7

Beeinflussung der Analysenlinien von Blei:

Bei jeder Untersuchungsreihe wurde zu Lösungen mit konstanter Konzentration an Analyt ein Matrixbestandteil in steigender Konzentration zugegeben. Für den Analyt Blei ist die Vorgehensweise beispielhaft in Tab. 37 dargestellt.

Tab. 37: Untersuchungsreihen für Blei

	Analyt-konzentration	Matrixkonzentration			
	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4	Lösung 5
Reihe 1	3 mg/L Pb	+ 5 mg/L Bi	+ 15 mg/L Bi	+ 30 mg/L Bi	+ 50 mg/L Bi
Reihe 2	3 mg/L Pb	+ 1 mg/L Sr	+ 5 mg/L Sr	+ 10 mg/L Sr	+ 50 mg/L Sr
Reihe 3	3 mg/L Pb	+ 1 mg/L Ca	+ 5 mg/L Ca	+ 10 mg/L Ca	+ 50 mg/L Ca
Reihe 4	3 mg/L Pb	+ 1 mg/L Cu	+ 5 mg/L Cu	+ 10 mg/L Cu	+ 50 mg/L Cu
Reihe 5	3 mg/L Pb	+ 0,12 mol/L HCL	+ 0,6 mol/L HC	+ 1,2 mol/L HC	+ 3,6 mol/L HC

Die bei Zugabe von Matrixbestandteilen auftretenden Veränderungen der Nettosignale sind für den Fall der Analsenlinien Pb II 220,353 nm und Pb I 261,418 nm in Abb. 33 dargestellt. Zunächst fällt auf, daß es ausschließlich zu Signalerhöhungen kommt. Je nach Matrixelement ist die prozentuale Änderung der Nettosignale unterschiedlich hoch. Bei der Zugabe von Bismut sind die Signalerhöhungen mit maximal 5 % deutlich niedriger, als bei Zugabe der anderen Matrixelemente.

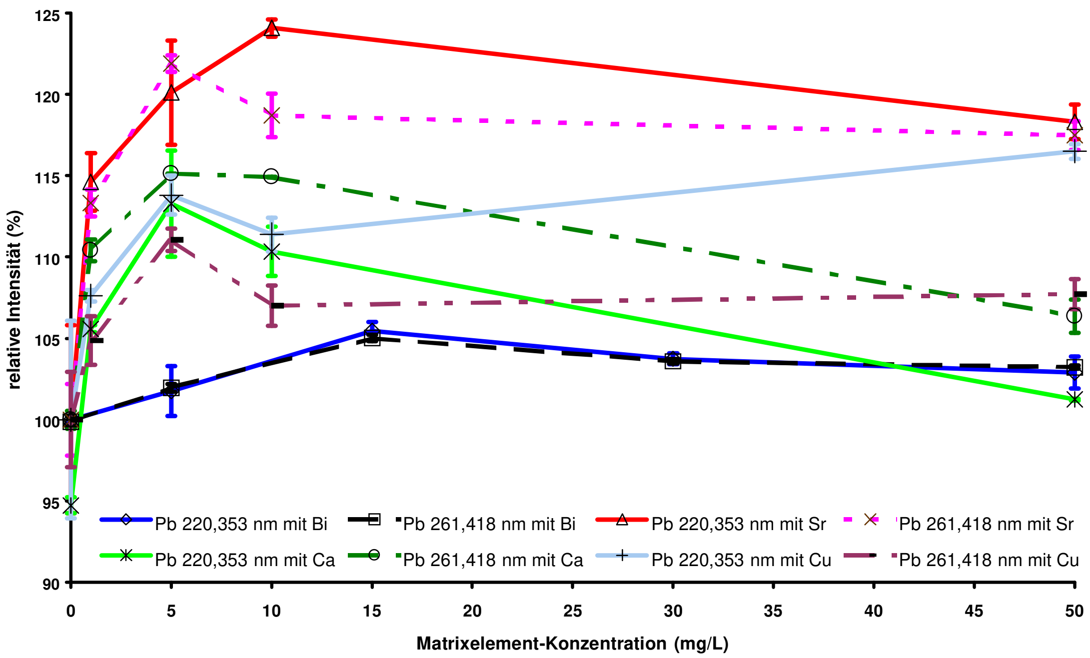

Abb. 33: Einfluß von Matrixbestandteilen auf die Nettosignale von Blei

Bei den Elementen Strontium, Calcium oder Kupfer tritt bereits bei Zugabe von geringen Mengen eine deutliche Erhöhungen der Nettosignale auf. Häufig wird schon bei einer Konzentration des Matrixelementes von 5 µg/mL die maximale Signalerhöhung erreicht. Man muß also davon ausgehen, daß alle metallischen Hauptbestandteile des Supraleiters PBSCCO einen signifikanten Einfluß auf die für Blei ausgewählten Analysenlinien haben. Ebenfalls führt die Zugabe der Aufschlußsäure HCl zu signifikanten Signalerhöhungen (Abb. 34).

Bereits bei einer HCl-Konzentration von 0,12 mol/L nehmen die Nettosignale der Spektrallinien Pb II 220,353 nm und Pb I 261,418 nm um ca. 12 % gegenüber dem nicht beeinflußten Nettosignal in Abwesenheit von HCl zu. Beide Signale reagieren auf die steigende HCl-Konzentration in gleicher Weise. Bis zu einer HCl-Konzentration von ca. 0,6 mol/L tritt eine Signalerhöhung auf, dann kommt es zu einer relativen Abschwächung der Signale. Der Ausgangswert wird jedoch bei beiden Analysenlinien bis zu einer HCl-Konzentration von 3,6 mol/L nicht wieder erreicht. Da die HCl-Konzentration in den Meßlösungen für die Bestimmung der Stöchiometrie des Supraleiters, wie bereits erwähnt, auf 0,48 mol/L eingestellt wird, muß eine Anpassung der Kalibrierproben auch in Bezug au die Säurekonzentration vorgenommen werden.

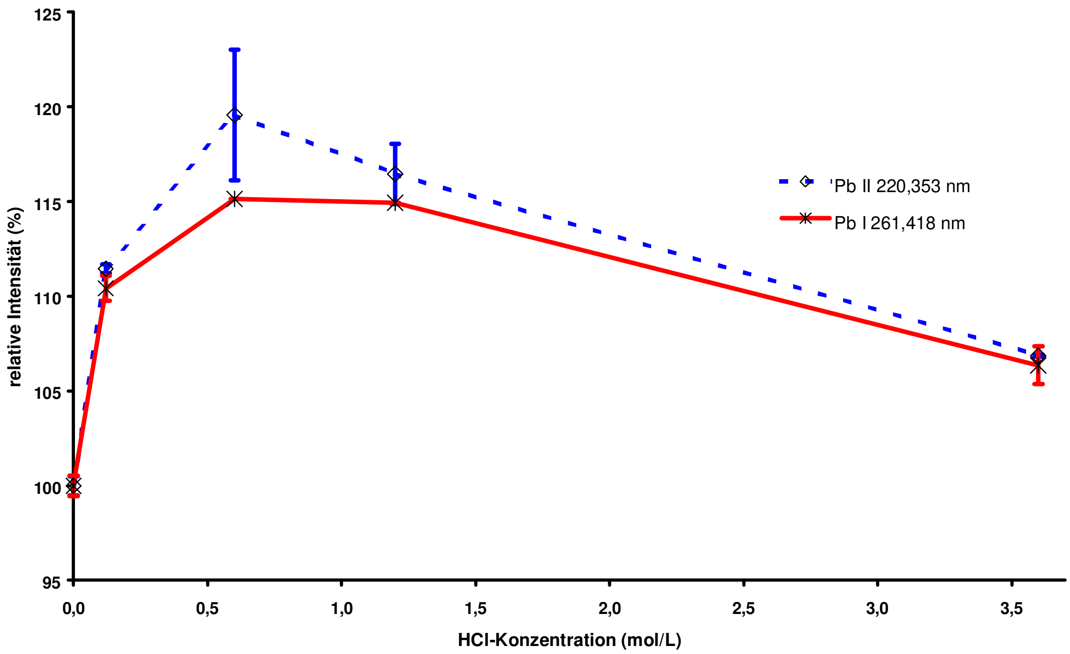

Abb. 34: Einfluß von HCl auf die Nettosignale von Blei

Beeinflussung der Analysenlinien von Bismut:

Bei den ausgewählten Spektrallinien für Bismut treten einseitig bzw. beidseitig intensivere Spektrallinien von Kupfer auf (Abb. 35). Dies kann sich indirekt auf die Nettosignale der Analysenlinien von Bismut auswirken, indem die gemessenen Untergrundintensitäten durch die Flanken der Kupfer-Linien so angehoben werden, daß die Nettosignale der Analysenlinien von Bismut abgeschwächt werden [110-112].

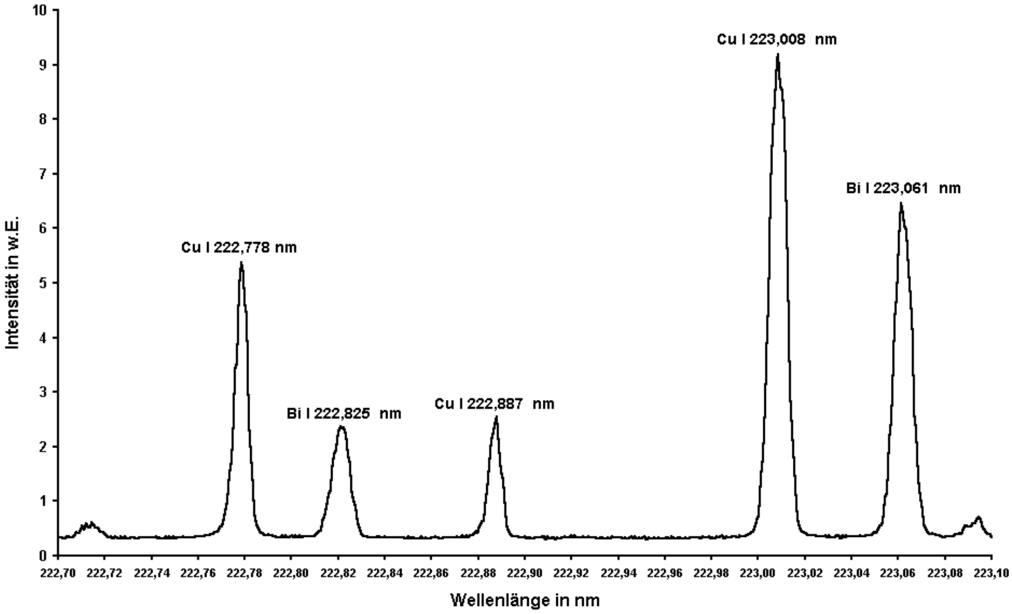

Abb. 35: Spektrale Umgebung der Spektrallinien Bi I 222,825 nm und Bi I 223,061 nm

Dies verdeutlichen auch die Ergebnisse in Abb. 36, da bei Zugabe von Kupfer die Signale für die Analysenlinien Bi I 222,825 nm und Bi I 223,061 nm stärker absinken als bei Zugabe der anderen Matrixelemente.

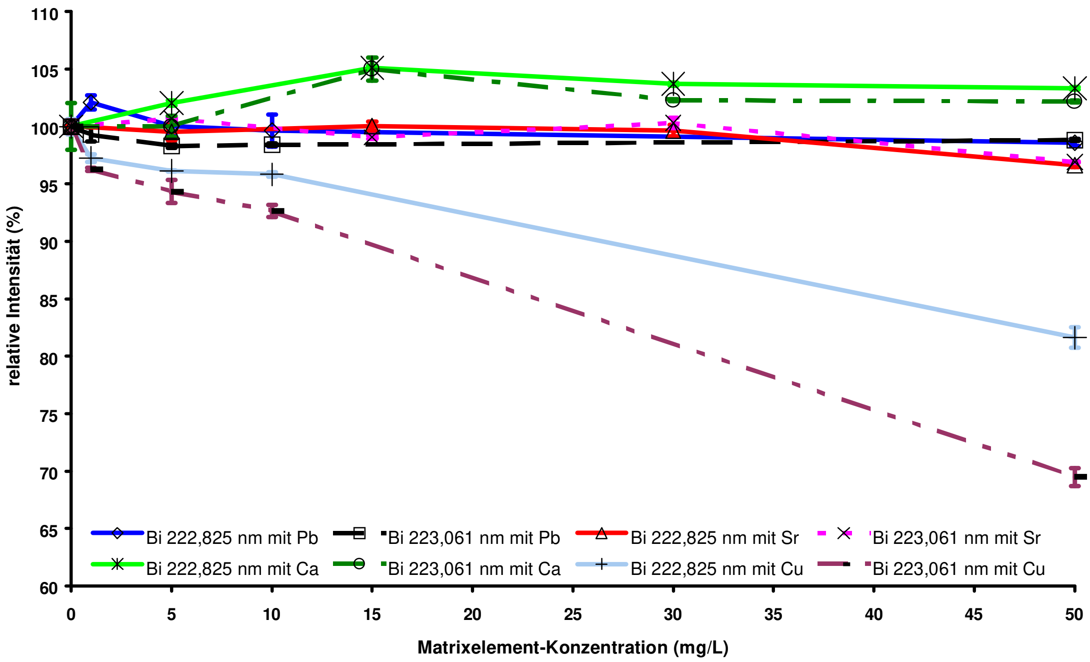

Abb. 36: Einfluß von Matrixbestandteilen auf die Nettosignale von Bismut

Die übrigen Matrixelemente Blei, Strontium und Calcium haben einen geringeren Einfluß au die Nettosignale der Spektrallinien von Bismut. Zumeist ist keine signifikante Abweichung erkennbar, lediglich bei einer Zugabe von Calcium nimmt das Ausgangssignal u durchschnittlich 4 % zu. Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint bei der Bestimmung von Bismut eine Matrixanpassung der Kalibrierproben mit Kupfer für die Richtigkeit der Ergebnisse essentiell.

Wie bei Blei hat auch die Säurekonzentration einen Einfluß auf die Signalintensität. Anders als bei Blei, nehmen bei Bismut die Signalintensitäten signifikant ab (Abb. 37). Bereits bei einer Konzentration von 0,12 mol/L an HCl liegt die Intensität für die beiden Analysenlinien um ca. 6 % unter dem Ausgangssignal. Obwohl es bei Bismut also, anders als bei Blei, zu keiner Erhöhung der Intensitäten der Analysenlinien kommt, muß auch bei bismuthaltigen Lösungen eine Anpassung der Säurekonzentration vorgenommen werden, um Mehrbefunde zu verhindern.

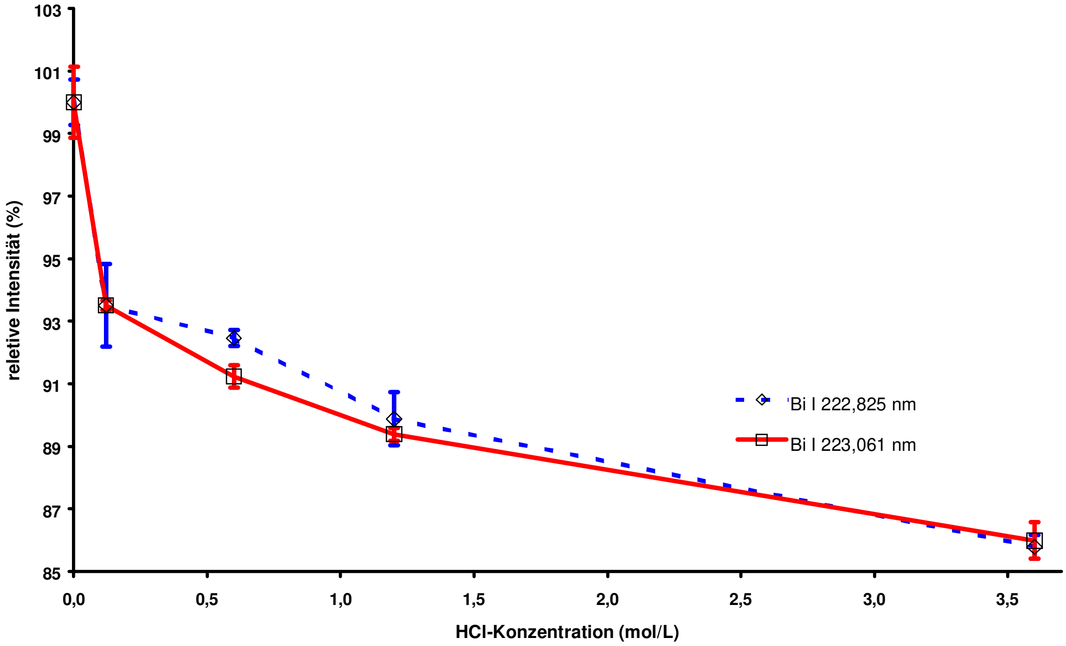

Abb. 37: Einfluß der HCl-Konzentration auf die Nettosignale von Bismut

Beeinflussung der Analysenlinien von Strontium:

Ab einer Zugabe von 1 mg/L an Matrixelement sind bei den ausgewählten Analysenlinien von Strontium zum Teil schon signifikante Beeinflussungen festzustellen. Dabei fällt auf, daß zum Teil bereits bei dieser geringen Zugabe von Matrixelementen die größten Signalveränderungen auftreten (Abb. 38). Es treten in einem schmalen Schwankungsbereich von ca. 5 % sowohl Signalerhöhungen, wie auch Signalunterdrückungen auf.

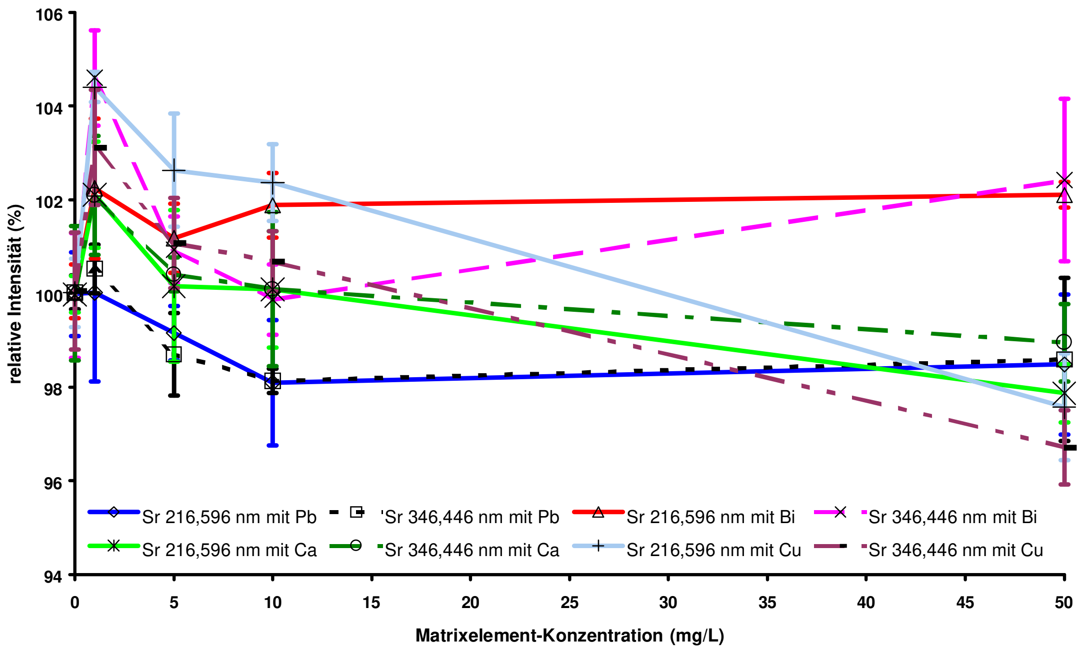

Abb. 38: Einfluß der Matrixbestandteile auf die Nettosignale von Strontium

Der Einfluß der HCl-Konzentration auf die Intensitäten der Strontium-Linien ist deutlich anders (Abb. 39). Hier kommt es ausschließlich zu einer Signalunterdrückung. Beide Signale verhalten sich sehr ähnlich und ihre Intensitäten nehmen maximal um ca. 12 – 15 % ab.

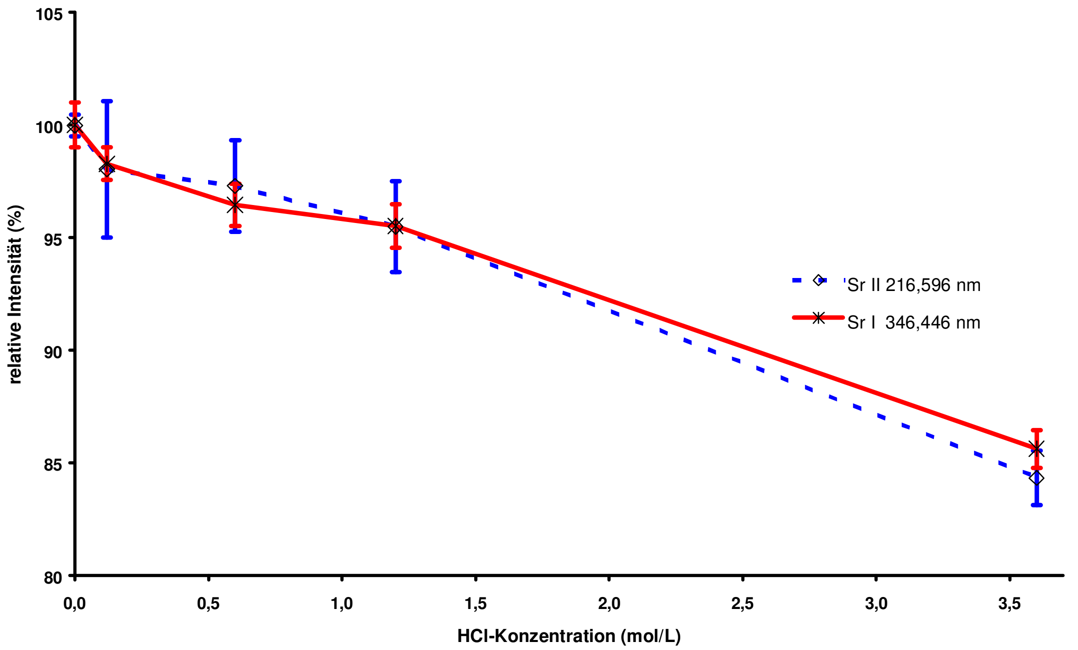

Abb. 39: Einfluß von HCl auf die Nettosignale von Strontium

Auch bei der Bestimmung von Strontium müssen also die Säurekonzentration in den Kalibrierproben angepaßt werden, um richtige Bestimmungen durchführen zu können.

Beeinflussung der Analysenlinien von Calcium:

Die Abweichung der Signalintensitäten von den Ausgangwerten ist bei beiden Calcium-Linien für keines der Matrixelemente signifikant. Die Signalbeeinflussungen betragen weniger als 3 % der Ausgangsintensitäten. Somit ist bei der Bestimmung von Calcium eine Matrixanpassung für die relevanten Matrixelemente nicht erforderlich. Im Gegensatz dazu ist der Einfluß der HCl-Konzentration auf die Nettosignale der Analysenlinien von Calcium klar erkennbar (Abb. 40). Schon bei einer HCl-Konzentration von 0,12 mol/L kommt es zu einer signifikanten Signalabnahme, so daß für die Bestimmung von Calcium in den Kalibrierproben in jedem Fall die den Probenlösungen entsprechende HCl-Konzentration eingestellt werden muß.

