

**Von der AAS zur HR-CS-MAS –
Analytik von Nichtmetallen am Beispiel
von Brom und Schwefel**

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Herrn Diplomchemiker (Umweltchemie) Tobias Limburg
geboren am 11.11.1983 in Bad Salzungen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Jürgen W. Einax, Jena
2. Prof. Dr. Georg Pohnert, Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 15. Mai 2013

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BCP	Background Correction Pixel
BFR	Brominated flame retardants
CCD	Charge Coupled Device
CRM	Zertifiziertes Referenzmaterial
CV-AAS	Cold vapor AAS (AAS mit Kaltdampftechnik)
DBDE	Decabromdiphenylether
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EDL	Elektrodenlose Gasentladungslampe
F-AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
ET-AAS	Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie
GC	Gaschromatographie
HBCD	Hexabromcyclododecan
HDT	HASSE-Diagramm-Technik
HG-AAS	Hydride generation AAS (Hydrid-AAS)
HKL	Hohlkathodenlampe
HR-CS-AAS	High-Resolution-Continuum-Source-AAS
IBC	Iterative background correction
IC	Ionenchromatographie
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
LC	Flüssigkeitschromatographie
MAS	Molekülabsorptionsspektrometrie
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PBDE	Polybromierte Diphenylether
POP	Persistent organic pollutants
PSE	Periodensystem der Elemente
PVSA	Peak volume selected absorbance
PVIA	Peak volume integrated absorbance

RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
STPF	Stabilized Temperature Platform Furnace
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
THGF	Transversally heated graphite furnace
TRFA	Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse
UK	Untergrundkorrektur
UV	Ultraviolett
VB	Vertrauensbereich
Vis	Visible
WFF	Wiederfindungsfunktion
WFR	Wiederfindungsrate
ZP	Zentralpixel
ZUK	Untergrundkorrektur unter Ausnutzung des ZEEMAN-Effekts

Formelzeichen

A	Extinktion
$A_{\text{scan}}^{\text{Pixel}}$	Absorbanzspektrum des Analyten
A_{λ}	Integrierte Extinktion über bestimmten Wellenlängenbereich
A_{Σ}	Aufsummierte Extinktion über bestimmte Pixelanzahl
$A_{\lambda, \text{int}}$	Integrierte Peakflächenextinktion über bestimmten Wellenlängenbereich
$A_{\Sigma, \text{int}}$	Aufsummierte Peakflächenextinktion über bestimmte Pixelanzahl
a	Achsenabschnitt der Kalibriergeraden
a_f	Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion
B	Rotationskonstante
B_H	Größtmögliche Zahl von Objekten in einer Antikette in einem HASSE-Diagramm
b	Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)
b_f	Steigung der Wiederfindungsfunktion
c	Konzentration
DS^2	Differenz der Abweichungsquadratsumme
d_H	Diversität eines HASSE-Diagramms
E_D	Dissoziationsenergie
E_{el}	Elektronenanregungsenergie
E_{rot}	Rotationsenergie
E_{vib}	Schwingungsenergie
F	Tabellierter Wert der F -Verteilung
f	Zahl der Freiheitsgrade
I	Abgeschwächte Lichtintensität
I_0	Lichtintensität des eingestrahnten Lichts
\bar{I}^{Pixel}	Durchschnittliche Intensität für eine Zahl von Spektren (ohne Analyt)
$I_{\text{scan}}^{\text{Pixel}}$	Intensität eines Analytspektrums
\bar{I}_{BCP}	Intensität der BCP im gemittelten Vergleichsspektrum \bar{I}^{Pixel}
$I_{\text{BCP, scan}}$	Intensität der BCP im Analytspektrum
$I_{\text{norm, scan}}^{\text{Pixel}}$	Normierte Intensität im Analytspektrum
i	Laufvariable
J	Rotationsquantenzahl
j	Laufvariable

k	Kehrwert der vorgegebenen Messunsicherheit
L_H	Größtmögliche Zahl von Objekten in einer Kette in einem HASSE-Diagramm
l	Küvettenlänge
N	Zahl der Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtzahl der Kalibriermessungen (bei gleicher Zahl an Wiederholmessungen zu jedem Kalibrierpunkt) oder Zahl der Messungen bei der Bestimmung der Leerwertes
N_C	Zahl der Kalibrierstandards
N_H	Zahl der Objekte (HASSE-Diagramm-Technik)
M	Metall
M_H	Zahl an Äquivalenzklassen bei der HASSE-Diagramm-Technik
m	Zahl der Messungen an der Analysenprobe (bzw. Leerwertprobe)
P	Wahrscheinlichkeit
P_H	Stabilität eines HASSE-Diagramms
PW	Prüfwert
Q_x	Summe der Abweichungsquadrate
R^2	Bestimmtheitsmaß
S	Gesamtspin
S_H	Gesamtzahl von Objektpaaren bei der HASSE-Diagramm-Technik
s^2	Varianz
s_L	Standardabweichung des Leerwertes
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
$s_{y,f}$	Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion
$s_{y,x}$	Reststandardabweichung der linearen Regression
$s_{y,xq}$	Reststandardabweichung der quadratischen Regression
T_{Atom}	Atomisierungstemperatur
T_{Pyro}	Pyrolysetemperatur
T_{Verd}	Molekülbildungs- / Verdampfungstemperatur
t_H	Trennschärfe eines HASSE-Diagramms
$t_{f,\alpha}$	Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
$t_{f,\frac{\alpha}{2}}$	Quantil der t-Verteilung bei zweiseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
U	Menge
U_H	Zahl der Unvergleichbarkeiten in einem HASSE-Diagramm
V_H	Zahl an Vergleichbarkeiten in einem HASSE-Diagramm
V_{x0}	Verfahrensvariationskoeffizient

ν	Schwingungsquantenzahl
X	Anion
x	unabhängige Größe
\bar{x}	Arithmetisches Mittel von x
\hat{x}	Aus der Analysenfunktion berechnete Konzentration
x_{BG}	Bestimmungsgrenze
x_{EG}	Erfassungsgrenze
x_{NG}	Nachweisgrenze
y	Messwert
\bar{y}	Arithmetisches Mittel der Messwerte
\hat{y}	Aus der Kalibrierfunktion berechneter Messwert
y_L	Messwert der Leerprobe
α	Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art)
α_{scan}	Korrekturfaktor für jeden einzelnen Scan
β	Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art)
Δ	Gesamtdrehimpuls für $\Lambda = 3$
Δx	Vertrauensbereich
$\varepsilon(\lambda)$	Molarer Extinktionskoeffizient
Λ	Gesamtdrehimpuls
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
Π	Gesamtdrehimpuls für $\Lambda = 2$
Σ	Gesamtdrehimpuls für $\Lambda = 1$
τ	Breite des Zeitfensters bei der Moving-Average-Filterung
$\Phi_{N,\alpha}$	Faktor zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze
$\Phi_{N,\frac{\alpha}{2}}$	Faktor zur Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze

Inhaltsverzeichnis

Seitenzahl

Abkürzungen

Formelzeichen

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Die Nichtmetalle Brom und Schwefel	3
2.1.1	Vorkommen, Verwendung, Physiologisches	3
2.1.2	Analysenmethoden zur Bestimmung von Br und S	4
2.2	Atom- und Molekülabsorptionsspektrometrie	8
2.2.1	Entwicklung der Atom- und Molekülspektrometrie	8
2.2.2	Vor- und Nachteile der klassischen AAS/MAS	11
2.2.3	Grundlagen der MAS	14
2.2.3.1	Elektronenanregungsspektren	14
2.2.3.2	Schwingungsspektren	15
2.2.3.3	Rotationspektren	16
2.3	High-Resolution-Continuum-Source-AAS/MAS	18
2.3.1	Entwicklung der HR-CS-AAS/MAS	18
2.3.2	Bauteile eines HR-CS-Spektrometers	19
2.3.3	Messprinzip der HR-CS-AAS/MAS	21
2.3.4	Untergrundkorrektur in der HR-CS-AAS/MAS	23
2.3.5	Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der HR-CS-AAS/MAS	25
2.3.5.1	Multielementbestimmungen mittels HR-CS-AAS	25
2.3.5.2	Elementbestimmungen mittels HR-CS-AAS bei Linienüberlagerungen	27
2.3.5.3	Bestimmung von Nichtmetallen mittels HR-CS-MAS	28