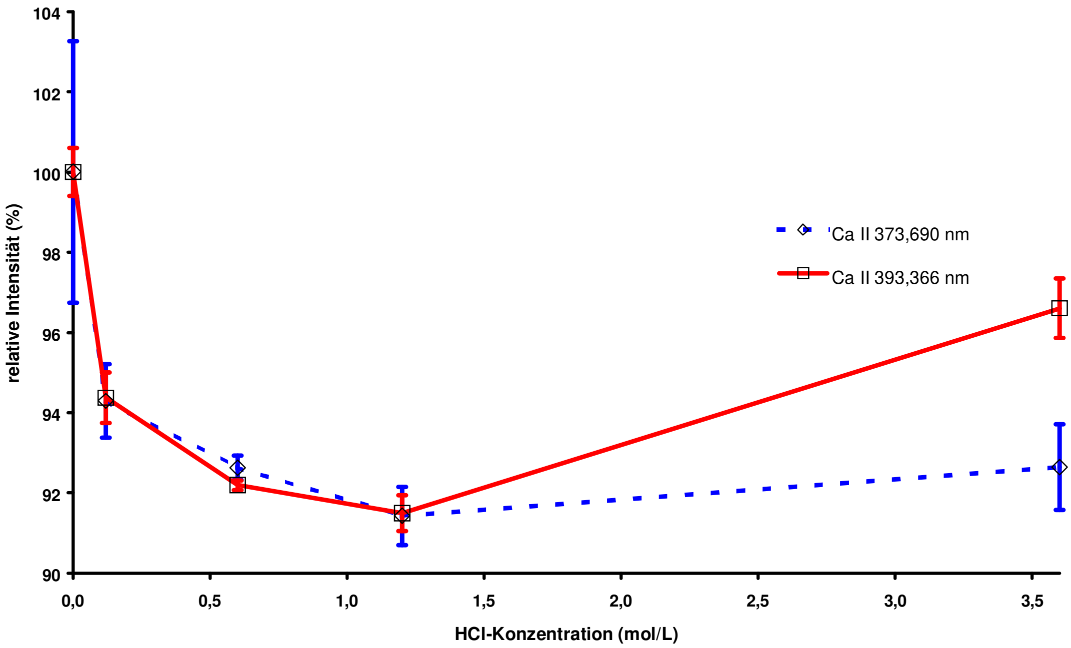

Abb. 40: Einfluß von HCl auf die Nettosignale von Calcium

Beeinflussung der Analysenlinien von Kupfer:

Die Intensitäten für die beiden ausgewählten Kupfer-Linien verhalten sich bei Zugabe der Matrixelemente uneinheitlich, es kommt sowohl zu Erhöhungen wie auch zu Abschwächungen der Ausgangssignale. Die Abweichungen sind jedoch innerhalb von 3 % des Ausgangssignals. Auffällig ist jedoch das Verhalten der Analysenlinie Cu I 223,008 nm bei der Zugabe von Bismut. Beim Einstellen einer Bismut-Konzentration von nur 1 µg/mL nimmt das Nettosignal der Kupfer-Linien um ca. 2 % zu, um bei weiterer Zugabe von Bismut kontinuierlich bis zu 10 % bei der Bismut-Konzentration von 50 µg/mL abzusinken (Abb. 41). Diese deutliche Abnahme des Nettosignals bei einer Zugabe von Bismut ist darau zurückzuführen, daß sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu der Kupfer-Linie Cu I 223,008 nm die Spektrallinie Bi I 223,061 nm befindet, welche offensichtlich die Intensität des spektralen Untergrundes beeinflußt. Bei den Untersuchungen der

Analysenlinien von Bismut wurde bereits der umgekehrte Einfluß von Kupfer auf die Signalintensität dieser Bismut-Linie festgestellt.

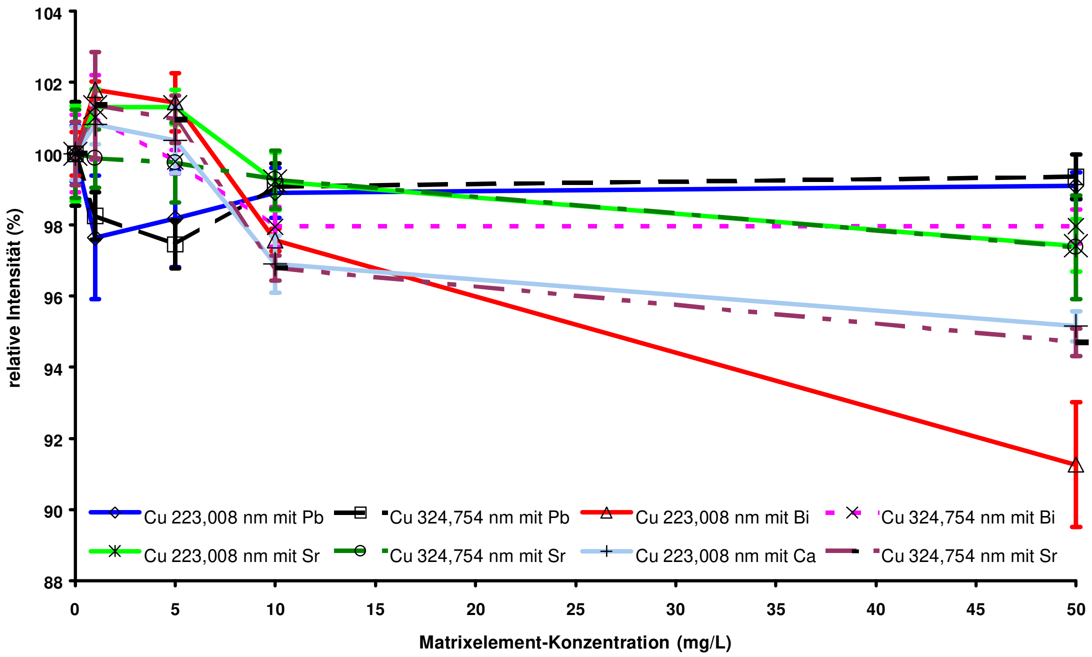

Abb. 41: Beeinflussung der Kupfer-Nettosignale durch Matrixbestandteile

Die Kalibrierproben für die Bestimmung von Kupfer müssen also zumindest in Bezug auf die Konzentration von Bismut in den Meßlösungen angeglichen werden.

Durch Zugabe von HCl werden die Kupfer-Signale ausschließlich abgeschwächt. Schon bei einer HCl-Konzentration von 0,12 mol/L verringern sich die Kupfer-Signale signifikant auf ca. 93 % der Ausgangsintensität. Bei einer weiteren Steigerung der HCl-Konzentration nehmen die Signale weiter ab (Abb. 42).
Eine Anpassung der HCl-Konzentration in den Kalibrierproben in Bezug auf die Meßlösungen ist also auch in diesem Fall notwendig.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß es sich auf Grund der Vielzahl von wechselseitigen Einflüssen der verschiedenen Hauptbestandteile des Supraleiter-Typs PBSCCO empfiehlt, die Kalibrierproben so anzusetzen, daß die Analyte in dem selben Verhältnis zueinander wie im Supraleiter vorliegen. Das heißt, daß die Kalibrierproben im idealen Fall die selbe Zusammensetzung wie die zu analysierende Probenlösung aufweisen. Darüber hinaus ist es äußerst wichtig, daß die Kalibrierproben die selbe HCl-Konzentration wie die Meßlösungen aufweisen, da auch hier bereits kleine Unterschiede zu signifikanten Abweichungen bei den Nettosignalen führen können.

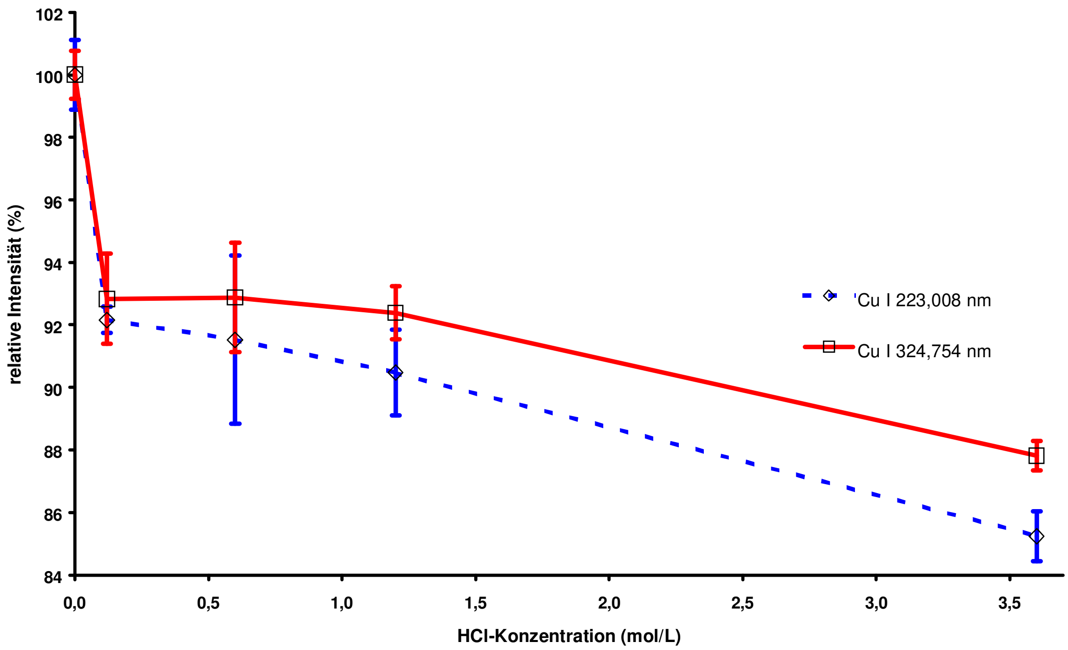

Abb. 42: Einfluß von HCl auf die Nettosignale von Kupfer

3.2.4.2 Einfluß der Matrixelemente auf die Analytsignale bei Lösungen des Supraleiters YBCO

Mit nur drei metallischen Hauptbestandteilen ist die Probenmatrix der Supraleiter vom Typ YBCO deutlich einfacher als bei Supraleitern des Typs PBSCCO. Nichts desto trotz kann es auch bei der Analyse dieses Typs von Supraleitern zu einer Beeinflussung der Signale der metallischen Hauptbestandteile untereinander kommen. Um dies näher zu untersuchen, wurden auch für diesen Supraleiter-Typ Lösungen analysiert, wobei für jeden metallischen Hauptbestandteil drei Untersuchungsreihen angesetzt wurden, bei denen die Konzentration eines Hauptbestandteiles konstant gehalten und die Konzentration eines Matrixbestandteiles variiert wurde.

Um zu den realen Lösungen vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden auch hier die Analyt-Konzentrationen so gewählt, daß sie den Konzentrationen in einer Probenlösung des Supraleiters A-YBCO mit einer Probeneinwaage von ca. 40 mg/L entsprechen. In d er Untersuchungsreihe 1 wurde eine Konzentration von 5 mg/L für Yttrium, in Untersuchungsreihe 2 eine Konzentration von 15 mg/L für Barium und in Untersuchungsreihe 3 eine Konzentration von 10 mg/L für Kupfer konstant gehalten.

Beeinflussung der Analysenlinien von Yttrium:

Der Einfluß von Barium und Kupfer auf die ausgewählten Analysenlinien von Yttrium ist mit ± 2,5 % vergleichsweise gering. Die Abweichungen vom Ausgangssignal sind nur selten signifikant und demzufolge als statistische Schwankungen des Ausgangssignals zu interpretieren. Für keines der Matrixelemente konnte ein tendenzieller Einfluß festgestellt werden. Besonders erstaunlich ist dabei, daß die Yttrium-Linie Y II 361,105 nm offensichtlich durch die Barium-Linie Ba 361,100 nm, welche innererhalb der Auflösung des Spektrometers liegt, nicht beeinflußt wird.

Anders verhält es sich mit dem Einfluß der HCl-Konzentration auf die Nettosignale von Yttrium. Schon bei einer HCl-Konzentration von 0,12 mol/L nehmen die Signale signifikant um ca. 4 % ab. Beim weiterem Erhöhen der HCl-Konzentration sinken die Signalintensitäten kontinuierlich bis auf ca. 83 % der Ausgangsintensität ab (Abb. 43).

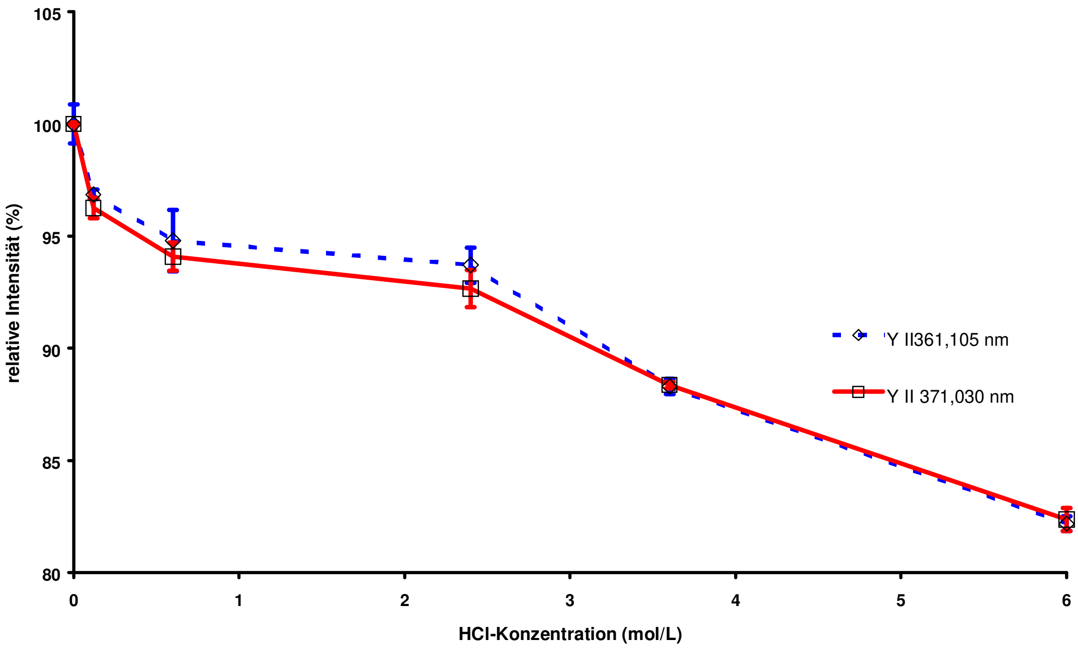

Abb. 43: Einfluß von HCl auf die Nettosignale von Yttrium

Beeinflussung der Analysenlinien von Barium:

Die Konzentration von Yttrium und Kupfer hat auf die Signale der ausgewählten Barium-Linien einen deutlichen Einfluß. Mit steigender Konzentration dieser Matrixelemente nehmen die Intensitäten der Spektrallinien Ba II 230,424 nm und Ba II 413,066 nm ab. Ein signifikanter Unterschied zur Ausgangsintensität ist jedoch erst ab einer Matrixelement-Konzentration von 20 mg/L zu erkennen (Abb. 44).

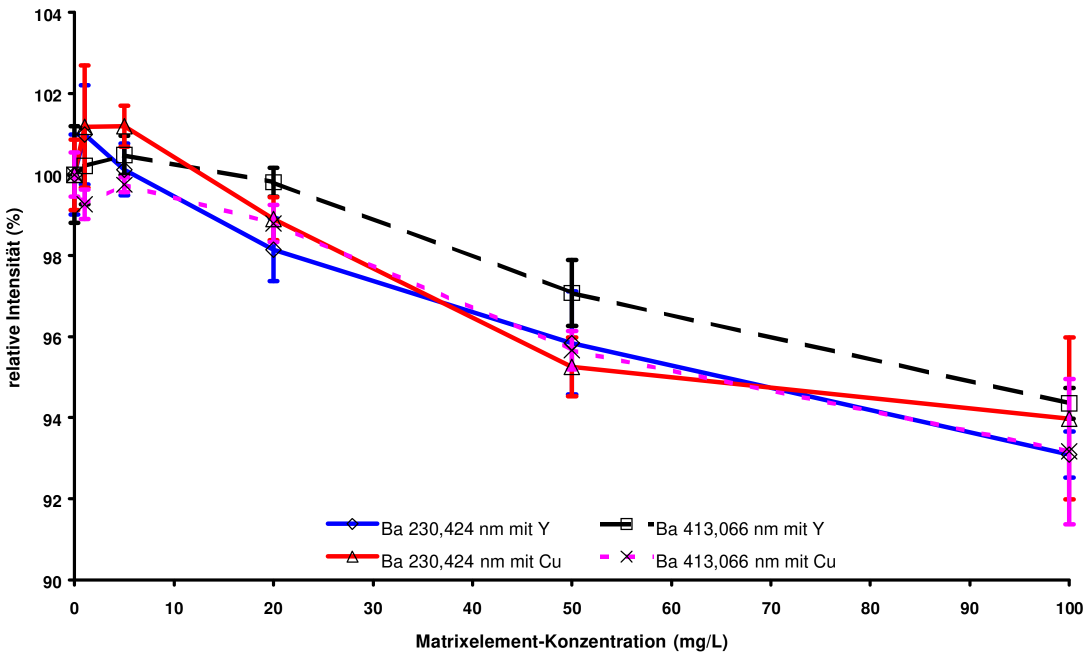

Abb. 44: Einfluß der Matrixbestandteile auf die Nettosignale von Barium

Es stellte sich heraus, daß die HCl-Konzentration einen deutlich größeren Einfluß auf die Signalintensität der ausgewählten Barium-Linien hat. Bereits bei einer Konzentration von 0,12 mol/L an HCl ist ein signifikanter Unterschied zu den Ausgangssignalen zu erkennen. Zwischen einer HCl-Konzentration von 0,6 und 3,6 mol/L wird ein Niveau von ca. 93 % der Ausgangsintensität gehalten, bevor die Intensitäten dann auf 73 – 77 % der Ausgangsintensität absinken (Abb. 45). Dabei verhalten sich beide Spektrallinien sehr ähnlich.

Um richtige Bestimmungen von Barium durchführen zu können, ist es also unumgänglich, die Säurekonzentration in den Kalibrierproben derjenigen in den Probenlösungen anzupassen. Auf Grund des klaren Trends der Signalintensitäten bei einer Zugabe von Yttrium oder Kupfer ist auch eine Anpassung der Kalibrierproben hinsichtlich dieser Matrixbestandteile notwendig.

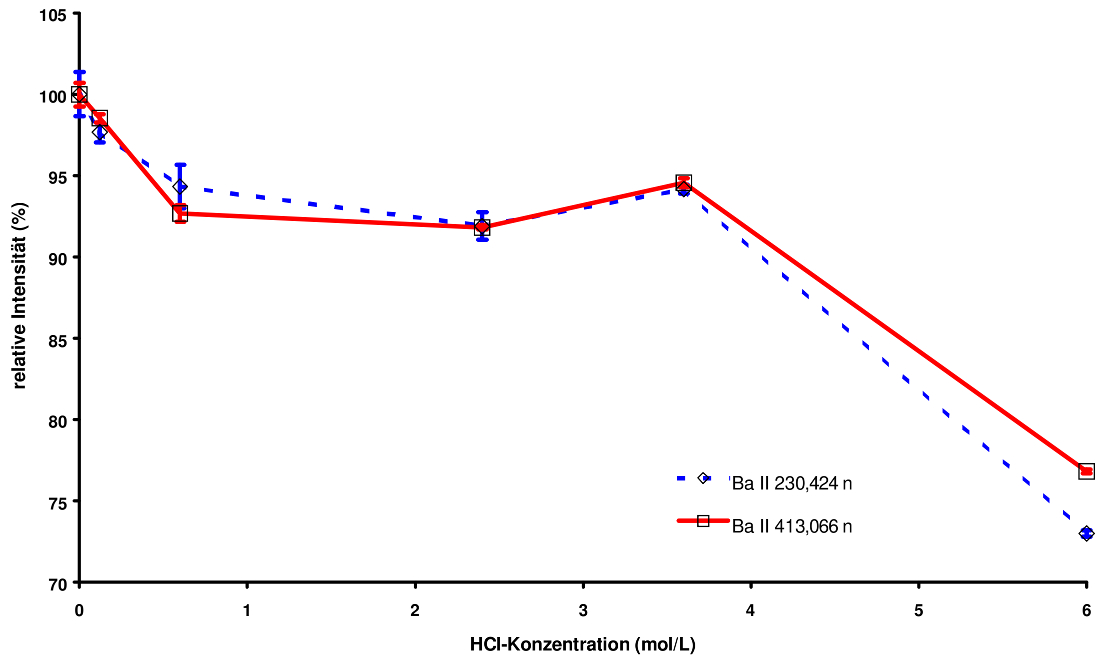

Abb. 45: Einfluß von HCl auf die Nettosignale von Barium

Beeinflussung der Analysenlinien von Kupfer:

Die ausgewählten Spektrallinien von Kupfer verhalten sich bei Zugabe von Yttrium anders als bei Zugabe von Barium. Bei Yttrium kommt es zu einer nahezu stetigen Signalabnahme, die ab einer Yttrium-Konzentration von 20 mg/L signifikant wird. Bei Zugabe von Barium kommt es schon bei einer Konzentration von 1 mg/L Ba zu einer signifikanten Signalerhöhung von 2 – 2,5 %, die mit steigender Konzentration allerdings wieder auf die Ausgangsintensität absinkt (Abb. 46).

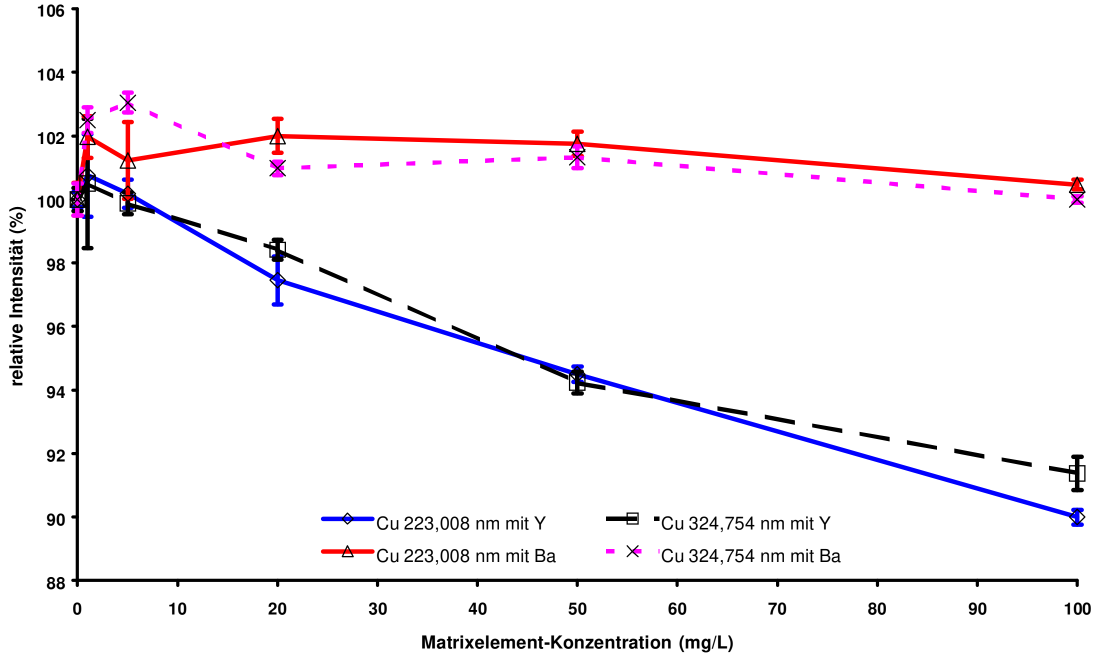

Abb. 46: Einfluß der Matrixbestandteile auf die Nettosignale von Kupfer

Bei Zugabe von HCl kommt es ausschließlich zu einer Signalabschwächung, die bereits bei einer HCl-Konzentration von 0,12 mol/L signifikant ist (Abb. 47) Bei einer HCl-Konzentration von 6 mol/L sinkt das Signal der Analysenlinie Cu I 223,008 nm auf 73 %, das der Analysenlinie Cu II 324,754 nm auf 82 % der Ausgangsintensität ab.

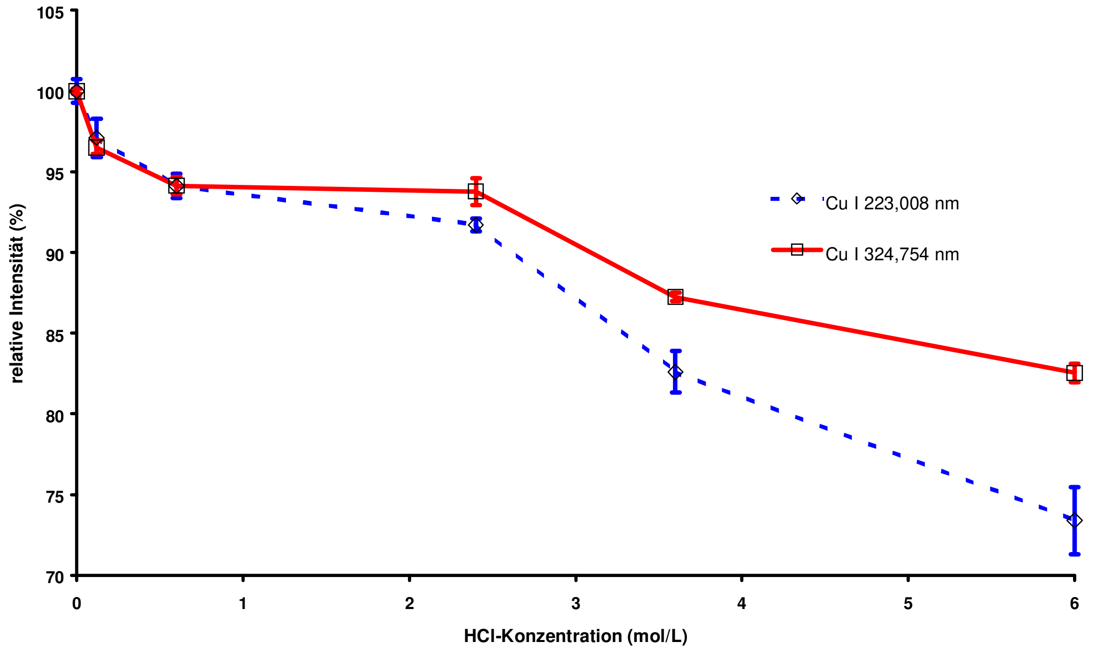

Abb. 47: Einfluß von HCl auf die Nettosignale von Kupfer

Dies zeigt, daß richtige Bestimmungen von Kupfer nur möglich sind, wenn die Yttrium- und HCl-Konzentrationen in den Kalibrierlösungen denjenigen in den Probenlösungen angepaßt werden.
Wie auch bei dem Supraleiter PBSCCO läßt sich für den Supraleiter vom Typ YBCO zusammenfassend sagen, daß es auf Grund einer Vielzahl von wechselseitigen Einflüssen der verschiedenen metallischen Hauptbestandteile des Supraleiters notwendig erscheint, die Kalibrierproben so anzusetzen, daß die Analyte in dem selben Verhältnis zueinander vorliegen, wie auch im Supraleiter. Darüber hinaus ist es äußerst wichtig, daß in den Kalibrierproben die selbe HCl-Konzentration wie in den Meßlösungen vorliegt, da auch hier bereits kleine Unterschiede zu signifikanten Abweichungen in den Signalintensitäten führen können.
In Bezug auf die Zusammensetzung der Kalibrierproben soll hier der Begrif „multikomponenten matrixangepasst“ eingeführt werden.

3.2.4.3 Einfluß der Matrixelemente auf jeden Analyt bei Lösungen des Supraleiters NBCO

Da der wechselseitige Einfluß der Hauptbestandteile Barium und Kupfer bereits im Rahmen der Untersuchungen von Supraleitern des Typs YBCO ausführlich besprochen wurde, und sich die Ergebnisse für Supraleiter des Typs NBCO hiervon nicht signifikant unterscheiden, wird auf die wiederholte Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet.
Um zu realen Lösungen vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde hier, wie schon bei den anderen Typen von Supraleitern, die Konzentration der Analyte so eingestellt, daß sie der Konzentration in einer Probenlösung des Supraleiters NBCO mit einer Probeneinwaage von 40 mg/L entspricht. Für jeden Matrixbestandteil wurde eine unabhängige Untersuchungsreihe angesetzt. In Untersuchungsreihe 1 wurde für Neodym eine Konzentration von 8 mg/L, in Untersuchungsreihe 2 für Barium eine Konzentration von 15 mg/L und in Untersuchungsreihe 3 für Kupfer eine Konzentration von 11 mg/L konstant gehalten.

Beeinflussung der Analysenlinien von Neodym:

Der Einfluß von Barium und Kupfer auf die Analysenlinien von Neodym stellt sich uneinheitlich dar. Bei einer Zugabe von Barium liegen die Signalintensitäten bis zu einer Konzentration von 20 mg/L Ba zwischen 101 % und 99 % des Ausgangssignals. Bei einer weiteren Erhöhung der Barium-Konzentration nimmt die Signalintensität jedoch stetig ab. Bei einer Konzentration von 100 mg/L Ba liegen die Signalintensitäten für die Analysenlinie Nd II 401,225 nm bei 96 % und für die Analysenlinie Nd II 424,738 nm bei 96,5 % der Ausgangsintensität. Auch bei einer Zugabe von Kupfer kommt es bei beiden Neodym-Linien im Konzentrationsbereich von 20 - 50 mg/L Cu zunächst zu einem Absinken der Signalintensität auf einen Wert von ca. 97 % der Ausgangsintensität, jedoch steigen die Intensitäten bei beiden Analysenlinien bei einer Konzentration von 100 mg/L Cu wieder auf 99 % der Ausgangsintensität an (Abb. 48). Da jedoch sowohl Barium als auch Kupfer je nach Konzentration einen signifikanten Einfluß auf die Signalintensität der Neodym-Analysenlinien haben können, muß dies beim Ansetzen der Kalibrierproben entsprechend berücksichtigt werden.

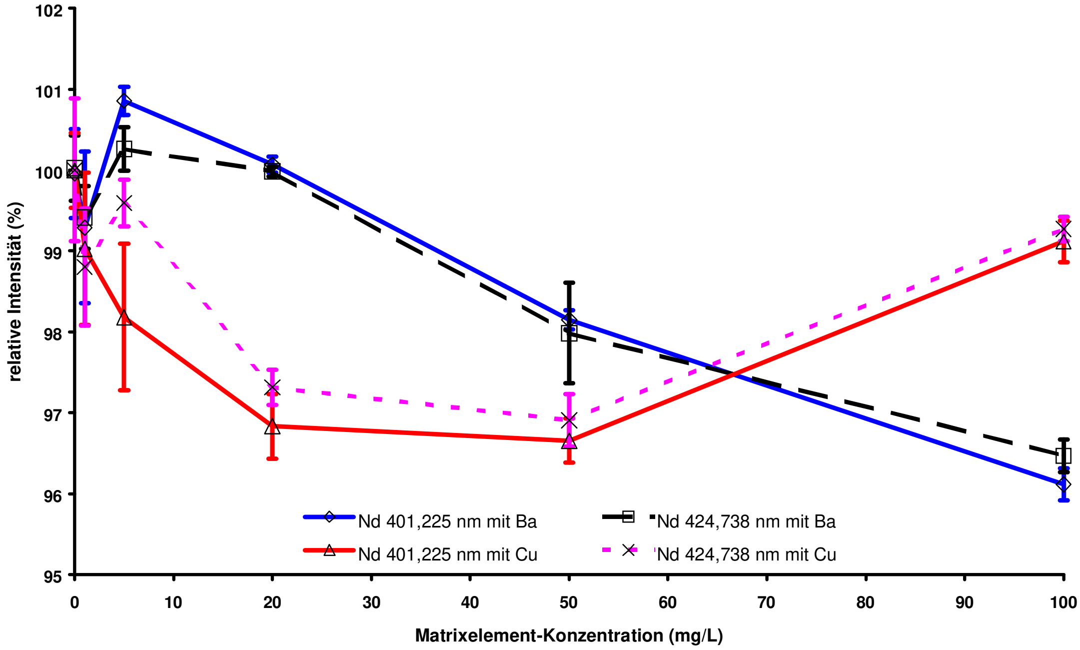

Abb. 48: Einfluß der Matrixbestandteile auf die Nettosignale von Neodym

Der Einfluß der HCl-Konzentration auf die Analysenlinien von Neodym ist größer als der der Matrixelemente. Schon bei einer HCl-Konzentration von 0,12 mol/L nehmen die Signale für Neodym signifikant ab. Dieser Trend setzt sich kontinuierlich bis zu einer HCl-Konzentration von 6 mol/L fort. Bei dieser Konzentration liegt die Intensität der Analysenlinie Nd II 401,225 nm bei 88 %, die der Analysenlinie Nd II 424,738 nm bei 90 % der Ausgangsintensität (Abb. 49).

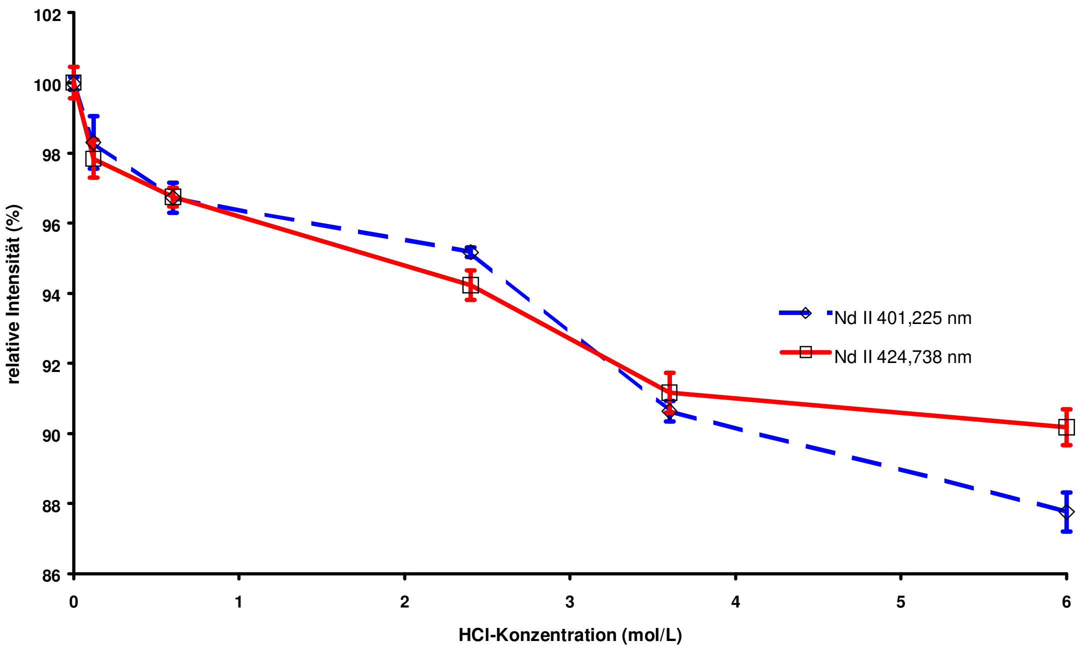

Abb. 49: Einfluß der HCl-Konzentration auf die Nettosignale von Neodym

Die Säurekonzentration bei den Kalibrierproben muß der in den Meßlösungen angeglichen werden, um die Richtigkeit der Bestimmungen zu gewährleisten.

Einfluß der Konzentration von Neodym auf die Analysenlinien von Barium:

Bei einer Konzentration von 5 mg/L Nd erhält man für beide Analysenlinien von Barium signifikante Signalerhöhungen. Bis zu dieser Neodym-Konzentration verhalten sich beide Signale sehr ähnlich. Bei höheren Konzentrationen von Neodym ändert sich dies jedoch. Die Intensität der Analysenlinie Ba II 230,424 nm nimmt mit steigender Neodym-Konzentration kontinuierlich ab, bis sie bei einer Konzentration von 100 mg/L Nd, im Rahmen der Meßgenauigkeit, wieder den Ausgangswert erreicht. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität der Analysenlinie Ba II 413,066 nm mit der Neodym-Konzentration kontinuierlich an und erreicht bei einer Konzentration von 100 mg/L Nd einen Wert von 105 % der Ausgangsintensität (Abb. 50).

Auch diese Ergebnisse zeigen, daß bereits geringe Änderungen der Konzentration eines Matrixelementes einen signifikanten Einfluß auf die Signalintensität haben können. Da Neodym in einer Probenlösung mit einer Konzentration von 40 mg/L NBCO mit einer Konzentration von ca. 8 mg/L vorhanden ist, müssen die Kalibrierproben entsprechend angepaßt werden, um Bestimmung von Barium richtig durchführen zu können.

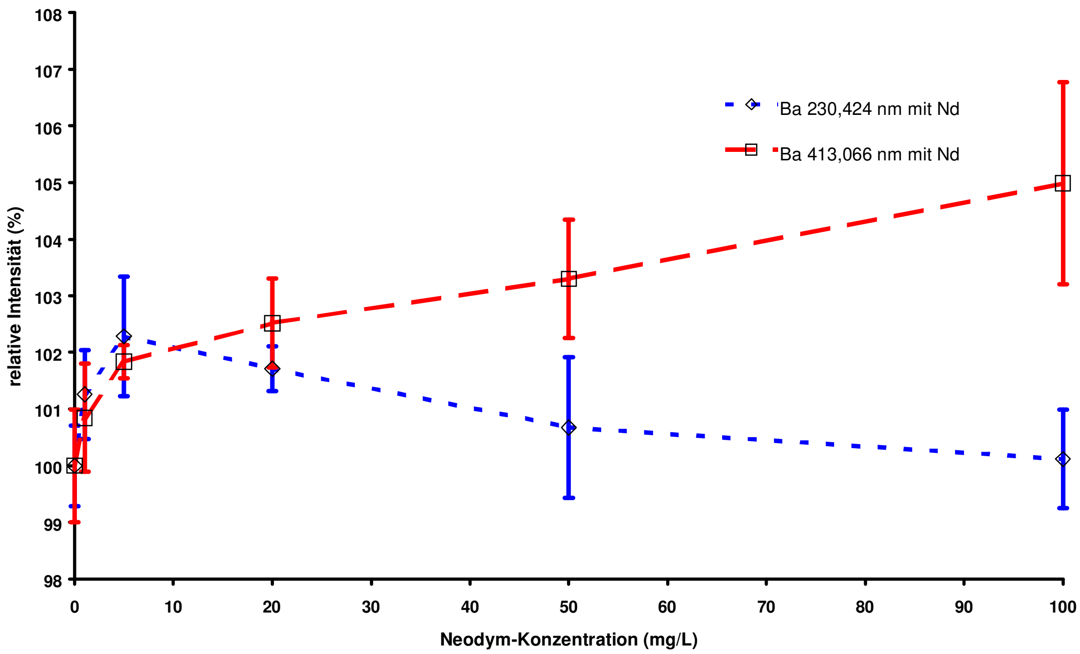

Abb. 50: Einfluß von Neodym auf die Nettosignale von Barium

Einfluß der Neodym-Konzentration auf die Analysenlinien von Kupfer:

Bereits bei einer Zugabe von 5 mg/L Nd sinkt die Signalintensitä t der Kupfer-Linien gegenüber dem Ausgangssignal signifikant. Dieser Trend setzt sich kontinuierlich bis zu einer Konzentration von 50 mg/L Nd fort, dabei sinken die Signalintensitäten auf 92 bzw. 90,5 % des Ausgangssignals. Bei einer Neodym-Konzentration von 100 mg/L erreichen beide Signale jedoch wieder nahezu ihre Ausgangsintensität (Abb. 51).

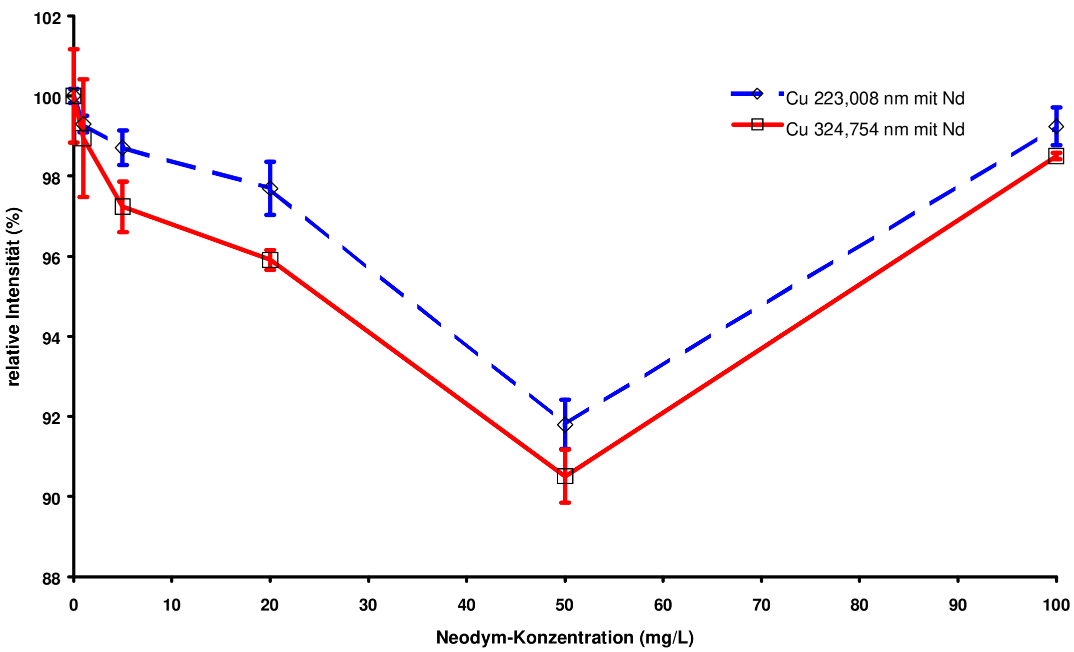

Abb. 51: Einfluß von Neodym auf die Nettosignale von Kupfer

Ähnlich wie bei Barium werden auch die Intensitäten der Analysenlinien von Kupfer im relevanten Konzentrationsbereich durch Neodym derart beeinflußt, daß die Kalibrierproben angepaßt werden müssen, um richtige Bestimmungen von Kupfer durchführen zu können.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß, unabhängig vom Supraleiter-Typ, die unterschiedlichen Hauptbestandteile der Supraleiter untereinander die Signalintensitäten deutlich beeinflussen können. Darüber hinaus hat in allen untersuchten Fällen auch die Säurekonzentration einen Einfluß auf die Signalintensitäten der jeweiligen Analyte. Dies läßt nur den Schluß zu, daß es in Hinblick auf eine möglichst hohe Richtigkeit der Analysen unbedingt notwendig ist, die Zusammensetzung der Kalibrierproben so zu wählen, daß sie den Verhältnissen in der jeweiligen Meßlösung möglichst gut entsprechen. Nur so kann gewährleistet werden, daß die Ergebnisse der Kalibrierungen auf Grund gleicher Matrixzusammensetzung auf die Meßlösungen übertragbar sind.

3.2.5 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung für die Proben A-PBSCCO, B-PBSCCO, A-YBCO, B-YBCO und NBCO

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wurden bei jeder Analyse eines Supraleiters jeweils fünf unabhängig voneinander angesetzte Probenlösungen analysiert, um so zufällige Fehler in der Probenvorbereitung besser erkennen zu können. Die Kalibrierproben wurden unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.4 „multikomponenten matrixangepasst“ angesetzt. Die Ergebnisse für alle metallischen Hauptbestandteile des jeweiligen Supraleiters für die fünf Probenlösungen wurden zu Mittelwerten zusammengefaßt. Dabei wurden die Ergebnisse, die mit verschiedenen Analysenlinien erhalten wurden, nach einer Überprüfung mittels F- und t-Tests zu einem Mittelwert zusammengefaßt [142].

3.2.5.1 Analyse der Probe A-PBSCCO:

Bei der Probenvorbereitung wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Die Einwaagen für die fünf Stammlösungen der Proben sind in Anhang I zusammengestellt.
Die einer Konzentration von ca. 40 $mg_{(Probe)}/L$ entsprechend verdünnten Probenlösungen wurden unter Einsatz einer Vierpunktkalibrierung mittels sequentieller ICP-OES analysiert. Die Zusammensetzung der volumetrisch angesetzten Kalibrierproben ist in Tab. 38 zusammengefaßt.

Tab. 38: Zusammensetzung der verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Pb (mg/L)	Bi (mg/L)	Sr (mg/L)	Ca (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	-	-	0,48
Std 1	1,5	7	3	1,5	3,5	0,48
Std 2	3	14	6	3	7	0,48
Std high	8	36	16	8	18	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Spektrallinien sind für die Proben A-PBSCCO a - e in Tab. 39 aufgelistet. Man erkennt, daß die Ergebnisse bei den beiden Analysenlinien eines Elementes jeweils sehr gut übereinstimmen. Sie können, nach der Überprüfung mittels F- und t-Test, zu den ebenfalls angegebenen Mittelwerten zusammengefaßt werden. Die erzielten relativen Standardabweichungen sind, mit Werten bis maximal 1,6 %, sehr niedrig. Die Fehler der Mittelwerte errechnen sich aus den Standardabweichungen der Einzelwerte nach Gleichung (17). Sie stellen gleichzeitig die Präzision für das gesamte Analysenverfahren dar, da auf Grund der verwendeten Probenvorbereitung und anschließenden Analyse zufällig auftretende Fehler bei, z.B. der Einwaage, dem Ansetzen der Stammlösungen der Proben, dem Verdünnen der Stammlösungen oder der Analyse selbst, mit in die Präzision einfließen. Gleichzeitig ermöglicht die Analyse von fünf Meßlösungen das Auffinden von Ausreißern und ihren Ausschluß bei der Berechnung der Endergebnisse.

Tab. 39: Einzelergebnisse und Mittelwerte für die Analyse der Probe A-PBSCCO a - e

Element	Wellenlänge (nm)	Konzentration (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)
Pb II	220,353	7,9	0,1	1,24	7,9	0,1	1,28
Pb I	261,418	7,8	0,1	1,36			
Bi I	222,825	34,3	0,3	0,83	34,6	0,5	1,35
Bi I	223,061	34,9	0,4	1,02			
Sr II	216,596	16,05	0,06	0,36	16,1	0,1	0,60
Sr II	346,446	16,1	0,1	0,74			
Ca II	373,690	7,81	0,06	0,67	7,78	0,06	0,78
Ca II	393,366	7,76	0,07	0,84			
Cu I	223,008	18,3	0,3	1,46	18,2	0,3	1,58
Cu I	324,754	18,0	0,2	1,03			

Für diese Probe wurde außerdem die Sauerstoff-Konzentration mittels Trägergas-Heißextraktion bestimmt, um eine Wiederfindungsrate angeben zu können. Dazu wurden zwei Proben in einen Graphit-Tiegel eingewogen und in einem Heliumstrom bei ca. 2800 °C verbrannt. Das dabei entstandene CO wird an einem Edelmetallkatalysator zu CO_2 oxydiert und das gesamte CO_2 in einer IR-Meßzelle bestimmt. Zur Kalibrierung wurde zertifiziertes ZrO_2 verwendet. Die bestimmte Sauerstoff-Konzentration liegt bei 15,9 ± 0,2 % m/m. Damit läßt sich eine Wiederfindungsrate für den Supraleiter A-PBSCCO berechnen. Mit einem Wert von 100,5 ± 1,3 % m/m ist diese als vollständig zu bezeichnen. Das zeigt, daß die Analyse mittels ICP-OES zu richtigen Ergebnissen in Verbindung mit einer guten Präzision führt.
Die in Tab. 39 aufgelisteten Ergebnisse dienten als Grundlage zur Berechnung der Stöchiometrie.

3.2.5.2 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe -PBSCCO

Um eine Bruttoformel für den analysierten Supraleiter berechnen zu können, müssen die bestimmten Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in stöchiometrische Faktoren umgerechnet und normiert werden. Häufig wird dazu auf einen festgesetzten stöchiometrischen Faktor eines Bestandteils normiert und alle anderen Faktoren darau bezogen. Diese Vorgehensweise hat allerdings als Randbedingung, daß der festgelegte stöchiometrische Faktor richtig ist, d.h. der bei der Bestimmung der Konzentration dieses Bestandteiles gemachte Fehler verfälscht alle anderen stöchiometrischen Faktoren, bis auf seinen eigenen.
Ist die „theoretische Stöchiometrie“ einer Verbindung jedoch hinreichend gut bekannt, so kann, bei der Umrechnung der bestimmten Konzentrationen der Einzelkomponenten, auch auf die Summe der stöchiometrischen Faktoren dieser Verbindung normiert werden. Auf diese Art fließen zwar die Fehler aller Einzelbestimmungen mit in die Bestimmung der stöchiometrischen Faktoren ein, diese geben jedoch ein repräsentatives Bild der tatsächlichen Zusammensetzung der Probe. Daraufhin wurden bei der Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung für alle analysierten Supraleiter die Analysen-ergebnisse auf die jeweilige Summe der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert.
Die, mit den in Tab. 38 angegebenen Werten, berechneten stöchiometrischen Faktoren für den Supraleiter A-PBSCCO werden mit den Werten für die theoretische Stöchiometri verglichen (Tab. 40).

Tab. 40: Zusammenfassung der bestimmten stöchiometrischen Faktoren für den Supraleiter A-PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
theoretische Stöchiometrie	0,400	1,80	2,00	2,10	3,00
bestimmte Stöchiometrie	0,407	1,78	1,97	2,08	3,06
Standardabweichung	0,005	0,02	0,01	0,02	0,05
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	1,87	-1,35	-1,52	-0,81	2,14

Bei Berechnung der stöchiometrischen Faktoren wurde hier auf die Summe $\Sigma = 9{,}3$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert. Mit Ausnahme von den Faktoren für Strontium und Kupfer unterscheiden sich die so berechneten stöchiometrischen Faktoren, innerhalb der Fehlergrenzen, nicht von der theoretischen Stöchiometrie. Auch die mit durchschnittlich weniger als 2 % geringe relative Abweichung der bestimmten von der theoretischen Stöchiometrie zeigt, daß diese Probe sehr gut mit der angestrebten Produktzusammensetzung übereinstimmt.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich für den Supraleiter A -PBSCCO die folgende Bruttoformel errechnen:

$$\mathbf{Pb_{0,405}Bi_{1,78}Sr_{1,97}Ca_{2,08}Cu_{3,06}O_{10,7}}$$

3.2.5.3 Analyse der Probe B-PBSCCO

Auch bei der Analyse der Zusammensetzung der Probe B -PBSCCO wurde bei der Probenvorbereitung wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Die Einwaagen für die fünf Stammlösungen der Probe sind in Anhang I zusammengestellt.

Die 1 : 100 verdünnten Probenlösungen wurden unter Einsatz einer Vierpunktkalibrierung mittels sequentieller ICP-OES analysiert. Die Zusammensetzun g der volumetrisch angesetzten Kalibrierproben ist in Tab. 41 zusammengefaßt.

Tab. 41: Zusammensetzung der verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Pb (mg/L)	Bi (mg/L)	Sr (mg/L)	Ca (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	-	-	0,48
Std 1	2	10	7	2	7	0,48
Std 2	4	15	10	4	10	0,48
Std 3	8	20	15	8	15	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien der Proben B-PBSCCO a – e sind in Tab. 42 aufgelistet.