2.4	Qualitätssicherung	30
2.4.1	Prüfung auf Linearität	30
2.4.2	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze	31
2.4.3	Prüfung auf Richtigkeit	34
2.5	HASSE-Diagramm-Technik	36
3	Kriterien zur Auswahl von Molekülen	39
3.1	Gerät und Messbedingungen	39
3.2	Reagenzien und Probenvorbereitung	40
3.3	Allgemeine Regeln zur Generierung von Molekülen	41
3.4	Gruppen verschiedener Nichtmetalle	42
3.4.1	Allgemeine Herangehensweise/Untersuchte Moleküle	42
3.4.2	Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen	46
3.4.3	Erdmetall-Halogen-Verbindungen	49
3.4.4	Gruppe der Sulfide	51
3.4.5	Vergleich der Verbindungsklassen	52
3.5	Auswertung mittels HASSE-Diagramm-Technik	57
3.6	Schlussfolgerungen	61
4	Methodenentwicklung und -optimierung am Beispiel von Brom	62
4.1	Reagenzien und Probenvorbereitung für die Bestimmung von Br mittels HR-CS-MAS	63
4.2	Signaloptimierung von Calciummonobromid	64
4.2.1	Auswahl geeigneter Modifier	64
4.2.2	Optimierung des Temperatur-Zeit-Programms	65
4.2.3	Messung in Graphitrohren ohne PIN-Plattformen	67
4.2.4	Einfluss aller Optimierungsparameter	70
4.2.5	Auswertung des Extinktionssignals	72

4.2.6	Schlussfolgerungen	75
4.3	Methodenvalidierung	76
4.3.1	Analytische Kenngrößen	76
4.3.1.1	Linearer Arbeitsbereich	76
4.3.1.2	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze der Methode	79
4.3.1.3	Bestimmung der Wiederfindungsrate und -funktion	79
4.3.1.4	Beeinflussung der Kenngrößen durch Änderung der Auswerteparameter	81
4.3.2	Interferenzen bei der Brom-Bestimmung	85
4.4	Bestimmung bromhaltiger Stoffe	87
4.4.1	Bestimmung von Realproben	87
4.4.2	Bestimmung von Brom in ionischen Flüssigkeiten	89
4.4.3	Bestimmung von Brom in polybromierten Flammschutzmitteln	91
4.5	Schlussfolgerungen für die Bestimmung von Brom mittels HR-CS-MAS	94
5	Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS	95
5.1	Reagenzien und Probenvorbereitung für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS	95
5.2	Optimierung des Zinnsulfid-Absorptionssignals	96
5.3	Analytische Kenngrößen	99
5.3.1	Linearität	99
5.3.2	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze	100
5.3.3	Richtigkeit	100
5.4	Test auf Interferenzen	101
5.5	Untersuchung von Realproben	103
5.5.1	Bestimmung von Fluss- und Teichproben	103
5.5.2	Bestimmung von Schwefel in Mineralwässern	104
5.6	Schlussfolgerungen	105

6	Vergleich der Br- und S-Bestimmung mittels HR-CS-MAS und Einordnung der HR-CS-MAS anhand weiterer Analysenmethoden	106
7	Zusammenfassung und Ausblick	109

Literaturverzeichnis

Anhang

Danksagung

Selbstständigkeitserklärung

Lebenslauf

1 Einleitung

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist eine leistungsfähige klassische Methode zur Analyse von Metallen und Halbmetallen und hat sich in den letzten 60 Jahren in Routine-laboratorien etabliert. Die rasante Entwicklung der AAS ist vor allem auf deren Spezifität und Selektivität, die einfache Handhabung und die niedrigen Betriebskosten zurückzuführen. Durch die Kombination der einzelnen Techniken der AAS, wie z.B. der Flammen-AAS (F-AAS), die elektrothermische AAS (ET-AAS) oder die Hydrid-AAS (HG-AAS, Hydride generation AAS), kann ein großer dynamischer Bereich (%- bis ppt-Bereich) abgedeckt werden. In Kombination mit den unterschiedlichen Möglichkeiten zur Untergrundkorrektur (UK) (Deuterium-UK, UK unter Ausnutzung des ZEEMAN-Effekts (ZUK) oder die UK durch Hochstimpulsen) lassen sich eine Vielzahl von Metallen und Halbmetallen in den unterschiedlichsten Matrices bestimmen [1].

Im Vergleich zu anderen etablierten Methoden, wie der Ionenchromatographie (IC) oder auch der Optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), besitzt die AAS jedoch charakteristische Nachteile. Zum einen ist die AAS eine Einzelelementmethode, d.h. es können nicht mehrere Elemente simultan bestimmt werden. Zum anderen haben die UK-Möglichkeiten unterschiedliche Nachteile, vor allem bei strukturiertem Untergrund, sodass in der Konsequenz falsche Ergebnisse erzielt werden können. Außerdem ist es mit der AAS nicht möglich, Nichtmetalle (über deren Resonanzlinien) zu bestimmen, da keine Hohlkathodenlampen zur Verfügung stehen und zudem spezielle Spektrometerkonstruktionen benötigt werden. Die Elementpalette der ICP-OES/MS oder IC beinhaltet jedoch die Nichtmetalle [2].

Die High-Resolution-Continuum-Source-AAS (HR-CS-AAS) stellt eine Weiterentwicklung der klassischen AAS dar. Infolge einer Xenon-Kurzbogenlampe als Strahlungsquelle, einem hochauflösenden Doppelmonochromator und einer CCD-Zeile (Charge coupled device) als Flächendetektor ist es möglich, zeit- und wellenlängenaufgelöste Spektren zu registrieren [3]. Im Vergleich zur klassischen AAS können unter gewissen Voraussetzungen jetzt mehrere Elemente gleichzeitig analysiert werden, wie die simultane Bestimmung von Eisen und Chrom oder von Nickel, Cobalt und Eisen zeigt [4, 5]. Aufgrund der wellenlängenaufgelösten Detektion wird neben der Analysenlinie zusätzlich die spektrale Umgebung hochaufgelöst dargestellt. Dadurch werden Linienüberlagerungen sichtbar und können gegebenenfalls korrigiert werden, wie die Bestimmungen von Aluminium in Eisen oder von Blei in Kohle verdeutlichen [6, 7].

Außerdem ist es mit einem HR-CS-Spektrometer möglich, Molekülbanden zu detektieren und somit Nichtmetalle zu bestimmen. Die Bestimmung von Nichtmetallen über Molekülbanden wurde bereits in den 1980er-Jahren publiziert [8-14], wobei die Spektrometer in dieser Zeit eine weitaus schlechtere Auflösung besaßen. Ein weiterer limitierender Faktor waren die Strahlungsquellen der damaligen Zeit. Beim Einsatz von Hohlkathodenlampen (HKL) wurde oft nur an den weniger intensiven Flanken der Molekülbanden gemessen. Wurden Kontinuumstrahler, wie die Deuteriumlampe, verwendet, reichte die Strahlungsintensität für die Bestimmung geringer Elementgehalte oft nicht aus. Diese ersten Ansätze zur Nichtmetallbestimmung zeigen das Potenzial dieser Methode, jedoch reichte die Leistungsfähigkeit der Methode bzw. der damaligen Spektrometer nicht aus, damit sich diese Methode im Routine-labor etablieren konnte.