Tab. 42: Einzelergebnisse und Mittelwerte bei der Analyse der Probe B-PBSCCO a - e

Element	Wellenlänge (nm)	Konzentration (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)
Pb II	220,353	6,68	0,05	0,72	6,5	0,2	2,53
Pb I	261,418	6,4	0,1	2,11			
Bi I	222,825	35,4	0,3	0,96	35,4	0,3	0,8
Bi I	223,061	35,4	0,2	0,71			
Sr II	216,596	15,4	0,1	0,77	15,4	0,1	0,85
Sr II	346,446	15,3	0,1	0,74			
Ca II	373,690	7,55	0,04	0,50	7,51	0,05	0,61
Ca II	393,366	7,48	0,03	0,36			
Cu I	223,008	19,2	0,2	1,12	19,2	0,2	0,78
Cu I	324,754	19,19	0,06	0,32			

Beim Betrachten der in Tab. 42 aufgelisteten Ergebnisse fällt auf, daß das Ergebnis für Blei, mit einer relativen Standardabweichung von 2,53 %, eine schlechte Präzision aufweist. Dies resultiert aus der schlechten Präzision bei dem Ergebnis mit der Analysenlinie Pb I 261,418 nm, sowie aus der Differenz der Ergebnisse der beiden verwendeten Analysenlinien. Die Präzision der übrigen Ergebnisse ist hoch. Alle Ergebnisse wurden zur Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe B -PBSCCO herangezogen.

3.2.5.4 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung für die Probe B-PBSCCO

Die in Tab. 42 aufgelisteten Analysenergebnisse für die m etallischen Hauptbestandteile wurden in stöchiometrische Faktoren umgerechnet und auf die Summe der theoretischen stöchiometrischen Faktoren $\Sigma = 9{,}18$ normiert.

In Tab. 43 werden die berechneten stöchiometrischen Faktoren für den Supraleiter B-PBSCCO mit der theoretischen Stöchiometrie verglichen.

Tab. 43: Ermittelte stöchiometrische Faktoren für den Supraleiter B-PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
theoretische Stöchiometrie	0,34	1,84	1,91	2,03	3,06
bestimmte Stöchiometrie	0,335	1,80	1,86	1,99	3,20
Standardabweichung	0,008	0,01	0,02	0,01	0,02
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	-1,46	-2,28	-2,68	-2,07	4,58

Anders als bei dem Supraleiter A-PBSCCO stimmt, außer für Blei, keiner der bestimmten stöchiometrischen Faktoren im Rahmen der Fehlergrenze mit der theoretischen Stöchiometrie überein. Auf Grund der hohen Präzision ist somit ein signifikanter Unterschied zu der theoretischen Stöchiometrie feststellbar. Auffällig ist weiter, daß nur der stöchiometrische Faktor von Kupfer deutlich über dem zu erwartenden liegt. Dies führt zu der Annahme, daß es bei der Synthese dieser Probe nicht gelungen ist, die angestrebte Stöchiometrie zu synthetisieren. Inhomogenitäten der Probe können nahezu ausgeschlossen werden, da sonst auf Grund der schwankenden Probenzusammensetzung die Präzision der Ergebnisse deutlich schlechter wäre. Da die Sauerstoffkonzentration in der Probe nicht bestimmt wurde, wird diese in der Bruttoformel mit einem X angegeben.

Als Bruttoformel für den Supraleiter B-PBSCCO erhält man die folgende Formel:

$$\mathbf{Pb_{0,335}Bi_{1,80}Sr_{1,86}Ca_{1,99}Cu_{3,20}O_X}$$

3.2.5.5 Analyse der Probe A-YBCO

Supraleiter des Typs YBCO enthalten, anders als die des Typs PBSCCO, lediglich die drei Metalle Yttrium, Barium und Kupfer als Hauptbestandteile. Dadurch verkürzt sich bei der sequentiellen ICP-OES die für jede Lösung benötigte Analysendauer. Wie in Abschnitt 3.2.4.2 beschrieben, ist es auch bei Proben dieses Typs angebracht, die zur Kalibrierung verwendeten Standardproben „multikomponenten matrixangepaßt“ anzusetzen. Die Einwaagen für die fünf Stammlösungen der Probe sind in Anhang I zusammengestellt.

Die 1 : 100 verdünnten Probenlösungen wurden unter Einsatz einer Vierpunktkalibrierung mittels sequentieller ICP-OES analysiert. Die Zusammensetzung der volumetrisch angesetzten Kalibrierstandards ist in Tab. 44 zusammengefaßt.

Tab. 44: Zusammensetzung der verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Y (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	0,48
Std 1	2	6	4	0,48
Std 2	5	15	10	0,48
Std 3	10	30	20	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben A-YBCO a - e in Tab. 45 aufgelistet.

Tab. 45: Einzelergebnisse der Analyse bei der Probe A-YBCO a - e

Element	Wellenlänge (nm)	Konzentration (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)
Y II	361,104	13,30	0,070	0,52	13,3	0,1	0,94
Y II	371,029	13,24	0,063	0,48			
Ba II	230,425	42,42	0,586	1,38	42,2	0,6	1,44
Ba II	413,065	42,08	0,648	1,54			
Cu I	223,008	29,33	0,340	1,16	29,4	0,3	1,08
Cu I	324,754	29,43	0,320	1,09			

Alle metallischen Hauptbestandteile des Supraleiters A-YBCO ließen sich mit guter Präzision bestimmen. Die Ergebnisse, die mit zwei Analysenlinien eines Elementes erhalten wurden, stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Diese Ergebnisse wurden zur Berechnung der stöchiometrischen Faktoren verwendet.

3.2.5.6 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Probe A-YBCO

Die in Tab. 45 zusammengefaßten Analysenergebnisse für die metallischen Hauptbestandteile wurden in stöchiometrische Faktoren umgerechnet und auf die Summe $\Sigma = 6{,}00$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert.

Zusammen mit den Ergebnissen der Analyse des Supraleiters A-YBCO sind in Tab. 46 die berechneten stöchiometrischen Faktoren aufgelistet.

Tab. 46: Ermittelte stöchiometrische Faktoren für den Supraleiter A-YBCO

Element	Y	Ba	Cu
theoretische Stöchiometrie	1,000	2,00	3,00
bestimmte Stöchiometrie	0,974	2,01	3,02
Standardabweichung	0,009	0,03	0,03
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	-2,57	0,40	0,59

Die für Barium und Kupfer erhaltenen Faktoren stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit den theoretischen Werten überein. Der Faktor für Yttrium weicht im Rahmen der Meßgenauigkeit signifikant von dem theoretischen Wert ab. Nach diesen Ergebnissen muß man von einem Yttrium-Defizit im Vergleich zur angestrebten theoretischen Stöchiometrie sprechen. Davon abgesehen, zeigt die geringe prozentuale Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie bei den für Barium und Kupfer bestimmten stöchiometrischen Faktoren, daß die Zusammensetzung dieser Probe hinsichtlich dieser beiden Bestandteile sehr gut mit der angestrebten Produktzusammensetzung übereinstimmt.
Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich für den Supraleiter A-YBCO die folgende Bruttoformel aufstellen:

$$\mathbf{Y_{0,974}Ba_{2,01}Cu_{3,02}O_X}$$

3.2.5.7 Analyse der Probe B-YBCO

Auch der Supraleiter B-YBCO hat die drei metallischen Hauptbestandteilen Yttrium, Barium und Kupfer. Im Vergleich zu der Probe A-YBCO weist er jedoch eine deutlich unterschiedliche Stöchiometrie auf. Daher ist es von großer Bedeutung für die Analyse dieser Probe, nicht die Kalibrierlösungen der Probe A-YBCO, sondern „multikomponenten matrixangepaßte" Standardproben zur Kalibrierung zu verwenden. Die Einwaagen für die fünf Stammlösungen der Probe sind in Anhang I aufgelistet.
Die 1 : 100 verdünnten Probenlösungen wurden unter Einsatz einer Vierpunktkalibrierung mittels sequentieller ICP-OES analysiert. Die Zusammensetzung der volumetrisch angesetzten Kalibrierstandards ist in Tab. 47 zusammengefaßt.

Tab. 47: Zusammensetzung der verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Y (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	0,48
Std 1	3	2	1	0,48
Std 2	15	10	5	0,48
Std 3	45	30	15	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben B-YBCO a – e in Tab. 48 zusammengestellt.

Tab. 48: Einzelergebnisse und Mittelwerte bei der Analyse der Probe B-YBCO a - e

Element	Wellenlänge (nm)	Konzentration (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)
Y II	361,104	40,35	0,491	1,22	40,6	0,8	2,04
Y II	371,029	40,85	0,351	0,86			
Ba II	230,425	31,68	0,314	0,99	31,4	0,4	1,21
Ba II	413,065	31,11	0,162	0,52			
Cu I	223,008	15,30	0,194	1,27	15,3	0,2	1,26
Cu I	324,754	15,28	0,214	1,40			

Die Hauptbestandteile Barium und Kupfer des Supraleiters B-YBCO ließen sich mit guter Präzision bestimmen. Die Präzision, mit der Yttrium bestimmt werden konnte, ist mit ca. 2 % RSD gegenüber den übrigen relativen Standardabweichungen deutlich niedriger. Der Berechnung der stöchiometrischen Faktoren liegen die so erhaltenen Ergebnisse zugrunde.

3.2.5.8 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung für die Probe B-YBCO

Die in Tab. 48 zusammengefaßten Analysenergebnisse für die metallischen Hauptbestandteile wurden in stöchiometrische Faktoren umgerechnet und auf die Summe $\Sigma = 4{,}00$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert. Die Stöchiometrie der Supraleiterproben A-YBCO und B-YBCO unterscheiden sich deutlich. Bei der Probe A-YBCO wird mit der Bruttoformel $YBa_2Cu_3O_X$ eine 1:2:3 Stöchiometrie angestrebt, bei der Probe B-YBCO hingegen mit der Bruttoformel Y_2BaCuO_X eine 2:1:1 Stöchiometrie.
Zusammen mit den Ergebnissen der Analysen des Supraleiters B-YBCO sind in Tab. 49 die berechneten stöchiometrischen Faktoren aufgelistet.

Tab. 49: Ermittelte stöchiometrische Faktoren für den Supraleiter B-YBCO

Element	Y	Ba	Cu
theoretische Stöchiometrie	2,00	1,00	1,00
bestimmte Stöchiometrie	1,97	0,99	1,04
Standardabweichung	0,04	0,01	0,01
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	-1,35	-1,25	3,95

Die bestimmten stöchiometrischen Faktoren für Yttrium und Barium stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit den theoretischen Werten überein. Der Faktor für Kupfer weicht im Rahmen der Meßgenauigkeit signifikant von dem theoretischen Wert ab. Betrachtet man ergänzend die prozentuale Abweichung der bestimmten stöchiometrischen Faktoren von der theoretischen Stöchiometrie, so erkennt man, daß diese Probe einen Überschuß an Kupfer aufweist.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich für den Supraleiter B-YBCO die folgende Bruttoformel ermitteln:

$$\mathbf{Y_{1,97}Ba_{0,99}Cu_{1,04}O_X}$$

3.2.5.9 Analyse der Probe NBCO

Der Supraleiter NBCO enthält die drei metallischen Hauptbestandteile Neodym, Barium und Kupfer. Wie bei der Probe A-YBCO wurde eine 1:2:3 Stöchiometrie angestrebt. Dies entspräche der Bruttoformel:

$$\mathbf{NdBa_2Cu_3O_X}$$

Auch bei der Analyse von Supraleitern des Typs NBCO ist es, wie in Kapitel 3.2.4.3 deutlich wird, von großer Bedeutung, „multikomponenten matrixangepaßte“ Standardproben für die Kalibrierung zu verwenden.

Die 1 : 100 verdünnten Probenlösungen wurden unter Einsatz einer Vierpunktkalibrierung mittels sequentieller ICP-OES analysiert. Die Zusammensetzung der volumetrisch angesetzten Kalibrierlösungen ist in Tab. 50 zusammengefaßt.

Tab. 50: Zusammensetzung der verwendeten Kalibrierstandards

Element/Säure	Nd (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	0,48
Std 1	4	7,5	5,5	0,48
Std 2	8	15	11	0,48
Std 3	16	30	22	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben NBCO a – e in Tab. 51 aufgelistet.

Tab. 51: Einzelergebnisse und Mittelwerte bei der Analyse der Probe NBCO a - e

Element	Wellenlänge (nm)	Konzentration (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)
Nd II	401,225	20,4	0,2	0,7	20,3	0,2	1,19
Nd II	424,738	20,2	0,3	1,4			
Ba II	230,425	37,2	0,6	1,66	37,3	0,6	1,55
Ba II	413,065	37,5	0,6	1,56			
Cu I	223,008	28,0	0,4	1,47	27,7	0,5	1,65
Cu I	324,754	27,4	0,3	1,04			

Die Hauptbestandteile des Supraleiters NBCO ließen sich mit guter Präzision bestimmen. Die Berechnung der stöchiometrischen Faktoren wurden auf der Grundlage der so erhaltenen Ergebnisse durchgeführt.

3.2.5.10 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung für die Probe NBCO

Die Analysenergebnisse für die metallischen Hauptbestandteile wurden in stöchiometrische Faktoren umgerechnet und auf die Summe $\Sigma = 6{,}00$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert. Auch bei dieser Probe wurde, wie bei der Probe A -YBCO, eine 1:2:3 Stöchiometrie angestrebt. Daraus ergibt sich die theoretische Bruttoformel $NdBa_2Cu_3O_X$. Zusammen mit den Ergebnissen der Analyse des Supraleiters NBCO sind die berechneten stöchiometrischen Faktoren in Tab. 52 zusammengestellt.

Tab. 52: Ermittelte stöchiometrische Faktoren für den Supraleiter NBCO

Element	Nd	Ba	Cu
theoretische Stöchiometrie	1,00	2,00	3,00
bestimmte Stöchiometrie	1,00	1,92	3,08
Standardabweichung	0,01	0,03	0,05
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	-0,41	-3,84	2,70

Lediglich der für Neodym bestimmte stöchiometrische Faktor stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit dem theoretischen Wert überein. Die Faktoren für Barium und Kupfer weichen signifikant von den theoretischen Werten ab. Betrachtet man ergänzend die prozentuale Abweichung der bestimmten stöchiometrischen Faktoren von der theoretischen Stöchiometrie, so erkennt man, daß diese Probe einen Überschuß an Kupfer und einen Mangel an Barium aufweist. Diese Probe weicht deutlicher als alle anderen untersuchten Proben von der angestrebten Zusammensetzung ab.
Mit Hilfe der in Tab. 52 zusammengefaßten Ergebnisse läßt sich für den Supraleiter NBCO die folgende Bruttoformel Probe aufstellen:

$$\mathbf{Nd_{1,00}Ba_{1,92}Cu_{3,08}O_X}$$

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß das vorgestellte Analysenverfahren für alle drei untersuchten Supraleiter-Typen gleichermaßen gut eingesetzt werden kann. Obwohl die beschriebene Probenvorbereitung und die Analyse von fünf Meßlösungen bedingen, daß zufällige Fehler, z.B. bei der Probeneinwaage, dem Lösen der Proben, dem Verdünnen der Proben-Stammlösungen und der abschließenden Analyse mittels ICP -OES, unmittelbar mit in den Fehler der Ergebnisse einfließen, ist es bei fast allen Proben gelungen, relative Standardabweichungen kleiner als 2 % zu erhalten. Diese Präzision ist in Anbetracht der beschriebenen Vorgehensweise als sehr gut einzuordnen. Gleichzeitig bietet die beschriebene Vorgehensweise den Vorteil, daß durch zufällige Fehler verursachte Ausreißer mit großer Sicherheit auffallen und eliminiert werden können.

3.3 Verfahrensentwicklung in der simultanen ICP-OES

Aufbauend auf der Verfahrensentwicklung bei der sequentiellen ICP-OES wurden Vorschriften für die simultane ICP-OES entwickelt. Dabei mußten verschiedene Geräteparameter besonders berücksichtigt werden. Der größte Unterschied zu der sequentiellen ICP-OES ist die Art des Detektors und seine Eigenschaften. Das sequentielle ICP (JY 24 Jobin Yvon) verfügt über Photomultiplier als Detektor. Dieser kann innerhalb einer Analysenprozedur für jede Analysenlinie durch Variation der angelegten Spannung, individuell an die entsprechende Signalintensität angepaßt werden. Dadurch ist es möglich, Spektrallinien mit stark unterschiedlicher Empfindlichkeit und entsprechend großen Unterschieden in den resultierenden Intensitäten innerhalb einer Analysenprozedur zu verwenden. Das verwendete simultane Spektrometer (Optima 3300 XL; Perkin Elmer) ist mit zwei CCD-Detektoren, einen für den sichtbaren und einen für den UV -Wellenlängenbereich, ausgestattet. Im Gegensatz zu Photomultipliern kann bei diesen Detektoren nicht durch Variation einer angelegten Spannung an die jeweilige Signalintensität angepaßt werden. Eine Anpassung ist bei ihnen über die Wahl der Belichtungsdauer möglich. Der dynamische Bereich, der so abgedeckt werden kann, ist jedoch deutlich niedriger als bei Photomultipliern. Somit ist eine Voraussetzung für die Auswahl von Spektrallinien, welche innerhalb einer Analysenprozedur verwendet werden, daß ihre Intensitäten innerhalb des dynamischen Bereiches des CCD-Detektors liegen. Um dies zu gewährleisten, muß die Konzentration der Analyte durch entsprechendes Verdünnen angepaßt werden. Da bei einer Probe in der Regel nicht alle Analyte Spektrallinien mit gleicher Empfindlichkeit haben und darüber hinaus auch nicht die gleiche Konzentration aufweisen, muß in solch einem Fall ein Kompromiß zwischen der Konzentration der Analyte in den Meßlösungen und den verwendeten Spektrallinien getroffen werden. Dies hat sich insbesondere bei den Proben des Supraleiters PBSCCO als problematisch erwiesen. Ein Ziel bei der Entwicklung eines Analysenverfahrens war es, pro Analyt mehrere Spektrallinien zu verwenden. Durch den Vergleich von Ergebnissen für einzelne Analysenlinien wird eine bessere Kontrolle der Richtigkeit möglich. Die beim Optima 3300 XL verwendeten CCD Detektoren sind segmentiert und decken das Spektrum zwischen 160 und 800 nm nicht vollständig ab. Dennoch bietet es in der Regel eine sehr große Auswahl an Spektrallinien.

Die verwendeten Geräteparameter sind für das Optima 3300 XL in Tab. 53 aufgelistet.

Tab. 53: Instrumentelle Parameter und verwendete Einstellungen

Instrument		Optima 3300 XL (Perkin Elmer, Norwalk, USA)
HF Generator		1300 W bei 40,68 MHz
Monochromator		Echelle Spektrometer
Detektor		Perkin Elmer SCD
Gasflüsse:	Äußeres Gas	15 L min^{-1} Ar
	Hilfsga	0,72 L min^{-1} Ar
	Zerstäubergas	0,5 L min^{-1} Ar
Zerstäuber		“Cross-Flow“
Peristaltische Pumpe		Gilson Minipulse 3, computergesteuert
Probenförderrate		1 mL min^{-1}
Beobachtungshöhe		15 mm über der Spule

3.3.1 Auswahl von Analysenlinien

Wie bei der Verfahrensentwicklung in der sequentiellen ICP-OES kommt auch in der simultanen ICP-OES der sorgfältigen Auswahl der Analysenlinien eine wichtige Rolle zu. Auch hier müssen für reproduzierbare und präzise Bestimmungen einzelner Analyte die verwendeten Analysenlinien frei von spektralen Interferenzen in Form von Linienüberlagerungen sein, hinreichend gut vom spektralen Untergrund zu unterscheiden sein und eine Form aufweisen, die eine reproduzierbare Integration ermöglicht.

Grundsätzlich wurde versucht, die bei der Verfahrensentwicklung für die sequentielle ICP-OES untersuchten Analysenlinien bei den Verfahren für die simultane ICP -OES zu verwenden. Dabei mußten, aus den unter Abschnitt 3.3 genannten Gründen, Veränderungen vorgenommen werden.

3.3.1.1 Auswahl von Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO

Um geeignete Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO zu finden, wurden zunächst fünf Meßlösungen mit einer Konzentration von je ca. 40 mg/L der Probe A-PBSCCO angesetzt und jeweils fünffach analysiert. In Tab. 54 sind die untersuchten Spektrallinien aufgelistet.

Tab. 54: Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
Spektrallinie (nm)	216,999	190,241	232,235	315,887	222,778
	220,353	206,170	347,482	317,933	224,700
	261,418	222,825	407,771	373,690	324,754
	283,306	223,061	421,552	393,366	327,396
	405,783	306,772	460,733	396,847	
				422,673	
				430,252	

Ziel dieser Untersuchung war es, für jeden Analyt vier Spektrallinien zu ermitteln, die in die Analysenprozedur mit aufgenommen werden sollten. Darüber hinaus wurden für jeden Analyt zwei dieser Spektrallinien ausgewählt, deren Ergebnisse bei der Berechnung von stöchiometrischen Faktoren verwendet werden können. Die Signalintensitäten der übrigen zwei Analysenlinien wurden bei jeder Analyse mit gemessen, da so eine bessere Kontrolle der Richtigkeit von Ergebnissen möglich ist, ohne daß bei der simultanen ICP-OES dafür eine Verlängerung der Meßzeit nötig ist.
Da sich die Ergebnisse im Wesentlichen mit den Untersuchungen zur Methodenentwicklung bei der sequentiellen ICP-OES decken, soll hier nur auf Besonderheiten eingegangen werden.

Untersuchungen von Blei:
Bei der Ermittlung der Analysenlinien fiel bei Einsatz des simultan Spektrometers Optima 3300 XL auf, daß eine Unterscheidung auf Basis der Streuung der Nettosignale bei Einzelmessungen bzw. auf Basis der Signal-/Rausch-Verhältnisse nur in Einzelfällen möglich ist. In der Regel liegen die Schwankungen der Nettosignale für alle Analysenlinien eines Elementes, oder sogar aller Analyte in einem schmalen Bereich. Beispielhaft werden hier in Tab. 55 die Signal-/Rausch-Verhältnisse für die untersuchten An alysenlinien von Blei aufgelistet. Im Weiteren werden diese zum Teil nicht besprochen, wenn, wie in diesem Fall, sie nicht als Analysenlinie ausgewählt wurden.

Tab. 55: Signal-/Rausch-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Blei bei einer Konzentration von ca. 3 mg/L Pb

Analysenlinie (nm)			Signal-/Rausch-Verhältnis
Pb	I	216,999	1,6
Pb	II	220,353	2,3
Pb	I	261,418	1,7
Pb	I	283,306	1,6
Pb	I	405,783	1,9

Nach diesen Ergebnissen müßten die Analysenlinien Pb II 220,353 nm und Pb I 405,783 nm am Besten für eine präzise Bestimmung von Blei geeignet sein. Dies trifft jedoch nur auf die Linie Pb II 220,353 nm zu. Die Ergebnisse für die Analysenlinie Pb I 405,783 nm haben häufig ein niedriges Signal-/Untergrund-Verhältnis. Die Signal-/Untergrund-Verhältnisse lassen in der Regel eine sicherere Einschätzung der Güte von Analysenlinien zu. In Tab. 56 sind die Signal-/Untergrund-Verhältnisse der untersuchten Analysenlinien für Blei aufgelistet.

Tab. 56: Signal-/Untergrund-Verhältnisse der untersuchten Analysenlinien von Blei bei einer Konzentration von ca. 3 mg/L Pb

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Pb	I	216,999	5,8
Pb	II	220,353	11
Pb	I	261,418	4,6
Pb	I	283,306	4,8
Pb	I	405,783	2,2

Auf Grund ihres Signal-/Untergrund-Verhältnisses wurden die Analysenlinien Pb I 216,999 nm und Pb II 220,353 nm für die spätere Bestimmung von Blei in den Supraleitern und zur Berechnung der stöchiometrischen Faktoren für Blei ausgewählt. Die Analysenlinien Pb I 261,418 nm und Pb I 283,306 nm wurden zur besseren Kontrolle der Richtigkeit der Analysenprozedur verwendet. Die Linien unterscheiden sich in ihren Profilen mit Ausnahme der Signalhöhe nur unwesentlich.

Da beim simultanen Spektrometer Optima 3300 XL die Nettointensitäten der Linien nicht ohne weiteres zugänglich sind, werden hier die Bruttointensitäten, bzw. ihre Streuung miteinander verglichen. Um die Bruttosignale für die fünf untersuchten Probenlösungen direkt vergleichen zu können, wurden die Intensitäten auf die jeweilige Probeneinwaage normiert. Die berechneten Mittelwerte und die zugehörigen relativen Standardabweichungen sind in Tab. 57 aufgelistet.

Tab. 57: Mittelwerte und relative Standardabweichungen für die Bestimmung von Blei in fünf unabhängigen Probenlösungen

Analysenlinie (nm)			Mittelwerte der normierte Bruttosignale (w.E.)	RSD (%)
Pb	I	216,999	2687	0,22
Pb	II	220,353	5497	0,33
Pb	I	261,418	3044	0,27
Pb	I	283,306	6778	0,21
Pb	I	405,783	7492	0,24

Hier wird deutlich, daß die relative Standardabweichung der auf die Einwaagen normierten Bruttosignale aller untersuchten Analysenlinien von Blei deutlich besser ist als die der sequentiellen ICP-OES (vgl. 3.2.2.1). Auch die von Analysenlinie zu Analysenlinie auftretenden Schwankungen in der Präzision sind nur gering. Insgesamt läßt sich also keine klare Auswahl der Analysenlinien auf Basis der Präzision der Bruttosignale vornehmen.
Da sich auch die Analysenlinien der anderen Analyte, mit Ausnahme von Strontium, hinsichtlich ihrer Präzision nicht signifikant unterscheiden, wird im Weiteren auf die Besprechung der entsprechenden Ergebnisse verzichtet.

Untersuchungen mit Bismut:
Die Analysenlinie Bi I 306,772 nm hat eine Doppelpeak-Form und wurde daher für di e Präzisionsbestimmung von Bismut in Supraleitern als nicht geeignet befunden. Im Fall von Bismut ist eine Unterscheidung der übrigen vier untersuchten Emissionslinien auf Basis der Streuung der Nettosignale bei Einzelmessungen bzw. auf Basis der Signal-/Rausch-Verhältnisse nicht möglich. Die Unterschiede in der Präzision der, auf die Einwaagen normierten, Bruttosignale sind ebenfalls sehr gering. Die Untersuchungen zeigen, daß alle vier untersuchten Spektrallinien von Bismut zur Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO geeignet sind. Als Auswahlkriterium für die zwei zur weiteren Auswertung verwendeten Emissionslinien konnte nur das Signal-/Untergrund-Verhältnis genommen werden (Tab. 58).

Tab. 58: Signal-/Untergrund-Verhältnisse der untersuchten Analysenlinien von Bismut bei einer Konzentration von ca. 14 mg/L Bi

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Bi	I	190,241	19
Bi	II	206,170	6,6
Bi	I	222,825	13
Bi	I	223,061	15

Auf Grund der höheren Signal-/Untergrund-Verhältnisse wurden die Analysenlinien Bi II 190,241 nm und Bi I 223,061 nm für die spätere Bestimmung von Bismut im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Bismut verwendet.

Untersuchungen mit Strontium:

Speziell die Untersuchungen mit Strontium verdeutlichen die Einschränkungen des SCD Detektors des Optima 3300 XL. Um für Blei eine akzeptable Präzision der Ergebnisse zu erreichen, mußte die Konzentration des Supraleiters in den Meßlösungen auf ca. 40 mg/L eingestellt werden. Das führt bei dem Supraleiter A-PBSCCO zu einer Strontium-Konzentration von ca. 6,3 mg/L in den Meßlösungen. In diesem Konzentrationsbereich können die Analysenlinien Sr II 407,771 nm und Sr II 421,552 nm sogar bei der kleinsten Belichtungszeit nicht mehr verwendet werden, da der Detektor gesättigt ist.

Die Signal-/Rausch-Verhältnisse und die Linienprofile geben keinen Aufschluß über signifikante Unterschiede zwischen den verbleibenden drei untersuchten Analysenlinien für Strontium. Auf Grund der erhaltenen Signal-/Untergrund-Verhältnisse hingegen ist eine Unterscheidung möglich.

Auf Grund ihres Signal-/Untergrund-Verhältnisses von 7,0 für die Analysenlinie Sr I 232,235 nm, von 5,8 für die Analysenlinie Sr I 346,446 nm und von 42 für die Analysenlinie Sr I 460,733 nm wurden die Linien Sr II 232,235 nm und Sr I 460,733 nm für die Bestimmung von Strontium im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Strontium ausgewählt.

Untersuchungen mit Calcium:

Auch bei Calcium ist eine Vielzahl von Spektrallinien auf Grund einer Sättigung des Detektors bei einer Konzentration von ca. 3 mg/L Ca nicht brauchbar. Dies trifft insbesondere auf die untersuchten Linien Ca 373,690 nm, Ca II 393,366 nm und Ca II 396,847 nm zu. Die verbleibenden vier untersuchten Spektrallinien für Calcium unterscheiden sich weder hinsichtlich ihrer Linienprofile noch auf Grund des Signal-/Rausch-Verhältnisses oder der

Präzision der, auf die Einwaagen normierten, Bruttosignale signifikant. Auch hier ist eine Unterscheidung nur auf Grund des Signal-/Untergrund-Verhältnisses möglich (Tab. 59).

Tab. 59: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Calcium bei einer Konzentration von ca. 3 mg/L Ca

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Ca	II	315,887	20
Ca	II	317,933	32
Ca	I	422,673	42
Ca	II	430,252	2,1

Im Fall der Analysenlinie Ca I 422,673 nm fiel ein permanenter Minderbefund auf. Die Ursache für diese Minderbefunde konnte nicht ermittelt werden. Auf Grund dieser Auffälligkeit wurden statt dieser die Analysenlinien mit den nächst besten Signal-/Untergrund-Verhältnissen, Ca I 315,887 nm und Ca II 317,933 nm, für die Bestimmung von Calcium im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Calcium ausgewählt. Die beiden anderen Spektrallinien wurden nur zur besseren Kontrolle der Richtigkeit in der Analysenprozedur verwendet.

Untersuchungen mit Kupfer:

Auch die vier untersuchten Analysenlinien von Kupfer unterscheiden sich weder hinsichtlich ihrer Linienprofile noch durch ihr Signal-/Rausch-Verhältnis oder durch die Präzision der, au die Einwaagen normierten, Bruttosignale signifikant. Eine Unterscheidung ist nur auf Basis des Signal-/Untergrund-Verhältnisses möglich (Tab. 60).

Tab. 60: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Kupfer bei einer Konzentration von ca. 7,2 mg/L Cu

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Cu	I	222,778	27
Cu	II	224,700	23
Cu	I	324,754	129
Cu	I	327,396	76

Auf Grund des besseren Signal-/Untergrund-Verhältnisses wurden die Analysenlinien Cu II 324,754 nm und Cu I 327,396 nm für die Bestimmung der Konzentration von Kupfer im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Kupfer ausgewählt. Die beiden anderen Emissionslinien wurden zur Kontrolle der Richtigkeit in der Analysenprozedur verwendet.

Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO mit der simultanen ICP-OES:

Abschließend sind in Tab. 61 alle für die Analysen des Supraleiters des PBSCCO ausgewählten Analysenlinien aufgelistet. Dabei sind die Linien, auf deren Basis die Konzentrationen des entsprechenden Analyte bestimmt wurden, die dann zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors ausgewählt wurden, fett gedruckt. Die beiden zur Kontrolle der Richtigkeit verwendeten Analysenlinien sind kursiv gedruckt.

Tab. 61: Ausgewählte Analysenlinien für die Analyse von Supraleiter der Typs PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
Analysenlinien (nm)	**217,000**	**190,241**	**232,235**	**315,887**	*222,778*
	220,353	*206,170*	*346,446*	**317,933**	*224,700*
	261,418	*222,825*	**460,733**	*422,673*	**324,754**
	283,306	**223,061**		*430,252*	**327,396**

3.3.1.2 Auswahl von Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs YBCO

Um geeignete Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs YBCO zu finden, wurden zunächst fünf Meßlösungen mit einer Konzentration von je ca. 40 mg/L der Probe A-YBCO angesetzt und jeweils fünffach analysiert. In Tab. 62 sind die untersuchten Analysenlinien aufgelistet.

Tab. 62: Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs YBCO

Element	Y	Ba	Cu
Analysenlinien (nm)	224,306	230,424	213,597
	324,228	233,527	222,778
	360,073	252,851	224,700
	361,105	361,100	324,754
	371,030	413,066	327,396

Ziel dieser Untersuchung war es, für jeden Analyt vier Spektrallinien auszuwählen, die in die Analysenprozedur aufgenommen werden sollten. Darüber hinaus sollten für jeden Analyt zwei dieser Spektrallinien ausgewählt werden, deren Ergebnisse weiter ausgewertet wurden. Wie bei der Analysenprozedur für Supraleiter des Typs PBSCCO sollten auch hier die Intensitäten der anderen zwei Spektrallinien bei jeder Analyse zur Kontrolle der Richtigkeit der Ergebnisse mit gemessen werden,
Da sich die Ergebnisse im Wesentlichen mit den Untersuchungen zur Methodenentwicklung bei der sequentiellen ICP-OES decken, soll hier nur auf Besonderheiten eingegangen werden.

Untersuchungen mit Yttrium:
Die fünf untersuchten Analysenlinien von Yttrium unterscheiden sich weder hinsichtlich ihrer Linienprofile noch des Signal-/Rausch-Verhältnisses, oder der Präzision der, auf die Einwaagen normierten, Bruttosignale signifikant. Eine Unterscheidung ist nur auf Basis der Signal-/Untergrund-Verhältnisse möglich (Tab. 63).

Tab. 63: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Yttrium bei einer Konzentration von ca. 5,3 mg/L Y

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Y	II	224,306	28
Y	II	324,228	133
Y	II	360,073	190
Y	II	361,105	109
Y	II	371,030	263

Die Analysenlinie Y II 224,306 nm wurde auf Grund des im Vergleich kleinsten Signal-/Untergrund-Verhältnisses nicht mit in die Analysenprozedur aufgenommen. Auf Grund des besten Signal-/Untergrund-Verhältnisses wurden die Analysenlinien Y II 360,073 nm und Y II 371,030 nm für die Bestimmung von Yttrium im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Yttrium ausgewählt. Die beiden anderen Analysenlinien wurden zur Kontrolle der Richtigkeit verwendet. Obwohl es bei der Analysenlinie Y II 361,105 nm zu einer Linienüberlagerung mit der Linie Ba 361,100 nm kommt, konnte auch nach eingehenden Untersuchungen keine Beeinflussung der Ergebnisse für Yttrium festgestellt werden.

Untersuchungen mit Barium:

Die Untersuchungen zur Ermittlung von Analysenlinien für die Bestimmung von Barium in Supraleitern des Typs YBCO ergaben, daß mit Ausnahme der Linie Ba 361,100 nm, keine signifikanten Unterscheidungsmerkmale hinsichtlich der Linienprofile, der Signal-/Rausch-Verhältnisse, oder der Präzision der, auf die Einwaagen normierten, Bruttosignale auftraten. Eine Unterscheidung ist daher nur auf Basis der Signal-/Untergrund-Verhältnisse möglich (Tab. 64).

Tab. 64: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Barium bei einer Konzentration von ca. 16,7 mg/L Ba

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Ba	II	230,424	89
Ba	II	233,527	154
Ba	II	252,851	7,0
Ba	II	361,100	136
Ba	II	413,066	61

Bei Betrachtung der Ergebnisse für die Analysenlinie Ba 361,100 nm fiel auf, daß diese durch die Spektrallinie Y II 361,105 nm überlagert wird, so daß die hier erhaltene Präzision geringer ist. Entscheidend für den Ausschluß dieser Analysenlinie war ein bei weiteren Untersuchungen festgestellter permanenter Minderbefund für Barium. Gemäß ihrem Signal-/Untergrund-Verhältnis wurden die Spektrallinien Ba II 230,424 nm und Ba II 233,527 nm für die Bestimmung von Barium im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Barium ausgewählt. Die beiden anderen Analysenlinien wurden wiederum zur besseren Kontrolle der Richtigkeit beibehalten.

Untersuchungen mit Kupfer:

Auch die fünf untersuchten Spektrallinien von Kupfer unterscheiden sich weder hinsichtlich ihrer Linienprofile noch des Signal-/Rausch-Verhältnisses, oder der Präzision der, auf die Einwaagen normierten, Bruttosignale signifikant. Somit erfolgte die Auswahl der verwendeten Spektrallinien wiederum auf Basis der erhaltenen Signal-/Untergrund-Verhältnisse (Tab. 65).

Tab. 65: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Kupfer bei einer Konzentration von ca. 11,5 mg/L Cu

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Cu	II	213,597	41
Cu	I	222,778	34
Cu	II	224,700	50
Cu	I	324,754	132
Cu	I	327,396	70

Auf Grund des besseren Signal-/Untergrund-Verhältnisses wurden die Analysenlinien Cu II 324,754 nm und Cu I 327,396 nm für die Bestimmung von Kupfer im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Kupfer ausgewählt. Die Analysenlinie Cu I 222,778 nm wurde auf Grund des niedrigen Signal-/Untergrund-Verhältnisses bei den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Die beiden anderen Spektrallinien wurden zur besseren Kontrolle der Richtigkeit verwendet.

Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern des Typs YBCO mit der simultanen ICP-OES:
Abschließend sind in Tab. 66 alle für die Analysen von Supraleitern des Typs YBCO ausgewählten Analysenlinien zusammengefaßt. Dabei sind diejenigen Analysenlinien, welche zur Analyse der Supraleiter und zur Berechnung der stöchiometrischen Faktoren

ausgewählt wurden, fett gedruckt. Die zur Kontrolle der Richtigkeit verwendeten Spektrallinien wurden kursiv gedruckt.

Tab. 66: Analysenlinien für Supraleiter der Typs YBCO

Element	Y	Ba	Cu
Analysenlinien (nm)	*324,228*	**230,424**	*213,597*
	360,073	**233,527**	*224,700*
	361,105	*252,851*	**324,754**
	371,030	*413,066*	**327,396**

3.3.1.3 Auswahl von Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs NBCO

Um geeignete Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs NBCO zu finden, wurden zunächst fünf Meßlösungen mit einer Konzentration von je ca. 40 mg/L an Probe NBCO angesetzt und diese jeweils fünffach analysiert. In Tab. 67 sind die untersuchten Analysenlinien aufgelistet.

Tab. 67: Spektrallinien zur Analyse von Supraleitern des Typs NBCO

Element	Nd	Ba	Cu
Analysenlinien (nm)	384,824	230,424	213,597
	401,225	233,527	222,778
	406,109	252,851	224,700
	424,738	361,100	324,754
	430,358	413,066	327,396

Ziel dieser Untersuchung war es auch hier, für jeden Analyt vier Spektrallinien für die Analysenprozedur auszuwählen. Für jeden Analyt sollten darüber hinaus zwei dieser Analysenlinien ausgewählt werden, deren Ergebnisse für die Berechnung des stöchiometrischen Faktors verwendet werden. Wie schon bei der Analysen der Supraleiter des Typs PBSCCO bzw. YBCO sollten auch hier die Intensitäten der anderen zwei

Spektrallinien bei jeder Analyse mit gemessen werden, um so die Richtigkeit der Ergebnisse besser überwachen zu können, was bei der simultanen ICP -OES ohne eine Verlängerung der Meßzeit möglich ist.
Da sich die Ergebnisse im Wesentlichen mit den Untersuchungen bei der sequentiellen ICP-OES decken, soll hier nur auf Besonderheiten eingegangen werden.

Untersuchungen für Neodym:
Die fünf untersuchten Analysenlinien von Neodym unterscheiden sich weder hinsichtlich ihrer Linienprofile noch der Präzision der, auf die Einwaagen normierten, Bruttosignale signifikant. Eine Unterscheidung ist nur auf Basis der Signal-/Untergrund-Verhältnisse möglich (Tab. 68).

Tab. 68: Signal-/Untergrund-Verhältnisse für die untersuchten Analysenlinien von Neodym bei einer Konzentration von ca. 7,9 mg/L Nd

Analysenlinie (nm)			Signal-/Untergrund-Verhältnis
Nd	II	384,824	9,3
Nd	II	401,225	32
Nd	II	406,109	18
Nd	II	424,738	300
Nd	II	430,358	16

Auf Grund des höheren Signal-/Untergrund-Verhältnisses wurden die Spektrallinien Nd II 401,225 nm und Nd II 424,738 nm für die Bestimmung von Neodym im Supraleiter und zur Berechnung des stöchiometrischen Faktors für Neodym ausgewählt. Die Spektrallinie Nd II 384,824 nm wurde auf Grund des niedrigsten Signal-/Untergrund-Verhältnisses im Vergleich zu den anderen Analysenlinien und ihres Linienprofils (Doppelpeak) für weitere Untersuchungen nicht verwendet. Die beiden anderen Spektrallinien wurden nur zur Kontrolle der Richtigkeit der Analysenprozedur verwendet.

Untersuchungen für Barium und Kupfer:
Weder bei den Untersuchungen für Barium noch bei denen für Kupfer wurden signifikante Unterschiede zu der Auswahl von Analysenlinien für die Analyse von Supraleitern des Typs YBCO festgestellt. Daher wird hier auf eine detaillierte Besprechung der Ergebnisse unter Verweis auf den Abschnitt 3.3.1.2 verzichtet.

Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern des Typs NBCO mit der simultanen ICP-OES:

In Tab. 69 sind alle für die Analyse von Supraleitern des Typs NBCO ausgewählten Spektrallinien zusammengefaßt. Dabei sind die Spektrallinien, welche zur Analyse der Supraleiter und zur Berechnung der stöchiometrischen Faktoren ausgewählt wurden, fett, die lediglich zur Kontrolle der Richtigkeit verwendeten Spektrallinien kursiv gedruckt.

Tab. 69: Spektrallinien für die Analyse von Supraleitern der Typs NBCO

Element	Nd	Ba	Cu
Analysenlinien (nm)	**401,225**	**230,424**	*213,597*
	406,109	**233,527**	*224,700*
	424,738	*252,851*	**324,754**
	430,358	*413,066*	**327,396**

3.3.2 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Proben A-PBSCCO, B-PBSCCO, A-YBCO, B-YBCO und NBCO

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wurden bei jeder Analyse eines Supraleiters jeweils fünf unabhängig voneinander angesetzte Probenlösungen analysiert. Dadurch sollen zufällig auftretende Fehler z.B. in der Probenvorbereitung aufgefunden werden können. Die Kalibrierproben wurden wie auch bei der Analyse mittels sequentiellen ICP-OES „multikomponenten matrixangepasst“ angesetzt. Anders als bei der sequentiellen ICP-OES wurden die einzelnen Analyte hier jedoch eingewogen, was zu einer weiteren Verbesserung der Linearität der Kalibrierkurve führte. Die Ergebnisse der fünf Meßlösungen wurden für jeden Hauptbestandteil des jeweiligen Supraleiters zu Mittelwerten zusammengefaßt. Dabei wurden die Ergebnisse für jeweils zwei Analysenlinien eines Analyt nach einer Überprüfung mittels eines F- und t-Test zu einem Mittelwert zusammengefaßt.

3.3.2.1 Analyse der Probe A-PBSCCO mittels der simultanen ICP-OES

Bei der Probenvorbereitung wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Die Einwaagen für die fünf Stammlösungen der Proben sind in Anhang I zusammengestellt. Bei der Analyse der 1 : 100 verdünnten Probenlösungen mittels simultaner ICP-OES wurde mit drei Kalibrierproben gearbeitet. Die Zusammensetzung der durch Abwiegen angesetzten Kalibrierproben ist in Tab. 70 aufgelistet.

Tab. 70: Zusammensetzung der für die Probe A-PBSCCO verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Pb (mg/L)	Bi (mg/L)	Sr (mg/L)	Ca (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	-	-	0,48
Std 1	2,999	13,980	6,085	3,008	6,998	0,48
Std high	8,997	42,009	18,010	9,071	21,030	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte der ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben A-PBSCCO a – e in Tab. 71 zusammengefaßt.

Die im Vergleich zur sequentiellen ICP-OES deutlich höhere Präzision ist auf die kürzere Analysendauer und die daraus folgenden geringeren Einflüsse der Langzeitstabilität des Analysengerätes zurückzuführen.
Die mittels Trägergas-Heißextraktion bestimmte Konzentration von Sauerstoff liegt be 15,9 ± 0,2 % m/m. Daraus folgt eine Wiederfindungsrate für den Supraleiter A-PBSCCO von 99,73 ± 0,78 % m/m. Man kann somit von einer vollständigen Wiederfindung sprechen. Die Präzision für die Gesamtbestimmung ist mit < 1 % m/m besser als bei der sequentiellen ICP-OES und als sehr gut einzuordnen.

Tab. 71: Einzelergebnisse und Mittelwerte für die Analyse der Probe A-PBSCCO a - e

Analysenlinie (nm)			Konzentration (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)
Pb	I	216,999	7,72	0,03	0,35	7,71	0,02	0,31
Pb	II	220,353	7,70	0,02	0,24			
Bi	II	190,241	34,6	0,2	0,50	34,7	0,2	0,52
Bi	I	223,061	34,7	0,2	0,47			
Sr	II	232,235	15,90	0,06	0,40	15,8	0,2	1,09
Sr	I	460,733	15,6	0,1	0,75			
Ca	II	317,933	7,83	0,06	0,77	7,82	0,06	0,73
Ca	I	422,673	7,82	0,06	0,77			
Cu	I	324,754	17,8	0,1	0,71	17,8	0,1	0,67
Cu	I	327,396	17,8	0,1	0,71			

Die in Tab. 71 aufgelisteten Ergebnisse dienten als Grundlage zur Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung.

3.3.2.2 Bestimmung der Stöchiometrie für die Probe A-PBSCCO auf Basis einer Analyse mittels simultaner ICP-OES

Die in Tab. 72 aufgelisteten stöchiometrischen Faktoren wurden auf die Summe $\Sigma = 9{,}3$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert.

Tab. 72: Analysenergebnisse und daraus berechnete stöchiometrische Faktoren für die Probe A-PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
theoretische Stöchiometrie	0,400	1,800	2,00	2,10	3,00
bestimmte Stöchiometrie	0,403	1,797	1,95	2,11	3,03
Standardabweichung	0,001	0,009	0,02	0,01	0,02
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	0,83	-0,16	-2,55	0,73	1,18

Auf Grund der niedrigen Standardabweichungen unterscheiden sich nunmehr die für Blei, Strontium und Kupfer berechneten stöchiometrischen Faktoren signifikant von der theoretischen Stöchiometrie. Jedoch fällt für alle Analyte, mit Ausnahme von Strontium, der geringe Unterschied zwischen der bestimmten und der theoretischen Stöchiometrie mit z.T. weniger als 1 % auf. Dies zeigt, wie schon die Analyse mittels der sequentiellen ICP -OES (Abschnitt 3.2.5.2), daß die Zusammensetzung dieser Probe sehr gut mit der angestrebten Produktzusammensetzung übereinstimmt. Darüber hinaus sind auch kleine Abweichungen von der angestrebten Produktzusammensetzung auf Grund der sehr guten Präzision des Analysenverfahrens erkennbar.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich für den Supraleiter A -PBSCCO die folgende Bruttoformel ableiten:

$$\mathbf{Pb_{0,403}Bi_{1,797}Sr_{1,95}Ca_{2,11}Cu_{3,04}O_{10,8}}$$

3.3.2.3 Analyse der Probe B-PBSCCO mit der simultanen ICP-OES

Bei der Probenvorbereitung wurde wiederum wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Die Einwaagen der fünf Stammlösungen der Probe sind in Anhang I aufgelistet. Bei der Analyse der 1 : 100 verdünnten Probenlösungen mittels simultaner ICP-OES wurde mit vier

Kalibrierproben gearbeitet. Die Zusammensetzungen der durch Abwiegen hergestellten Kalibrierproben sind in Tab. 73 aufgelistet.

Tab. 73: Zusammensetzung der für die Probe B-PBSCCO verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Pb (mg/L)	Bi (mg/L)	Sr (mg/L)	Ca (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	-	-	0,48
Std 1	2,019	10,109	7,053	1,998	7,054	0,48
Std 2	4,059	15,049	10,007	4,015	10,035	0,48
Std 3	8,030	19,963	15,100	8,042	15,037	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben B-PBSCCO a – e in Tab. 74 zusammengefaßt.

Im Vergleich zur sequentiellen ICP-OES ist die Präzision der Ergebnisse für jeden Analyt i etwa gleich gut. Anders als bei der Analyse der Probe A -PBSCCO kann hier eine Verkürzung der Analysendauer die Präzision nicht weiter verbessern. Bei der Betrachtung der Rohdaten fällt jedoch auf, daß bei der Analyse der Proben B-PBSCCO b und B-PBSCCO c niedrigere Werte erhalten wurden als bei den übrigen drei Proben. Man kann also davon ausgehen, daß durch das Durchführen von Ausreißertests und nachfolgender Eliminierung von abweichenden Werten, oder eine konstantere Probenvorbereitung, eine weitere Verbesserung der Präzision möglich ist.

Tab. 74: Einzelergebnisse für die Analysen der Probe B-PBSCCO a - e

Analysenlinien (nm)			Konzentration (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (% m/m)	RSD (%)
Pb	I	216,999	6,7	0,1	1,57	6,7	0,1	1,57
Pb	II	220,353	6,7	0,1	1,74			
Bi	II	190,241	36,3	0,7	1,99	36,6	0,7	2,01
Bi	I	223,061	36,8	0,7	2,03			
Sr	II	232,235	15,3	0,2	1,41	15,3	0,2	1,66
Sr	I	460,733	15,3	0,3	2,04			
Ca	I	317,933	7,57	0,08	1,04	7,56	0,09	1,25
Ca	II	422,673	7,6	0,1	1,56			
Cu	I	324,754	18,9	0,3	1,53	18,9	0,2	1,32
Cu	I	327,396	18,9	0,2	1,24			

Die in Tab. 74 zusammengefaßten Ergebnisse dienten als Grundlage zur Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung.

3.3.2.4 Bestimmung der Stöchiometrie für die Probe B-PBSCCO auf Basis einer Analyse mittels simultaner ICP-OES

Die in Tab. 75 dargestellten stöchiometrischen Faktoren wurden auf die Summe $\Sigma = 9{,}18$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert.