Die ersten Bestimmungen von Nichtmetallen mittels HR-CS-Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-MAS) lieferten dagegen vielversprechende Ergebnisse. In der Flamme wurden beispielsweise Phosphor über PO-Banden, Schwefel über CS-Banden oder Fluor über GaF-Banden bestimmt [15-18]. Darüber hinaus wurde im Graphitrohr Stickstoff über NO-Banden sowie ebenfalls Phosphor über PO-Banden, Schwefel über CS-Banden und Fluor über GaF-Banden analysiert [19-23]. Die Literatur berichtet zudem über erste Ansätze zur Bestimmung von Brom und Iod [24, 25].

Vor der Entwicklung und Validierung einer geeigneten Methode zur Nichtmetallbestimmung steht die Erarbeitung einer Übersicht weiterer, möglicher Molekülkombinationen, die für spätere quantitative Bestimmungen von Relevanz sind, im Fokus. Entscheidend bei der Suche nach geeigneten Molekülkombinationen sind dabei zwei Aspekte. Zum einen müssen die Moleküle im Emissionsprofil der Xenon-Kurzbogenlampe absorbieren und zum anderen bei den im Graphitrohr vorherrschenden Temperaturen von ca. 2000-3000 °C stabil sein, d.h. das Molekül darf nicht vorzeitig wieder dissoziieren. Im Anschluss erfolgt eine Bewertung der Moleküle zu deren Eignung für HR-CS-MAS-Bestimmungen unter Zuhilfenahme von ordnungstheoretischen Methoden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Methodenoptimierung, gefolgt von einer -validierung für zwei ausgewählte Nichtmetalle. Nach der Ermittlung der günstigsten Analysenbedingungen werden wichtige analytische Kenngrößen wie die Empfindlichkeit, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze ermittelt sowie die Richtigkeit verifiziert. Abschließend soll mit den entwickelten Methoden eine Auswahl an Realproben analysiert werden, um die Leistungsfähigkeit der HR-CS-MAS im Vergleich mit den bisher etablierten Methoden zur Nichtmetallbestimmung zu spezifizieren.

2 Grundlagen

In der Elementspektroskopie gibt es heutzutage eine Vielzahl von möglichen Methoden zur Bestimmung von Metallen und Halbmetallen. Die Auswahl an geeigneten Analysenverfahren für Nichtmetalle ist jedoch kleiner als die für Metalle und Halbmetalle, obgleich den Nichtmetallen eine ebenso große Bedeutung zukommt.

2.1 Die Nichtmetalle Brom und Schwefel

Die Auswahl der Elemente Brom und Schwefel als Beispiele für die Nichtmetallbestimmung mittels HR-CS-MAS erfolgte aus sachlogischen Gründen, die im Laufe der vorliegenden Arbeit näher erläutert werden.

2.1.1 Vorkommen, Verwendung, Physiologisches

Brom ist ein Element der 7. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente (PSE) oder nach neuerer Nomenklatur der Gruppe 17 und neben Quecksilber das bei Raumtemperatur einzige flüssige Element. Es besitzt die Ordnungszahl 35 und hat eine Atommasse von 79,904 u [26]. Die häufigste Oxidationsstufe in Verbindungen ist -1 und ergibt sich aus der Valenzelektronenkonfiguration s^2p^5 [27]. Lediglich in Verbindungen mit elektronegativeren Bindungspartnern, wie z.B. Fluor oder Sauerstoff, tritt Brom in den Oxidationszahlen +1, +3, +5 oder +7 auf. Brom kommt in der Natur nicht in freiem, sondern nur in gebundenem Zustand in Form von Bromiden vor. Insbesondere Meerwasser, Solequellen und Salzseen (Totes Meer: 4-5 kg Br^- je m^3) enthalten große Mengen an Bromid. Bromid ist nicht essenziell für den Menschen, verdrängt bei erhöhter Einnahme jedoch Chlorid und setzt dadurch die Erregbarkeit des Zentralnervensystems herab.

Einsatzgebiete für Brom sind u.a. die chemische Industrie (als Oxidations-, Bleich- und Desinfektionsmittel), die Pharmazie (Alkalibromide) und die Photographie (Silberbromid). Weiterhin findet Brom Verwendung in organischen Verbindungen, wie z.B. in Herbiziden, Fungiziden oder auch in Flammenschutzmitteln [28].

Schwefel steht im PSE in der 6. Hauptgruppe bzw. in Gruppe 16. Die Ordnungszahl ist 16 und die Atommasse beträgt 32,066 u [26]. Schwefel tritt in seinen Verbindungen vorrangig in den Oxidationszahlen -2, +2, +4 und +6 auf. In der Natur kommt Schwefel sowohl in freiem als auch in gebundenem Zustand vor. Die wichtigsten Verbindungsklassen sind dabei die

Sulfide und die Sulfate. Für den Menschen ist Schwefel essenziell, da dieser in einer Vielzahl von Stoffen im menschlichen Körper vorkommt, wie z.B. in den Aminosäuren Cystein oder Methionin sowie in Enzymen, Coenzymen und Vitaminen.

Schwefel in elementarer Form wird hauptsächlich für die Herstellung von Schwefelsäure und deren Folgeprodukte eingesetzt. Weiterhin wird Schwefel u.a. in der Vulkanisation von Kautschuk, zur Herstellung von Schwarzpulver, Feuerwerkskörpern und zur Bekämpfung von Schädlingen verwendet [28].

2.1.2 Analysenmethoden zur Bestimmung von Br und S

Die Elemente Brom und Schwefel werden, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, sehr vielseitig eingesetzt und können daher in unterschiedlichster Form wieder in die Natur freigesetzt werden. Deshalb ist sowohl bei der Herstellung brom- und schwefelhaltiger Produkte als auch bei Umweltüberwachungen eine genaue Quantifizierung dieser Stoffe von Bedeutung. Die Palette möglicher Analysenverfahren ist dabei sehr lang. Neben den folgenden, näher erläuterten Techniken, eignen sich für einige Bestimmungen auch die Titrimetrie, die Potentiometrie, die Spektrophotometrie oder auch die Kapillarelektrophorese [29-32].

Gravimetrie

Die Gravimetrie bzw. Gewichtsanalyse ist eine der ältesten Methoden in der quantitativen Analyse. Der größte Vorteil der gravimetrischen Methoden gegenüber instrumentellen Methoden ist der Wegfall der Kalibration. Die Präzision der gravimetrischen Methoden ist im Allgemeinen sehr gut, unterliegt jedoch einer ganzen Reihe von Einflussfaktoren, wie z.B. der Auswahl des Fällungsmittels, Beachtung des Löslichkeitsproduktes, der Reinheit der Reagenzien oder der Auswahl der Filter. Mögliche Folgen wären z.B. ein verfrühtes Auswaschen des Analyten oder die Mitfällung von Störionen.

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit, des erhöhten Zeitbedarfes und dem enormen Arbeitsaufwand ist die Gravimetrie von instrumentellen Methoden weitgehend verdrängt worden. Anwendung findet sie jedoch häufig noch bei Makroanalysen, bei denen Probenmengen im Grammbereich zur Verfügung stehen und die Elementgehalte über 5 % betragen [33].

In der Praxis wird Schwefel in Form von Sulfat gravimetrisch nach DIN 38405-5 [34] bestimmt. Nach Zugabe von Bariumionen zur Analysenprobe fällt BaSO_4 aus. Der Niederschlag wird abgetrennt und anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Bestimmung ist für Schwefelkonzentrationen bis in den mittleren mg/L-Bereich geeignet.

Im Fall der Br-Bestimmung beschreibt die Literatur die Ausfällung von Bromid als Silberbromid mit anschließender Wägung. Möglich ist ebenfalls eine Fällung mit einem Überschuss an Silbernitrat und die darauffolgende Rücktitration dieses Überschusses Silber mit Rhodanid [35]. Bei organischen Bromverbindungen wurde eine Pyrolyse mit anschließender Hydrierung in einem ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom über Nickelkontakt vorgeschlagen. Die so entstandenen Ammoniumbromide werden in einem nachgeschalteten, mit Glaswolle gefüllten, Gefäß aufgefangen und ebenfalls mittels Wägung bestimmt [36].

Neutronenaktivierungsanalyse

Eine weitere Analysenmethode stellt die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) dar, für deren Betrieb jedoch leistungsfähige Neutronenquellen mit Flüssen von 10^{11} bis 10^{14} Neutronen pro cm^2 und Sekunde benötigt werden. Die Empfindlichkeit des Messverfahrens ist dabei stark abhängig von der Bestrahlungszeit sowie vom Neutronenfluss. Für Schwefel liegt die Nachweisgrenze bei $4 \cdot 10^{-9}$ g/g und für Brom bei $5 \cdot 10^{-13}$ g/g.

Die NAA wird in der Halbleiterindustrie, bei der Spurenanalyse in Wasser, biologischen Proben oder in Mineralien sowie bei der Zertifizierung von Referenzmaterialien (CRM) eingesetzt. Bei der NAA kann oftmals auf eine chemische Probenvorbereitung verzichtet werden, sodass der Zeitaufwand minimiert wird und keine Kontaminationen auftreten. Darüber hinaus eignet sich die NAA auch als Multielementverfahren, da bis zu 30 Elemente simultan bestimmt werden können, wobei sich der dynamische Bereich über bis zu neun Größenordnungen erstreckt. Ein großes Problem bei der Anwendung der NAA ist der erschwerte Zugang zu Reaktorneutronen, da nur wenige Einrichtungen in Deutschland geeignete Reaktoren besitzen. Daraus resultieren hohe Sicherheitsanforderungen beim Umgang mit radioaktiver Strahlung und erhöhte Anforderungen an das Personal. Infolge dieser Probleme ist die NAA nicht für die Routineanalytik geeignet und wird bevorzugt in der Forschung eingesetzt [2, 37].

Induktiv gekoppelte Plasma Emissions- und Massenspektrometrie

Zwei weitere Analysenmethoden zur Bestimmung von Schwefel und Brom sind die optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die Technik der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS).

Die Vorteile der ICP-OES und ICP-MS liegen in der Multielementbestimmung und dem großen dynamischen Arbeitsbereich, der sich über ca. sechs Größenordnungen erstreckt. Zudem werden mittels ICP-MS Nachweisgrenzen bis in den ng/L-Bereich erreicht [38]. Ein Nachteil der ICP-Techniken sind u.a. die hohen Unterhaltungskosten (hoher Argon-

verbrauch). In der ICP-OES treten zudem vermehrt spektrale Störungen infolge von Linienüberlagerungen auf, da durch das Plasma genug Energie zur Verfügung steht, um nicht nur die Elektronen im Grundzustand anzuregen, sondern auch Elektronen in energetisch höheren Zuständen [2]. Bei der ICP-MS sind ebenfalls die häufig auftretenden spektralen Störungen, aufgrund von doppelt geladenen Ionen oder Störionen, von Nachteil. Diese können nur mit Hilfe von Kollisions- oder Reaktionszellen minimiert, bestenfalls beseitigt werden. Weiterhin ist die Anwesenheit erhöhter Salzkonzentrationen problematisch, da diese den Interfacebereich verstopfen [39-41]. Die hohen Anschaffungskosten von ca. 120.000 – 150.000 € [42] und die hohen Betriebskosten sind ebenfalls als Limitierung der ICP-MS zu nennen, genauso wie die erhöhten Anforderungen an das Personal.

Die ICP-OES und ICP-MS finden für die Bestimmung von Br und S in unterschiedlichsten Matrices Anwendung, wie Tab. 2.1 zu entnehmen ist.

Tab. 2.1: Beispiele für die Anwendung der ICP-OES und ICP-MS zur Bestimmung von Br und S

Methode	Element	Matrix	Bemerkung	Quelle
ICP-OES	Br	Milch	Bestimmung erfolgt bei 154,1 nm; NG: 1mg/L	[43]
	S	Wasser	Analyse auf Resonanzwellenlänge bei 180,7 nm; NG: 30 µg/L	[44]
	S	Ölprodukte (Diesel, Benzin)	Bestimmung bei 180,7 nm (NG: 90 µg/L) und bei 182,0 nm (NG: 121 µg/L)	[45]
ICP-MS	Br	Plasma, Urin	Analyse auf Massezahl 79 mit NG von 52 µg/L	[46]
	S	Stahl	Bestimmung auf Massezahl 34 mit KOH als Modifier (NG: 0,05 µg/g)*	[47]

* Es wird zudem über polyatomare Interferenzen berichtet ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ isobar mit $^{34}\text{S}^+$)

Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine weitere Methode der Elementanalytik [2, 48]. Da es sich um eine zerstörungsfreie Methode (für nichtbiologische Proben) handelt, wird sie speziell zur Analytik von archäologischen Funden, Münzen oder Farben herangezogen. Weitere Vorteile der RFA sind deren gute Mess- und Wiederholgenauigkeit sowie der geringe Zeitaufwand. Nachteile der RFA liegen in der geringeren Empfindlichkeit im Vergleich zu den optischen Methoden. Daher ist die RFA nur für Elementgehalte bis in den ppm-Bereich praktikabel. Matrixeffekte können das Analyseergebnis ebenfalls stark beeinflussen, sodass die Proben mit einer nicht absorbierenden Substanz verdünnt oder ein interner Standard hinzugegeben werden muss.

Neben den oben erwähnten Anwendungen wird die RFA häufig bei der Qualitätskontrolle von Metallen und Legierungen oder auch bei der Bestimmung von geologischen Materialien eingesetzt. Ein Beispiel hierfür ist die Bestimmung von Schwefel und Brom in Tiefseesedimenten und in Torfproben im ppm-Bereich [49, 50]. Weiterhin wird über die Analyse von Schwefel in Futtermitteln, wie Mais- und Grassilagen, berichtet [51].

Eine Weiterentwicklung der RFA stellt die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) dar. Der Vorteil bei der Totalreflexion liegt in der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, sodass Matrixeffekte stark minimiert werden. Die Folge sind ein niedrigerer spektraler Untergrund, ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis und niedrigere Nachweisgrenzen bis in den ppt-Bereich. Wichtig bei der TRFA ist ein dünner, amorpher und homogener Probenfilm auf dem Probenträger, der oft nur mit Hilfe geeigneter Probenvorbereitungstechniken (Trenn- oder Anreicherungstechniken) realisiert werden kann. Diese erhöhen jedoch den Zeitbedarf und können zu einer Kontamination der Probe führen. Die TRFA wird vor allem für Direktanalysen von Wasserproben, die auf dem Probenträger getrocknet werden, oder auch in der Kriminalistik, aufgrund des hervorragenden Nachweisvermögens und des geringen Probenverbrauchs, eingesetzt [2].

Die Vorteile der TRFA liegen in der Simultanbestimmung der Elemente bei gleichzeitig geringen Nachweisgrenzen. Limitierungen in der Anwendung der TRFA sind vor allem die aufwändige Probenvorbereitung, die Sicherheitsanforderungen im Umgang mit Röntgenstrahlung und die Anforderungen an das Personal.

Ionenchromatographie

Eine leistungsstarke Alternative zu den spektroskopischen Analysenmethoden stellt die Ionenchromatographie (IC) dar. [2, 48]. Die quantitative Bestimmung der Anionen Bromid, Sulfid und Sulfat ist in der Literatur detailliert beschrieben [52, 53]. Die Nachweisgrenzen liegen im unteren mg/L- bis in den oberen µg/L-Bereich. Bei der Bestimmung von Sulfat kann die Anwesenheit von Sulfid, aufgrund möglicher Autooxidationsprozesse, zu einem Überbefund führen, weshalb die Probe vor Beginn der Messung durch Einstellung auf pH 10 und Zugabe von Formaldehyd-Lösung stabilisiert werden sollte [52, 53].