Tab. 75: Analysenergebnisse und der berechneten stöchiometrischen Faktoren für die Probe B-PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
theoretische Stöchiometrie	0,340	1,84	1,91	2,03	3,06
bestimmte Stöchiometrie	0,340	1,85	1,84	2,00	3,14
Standardabweichung	0,005	0,03	0,03	0,02	0,04
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	0,12	0,68	-3,41	-1,61	2,78

Nur die stöchiometrischen Faktoren für Blei und für Bismut stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der angestrebten theoretischen Zusammensetzung überein. Auf Grund der relativen Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie kann ein deutlicher Mangel an Strontium und eine zu hohe Konzentration von Kupfer festgestellt werden. Dies zeigt, wie auch schon die Analyse mittels der sequentiellen ICP-OES (Abschnitt 3.2.5.4), daß die Zusammensetzung dieser Probe weniger gut mit der angestrebten Zusammensetzung übereinstimmt als z.B. bei der Probe A-PBSCCO.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich für den Supraleiter B-PBSCCO die folgende Bruttoformel ableiten:

$$\mathbf{Pb_{0,340}Bi_{1,85}Sr_{1,84}Ca_{2,00}Cu_{3,14}O_X}$$

3.3.2.5 Analyse der Probe A-YBCO mittels der simultanen ICP-OES

Bei der Probenvorbereitung wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Die Einwaagen der fünf Stammlösungen sind in Anhang I aufgelistet. Die 1 : 100 verdünnten Probenlösungen wurden mittels simultaner ICP-OES analysiert. Dabei wurde mit vier Kalibrierproben, die durch Abwiegen angesetzt wurden, gearbeitet (Tab. 76).

Tab. 76: Zusammensetzung der für die Probe A-YBCO verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Y (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	0,48
Std 1	2,027	6,020	4,017	0,48
Std 2	5,007	15,007	9,999	0,48
Std 3	10,000	30,032	20,267	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben A-YBCO a – e in Tab. 77 aufgelistet.

Im Vergleich zur sequentiellen ICP-OES ist für jeden Analyt die Präzision der Ergebnisse deutlich besser.
Die in Tab. 77 zusammengefaßten Ergebnisse dienten als Grundlage zur Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Tab. 77: Einzelergebnisse für die Analyse der Probe A-YBCO

Analysenlinien (nm)			Konzentration (% m/m)	SD (%)m/m	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (%)m/m	RSD (%)
Y	II	360,073	13,28	0,04	0,32	13,28	0,04	0,29
Y	II	371,030	13,27	0,04	0,34			
Ba	II	230,424	41,94	0,08	0,19	41,9	0,1	0,24
Ba	II	233,527	41,8	0,1	0,24			
Cu	I	324,754	28,80	0,06	0,22	28,82	0,08	0,29
Cu	I	327,396	28,8	0,1	0,35			

3.3.2.6 Bestimmung der Stöchiometrie für die Probe A-YBCO auf Basis einer Analyse mittels simultaner ICP-OES

Die in Tab. 78 aufgelisteten stöchiometrischen Faktoren wurden auf die Summe $\Sigma = 6{,}00$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert.

Tab. 78: Analysenergebnisse und daraus berechnete stöchiometrische Faktoren für die Probe A-YBCO

Element	Y	Ba	Cu
theoretischen Stöchiometrie	1,000	2,00	3,00
bestimmte Stöchiometrie	0,987	2,02	3,00
Standardabweichung	0,007	0,01	0,02
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	-1,29	0,79	-0,09

Auf Grund der sehr guten Präzision kann rückgeschlossen werden, daß die berechneten stöchiometrischen Faktoren für Yttrium und Barium im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mit den präparativ angestrebten Werten übereinstimmen, wobei die relative Abweichung zwischen der ermittelten und der theoretischen Stöchiometrie gering ist. Dies zeigt, wie auch schon die Analyse mittels der sequentiellen ICP-OES (Abschnitt 3.2.5.6), daß bei dieser Probe die erhaltene Produktzusammensetzung sehr gut mit der angestrebten übereinstimmt.

Aus diesen Ergebnissen kann die folgende Bruttoformel für den Supraleiter A -YBCO abgeleitet werden:

$$\mathbf{Y_{0,987}Ba_{2,02}Cu_{3,00}O_X}$$

3.3.2.7 Analyse der Probe B-YBCO mittels der simultanen ICP-OES

Bei der Probenvorbereitung wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Die Einwaagen für die fünf Stammlösungen sind in Anhang I aufgelistet. Die 1 : 100 verdünnten Probenlösungen wurden mittels simultaner ICP-OES unter Einsatz von vier Kalibrierproben analysiert. Die Zusammensetzung der durch Abwiegen hergestellten Kalibrierproben sind in Tab. 79 zusammengestellt.

Tab. 79: Zusammensetzung der für die Probe B-YBCO verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Y (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	0,48
Std 1	2,994	2,010	1,012	0,48
Std 2	15,024	10,024	5,097	0,48
Std 3	45,032	30,004	15,033	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben B-YBCO a – e in Tab. 80 zusammengefaßt.

Tab. 80: Einzelergebnisse für die Analyse der Probe B-YBCO a - e

Analysenlinie (nm)			Konzentration (% m/m)	SD (%)m/m	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (%)m/m	RSD (%)
Y	II	360,073	39,60	0,09	0,23	39,6	0,4	1,15
Y	II	371,030	39,62	0,07	0,21			
Ba	II	230,424	30,98	0,07	0,24	31,03	0,09	0,28
Ba	II	233,527	31,08	0,07	0,24			
Cu	I	324,754	14,78	0,04	0,27	14,81	0,05	0,36
Cu	I	327,396	14,84	0,05	0,33			

Im Vergleich zur sequentiellen ICP-OES ist die Präzision der Ergebnisse für jeden Analyt bei der simultanen ICP-OES deutlich besser.

Die in Tab. 80 zusammengefaßten Ergebnisse dienten als Grundlage zur Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung.

3.3.2.8 Bestimmung der Stöchiometrie der Probe B-YBCO auf Basis einer Analyse mittels der simultanen ICP-OES

Die in Tab. 81 dargestellten stöchiometrischen Faktoren wurden auf die Summe $\Sigma = 4{,}00$ der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert.

Tab. 81: Analysenergebnisse und daraus berechnete stöchiometrische Faktoren für die Probe B-YBCO

Element	Y	Ba	Cu
theoretische Stöchiometrie	2,00	1,000	1,000
bestimmte Stöchiometrie	1,97	0,999	1,031
Standardabweichung	0,02	0,003	0,004
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	-1,49	-0,09	3,06

Auf Grund der sehr guten Präzision kann man zurückschließen, daß die berechneten stöchiometrischen Faktoren für Yttrium und Kupfer, im Rahmen der Meßgenauigkeit, nicht mit den angestrebten theoretischen Werten übereinstimmen. Wieder sind jedoch die relativen Abweichungen zwischen der erhaltenen und der theoretischen Stöchiometrie für Yttrium und Barium gering. Für Kupfer muß auf Grund der Analysenergebnisse jedoch von einer zu hohen Konzentration ausgegangen werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der Analyse mittels der sequentiellen ICP-OES (Abschnitt 3.2.5.8). Von diesen Ergebnissen läßt sich die folgende Bruttoformel für den Supraleiter B-YBCO ableiten:

$$\mathbf{Y_{1,97}Ba_{0,999}Cu_{1,013}O_X}$$

3.3.2.9 Analyse der Probe NBCO mittels der simultanen ICP-OES

Bei der Probenvorbereitung wurde wie in Abschnitt 3.1 beschrieben vorgegangen. Die Einwaagen für die fünf Stammlösungen sind in Anhang I aufgelistet. Die 1 : 100 verdünnten Probenlösungen wurden mittels simultaner ICP-OES unter der Verwendung von drei Kalibrierproben analysiert. Die Zusammensetzung der durch Abwiegen angesetzten Kalibrierproben ist in Tab. 82 zusammengefaßt.

Tab. 82: Zusammensetzung der für die Probe NBCO verwendeten Kalibrierproben

Element/Säure	Nd (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	HCl (mol/L)
Std low	-	-	-	0,48
Std 1	8,039	15,038	10,037	0,48
Std 2	16,021	30,000	20,013	0,48

Die Einzelergebnisse und Mittelwerte für die ausgewählten Analysenlinien sind für die Proben NBCO a – e in Tab. 83 zusammengefaßt.

Tab. 83: Einzelergebnisse für eine Analyse der Probe NBCO a - e

Analysenlinie (nm)			Konzentration (% m/m)	SD (%)m/m	RSD (%)	Mittelwert (% m/m)	SD (%)m/m	RSD (%)
Nd	II	401,225	20,0	0,3	1,29	20,0	0,3	1,66
Nd	II	424,738	20,0	0,4	2,13			
Ba	II	230,424	37,4	0,5	1,26	37,5	0,5	1,26
Ba	II	233,527	37,6	0,5	1,24			
Cu	I	324,754	26,5	0,3	1,30	26,6	0,3	1,23
Cu	I	327,396	26,7	0,3	1,23			

Die Präzision der Ergebnisse ist mit der der sequentiellen ICP-OES vergleichbar. Die in Tab. 83 zusammengefaßten Ergebnisse wurden zur Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung verwendet.

3.3.2.10 Bestimmung der Stöchiometrie für die Probe NBCO auf Basis einer Analyse mittels simultaner ICP-OES

Die in Tab. 84 aufgelisteten stöchiometrischen Faktoren wurden auf die Summe Σ = 6,00 der theoretischen stöchiometrischen Faktoren normiert.

Der berechnete stöchiometrische Faktor für Barium weicht im Rahmen der erhaltenen Meßgenauigkeit signifikant von dem angestrebten theoretischen Wert ab. Die relative Abweichung zwischen der erhaltenen und der theoretischen Stöchiometrie ist jedoch für alle drei Analyte gering. Dies weicht etwas von den Ergebnissen der Analyse mittels der sequentiellen ICP-OES ab (Abschnitt 3.2.5.10).

Tab. 84: Analysenergebnisse und daraus berechnete stöchiometrische Faktoren für die Probe NBC

Element	Nd	Ba	Cu
theoretische Stöchiometrie	1,00	2,00	3,00
Bestimmte Stöchiometrie	1,00	1,97	3,03
Standardabweichung	0,02	0,02	0,04
Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	0,29	-1,42	0,85

Mit den Ergebnissen kann die folgende Bruttoformel für den Supraleiter NBCO abgeleitet werden:

$$\mathbf{Nd_{1,00}Ba_{1,97}Cu_{3,03}O_X}$$

3.4 Untersuchungen zur Verbesserung der Präzision durch interne Standardisierung

Bei der simultanen ICP-OES sollte untersucht werden, inwieweit sich die Präzision der Analysenergebnisse durch den Einsatz eines oder mehrerer interner Standards verbessern läßt [119, 120, 124, 126, 128]. Mit Hilfe eines internen Standards können sowohl Kurzzeitschwankungen, als auch Langzeitschwankungen des Analysensignals korrigiert werden. In erster Linie wurde hier die Möglichkeit der Korrektur von Kurzzeitschwankungen untersucht. Dazu wurden die Elemente Kobalt, Iridium, Lithium, Mangan, Scandium und Yttrium als interne Standards verwendet. Die internen Standards wurden dazu abgewogen und den drei Lösungen der Probe A -PBSCCO sowie den entsprechenden Kalibrierproben zugegeben. Die Intensitäten der in Tab. 85 aufgelisteten Atom- und Ionen-Linien dieser internen Standards wurden bei jeder Analyse mit gemessen.

Tab. 85: Spektrallinien der als interne Standards verwendeten Analyte

Atom-/Ionen-Linie des internen Standards (nm)			Atom-/Ionen-Linie des internen Standards (nm)		
Co	II	236,380	Mn	II	257,606
Co	II	238,892	Mn	II	260,563
Co	I	252,897	Mn	II	270,100
			Mn	I	279,480
Ir	I	205,224	Mn	I	403,066
Ir	I	208,880			
Ir	II	224,268	Sc	II	336,127
Ir	I	237,278	Sc	II	357,246
Li	I	413,313	Y	II	242,215
Li	I	460,307	Y	I	290,875
Li	I	610,373	Y	II	324,227
			Y	I	452,730

Die Software des verwendeten ICP‘s Optima 3300 XL ermöglicht es, nach einer Analyse jeder Analysenlinie eine Spektrallinie eines internen Standards zuzuordnen. Um alle Möglichkeiten zu untersuchen, wurde im nachhinein jede gemessene Spektrallinie eines internen Standards jeder Analysenlinie eines der metallischen Hauptbestandteile der Supraleiterprobe zugeordnet und neu ausgewertet. Die so erhaltenen Ergebnisse für die drei Probenlösungen wurden, getrennt nach Analyt und nach der Präzision sortiert, und in „Hitlisten“ dargestellt. Von einer signifikanten Verbesserung der Präzision des Ergebnisses

für eine Analysenlinie wurde ausgegangen, wenn bei mindestens zwei der untersuchten Probenlösungen eine deutliche Verbesserung der Präzision zu erkennen war.
Dabei wurde festgestellt, daß keineswegs die Kombination einer Atom-Linie eines Analyten mit der Atom-Linie eines internen Standards, bzw. zweier Ionen-Linien immer zu dem gewünschten Ergebnis führt. Als entscheidend für eine Verbesserung der Präzision stellte sich vielmehr die Übereinstimmung der Integrationszeit sowie der Detektor-Auslesefrequenz für die Analysen- und Bezugslinie heraus. Zusätzlich sollten die Intensitäten der Analysen- und Bezugslinien von gleicher Größenordnung sein. Als Auszug aus der Liste mit den größten Verbesserungen in Bezug auf die Präzision sind in Tab. 86 die Ergebnisse für vier Analysenlinien eines Hauptbestandteiles des Supraleiters und der erfolgreichen Bezugslinien aufgelistet.

Tab. 86: Auszug aus der Liste möglicher Kombinationen von Analysen- und Bezugslinie

Analysenlinie			Bezugslinie		
Cu	I	324,754 n	Sc	II	336,127 n
Cu	I	327,396 n			
Bi	I	222,821 n	Ir	II	224,268 n
Bi	I	223,061 n			

In Tab. 87 werden die Analysenergebnisse mit der zugehörigen Präzision, ausgedrückt in Form der relativen Standardabweichung, für die in Tab. 86 vorgestellten Kombinationen mit Ergebnissen ohne internen Standardisierung verglichen.

Tab. 87: Vergleich der Ergebnisse mit und ohne interne Standardisierung

Analysenlinie (nm)			Konzentration ohne interne Standardisierung (% m/m)	RSD (%)	Konzentration mit interner Standardisierung (% m/m)	RSD (%)
Cu	I	324,752	18,00	0,22	17,83	0,02
Cu	I	327,396	17,90	0,22	17,79	0,02
Bi	I	222,821	34,7	1,18	38,1	0,63
Bi	I	223,061	34,5	1,13	37,8	0,61

Hier kann man gut erkennen, daß der Einsatz einer Atom-Linie für den Analyten nicht unbedingt die Verwendung einer Atom-Linie für den internen Standard bedingt, um eine deutliche Verbesserung in Bezug auf die Präzision zu erhalten. Gleichzeitig kann man jedoch auch erkennen, daß sich durch die Verknüpfung eines internen Standards die Analysenergebnisse für die Analyte selbst verändern. Für Kupfer ist eine leichte, aber signifikante Verminderung der Konzentration um ca. 0,2 % (m/m), für Bismut eine deutliche Erhöhung um ca. 4 % (m/m) zu v erzeichnen. Die Ursache für diese Veränderungen der Analytkonzentration konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht ermittelt werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß durch eine interne Standardisierung zwar oft eine Verbesserung der Präzision erreicht werden kann, die Wahl des geeigneten internen Standards jedoch einer ausführlichen Untersuchung bedarf, da es möglicherweise auch zu einer Verfälschung der Analysenergebnisse kommen kann. Eine geeignete Analysenvorschrift für die Analyse von Supraleitern des Typs PBSCCO konnte im Rahmen dieser Voruntersuchungen nicht ausgearbeitet werden.
An dieser Stelle muß deutlich darauf hingewiesen werden, daß die im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen erwähnte Präzision sich grundlegend von derjenigen in Abschnitt 3.2 und 3.5, bei den Analysen der Supraleiter, vorgestellten Präzision unterscheidet. Nicht zuletzt auf Grund der Ergebnisse dieser Untersuchungen zur internen Standardisierung wurde bei den Analysen der Supraleiter darauf verzichtet, die von den Analysengeräten angegebenen Wiederholstandardabweichungen als Werte für die Präzision der Analysenergebnisse zu übernehmen. Stattdessen wurde die Standardabweichung der Analysenergebnisse von fünf unabhängigen Probenlösungen als Maß für die Präzision genommen.

3.5 Röntgenfluoreszenzanalyse von Supraleitern

3.5.1 Probenvorbereitung in der Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Analyse von Supraleitern mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie bedarf es einer grundsätzlich anderen Vorbereitung von Analysen- und Kalibrierproben als bei der ICP-OES. Um die Supraleiterproben mit dem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer ARL Fisons 8410 XRF analysieren zu können, wurden mit Hilfe eines Schmelzaufschlusses Lithiumborat-Schmelztabletten hergestellt. Dazu werden ca. 250 mg der Supraleiterprobe zu ca. 8 g Fluorex Co Schmelzmittel in einen Platintiegel gegeben und diese Mischung in einem Induktionsofen aufgeschmolzen. Nach dem Aufschmelzen wird eine Spatelspitze Kaliumiodid als Fließmittel zugegeben und die Schmelze durch Schwenkbewegungen erneut gut durchmischt, bevor sie in eine Platinschale ausgegossen wird. Der gesamte Aufschlußprozeß ist voll automatisiert.

Um die Auswirkung von Interelementeffekten zu minimieren, wurden die Analyte in dem Verhältnis in die Kalibrierproben gegeben, wie sie in etwa auch im zu analysierenden Supraleiter vorliegen. Dazu wurden für den Supraleiter Typ PBSCCO PbO_2, Bi_2O_3, $SrCO_3$, CaO und CuO, und für den Supraleiter Typ YBCO Y_2O_3, $BaCl_2$ und CuO abgewogen und zu ca. 8 g Fluorex Co Schmelzmittel gegeben. Das CaO wurde vor der Verwendung in einem Muffelofen geglüht, um es von Wasser zu befreien. Es wurden bei der Kalibrierung ausschließlich Substanzen des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder höher eingesetzt.

3.5.2 Analyse des Supraleiters -PBSCCO mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Um statistische Fehler durch die Qualität der Schmelztabletten auszugleichen, wurden alle Analysensignale auf den internen Standard Kobalt bezogen. In Tab. 88 werden für die Probe A-PBSCCO die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse mit denen der Analyse mittels ICP-OES verglichen. Bei der Analyse mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie wurde mit acht Kalibrierproben gearbeitet. Die Integrationszeit pro Fluoreszenzlinie betrug 10 Sekunden. Für jede Probe wurden, wie auch bei der ICP -OES, fünf Bestimmungen durchgeführt.

Tab. 88: Analysenergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Analyse mittels ICP-OES für die Probe A-PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
Röntgenfluoreszenzanalyse					
Konzentration (% m/m)	7,76	35,2	17,8	7,68	17,4
Standardabweichung (% m/m)	0,09	0,5	0,1	0,04	0,2
Sequentielle ICP-OES					
Konzentration (% m/m)	7,8	34,6	16,1	7,78	18,2
Standardabweichung (%m/m)	0,1	0,5	0,1	0,07	0,3
Simultane ICP-OES					
Konzentration (% m/m)	7,71	34,7	15,8	7,82	17,8
Standardabweichung (% m/m)	0,02	0,2	0,2	0,06	0,1

Aus dem Vergleich der Ergebnissen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie und den Analysen mittels ICP-OES geht hervor, daß bei Strontium und Bismut Mehrbefunde auftreten. Die Ergebnisse für Blei, Calcium und Kupfer weichen dagegen deutlich geringer von den Werten der ICP-OES ab, bzw. sie stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit diesen überein. Die Präzision der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden in Form der Standardabweichung der Ergebnisse von fünf Proben angegeben und ist von der gleichen Größenordnung wie bei der ICP-OES.

Bei Betrachtung der in Tab. 92 aufgelisteten, berechneten stöchiometrischen Faktoren fällt vor allem der hohe Wert für Strontium auf. Dieser geht auf einen Überbefund an Strontium für die $K_{\alpha 1,2}$-Fluoreszenzlinie zurück. Der Grund für diesen Mehrbefund konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden, er ist vermutlich auf das bei der Präparation der Kalibrierproben verwendete $SrCO_3$ zurückzuführen. Es ist auch offensichtlich, daß alle anderen stöchiometrischen Faktoren davon mit beeinflußt werden.

Tab. 89: Berechnete stöchiometrische Faktoren für die Probe A-PBSCCO

Element Fluoreszenzlinie	Pb $L_{\alpha 1}$	Bi $L_{\alpha 1}$	Sr $K_{\alpha 1,2}$	Ca $K_{\alpha 1,2}$	Cu $K_{\alpha 1,2}$
theoretische Stöchiometrie	0,400	1,80	2,00	2,10	3,00
bestimmte Stöchiometrie	0,398	1,79	2,16	2,04	2,91
Standardabweichung	0,005	0,02	0,02	0,01	0,03
relative Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	-0,43	-0,46	8,00	-2,96	-2,93

Aus den Ergebnissen der Röngenfluoreszenzanalyse läßt sich die folgende Bruttoformel für die Supraleiterprobe A-PBSCCO ableiten:

$$\mathbf{Pb_{0,398}Bi_{1,79}Sr_{2,16}Ca_{2,04}Cu_{2,91}O_X}$$

3.5.3 Analyse des Supraleiters B-PBSCCO mittels Röntgenfluoreszenz-spektrometrie

Bei der Probenvorbereitung wurde wie in Absatz 3.5.2 beschrieben vorgegangen. In Tab. 90 werden die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse für die Probe B -PBSCCO und die Ergebnissen der Analyse mittels ICP-OES verglichen.

Tab. 90: Analysenergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und der ICP-OES für die Probe B-PBSCCO

Element	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
Röntgenfluoreszenzanalyse					
Konzentration (% m/m)	6,83	36,6	16,97	7,46	17,89
Standardabweichung (% m/m)	0,05	0,3	0,05	0,03	0,07
Sequentielle ICP-OES					
Konzentration (% m/m)	6,5	35,4	15,4	7,51	19,2
Standardabweichung (% m/m)	0,2	0,3	0,1	0,05	0,1
Simultane ICP-OES					
Konzentration (% m/m)	6,7	36,6	15,3	7,56	18,9
Standardabweichung (% m/m)	0,1	0,7	0,2	0,09	0,2

Man erkennt, daß auch hier die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzspektrometrie für Strontium deutlich über denen der ICP-OES liegen. Die Ergebnisse für Kupfer hingegen liegen deutlich unter denen der ICP -OES. Die Ursache hierfür konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht ermittelt werden. Die Werte für Blei, Bismut und Calcium weichen nur geringfügig von den Ergebnissen der ICP-OES ab, oder stimmen mit diesen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Die Präzision ist bei der Röntgenfluoreszenzanalyse geringfügig besser als bei den Analysen mittels ICP-OES.

Die Über- bzw. Unterbefunde für Strontium und Kupfer beeinflussen auch die stöchiometrischen Faktoren der anderen metallischen Hauptbestandteile des Supraleiters (Tab. 91).

Tab. 91: Berechneten stöchiometrische Faktoren für die Probe B-PBSCCO

Element Fluoreszenzlinie	Pb $L_{\alpha 1}$	Bi $L_{\alpha 1}$	Sr $K_{\alpha 1,2}$	Ca $K_{\alpha 1,2}$	Cu $K_{\alpha 1,2}$
theoretische Stöchiometrie	0,340	1,84	1,910	2,030	3,06
bestimmte Stöchiometrie	0,348	1,85	2,044	1,965	2,97
Standardabweichung	0,003	0,01	0,006	0,007	0,01
relative Abweichung von theoretischen Stöchiometrie (%)	2,39	0,54	7,03	-3,19	-2,86

Aus den in Tab. 91 dargestellten Ergebnissen der Röngenfluoreszenzanalyse läßt sich die folgende Bruttoformel für die Supraleiterprobe B-PBSCCO ableiten:

$$\mathbf{Pb_{0,348}Bi_{1,85}Sr_{2,044}Ca_{1,965}Cu_{2,97}O_X}$$

3.5.4 Analyse des Supraleiters -YBCO mittels Röntgenfluoreszenz-spektrometrie

Auch hier wurde bei der Probenvorbereitung wie in Absatz 3.5.2 beschrieben vorgegangen. In Tab. 92 werden die mit der Röntgenfluoreszenzanalyse und der ICP-OES für die Probe A-YBCO erhaltenen Ergebnissen verglichen.

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse stimmen in keinem Fall innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Ergebnissen der Analyse mittels ICP-OES überein. Dabei sind die Ergebnisse für Barium und Kupfer deutlich niedriger als bei der ICP-OES. Die Ursache dafür konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht ermittelt werden. Die Präzision der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist von der selben Größenordnung wie bei der ICP-OES.