Die Vorteile der IC liegen vor allem in der Selektivität und der Simultaneität der Methode. Die Bestimmung von Bromid in Süß- und Salzwasser zeigt die Vor- und Nachteile der IC deutlich auf. Hierbei wurde eine Anionenaustauschersäule mit anschließender Suppressor-Säule verwendet. Die lange Analysendauer von 20 min hat eine gute Trennung des Bromids von weiteren Anionen, wie Chlorid oder Nitrit zur Folge. Zudem wird für Bromid von einer Nach-

weisgrenze von 3 µg/L berichtet [54]. Darüber hinaus können mittels IC verschiedene Spezies bestimmt werden, wie die Analyse von Sulfid, Sulfid, Thiosulfat und Thiocyanat zeigt. Die Nachweisgrenze für Sulfid beträgt 2,8 µg/L, wohingegen Sulfid nur bis zu einer Konzentration von 48 µg/L nachgewiesen werden kann [55].

Die Nachteile der IC sind die lange Analysendauer und das Anpassen von Säule und Eluentengemisch an das jeweilige Analyt. Eine weitere Limitierung der IC stellt deren ausschließliche Anwendbarkeit auf wässrige Systeme dar [48, 56].

2.2 Atom- und Molekülabsorptionsspektrometrie

2.2.1 Entwicklung der Atom- und Molekülabsorptionsspektrometrie

Maßgeblichen Anteil an der Etablierung der AAS hatte Sir ALAN WALSH. Anhand seiner gewonnenen Erkenntnisse auf den Gebieten der spektrochemischen Analyse und der Molekülspektrometrie stellte er sich die Frage, warum Molekülspektren üblicherweise in Absorption und Atomspektren in Emission gemessen wurden. Dabei kam er zu dem Schluss, dass es keinen Grund gab, Atome nicht auch in Absorption zu messen. Davon ausgehend baute WALSH das erste Messsystem für die AAS zusammen und verwendete dabei die gleichen Bauteile, wie sie auch heute noch eingesetzt werden, bestehend aus einer Strahlungsquelle, einer Atomisierungseinrichtung, einem Monochromator und einem Detektor [57].

Bereits zu diesem frühen Zeitpunkt hatte WALSH die Idee Kontinuumstrahler als Strahlungsquelle einzusetzen. Die Spektrometer dieser Zeit konnten jedoch die zur Selektierung und Detektion der Absorptionslinien geforderte Auflösung von 2 pm nicht erreichen. Eine mögliche Alternative waren Linienstrahler, wie z.B. Hohlkathodenlampen (HKL) oder elektrodenlose Gasentladungslampen (EDL), sodass auf hochauflösende Monochromatoren verzichtet werden konnte. Die von WALSH verwendete Technik der Flammen-AAS (F-AAS) stellt bis heute eine geeignete Methode dar, eine Vielzahl von Elementen im ppm-Bereich quantitativ zu bestimmen.

Eine weitere Atomisierungstechnik, neben der Flamme, ist das elektrothermische Verdampfen bzw. Atomisieren. Die grundlegenden Arbeiten zu dieser Technik beruhen auf BORIS L'VOV, der als Erster einen beheizbaren Graphitrohrföfen für Atomabsorptionmessungen einsetzte [58]. Maßgeblichen Anteil am heutigen Erfolg der elektrothermischen AAS (ET-AAS) hatten vor allem HANS MASSMANN, der speziell die Ofenkonstruktion optimierte sowie WALTER SLAVIN mit der Formulierung des „Stabilized Temperature Platform Furnace“ (STPF)-

Konzeptes. Dieses STPF-Konzept beinhaltet wesentliche Punkte für die richtige Bestimmung im Graphitrohrföfen, wie z.B. das Verdampfen der Analytlösung von der L'VOV-Plattform, die Verwendung von chemischen Modifiern oder die Auswertung über Peakflächen [59, 60].

Chemische Modifier sind in der AAS Stoffe, die den Analyten bis zur Atomisierung stabilisieren oder unerwünschte Begleitstoffe vor der Atomisierung entfernen sollen [61]. Die Modifier können in zwei Klassen eingeteilt werden. Die temporären Modifier werden zu jeder Messung zugegeben, durchlaufen das komplette Temperatur-Zeit-Programm und werden analog zum Analyten im Ausheissschritt wieder aus dem Graphitrohr entfernt. Zum Einsatz kommen dabei häufig Metalle oder Verbindungen, wie z.B. Ammoniumnitrat. Am häufigsten angewendet wird der sogenannte „Universalmodifier“, eine Pd/Mg-Lösung [62]. Neben den temporären Modifiern gibt es weiterhin die Permanentmodifier, die nicht bei jeder Messung hinzugegeben werden, sondern jeweils vor der ersten Analytmessung auf ein unbenutztes Graphitrohr aufgebracht werden. Zirkonium, Iridium, Rhodium oder Wolfram sind klassische Vertreter dieser Gruppe. Diese Metalle legen sich als Schicht auf die Graphitrohröberfläche bzw. dringen in die Graphitschichten ein, bilden dort stabile Carbidgebindungen und verhindern somit spätere Carbidgebildungen durch den Analyten [61, 63].

Große Probleme der damaligen Bestimmungen, sowohl bei der F-AAS als auch bei der ET-AAS, waren spektrale Störungen. Die Überlagerungen der Analyselinie durch andere Atomlinien oder Molekülbanden führten zu fehlerbehafteten Messwerten. Zur Behebung dieser spektralen Störungen haben sich die Deuterium-Untergrundkorrektur (Deuterium-UK), die Untergrundkorrektur unter Ausnutzung des ZEEMAN-Effekts (ZUK) und die UK durch Hochstrompulsen etabliert [64-66].

Neben der F-AAS und der ET-AAS haben sich zudem die Hydrid-AAS (Hydride generation AAS; HG-AAS) und die AAS mit Kaltdampftechnik (cold vapor AAS; CV-AAS) im Routinelabor etabliert. Die HG-AAS ist dabei für hydridbildende Elemente wie Arsen, Selen oder Tellur geeignet, wohingegen mit der CV-AAS lediglich Quecksilber bestimmt werden kann. Vorteil beider Methoden ist die Abtrennung der Matrix, sodass keine spektralen Interferenzen auftreten [1].

Die Spektren in der AAS sind im Vergleich zur Emissionsspektrometrie linienärmer, können aber ebenso von verschiedenen Störprozessen überlagert werden. Speziell während der Entwicklung der ET-AAS richtete sich das Interesse auf die spektrale Abhängigkeit der in der AAS störenden, unspezifischen Molekülabsorption. Nach der elektrothermischen Verdampfung können zweiatomige Moleküle ebenfalls Strahlung absorbieren und weisen charakteristische Spektren auf. Die ersten Arbeiten, die sich mit der genaueren Bestimmung

der Molekülabsorption und im Folgenden zur Quantifizierung von Nichtmetallen befassten, wurden von K. DITTRICH 1978 veröffentlicht. In diesem Zusammenhang führte DITTRICH den Begriff der Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS) ein [8, 67]. Die MAS beschäftigt sich mit Molekülen, die mittels Energiezufuhr in die Gasphase überführt werden und dort Strahlung absorbieren. Die Energiezufuhr erfolgt dabei durch die in der AAS üblichen Atomisierungseinrichtungen, wie Flamme oder Graphitrohr.

Die MAS unterscheidet sich aufgrund der Energiezufuhr vor der Messung von den Techniken der allgemeinen Molekülspektrometrie, wie z.B. der UV/Vis- oder der Infrarot-Spektroskopie. Im Fall der UV/Vis-Spektroskopie wird die zu bestimmende Lösung in einer Küvette bei Raumtemperatur gemessen, wohingegen bei den Messungen der MAS Temperaturen von rund 2000 °C vorliegen. Analog zu Techniken der Molekülspektrometrie, ebenso wie bei der AAS, basiert das Messprinzip der MAS auf dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (Gl. 2.1), das den proportionalen Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration darstellt:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Die Absorption ergibt sich dabei aus dem Logarithmus der Lichtintensität von eingestrahler (I_0) und abgeschwächter (I) Strahlung und ist bei gegebenem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ und Küvettenlänge l nur von der Konzentration des Analyten abhängig [2]. Die Küvettenlänge in der AAS/MAS ist je nach Technik entweder die Breite der Flamme, die Länge des Graphitrohrs oder im Fall der HG-AAS die Länge der Quarzküvette.

Die von DITTRICH entwickelte Vorgehensweise bei der MAS mit elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette ist bei allen Anwendungen stets die Gleiche. Das zur Molekülbildung benötigte Reagenz wird im Überschuss neben dem Anion in das Graphitrohr injiziert. Die eigentliche Molekülbildung erfolgt dann erst im Graphitrohr. DITTRICH bestimmte mittels MAS Fluor, Chlor, Brom, Iod und Schwefel über verschiedene Moleküle (Tab. 2.2). Der Aufbau damaliger Molekülabsorptionsspektrometer war identisch mit denen der Atomabsorption. Es wurden lediglich Deuteriumlampen als Strahlungsquellen eingesetzt, die von 250 bis 400 nm Licht emittieren. Falls Molekülbanden mit dem Emissionsprofil von Hohlkathodenlampen verschiedener Elemente überlappen, konnten diese ebenfalls als Strahlungsquelle genutzt werden. Mit der MAS wurden für die genannten Nichtmetalle Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht [68].

Tab. 2.2: Übersicht über die mittels MAS bestimmten Nichtmetalle

Nichtmetall	Molekül	Quelle
Fluor	GaF, AlF, InF, TlF, MgF	[8-10]
Chlor	AlCl, GaCl, InCl, MgCl	[10, 11]
Brom	InBr, TlBr	[12]
Iod	TII	[13]
Schwefel	GeS	[14]

Bei der Analyse von Br über InBr- und TlBr-Molekülbanden wurden die entsprechenden Metalle im Überschuss (10 g/L) ins Graphitrohr injiziert. Als Strahlungsquelle wurde eine H₂-Hohlkathodenlampe eingesetzt, in deren Emissionsprofil die Absorptionswellenlängen von InBr ($\lambda = 284,5$ nm) und von TlBr ($\lambda = 342,9$ nm) fallen. Die charakteristischen Massen für Br sind im Fall der TlBr-Bestimmung 50 ng und im Fall der InBr-Bestimmung 130 ng [12].

Die Analyse von S über GeS verlief analog zu den Br-Bestimmungen. Erneut wurde eine H₂-Hohlkathodenlampe eingesetzt. Die Konzentration der Ge-Lösung betrug 2,5 g/L und die Messwellenlänge wurde bei 215,2 nm gewählt. Die charakteristische Masse für die Analyse von Schwefel lag bei 100 ng und liegt somit im Bereich der Br-Bestimmung [14].

2.2.2 Vor- und Nachteile der klassischen AAS/MAS

Klassische Atomabsorptionsspektrometer bestehen, wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, aus einer Strahlungsquelle, einer Atomisierungseinrichtung, einem Monochromator und einem Detektor. Als Strahlungsquellen kommen hauptsächlich HKLs oder alternativ EDLs zum Einsatz. Beide Lampentypen emittieren das charakteristische Spektrum des zu bestimmenden Elementes [1].

Der einfache Aufbau der Atomabsorptionsspektrometer in Kombination mit den verschiedenen Atomisierungseinrichtungen macht die AAS zu einer weit verbreiteten Methode im Bereich der Elementanalytik, die eine ganze Reihe von Vorteilen aufweist. Diese werden nachfolgend erläutert:

- i) Die verschiedenen Atomisierungseinrichtungen in der AAS liefern genug Energie, um Elektronenübergänge aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand zu realisieren. Die Zahl der zur Analyse zur Verfügung stehenden Wellenlängen ist dadurch sehr begrenzt. Dieser Sachverhalt in Kombination mit der elementspezifischen emittierten Strahlung der HKL macht die AAS zu einer spezifischen und selektiven Methode, da die wenigen Reso-

nanzlinien der zu bestimmenden Elemente selten von störenden Atomlinien anderer Elemente überlagert werden.

- ii) Die F-AAS stellt eine sehr schnelle, präzise und vor allem preisgünstige Methode dar, Analytgehalte im ppm- und %-Bereich zu erfassen. Über die Flammengaszusammensetzung können optimale Bedingungen zur Quantifizierung für jedes Element realisiert werden.
- iii) Die Vorteile der ET-AAS sind vor allem der geringe Probenverbrauch (wenige μL) und das hohe Nachweisvermögen. Weiterhin ist eine Optimierung verschiedenster Einflussfaktoren auf Grundlage des STPF-Konzeptes für jedes Element möglich [69].
- iv) Speziell für die Hydrid bildenden Elemente der 4.-6. Hauptgruppe bietet die HG-AAS eine Reihe von Vorteilen. Im Vergleich zu den anderen Methoden hat die HG-AAS das beste Nachweisvermögen (bis in den ppt-Bereich). Weiterhin treten durch die Überführung des Elementhydrids in die Küvette keine spektralen Interferenzen auf [60].
- v) Mittels ET-AAS ist zudem eine direkte Untersuchung von Feststoffen möglich. Die Probe muss hierbei nicht aufgeschlossen werden, sodass sich die Zeit für die Probenvorbereitung verringert und die Probe nicht aufgeschlossen oder weiter verdünnt werden muss [70].

Im Vergleich zu anderen Methoden (siehe Kapitel 2.1.2) wird die Anwendung der klassischen AAS jedoch durch eine Reihe von Nachteilen limitiert. Ein wichtiger Punkt ist dabei der Wechsel der Hohlkathodenlampen bei der Bestimmung von verschiedenen Elementen, weshalb die AAS auch zur Gruppe der Einzelelementmethoden zählt.

Weitere Probleme, speziell bei der F-AAS und ET-AAS, sind spektrale Interferenzen, sowohl durch die Überlappung der Analysenlinie mit Atomlinien anderer Elemente als auch durch Moleküle, die ebenfalls Strahlung absorbieren können. Diese Sachverhalte werden unter den Begriffen „unspezifische Absorption“ oder „Untergrundabsorption“ zusammengefasst. Es gibt diverse Methoden die Untergrundabsorption zu korrigieren, jedoch hat jede dieser Methoden zur Untergrundkorrektur charakteristische Nachteile, die nachfolgend erläutert werden:

- i) Bei der Deuterium-UK erfolgt eine Mittelung der Untergrundsignals über einen großen Wellenlängenbereich, weshalb diese Technik bei strukturiertem Untergrund zu fehlerbehafteten Ergebnissen führt. In der Literatur gibt es eine Reihe von Beispielen bei denen Analysenwellenlängen von anderen Elementen zu einer Überkompensation des Messsignals führen. In diesem Fall wird das Messsignal des Störelements über den kompletten Messbereich gemittelt, obwohl es gar nicht direkt mit der Analysenwellenlänge zusammenfällt, führt so aber zu einem erhöhten Messsignal. Diese Beispiele sind u.a. die fehlerhaften Bestimmungen von Blei ($\lambda = 217,0 \text{ nm}$) in Anwesenheit von Kupfer, von Zink ($\lambda = 213,9 \text{ nm}$) in