Die Unterbefunde bei Barium und Kupfer beeinflussen auch die stöchiometrischen Faktoren der anderen metallischen Hauptbestandteile des Supraleiters (Tab. 93). Für Barium wurden die Analysen alternativ mit der $K_{\alpha 1,2}$-Fluoreszenzlinie durchgeführt, wobei jedoch die Präzision der Ergebnisse deutlich niedriger ausfiel.

Tab. 92: Analysenergebnisse nach der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Ergebnisse der ICP-OES Analyse für die Probe A-YBCO

Element	Y	Ba	Cu
Röntgenfluoreszenzanalyse			
Konzentration (% m/m)	13,63	39,40	27,7
Standardabweichung (% m/m)	0,04	0,05	0,3
Sequentielle ICP-OES			
Konzentration (% m/m)	13,3	42,2	29,4
Standardabweichung (% m/m)	0,1	0,6	0,3
Simultane ICP-OES			
Konzentration (% m/m)	13,28	41,9	28,82
Standardabweichung (% m/m)	0,04	0,1	0,08

Tab. 93: Analysenergebnisse der berechneten stöchiometrischen Faktoren für die Probe A-YBCO

Element Fluoreszenzlinie	Y $K_{\alpha 1}$	Ba $L_{\alpha 1}$	Cu $K_{\alpha 1,2}$
theoretische Stöchiometrie	1,000	2,000	3,000
bestimmte Stöchiometrie	1,051	1,966	2,98
Standardabweichung	0,003	0,003	0,03
relative Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	5,10	-1,69	-0,57

Aus den in Tab. 93 dargestellten Ergebnissen der Röngenfluoreszenzanalyse läßt sich die folgende Bruttoformel für die Supraleiterprobe A-YBCO ableiten:

$$\mathbf{Y_{1,051}Ba_{1,966}Cu_{2,98}O_X}$$

3.5.5 Analyse des Supraleits B-YBCO mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Wie bei der Probe A-YBCO wurde auch hier bei der Probenvorbereitung wie in Absatz 3.5.2 beschrieben vorgegangen. In Tab. 94 werden die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und die Ergebnisse der ICP-OES für die Probe B-YBCO verglichen.
Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse für Yttrium stimmen gut mit denen der ICP-OES überein. Die Ergebnisse für Barium und Kupfer sind allerdings, wie schon bei der Probe A-YBCO, deutlich niedriger als die Ergebnisse der ICP-OES. Die Ursache hierfür könnte in Abweichungen der Konzentrationen in den Kalibrierproben von den Sollwerten begründet liegen. Die Präzision der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse ist von der selben Größenordnung wie bei der ICP-OES.
Die Unterbefunde bei Barium und Kupfer beeinflussen auch die stöchiometrischen Faktoren für die anderen metallischen Hauptbestandteile des Supraleiters (Tab. 95).

Tab. 94: Analysenergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und der ICP-OES für die Probe B-YBCO

Element	Y	Ba	Cu
Röntgenfluoreszenzanalyse			
Konzentration (% m/m)	40,4	28,43	13,7
Standardabweichung (% m/m)	0,1	0,06	0,1
Sequentielle ICP-OES			
Konzentration (% m/m)	40,6	31,4	15,3
Standardabweichung (% m/m)	0,8	0,4	0,2
Simultane ICP-OES			
Konzentration (% m/m)	39,6	31,03	14,81
Standardabweichung (% m/m)	0,4	0,09	0,05

Tab. 95: Analysenergebnisse und daraus berechnete stöchiometrische Faktoren für die Probe B-YBCO

Element Fluoreszenzlinie	Y $K_{\alpha 1}$	Ba $L_{\alpha 1}$	Cu $K_{\alpha 1,2}$
theoretische Stöchiometrie	2,000	1,000	1,00
bestimmte Stöchiometrie	2,075	0,944	0,98
Standardabweichung	0,008	0,002	0,01
relative Abweichung von der theoretischen Stöchiometrie (%)	3,73	-5,56	-1,91

Aus den in Tab. 94 dargestellten Ergebnissen der Röngenfluoreszenzanalyse läßt sich die folgende Bruttoformel für die Supraleiterprobe B-YBCO ableiten:

$$\mathbf{Y_{2,075}Ba_{0,944}Cu_{0,98}O_X}$$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Röntgenfluoreszenzanalyse grundsätzlich zur Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Supraleitern geeignet ist. Zur Erhöhung der Richtigkeit ist allerdings eine weitergehende Evaluierung von geeigneten Verbindungen für die Präparierung von Kalibrierproben notwendig. Im Rahmen der Untersuchungen wurde darüber hinaus festgestellt, daß die Zählraten für die einzelnen Analyte bei den Schmelztabletten über einen Zeitraum von mehr als einem halben Jahr stabil blieben. Dies läßt vermuten, daß z.B. einmal präparierte Kalibrierstandards über einen längeren Zeitraum verwendet werden können und auch als “In house Referenzproben“ verwendet werden können.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Bei modernen Werkstoffen wie z.B. Keramiken oder Hochtemperatur-Supraleitern, die sich häufig aus einer Vielzahl von Bestandteilen zusammensetzen, kommt der umfassenden, produktionsbegleitenden Charakterisierung der Werkstoffe eine entscheidende Bedeutung zu. Ohne eine solche umfassende Charakterisierung ist eine Kontrolle der Produktqualität nicht möglich. Ein wichtiges Merkmal für die vorgegebene Produktqualität ist im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter die stöchiometrische Zusammensetzung der Zwischen- und Endprodukte. Denn nur bei bestimmten Massenverhältnissen der einzelnen Hauptbestandteile ist gewährleistet, daß im letzten Produktionsschritt eine supraleitende Phase gebildet wird. Alle Fremdphasen erhöhen den elektrischen Widerstand und vermindern so die supraleitenden Eigenschaften, oder verhindern sogar gänzlich das Auftreten des supraleitenden Effektes.

Dies verdeutlicht die Notwendigkeit der Entwicklung von Analysenverfahren, die mit hoher Richtigkeit, Präzision und vertretbarem Aufwand Bestimmungen der stöchiometrischen Zusammensetzung von Supraleitermaterialien ermöglichen. Die klassischen naßchemischen Methoden erfüllen zwar die Anforderungen hinsichtlich der Richtigkeit und Präzision, können aber auf Grund des hohen Arbeitsaufwandes und der damit verbundenen langen Analysendauer nicht zur produktionsbegleitenden Qualitätskontrolle eingesetzt werden. Grundsätzlich eignen sich eine Vielzahl von instumentellen analytischen Methoden zur Bestimmung der metallischen Hauptbestandteile bei verschiedenen Supraleitern.

Mit Blick auf die Probenvorbereitung und ihre hohe Multielementkapazität wurde die ICP-OES als Analysenmethode auf ihre Eignung für die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Supraleitern hin untersucht. Alternativ dazu wurde in der vorliegenden Arbeit die Einsatzmöglichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

Bei der Probenvorbereitung für die ICP-OES wurde besonders Wert darauf gelegt, repräsentative und hochpräzise Ergebnisse zu erhalten. Dazu wurden von jeder Supraleiterprobe jeweils fünf Teilproben der vollständigen Probenvorbereitung unterzogen. Als Aufschlußreagenz wurde Salzsäure dem Einsatz von Salpetersäure vorgezogen, da sich dadurch ein Aufschluß bereits bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten vollständig durchführen ließ. Bei Supraleitern des Typs PBSCCO ließ sich ein Ausfallen von $BiCl_3$ durch einen permanenten Überschuß von Salzsäure vermeiden. Die Untersuchung verschiedener pneumatischer Zerstäuber zeigte, daß alle für die Analyse von wäßrigen Lösungen in der ICP-OES eingesetzten Zerstäuber auch für die Analyse von Supraleitern eingesetzt werden können. Mit dem “Cross-Flow“ Zerstäuber konnte jedoch im Vergleich zu den anderen untersuchten Zerstäubern die beste Präzision erreicht werden.

Vor der Analyse mittels ICP-OES wurden die Probenlösungen soweit verdünnt, daß eine Konzentration von ca. 40 $mg_{(Probe)}/L$ vorliegt. Dies ermöglicht auch für Blei und Neodym Bestimmungen mit guter Präzision durchzuführen. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Auswahl der verwendeten Emissionslinien zum Teil einen unmittelbaren Einfluß auf die Präzision der Ergebnisse hat. Hier spielen das Linienprofil, das Signal-/Untergrund-Verhältnis und das Signal-/Rausch-Verhältnis eine wichtige Rolle. Weiterhin konnte anhand von Interferenzuntersuchungen gezeigt werden, daß auch ohne das Auftreten von direkten

spektralen Interferenzen nahezu bei allen Hauptbestandteilen der untersuchten Supraleiter wechselseitige Beeinflussungen der Analysensignale auftreten. Da auch die Säure einen deutlichen Einfluß auf die Intensitäten aller Analysenlinien hat, ist es notwendig, eine im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene „multikomponenten matrixangepaßte“ Kalibrierung durchzuführen. Dabei werden in den Kalibrierproben die metallischen Hauptbestandteile der jeweiligen Supraleiterprobe in dem selben Verhältnis, wie sie auch in der Probe vorliegen, gemischt. Dies setzt Vorkenntnisse über die Probenzusammensetzung voraus, die z.B. durch Angaben des Herstellers oder Vorversuche erhalten werden können.
Entscheidend für die Auswahl der Analysenlinien ist auch der verwendete Detektor. Hier traten bei der sequentiellen und der simultanen ICP -OES zum Teil deutliche Unterschiede auf, die dazu führten, daß für beide eine getrennte Verfahrensentwicklung durchgeführt werden mußte. Durch die Verwendung von zwei bis vier Analysenlinien pro Analyt bei der entwickelten Analysenprozeduren gelang es, die Zuverlässigkeit der Ergebnisse im Hinblick auf mögliche Ausreißer deutlich zu erhöhen.
Durch den Einsatz der simultanen ICP-OES kann die Analysendauer deutlich verkürzt werden. So werden z.B. für die Analyse einer Lösung des Supraleiters A -PBSCCO unter der Verwendung von 10 Analysenlinien für die sequentielle ICP-OES ca. 15 min benötigt. Für die Analyse der gleichen Lösung mit der simultanen ICP-OES und 20 Analysenlinien werden nur ca. 5 min benötigt. Man kann also davon ausgehen, daß sich die Analysendauer durch den Einsatz der simultanen ICP-OES auf ein Drittel reduziert. Damit wird es möglich, eine Analyse von fünf Probenlösungen unter Verwendung von vier Kalibrierproben innerhalb einer Stunde durchzuführen.
Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Analysen der drei untersuchten Typen von Supraleitern mit guter Präzision durchgeführt werden kann. Dabei konnte mit Hilfe der simultanen ICP-OES gegenüber der sequentiellen ICP-OES die Präzision, ausgedrückt in Form der relativen Standardabweichung, noch geringfügig auf Werte von zum Teil unter 1 % verbessert werden. Die Analysenfehler bei beiden ICP-Methoden sind so klein, daß auch geringe Abweichungen von der theoretischen Stöchiometrie in vielen Fällen signifikant unterschieden werden können. Damit wird eine Qualitätskontrolle der Supraleiterproduktion möglich. Dies gilt insbesondere, da auch Zwischenprodukte für die Synthese von Supraleitern, wie Nitratlösungen, mit Hilfe der entwickelten Analysenprozeduren mit hoher Präzision analysiert werden können.
Ein Vorversuch zur Bestimmung des nichtmetallischen Hauptbestandteiles Sauerstoff in der Probe A-PBSCCO mittels Trägergas-Heißextraktion konnte einwandfrei durchgeführt werden. Zum Einen ist die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs auf diese Weise möglich, zum Anderen konnte zusammen mit dem für Sauerstoff erhaltenen Analysenwert eine Wiederfindungsrate bestimmt werden. Für die Probe A -PBSCCO erhält man so nach

Analyse mittels sequentieller ICP-OES eine Wiederfindungsrate von 100,4 ± 1,3 % m/m, nach Analyse mittels simultaner ICP-OES eine Wiederfindungsrate von 99,73 ± 0,78 % m/m. Damit kann man in beiden Fällen von einer vollständigen Wiederfindung ausgehen.
Mit den Untersuchungen zur internen Standardisierung konnte gezeigt werden, daß damit zwar die Kurzzeitstabilität der Analysensignale erhöht werden kann, dies jedoch mitunter zu Lasten der Richtigkeit gehen kann. Um die interne Standardisierung bis zur Einsatzreife für Routineanalysen weiterzuentwickeln, sind somit weitere Untersuchungen notwendig.
Weiter konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß auch die Röntgenfluoreszenzanalyse grundsätzlich für die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung geeignet ist. In einer Arbeitsvorschrift konnte eine Probenvorbereitung und Herstellung von Kalibrierproben ausgearbeitet werden, die es gestattet, repräsentative Ergebnisse zu erzielen, die hinsichtlich der Präzision von der gleichen Güte wie bei der ICP-OES sind. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß, um die Richtigkeit d er Ergebnisse zu erhöhen, weitere Untersuchungen mit anderen, bzw. besser charakterisierten, bei der Kalibrierung eingesetzten Primärsubstanzen notwendig sind.
Da für Supraleiter keine zertifizierten Referenzsubstanzen existieren, kann eine Überprüfung der Richtigkeit des Analysenverfahrens nur sehr eingeschränkt erfolgen. Grundsätzlich wäre es erstrebenswert, solche Referenzsubstanzen käuflich erhalten zu können, und durch Ringversuche die Richtigkeit sowohl bei der Analyse mittels ICP-OES als auch bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie überprüfen zu können.

Das im Rahmen dieser Arbeit erarbeitete Analysenverfahren mit der simultanen ICP -OES wird inzwischen von der Firma Merck KGaA in der Qualitätskontrolle für Supraleitermaterialien eingesetzt.

5. Geräte und Chemikalien

5.1 Geräte

Analysenwaage	Modell 2474, Fa. Satorius, Göttingen
Datenaquisition	LabView AT-MIO-16, Fa. National Instruments, München
Meßkolben	50 mL, 100 mL u. 1000 mL, Fa. Brand, Wertheim
peristaltische Pumpe	Perimax Antipuls, Fa. Spetec, Erding
Pipetten	Transferpipetten 1-10 mL, Fa. Brand, Wertheim
	Mikroliterpipetten (10-100 µL, 100-1000 µL),
	Fa. Eppendorff, Eppendorff
REM-Mikroskop	Cambridge Stereo Scan 360, Fa. Leica, Cambridge, England
RFA	8410 XRF, Fa. ARL Fisons, Offenbach
sequenz ICP	JY 24, Fa. Jobin Yvon, Grasbrunn
simultan ICP	OPTIMA 3300 XL, Fa. Perkin Elmer, Überlingen
Wasseraufbereitungssystem	MilliQ, Fa Millipore, Eschborn

5.2 Chemikalien

Argon	4.6, Fa. Messer Griesheim
Ba-Standard	Titrisol, 1.09968, Fa. Merck
Ba-Standard	für ICP, 1.02603, Fa. Merck
$BaCl_2$	Suprapur, 1.01716, Fa. Merck
Bi-Standard	Titrisol, 1.09898, Fa. Merck
Bi-Standard	für ICP, 1.02605, Fa. Merck
Bi_2O_3	Selectipur, 1.01862, Fa. Merck
Ca-Standard	Titrisol, 1.09943, Fa. Merck
Ca-Standard	für ICP, 1.02611, Fa. Merck
CaO	Puratronic, 8976108, Fa. Johnson Mattey
Cu-Standard	Titrisol, 1.09987, Fa. Merck
Cu-Standard	für ICP, 1.02630, Fa. Merck
CuO	z.A., 1.02768, Fa. Merck
Fluorex Co	Fa. Industries Chimiques, Du Pays-Haut
Nd-Standard	für ICP, 1.02639, Fa. Merck
Pb-Standard	Titrisol, 1.09969, Fa. Merck
Pb-Standard	für ICP, 1.02607, Fa. Merck
PbO_2	z.A., 1.07401, Fa. Merck
Salpetersäure HNO_3	65%, 07006, Fa. Merck
Salzsäure HCl	37%, 07102, Fa. Riedel de Haen
Salzsäure HCl	30 %, Suprapur, 1.00318, Fa. Merck
Sr-Standard	Titrisol, 1.09993, Fa. Merck
Sr-Standard	für ICP, 1.02658, Fa. Merck
$SrCO_3$	Selectipur, 1.07861, Fa. Merck
Y-Standard	für ICP, 1.02669, Fa. Merck
Y_2O_3	1.12412, Fa. Merck

6. Literaturverzeichnis

[1] M.B. Maple, „High-temperature superconductivity”, J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 18-30 (1998)

[2] J. Rieger, M. Leghissa, J. Wiezoreck, H.-P. Krämer, G. Ries and H.W. Neumüller, „Development of a 10 m long superconducting multistrand conductor for power transition cables“, Supercond. Sci. Technol. **11**, 902 – 908 (1998)

[3] U. Balachandran, V. Selvamanickam, P. Haldar, M. Lelovic and N. G. Eror, „Development of Ag-clad Bi-2223 superconductors for electric power applications“, Supercond. Sci. Technol. **11**, 978 – 981 (1998)

[4] K. Likharev, „Superconductors speed up computation“, Physics World **10**, No. 5, 39-43 (1997)

[5] M. Quilitz, A. Arce and W. Goldacker, „The influence of cation stoichiometry on the critical currents and the phase formation in Ag-sheathed Bi(2223) tapes“, Supercond. Sci. Technol. **11**, 668 – 674 (1998)

[6] C. Mao, L. Zhou, F. Cui and H. Li, „Optimization of a new modified wet-chemistry process for the synthesis of BPSCCO superconductor precursor powders with specific stoichiomety“, J. Mater. Chem. **8**, 1451-1456 (1997)

[7] N. I. Shevtsov, A. B. Blank, Z. M. Nartova, I. I. Mirenskaya, L. P. Éksperiandova and S. Yu. Sumarokov, „X-ray fluorescence spectrometric analysis of high-temperature superconductors“, Zavod. Lab. **56**, 10 –12 (1990)

[8] O. Eibl, „The high-T_c compound $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$: features of the structure and microstructure relevant for devices in magnet and energy technology“, Supercond. Sci. Technol. **8**, 833-861 (1995)

[9] S. X. Dou and H. K. Liu, „Ag-sheathed Bi(Pb)SrCaCuO superconducting tapes“, J. Mater. Chem. **7**, 1451-1456 (1997)

[10] B. Zeimetz, S. X. Dou and K. Liu, „Recrystallization effects and grain size in Bi-2223 tapes“, Supercond. Sci. Technol. **11**, 1082-1086 (1998)

[11] A. V. Antonov, P. K. Spicyn, S. B. Il'kova, S. A. Kuznetsov, L. F. Oparina, V. S. Luparev, S. V. Mazgalin, Yu. A. Karpov and V. I. Paneva, „Analytic Inspection o Technology and Quality of High-Temperature Superconducting Materials“, Zavod. Lab. **56**, 33-37 (1990)

[12] O. Grossmann and A.N. Turanov, „Spectrophotometric multi-component determination of yttrium, barium and copper in microsamples of $YBa_2Cu_3O_x$ ceramics with non-additive behaviour of analytes“, Anal. Chim. Acta **257**, 195-202 (1992)

[13] E.A. Gautier, R.T. Gettar and R.E. Servant, „Simultaneous determination o lanthanum, strontium and copper in superconductor materials by ion chromatography“, Anal. Chim. Acta **283**, 350-353 (1993)

[14] A. A. Nechitailov, A. P. Nechitailov, V. N. Gurin, M. V. Krasin'kova, V. V. Prokof'ev and N. F. Kartenko, „Determination of the basic elements in a $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ high-temperature superconductor“, Zavod. Lab. **56**, 4-6 (1990)

[15] S. Scheurel, E. Kemnitz, G. N. Maso, S. Y. Kasin, S. W. Naumov and Y. N. Badun, „Determination of the complete stoichiometry of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-superconductors“, Fresenius J. Anal. Chem. **340**, 353-356 (1991)

[16] I. Vogel, R. Kucharkowski and G. Krabbes, „Titrimetric determination of the stoichiometric composition of ceramic high-temperature superconducting materials“, Fresenius J. Anal. Chem. **357**, 69-73 (1997)

[17] Z. A. Krastin'sh and Ya. K. Vaivads, „Determining copper, yttrium and barium in high-temperature superconducting materials“, Zavod. Lab. **56**, 15-17 (1990)

[18] P. Karduck, Z. Strbacki and D. Bonnenberg, „Quantitative Electron Probe Microanalysis of Y-Ba-Cu-O superconducting materials“, Mikrochim. Acta **II**, 161-172 (1990)

[19] K. Kaneko, H. Kaneko, H. Ihara, T. Hoshino, K. Okai, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jyo and H. Unoki, „Determination of the Metallic Elements in high-T_c Superconductors M-X-Cu-O (M = Ba, Sr, X = Y, La) System by an Isotachophoresis Method and X-ray Fluorescence Method.“, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **184**, 297-301 (1990)

[20] R. Sandrik, A. P. Kobzev, D. M. Shiokov and V. Kliment, „Application of PIXE and RBS methods in the analysis of thin films of high-T_c superconductors“, Nucl. Instrum. Methods **B 75**, 392-396 (1993)

[21] I. G. Yudelevich, B. I. Zaksas, V. P. Shaburova and A.S. Cherevko, „Analysis of High-Temperature Superconducting Materials by Atomic Absorption and Atomic Emission methods“, Atom. Spectrosc. **13**, 108-111 (1992)

[22] A.I. Drobyshev, Yu. I. Turkin and N. M. Yakimova, „Use of the Atomic Emission Spectroscopy Method for estimation of the stoichiometric ratios of elements in High-Temperature Superconducting Materials based on Bi-Sr-Ca-Cu-O“, J. Appl. Spectrosc. **60**, 1-4 (1994)

[23] Römpp, „CD Römpp Chemie Lexikon-Version 1.0“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York (1995)

[24] J. W. Lynn, „High Temperature Superconductivity“, Springer-Verlag, Stuttgart, New York (1990)

[25] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, „Physik für Ingenieure“, VDI-Verlag, Düsseldorf (1989)

[26] J. G. Bednorz and K. G. Müller, „Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System“, Z. Phys. **B 64**, 189-193 (1986)

[27] R. M. Hazen, „The Breakthrough: The race for the superconductor“, Summit Books, New York (1988)

[28] P. W. Anderson, „The Theory of High T_C Superconductivity“ in: J. Ashkenazi, F. Zuo, G. C. Vezzoli and B. M. Klein (Ed.): High Temperature Superconductivity Physical Properties, Microscopic Theory and Mechanisms, Plenum Press, New York (1991)

[29] R. F. Service, „Could Charge Stripes be a Key to Superconductivity?“, Science **283**, 1106-1108 (1999)

[30] A. V. Balatsky and Z.-X. Shen, „Is this why T_C is so low?“, Science **284**, 1137-1138 (1999)

[31] D. J. Scalapino, „The Cuprate Pairing Mechanism“, Science **284**, 1282-1283 (1999)

[32] N. Nagaosa, „Superconductivity and Antiferromagnetism in High-T_c Cuprates“, Science **275**, 1078-1079 (1997)

[33] H. Heuschkel, G. Heuschkel und K. Muche, „ABC Keramik“, VEB Deutscher Verlag für Grandstoffindustrie, Leipzig (1990)

[34] W. W. Schmahl, M. Lehmann, S. Räth, M. Gerards and R. Riddle, „An improved method to determine the weight fraction of 2212 and 2201 phase impurities in BSCCO-2223 powders from x-ray powder diffraction peaks“, Supercond. Sci. Technol. **11**, 1269-1276 (1998)

[35] J. T. McDevitt, D. R. Riley and S. G. Haupt, „Electrochemistry of High-Temperature Superconductors challenges and opportunities“, Anal. Chem. **65**, 535 A – 545 A (1993)

[36] S. Sakka, H. Kozuka and H. Zhuang, „Superconducting oxides prepared by Sol-Gel process“, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **184**, 359-367 (1990)

[37] M. Muhammed, „Chemical methods for the synthesis of nanophase materials“, Analusis Mag. **6**, M12–M13 (1996)

[38] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, J. L. Hodeau and M. Marezio, „A review of the preparation and structure of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors and Pb-substituted phases“, in A. Narlikar (Ed.): Studies of High Temperature Superconductors, Nova Science Publishers (1989)

[39] I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kisho, T. Terashima, Y. Bando and M. Takano, „High critical-current density in the heavily Pb-doped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ superconductor: Generation of efficient pinning centres“, Science **276**, 770-772 (1997)

[40] M. Nagai, K. Yamashita, T. Nishino, T. Hattori, M. Matsuda and M. Takata, „Fabrication of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor from nitrate solutions“, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **184**, 87-91 (1990)

[41] W. Zhao, H. Jin, M. Tian, K. Ruan, L. Yang and L. Cao, „Nanocrystalline-grained Bi-Sr-Ca-Cu-O and ist superconducting property“, Appl. Phys. **A 66**, 451-454 (1998)