Anwesenheit von Tellur [71] oder die Analyse von Arsen ($\lambda = 193,7 \text{ nm}$) in Anwesenheit von Aluminium [72].

ii) Die UK unter Ausnutzung des ZEEMAN-Effekts führt ebenfalls bei strukturiertem Untergrund zu fehlerbehafteten Ergebnissen. Mögliche Störungen bei der ZUK treten durch zweiatomige Moleküle auf, deren linienreiche Anregungsspektren ebenfalls einer Aufspaltung im Magnetfeld unterliegen und somit zu systematischen Fehlern führen [73]. In der Literatur ist häufig die Störung durch PO-Banden beschrieben, hervorgerufen durch Phosphat in der Probe, wie z.B. bei der Bestimmung von Cadmium [74], von Eisen [75] oder auch von Kupfer [76]. Weitere Beispiele für das „Versagen“ des ZEEMAN-Effekts zur UK wurden von WENNRICH et. al berichtet. So zeigt AlBr eine ausgeprägte Absorptionsbande in der Umgebung der Mangan- ($\lambda = 279,5 \text{ nm}$) und Bleilinie ($\lambda = 283,3 \text{ nm}$) [77].

Die dritte Limitierung der AAS liegt in der Bestimmung von Nichtmetallen, da deren Resonanzlinien im Vakuum-UV liegen und es beispielsweise für Schwefel oder Brom keine HKL gibt. In der Literatur wurde zwar die Direktbestimmung von Phosphor, Schwefel und Iod beschrieben, jedoch hat jede Bestimmung Nachteile. Erfolgt die Analyse dieser Elemente auf deren Resonanzwellenlängen (siehe Tab. 2.3), bedarf es spezieller Spektrometerkonstruktionen, die in der Routine nicht praktikabel sind. Eine Alternative stellt die Bestimmung dieser Elemente über deren Nicht-Resonanzlinien dar, die allerdings oft weniger empfindlich und dadurch für viele Anwendungen ebenfalls nicht praktikabel sind [1, 78, 79].

Tab. 2.3: Resonanzwellenlängen der Nichtmetalle [80]

Element	Resonanzwellenlänge in nm
Stickstoff	120,0
Phosphor	179
Schwefel	181
Fluor	95,5
Chlor	135
Brom	149
Iod	178

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, lassen sich einige der Nichtmetalle auch mittels MAS im ppm-Bereich bestimmen. Der größte Vorteil liegt dabei in der Erweiterung der Elementpalette unter Beibehaltung der in der AAS üblichen Spektrometerkonstruktionen.

Um bessere Nachweisgrenzen zu erlangen, mangelte es zur damaligen Zeit vor allem an geeigneten Strahlungsquellen sowie an hochauflösenden Monochromatoren. Als Strahlungsquellen dienten intensitätsschwächere Deuteriumlampen oder ebenfalls Hohlkathodenlampen.

Da jedoch die Elektronenanregungsspektren eine Rotationsfeinstruktur (siehe Kapitel 2.2.3) aufweisen, ist der Einsatz einer HKL nur möglich, wenn ihr Emissionsprofil ganz oder zumindest zum Teil mit einer Rotationsbande überlappt.

Weiterhin reicht die Auflösung klassischer AA-Spektrometer nicht aus, um eben diese Rotationsfeinstruktur aufzulösen, wodurch es ebenfalls zu Problemen bei der Untergrundkorrektur kommen kann [18]. Die MAS stellt zwar eine Ergänzung zur AAS dar, konnte sich infolge der erwähnten Nachteile aber nicht wie die AAS im Routinelabor etablieren.

2.2.3 Grundlagen der MAS

Während in der AAS oft überschaubare Linienspektren erhalten werden, sind die Spektren in der MAS durch verschiedene Wechselwirkungsprozesse komplexer. Im Bereich von 2000 °C bis 3000 °C, die den üblichen Temperaturen der F-AAS und ET-AAS entsprechen, existieren neben den Atomen vorrangig zweiatomige Moleküle. Größere Moleküle sind bei diesen Temperaturen bereits dissoziiert. Bei Energiezufuhr erfolgen im Molekül sowohl Elektronenanregungen als auch Schwingungs- und Rotationsübergänge, sodass Molekülabsorptionsspektren linienreicher als die Spektren bei der Atomabsorption sind. Die Gesamtenergie E_{tot} setzt sich daher wie folgt zusammen:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Rotationsenergie E_{rot} ist ca. zwei bis drei Größenordnungen geringer als die Schwingungsenergie E_{vib} . Diese wiederum ist ca. zwei Größenordnungen geringer als die Energie E_{el} , die für einen Elektronenübergang benötigt wird [3].

2.2.3.1 Elektronenanregungsspektren

In einer stabilen Molekülkonfiguration überlappen die äußeren Orbitale der Atome und bilden ein Molekülorbital, das wiederum mit Elektronen besetzt ist. Elektronen in Molekülorbitalen können ebenfalls bei Energiezufuhr angeregt werden. Die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen ist vergleichbar mit denen von Atomen, sodass die entsprechenden Übergänge bei ähnlichen Wellenlängen bzw. Energien erfolgen. Analog zur Anregung von Atomen sind bei den Molekülen Übergänge aus dem Grundzustand in höhere Zustände, aber auch Übergänge aus angeregten Zuständen in noch höhere Zustände möglich.

Die Kennzeichnung eines Elektronenzustandes erfolgt durch folgende Nomenklatur:

$$X/A/B\dots \quad 2S+1 \Lambda_{g/u}^{+/-}$$

Der Buchstabe zu Beginn beschreibt den Zustand des Elektrons, wobei X der Grundzustand, A und B die ersten angeregten Zustände sind. S ist der Gesamtspin und Λ der Gesamtdrehimpuls, angegeben in griechischen Großbuchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ für $\Lambda = 1, 2, 3, \dots$. Der optionale Index g/u kann vernachlässigt werden, da er nur für homonukleare zweiatomige Verbindungen gilt, die in der MAS keine Rolle spielen. Der Index +/- gibt an, wie sich die Wellenfunktion bei der Reflektion an einer Ebene entlang der Molekülachse verhält. Ein typisches Elektronenanregungsspektrum von PO ist in Abb. 2.1 zu sehen.

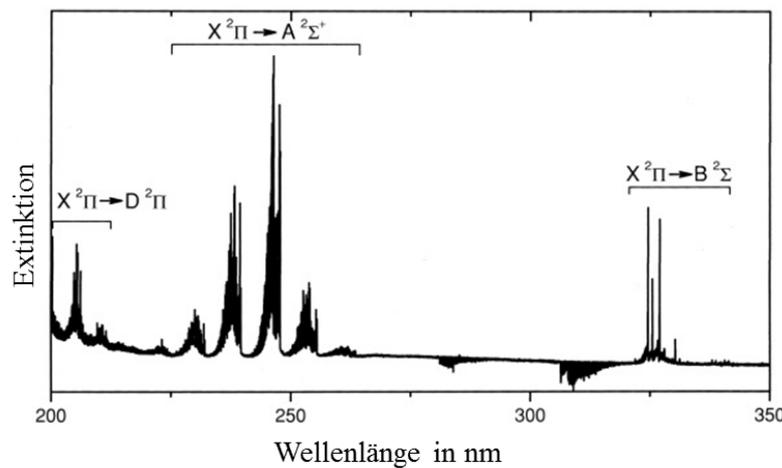


Abb. 2.1: Elektronenanregungsspektrum von PO in der Flamme (geändert nach [3])

In Abb. 2.1 sind drei Übergänge im Bereich von 200 bis 350 nm zu sehen, wobei der intensivste Übergang derjenige vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand ist ($X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$). Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass jeder einzelne Elektronenübergang eine Feinstruktur infolge von Molekülschwingungen (siehe Kapitel 2.2.3.2) aufweist [3].