[42] L. P. Ékperiandova, A. B. Blank, L. A. Kvichko, R. F. Ramakaeva, T. F. Alekhina and V. A. Shtitel‘man, „Determination of Thallium in the production of High-Temperature Superconducting Ceramics“, Zavod. Lab. **56**, 31-33 (1990)

[43] K. Niwa, T. Uzumaki, A. Tanaka, N. Kamehara and K. Yamanaka, „Synthesis of single phased Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor“, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **184**, 325-333 (1990)

[44] M. Ochsenkühn-Petropulu, P. Tarantilis, J. Tsarouchis, K. Ochsenkühn and G. Parissakis, „Optimization of the Electrophoretic Deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-X}$ Superconducting Large Area Coatings“, Mikrochim. Acta **129**, 3-4 (1998)

[45] M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, „Synthesis and properties of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ superconducting thin films based on the parent structure of layered $Ca(Sr)CuO_2$“, in Y. Iye and H. Yasuoka (Ed.): The physics and chemistry of oxide superconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1992)

[46] M. Yavuz, H. Maeda, L. Vance, H. K. Liu and S. X. Dou, „Powder production methods of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors“, Supercond. Sci. Technol. **11**, 1166-1173 (1998)

[47] M. Leskelä, H. Mölsä and L. Niinistö, „Chemical vapour deposition of high-T_C superconducting thin films“, Supercond. Sci. Technol. **6**, 627-656 (1993)

[48] C. M. Lieber and P. Yang, „High-Temperature Superconductors“, Science **277**, Letters (1997)

[49] „Der Brockhaus“, Brockhaus, Mannheim, 8. Auflage (1994)

[50] Y. C. Guo, H. K. Liu, S. X. Dou, T. Kuroda and Y. Tanaka, „Silver-clad $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_X$ superconducting tapes fabricated by different mechanical processing“, Supercond. Sci. Technol. **11**, 1053-1056 (1998)

[51] A. A. Nechitailov, A. P. Nechitailov, M. V. Krasin'kova, V. V. Serdyuk, G. A. Pomanov and M. P. Petrov, „Determination of basic elements in Tl-containing High-Temperature Superconductors“, Zavod. Lab. **56**, 17-20 (1990)

[52] V. V. Kuznetzov, O. L. Samorukova and É. K. Zakharov, „Microchemical analysis of materials based on Y-Ba-Cu by spectrophotometric titration“, Zavod. Lab. **56**, 3-4 (1990)

[53] V. T. Surikov, I. A. Pankova, V. M. Egorochkin, D. I. Kurbatov, É. M. Lebedeva, S. D. Surina, N. I. Moskalenko and L. L. Sokolova, „Determination of metallic elements of the base in oxide systems possessing High-Temperature Superconductivity“, Zavod. Lab. **56**, 25-28 (1990)

[54] L. P. Kozeea, I. G. Vasil'eva, V. P. Shaburova, A. Ya. Royak, N. V. Podberezskaya and S. A. Gromilov, „Composition Refinement for superconducting 123 Yttrium Barium Cuprate“, Zavod. Lab. **56**, 28-31 (1990)

[55] A. N. Turanov, „Photometric determination of Yttrium, Barium and Copper in complex $YBa_2Cu_3O_X$ oxides“, Zavod. Lab. **56**, 9 (1990)

[56] A. P. Zuev, V. V. Kireiko and A. V. Nasonov, „Analyzing High-Temperature Superconductors with a Neutron Generator“, Zavod. Lab. **56**, 12-15 (1990)

[57] R. B. Marinenko and M. Teplitsky, „Quantitative Electron Probe Microanalysis of Bi-Sr-Ca-Cu-O High T_C Superconductors using Energy- and Wavelength-Dispersive Spectrometry“, Microsc. Microanal. **2**, 504-511 (1997)

[58] K. Knizek and K. Jurek, „Correction Procedure for the electron Microprobe Analysis of porous materials“, Mikrochim. Acta **117**, 87-93 (1994)

[59] V. A. Turnova, V. S. Danilovich, V. B. Baryshev and K. V. Zolotarev, „Application of SR-XFA for identification of the basic composition of high-temperature superconductors“, Nucl. Instr. and Meth. **A 308**, 321-324 (1991)

[60] J. B. Cheng, Y.-Z. Zhao and B.-R. Zhao, „Nondestructive determination of the composition of high-T_C superconducting thin films“, Appl. Spectrosc. **44**, 826-829 (1990)

[61] V. Kliment, „Analysis of high-temperature superconducting thin films by X-ray fluorescence analysis“, J. Radioanal. Nucl. Chem. **2**, 91-95 (1991)

[62] S. M. Tang, T. H. Ong, M. G. Tan, K. K. Loh, C. H. Sow, B. Yuan and I. Orlic, „Stoichiometric analysis of Y-Ba-Cu-O superconductors using deuterons“, Nucl. Instr. and Meth. **B 75**, 383-387 (1993)

[63] M. Lorenz, H.-K. Bothe, S. Becker and H.-J. Dietze, „Stoichiometric and structural analyses of thin high-T_C superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O films on silicon“, Fresenius J. Anal. Chem. **341**, 292-295 (1991)

[64] N. K. Bel'skii, L. I. Ochertyanova, Yu. I. Krasilov, É. A. Tishchenko and V. B. Lazarev, „Analysis of the composition of films and single crystals of HTSC materials", Zavod. Lab. **56**, 6-8 (1990)

[65] M. M. Plechaty, B. L. Olson and G. J. Scilla, „Determination of metal stoichiometry in LaSrCu-oxide, YBaCu-oxide, BiCaSrCu-oxide superconducting films and bulk samples", Talanta **36**, 609-611 (1989)

[66] M. P. Balogh and N. M. Potter, „Determination of Barium, Copper and Yttrium in superconductor materials by inductively coupled plasma / atomic emission spectrometry", Anal. Chim. Acta **221**, 167-171 (1989)

[67] M. J. Kulkarni, A. A. Argekar, S. K. Thulasidas, A. G. Page and M. D. Sastry, „Characterisation of high-critical temperature superconducting materials by ICP-AES technique", Fresenius J. Anal. Chem. **342**, 367-369 (1992)

[68] L. Paama, P. Peramäki and L. H. J. Lajunen, „Analysis of superconductor oxides $YBa_2Cu_3O_{8-X}$ by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and complexometric titration", Anal. Chim. Acta **330**, 259-263 (1996)

[69] A. Souleva, D. Yankova and K. Konstantinov, „Determination of alkali metals in high-temperature Bi-containing superconductors by ICP-AES", Fresenius J. Anal. Chem. **352**, 605-607 (1995)

[70] Z. Jianzhong, I. G. Vasileva, J. I. Gibner, T. Y. Shilkina and Z. I. Boris, „Phase analysis of high-temperature superconductors by selective dissolution combined with ICP-AES", Fresenius J. Anal. Chem. **342**, 363-366 (1992)

[71] T. Nedeltcheva, „Determination of oxygen stoichiometry in YBCO superconductors by spectralphotometry", Anal. Chim. Acta **312**, 223-226 (1995)

[72] R. Goguel, „Fe(III)/Fe(II) separation by solvent extraction for the determination of oxygen stoichiometry in yttrium barium copper oxide superconductor materials", Fresenius J. Anal. Chem. **336**, 311-315 (1990)

[73] T. Nedeltcheva, L. Costadinova, P. Simeonova and V. Lovchinov, „Rapid simple spectrophotometric determination of oxygen stoichiometry in YBCO superconducting materials", Anal. Chim. Acta **336**, 223-226 (1995)

[74] G. N. Maso, V. M. Ivanov and A. V. Kumkova, „Determination of oxygen in the new high-temperature superconductor $HgBa_2CuO_{4+X}$", Fresenius J. Anal. Chem. **350**, 718-719 (1994)

[75] P. Lanza and A. Marzocchi, „Stoichiometry of superconducting $YBa_2Cu_3O_Y$; A comparison of methods for the determination of the Cu(I) : Cu(II) ratio", Anal. Chim. Acta **304**, 223-228 (1995)

[76] P. Lanza and G. Rossi, „Stoichiometry of superconducting $YBa_2Cu_3O_Y$; Determination of Cu(III) / Cu(II) ratio and oxygen content“, Anal. Chim. Acta **244**, 253-258 (1991)

[77] S. Bruckenstein and P. K. Wrona, „Determination of oxygen in $YBa_2Cu_3O_{6,5+X}$“, Anal. Chim. Acta **237**, 421-428 (1990)

[78] J. A. C. Broekaert, „Atomemissionsspektroskopie“, in Naumer und Heller (Eds.): Untersuchungsmethoden in der Chemie – Einführung in die moderne Analytik, 3. Aufl. Thieme, Stuttgart (1997)

[79] W. Schrader, Z. Grobenski und H. Schulze, „Einführung in die AES mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP)“, Angew. At. Spectrosc. **28**, 1-38 (1981)

[80] L. Ebdon, E. H. Evans, A. S. Fisher and S. J. Hill, „An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry“, John Wiley & Sons, Chichester (1998)

[81] M. Otto, „Analytische Chemie“, VCH, Weinheim (1995)

[82] F. W. Fifield and D. Kealey, „Principles and Practice of Analytical Chemistry“, Blackie and Son, Glasgow (1990)

[83] R. Keller, J.-M. Mermet, M. Otto and H. M. Widmer, „Analytical Chemistry“, Wiley-VCH, Weinheim (1998)

[84] J. Flock, L. Loepp und K. Ohls, „Aerosolerzeugung für die ICP-Emissionsspektrometrie“, GIT Fachz. Lab. **2**, 108-109 (1995)

[85] J. A. C. Broekaert, „Atomspektrometrie mit Plasmen“, Nachr. Chem. Tech. Lab. **37**, 57-80 (1989)

[86] Y. Fujishiro, M. Kubota and R. Ishida, „A study of a cross flow nebulizer for ICP atomic emission spectrometry“, Spectrochim. Acta **B 39**, 617-620 (1984)

[87] D. Sommer, D. Gruneberg und K. H. Koch, „Auswahlkritrerien für ein optimales Zerstäubersystem in der ICP-OES“, GIT Fachz. Lab. **6**, 524-535 (1985)

[88] T. R. Smith and M. Bonner Denton, „Evaluation of Current Nebulizers and Nebulizer Characterization Techniques“, Appl. Spectrosc. **44**, 21-24 (1990)

[89] T. Brotherton, B. Barnes, N. Vela and J. Caruso, „Evaluation of the Grid-type Nebulizer for Organic Solvent Introduction into Inductively Coupled Plasma“, J. Anal. At. Spectrom. **2**, 389-396 (1987)

[90] D. Merten, „Entwicklung von Direkt- und Verbundverfahren zur Analyse keramischer Pulver auf Basis von ZrO_2 unter Einsatz der schnellen sequentiellen Atomemissionsspektrometrie mit dem indiktiv gekoppelten Plasma“, Dissertation, Universität Dortmund (1998)

[91] E. Debrah, S. A. Beres, T. J. Gluodenis Jr., R. J. Thomas and E. R. Denoyer, „Benefits of a Microconcentric Nebulizer for the Multielement Analysis of Small Sample Volumes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry“, At. Spectrosc. **16**, 197-202 (1995)

[92] E. H. Evans, S. Chenery, A. Fisher, J. Marshall and K. Sutton, „Atomic emission spectrometry“, J. Anal. At. Spectrom. **14**, 977-1004 (1999)

[93] M. E. Thain, „Re-design of the system of the ARL Chemical Analyser 33000 to a multichannel direct reading spectrometer for simultaneous analysis“, Spectrochim. Acta **B 39**, 613-616 (1984)

[94] J. Nölte, „Spektrometer mit CCD-Detektoren“, LaborPraxis 6 (1993)

[95] T. W. Barnard, M. I. Crockett, J. C. Ivaldi and P. L. Lundberg, „Design and Evaluation of an Echelle Grating Optical System for ICP-OES“, Anal. Chem. **65**, 1225-1230 (1993)

[96] H. Becker-Ross and S. V. Florek, „Echelle spectrometers and charge-coupled devices“, Spectrochim. Acta **B 52**, 1367-1375 (1997)

[97] T. W. Barnard, M. I. Crockett, J. C. Ivaldi, P. L. Lundberg, D. A. Yates, P. A. Levine and D. J. Sauer, „Solid-State Detector for ICP-OES“, Anal. Chem **65**, 1231-1239 (1993)

[98] K. O‘Hanlon, L. Ebdon and M. Foulkes, „Effect of Easily Ionizable Elements on Solutions and Slurries in an Axially Viewed Inductively Coupled Plasma“, J. Anal. At. Spectrom. **11**, 427-436 (1996)

[99] J.-L. Todolí and J.-M. Mermet, „Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction“, Spectrochim. Acta B **54**, 895-929 (1999)

[100] M. Marichy, M. Mermet and J.-M. Mermet, „Some effects of low acid concentrations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, Spectrochim. Acta **B 45**, 1195-1201 (1990)

[101] A. Canals, V. Hernandis, J. L. Todolí and R. F. Browner, „Fundamental studies on pneumatic generation and aerosol transport in atomic spectrometry: effect of minera acids on emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“, Spectrochim. Acta **B 50**, 305-321 (1995)

[102] I. B. Brenner, J.-M. Mermet, I. Segal and G. L. Long, „Effects of nitric and hydrochloric acids on rare earth element (REE) intensities in inductively coupled plasma emission spectrometry“, Spectrochim. Acta **B 50**, 323-331 (1995)

[103] E. H. van Veen and M. T. C. de Loos-Vollebregt, „On the use of line intensity ratios and power adjustments to control matrix effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, J. Anal. At. Spectrom. **14**, 813-838 (1999)

[104] J.-L. Todolí and J.-M. Mermet, „Minimization of acid effects at low consumption rates in an axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometer by using micronebulizer-based sample introduction systems“, J. Anal. Atom. Spectrom. **13**, 727-734 (1998)

[105] L. M. Garden, J. Marshall and D. Littlejohn, „Correction of Mineral Acid Interferences in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry on Copper and Manganese Using Internal Standardization“, J. Anal. At. Spectrom. **6**, 159-163 (1991)

[106] M. Thompson and H. Ramsey, „Matrix Effects Due to Calcium in Inductively Coupled Plasma Atomi-Emission Spectrometry: Their Nature, Source and Remedy“, Analyst **110**, 1413-1422 (1985)

[107] E. H. van Veen and M. T. C. de Loos-Vollebregt, „Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry“, Spectrochim. Acta **B 53**, 639-669 (1998)

[108] C. Sarzanini, O. Abollino, E. Mentasti, V. Porta and A. Liberatori, „Matrix Interference Removal for Bismuth Determination in Complex Samples by ICP-AES Hydride Generation and its Application to Solid Wastes“, Appl. Spectrosc. **45**, 312-315 (1991)

[109] P. W. J. M. Boumans and J. J. A. M. Vrakking, „Spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-III. An assesment of OH band interferences using the ratio of the limit of determination and the limit of detection as a rational criterion“, Spectrochim. Acta **B 40**, 1423-1435 (1985)

[110] A. N. Zaidel and V. K. Prokof‘ev, „Tables of Spectral Lines“, Libary IFI/Plenum, New York/London (1970)

[111] P. W. J. M. Boumans, „Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry“, Pergamon Press, New York **Vol I** and **II**, 2nd Ed. (1984)

[112] R. K. Winge, V. A. Fassel, V. J. Peterson and M. J. Floyd, „Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - An Atlas of Spectral Information“, Elsevier Science Publishing Company Inc. ,New York (1985)

[113] G. R. Harrison, „Wavelength Tables MIT“, The MIT Press, Cambridge, Massachusettes (1969)

[114] S. Gu, H. Ying, Z. Zhang, Z. Zhuang, P. Yang, X. Wang, B. Huang and B. Li, „High-resolution spectra of selected rare earth elements and spectral interference studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES)“, Spectrochim. Acta **B 52**, 1567-1574 (1997)

[115] A. Souleva, Z. Nikolova, D. Yankova and L. Brakalov, „Interferences between the main components of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting system in an argon ICP“, ICP Inform. Newsl. **23**, 238-241 (1998)

[116] M. H. Ramsey and M. Thompson, „High-accuracy Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry using the Parameter-related Internal Standard Method“, J. Anal. At. Spectrom. **2**, 497-502 (1987)

[117] W. B. Barnett, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, „Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy“, Spectrochim. Acta **B 23**, 643-664 (1968)

[118] S. D. Hartenstein, H. M. Swaidan and G. D. Christian, „Internal Standards for Simultaneous Multi-element Analysis in Inductively Coupled Plasma Atomic-emission Spectroscopy with Electrothermal Atomiser for Sample Introduction“, Analyst **108**, 1323-1330 (1983)

[119] S. A. Myers and D. H. Tracy, „Improved performance using internal standardization in inductively-coupled plasma emission spectroscopy“, Spectrochim. Acta **B 38**, 1227-1253 (1983)

[120] X. Zhang, H. Li and Y. Yang, „Determination of impurities in highly pure platinum by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry“, Talanta **42**, 1959-1963 (1995)

[121] J. L. M. de Boer and M. Velterop, „Empirical procedure for the reduction of mixed-matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an internal standard and proportional correction“, Fresenius J. Anal. Chem. **356**, 362-370 (1996)

[122] K.-H. Ebert, „Analysis of Portland Cement by ICP-AES“, At. Spectrosc. **16**, 102-103 (1995)

[123] T. Fukaya, M. Takeya and Y. Sayama, „ICP-AES Determination of Trace Impurities in Copper by Using Ultrasonic Nebulization and Internal Standardization“, Anal. Sci. **9**, 727-729 (1993)

[124] J. W. Milburn, „Automated Addition of Internal Standards for Axial-View Plasma ICP Spectrometry Using the Optima 3000 XL“, At. Spectrosc. **17** (1), 9-14 (1996)

[125] B. Dubuisson, E. Poussel and J. M. Mermet, „Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy“, J. Anal. At. Spectrom. **13**, 1265-1269 (1998)

[126] J.-M. Mermet and J. C. Ivaldi, „Real-time Internal Standardization for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using a Custom Segmented-array Charga Coupled Device Detector“, J. Anal. At. Spectrom. **8**, 795-801 (1993)

[127] J. R. Sedcole, J. Lee and M. W. Pritchard, „Internal standard selection in the presence of matrix interactions in an inductively coupled argon plasma optimised for simultaneous multielement analysis by atomic emission spectrometry“, Spectrochim. Acta **B 41**, 227-235 (1986)

[128] J. N. Walsh, „Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis o geological samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry“, Chem. Geol. **95**, 113-121 (1992)

[129] A. Lorber and Z. Goldbart, „Generalized Internal Reference Method for Simultaneous Multichannel Analysis“, Anal. Chem. **56**, 37-43 (1984)

[130] A. Lorber, Z. Goldbart and M. Eldan, „Correction for Drift by Internal Reference Methods in Inductively Coupled Plasma Simultaneous Multielement Analysis“, Anal. Chem. **56**, 43-48 (1984)

[131] A. Lorber, Z. Goldbart, A. Harel, E. Sharvit and M. Eldan, „Application of generalized internal reference method to high accuracy assay of metallurgical samples by ICP“, Spectrochim. Acta **B 41**, 105-113 (1986)

[132] R. Kucharkowski, D. Jankova, E. Herrmann and A. John, „Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements applications for the analysis of permalloy“, Fresenius J. Anal. Chem. **361**, 532-539 (1998)

[133] A. S. Al-Ammar and R. M. Barnes, „Correction for Drift in ICP-OES Measurements by Internal Standardization Using Spectral Lines of the Same Analyte as Internal Reference“, At. Spectrosc. **19**, 18-22 (1998)

[134] Y. Ye and R. K. Marcus, „Application of a fluctuation disagreement correction equation (FDCE) to various analytical techniques for the improvement of measurement precision and accuracy“, ICP Inf. Newslett. **24**, 60-61 (1998)

[135] R. Klockenkämper, “Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis”, John Wiley & Sons, New York (1997)

[136] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner und K. Weber-Diefenbach, „Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden”, Vieweg, Wiesbaden (1995)

[137] T. G. Dzubay, „X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples”, D. C. Camp, J. R. Rhodes and J. M. Jaklevic (Ed.), Ann Arbor Science Publishers, Collingwood (1977)

[138] E. P. Bertin, „Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis”, Plenum Press, New York (1978)

[139] F. Bandermann, „Auswertung von Meßdaten“, in: Ullmann‘s Encyklopädie der technischen Chemie **5**, 4. Aufl., VCH, Weinheim (1980)

[140] K. Doerffel, „Statistische Methoden in der analytischen Chemie“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **5**. Aufl. (1990)

[141] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim (1988)

[142] R. Kaiser, „Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten“, BI, Mannheim (1972)

[143] U. R. Kunze, „Grundlagen der quantitativen Analyse“, Thieme, Stuttgart (1990)

[144] S. Kromidas, „Validierung in der Analytik“, Wiley-VCH, Weinheim (1999)

[145] H. Kaiser und H. Specker, „Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren“, Z. Anal. Chem. **149**, 46-66 (1956)

Anhang I: Einwaagen der Proben-Stammlösunge

Tab. I: Probeneinwaagen der Probe A-PBSCCO

Probe	Einwaage
A-PBSCCO a	399,65 mg
A-PBSCCO b	399,78 mg
A-PBSCCO c	402,24 mg
A-PBSCCO d	400,59 mg
A-PBSCCO e	400,66 mg

Tab. II: Probeneinwaagen der Probe B-PBSCCO

Probe	Einwaage
B-PBSCCO a	424,6 mg
B-PBSCCO b	402,7 mg
B-PBSCCO c	398,9 mg
B-PBSCCO d	401,8 mg
B-PBSCCO e	404,6 mg

Tab. III: Probeneinwaagen der Probe A-YBCO

Probe	Einwaage
A-YBCO a	400,68 mg
A-YBCO b	400,06 mg
A-YBCO c	401,54 mg
A-YBCO d	400,53 mg
A-YBCO e	401,65 mg

Tab. IV: Probeneinwaagen der Probe B-YBCO

Probe	Einwaage
B-YBCO a	397,75 mg
B-YBCO b	399,18 mg
B-YBCO c	402,44 mg
B-YBCO d	402,57 mg
B-YBCO e	403,00 mg

Tab. V: Probeneinwaagen der Probe NBCO

Probe	Einwaage
NBCO a	400,93 mg
NBCO b	400,28 mg
NBCO c	403,87 mg
NBCO d	400,81 mg
NBCO e	400,43 mg

Anhang II: Tabellen für F- und t-Test

F-Test

F-Tabelle zum Vergleich von

Varianzen

Für P = 95%

	f_1											
f_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
f1,2	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,6	236,8	238,9	240,9	241,9	243,9	245,4
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,39	19,41	19,42
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78	8,74	8,71
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87
5	6,61	5,97	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63	3,57	3,53
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34	3,28	3,24
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,07	3,03
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,13	3,07	3,02	2,97	2,91	2,86

Für P = 99%

	f_1											
f_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5929	5981	6023	6056	6106	6143
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,35	99,36	99,38	99,40	99,42	99,43
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,05	26,92
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,54	14,37	14,24
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,44	10,27	10,14	10,04	9,89	9,77
6	13,47	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,60
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,36
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,56
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	5,00
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,60

Für P = 99,9%

	f_1											
f_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	410000	500000	540000	560000	580000	590000	590000	600000	600000	610000	610000	610000
2	998,20	999,00	999,20	999,20	999,30	999,30	999,30	999,40	999,40	999,40	999,40	999,40
3	167,50	148,50	141,10	137,10	134,60	132,80	131,50	130,60	129,80	129,20	128,30	127,60
4	74,14	61,25	56,18	53,44	51,71	50,53	49,66	49,00	48,47	48,05	47,71	47,16
5	47,04	36,61	33,20	31,09	29,75	28,84	28,15	27,64	27,23	26,91	26,42	26,05
6	35,51	27,00	23,70	21,90	20,81	20,03	19,46	19,03	18,68	18,41	17,99	17,68
7	29,22	21,69	18,77	17,19	16,21	15,52	15,01	14,63	14,32	14,08	13,71	13,43
8	25,42	18,49	15,83	14,39	13,49	12,86	12,39	12,04	11,76	11,53	11,19	10,94
9	22,86	16,39	13,90	12,56	11,71	11,13	10,70	10,37	10,10	9,89	9,57	9,33
10	21,04	14,41	12,55	11,28	10,48	9,92	9,51	9,20	8,95	8,75	8,45	8,22

t-Test:

t-Tabelle zum Vergleich vom Mittelwerten

f	P = 95%	P = 99%	P = 99,9%
1	12,71	63,66	636,62
2	4,30	9,92	31,60
3	3,18	5,84	12,92
4	2,78	4,60	8,61
5	2,57	4,03	6,86
6	2,45	3,71	5,96
7	2,37	3,50	5,41
8	2,31	3,36	5,04
9	2,26	3,25	4,78
10	2,23	3,17	4,59
11	2,20	3,11	4,44
12	2,18	3,06	4,32
13	2,16	3,01	4,22
14	2,15	2,98	4,14
15	2,13	2,95	4,07
16	2,12	2,92	4,02
17	2,11	2,90	3,96
18	2,10	2,88	3,92
19	2,09	2,86	3,88
20	2,08	2,85	3,85