2.2.3.2 Schwingungsspektren

Während eines Elektronenübergangs erfolgen im Molekül zahlreiche Schwingungen, wohingegen bei zweiatomigen Molekülen lediglich eine Streckung oder Stauchung entlang der Kernachse auftritt. Diese Schwingungen können als reine harmonische Bewegungen aufgefasst und nach Gl. 2.3 beschrieben werden.

$$E_{vib} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Feinstruktur innerhalb der Elektronenanregungsspektren rührt daher, dass sich z.B. während des Übergangs vom Grundzustand (X) in den angeregten Zustand A das Dipolmoment um diskrete Werte Δv ändern muss (Gl. 2.4).

$$\Delta v = v(A) - v(X) = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Beim Übergang des Elektrons vom Grund- in den ersten angeregten Zustand (siehe Abb. 2.1, Kapitel 2.2.3.1) werden in diesem Fall sechs Schwingungsübergänge beobachtet (Abb. 2.2).

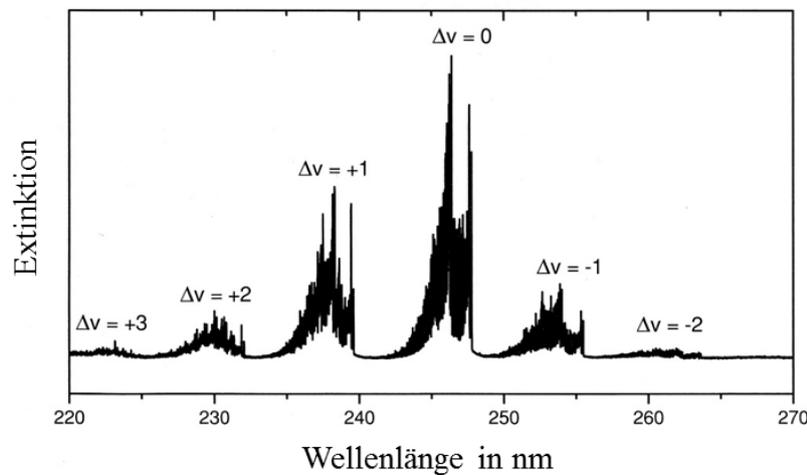


Abb. 2.2: Schwingungsspektrum von PO (geändert nach [3])

Ein einzelner Schwingungsübergang Δv wird als Bande bezeichnet, mehrere Schwingungsübergänge mit gleichem Δv -Werten hingegen als Sequenz.

2.2.3.3 Rotationsspektren

Jeder einzelne Schwingungsübergang geht mit zahlreichen Rotationen des Moleküls einher. Die Rotation erfolgt bei zweiatomigen Molekülen dabei stets senkrecht zur Molekülachse (Abb. 2.3).

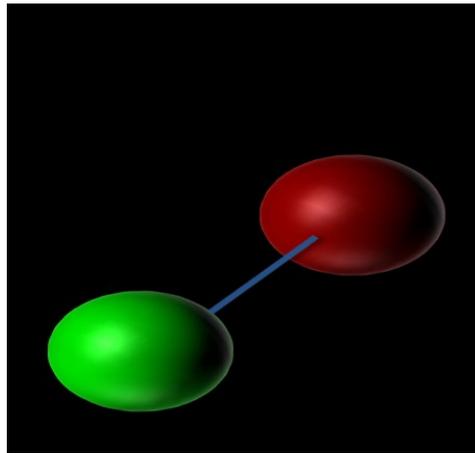


Abb. 2.3: Rotation eines zweiatomigen Moleküls senkrecht zur Molekülachse

Die für die Rotation benötigte Energie E_{rot} ist dabei abhängig von der Rotationsquantenzahl J und der Rotationskonstanten B (Gl. 2.5), die abhängig von der Bindungslänge und der reduzierten Masse des Moleküls ist [81].

$$E_{rot} = B \cdot J (J + 1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Da für die Rotationsübergänge weniger Energie benötigt wird, setzt sich eine Bande im Schwingungsspektrum aus vielen Rotationsbanden zusammen. Abb. 2.4 zeigt dies exemplarisch für den Übergang bei $\Delta v = 0$.

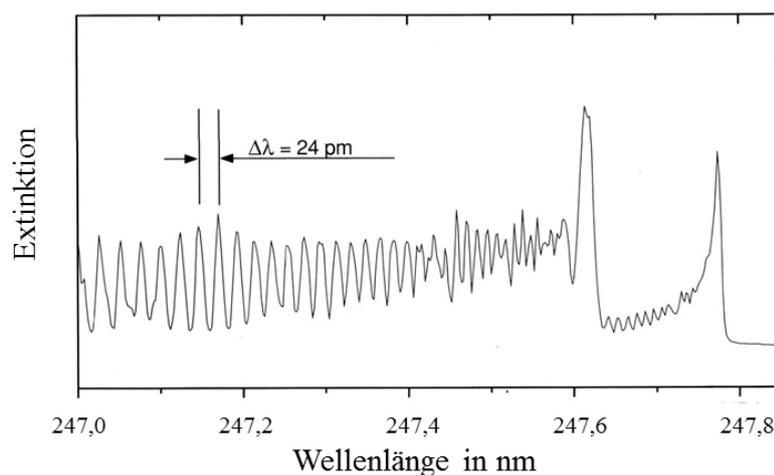


Abb. 2.4: Rotationsspektrum von PO (geändert nach [3])

Aus Abb. 2.4 wird ersichtlich, dass die Abstände zwischen einzelnen Rotationslinien im Bereich weniger pm liegen. Die Breite einer einzelnen Rotationslinie entspricht ungefähr der Breite einer Atomlinie und beträgt ca. 10 pm [3].

2.3 High-Resolution-Continuum-Source-AAS/MAS

Mit der raschen Entwicklung weiterer Analysemethoden auf dem Gebiet der Elementanalytik wurden die Schwächen der AAS verstärkt aufgedeckt. Neben der Einzelelementmethode waren es vor allem die Probleme bei der Korrektur von spektralen Interferenzen durch strukturierten Untergrund als auch die Limitierung der Analyse auf Metalle und Halbmetalle, die die Anwendung der AAS erheblich einschränkten.

Die High-Resolution-Continuum-Source-AAS (HR-CS-AAS) stellt eine Weiterentwicklung der klassischen AAS unter Beibehaltung der bekannten Vorteile dar. Durch neue Spektrometerkomponenten ermöglicht die HR-CS-AAS die Erschließung weiterer Anwendungsgebiete.

2.3.1 Entwicklung der HR-CS-AAS/MAS

Bereits in den 1950er-Jahren schlug WALSH Kontinuumstrahler als Strahlungsquelle vor. Die geringe Strahlungsintensität, aber vor allem die dafür notwendigen hochauflösenden Spektrometer waren zur damaligen Zeit noch nicht entwickelt, sodass sich die AAS auf Basis von Linienstrahlern und einfachen Monochromatoren entwickelte (siehe Kapitel 2.2.1) [1].

Die Vorteile der von WALSH geforderten Bauteile waren hinlänglich bekannt, sodass neben der Etablierung der AAS im Routinelabor die Forschung in Bezug auf die einzelnen Bauteile weiter im Fokus stand. Nahezu zeitgleich beschrieben DE GALAN et al. und FRANK et al. den Einsatz von Kontinuumstrahlern und die daraus resultierenden Verbesserungen [82, 83]. Einen weiteren Meilenstein stellten die Arbeiten von KELIHER und WOHLERS dar, die zum ersten Mal die Verwendung eines hochauflösenden Echelle-Gitters beschrieben. Jedoch wurde eine intensitätsschwache Xenonlampe eingesetzt, die einen starken Abfall der Emissionsintensität unterhalb von 320 nm, also in dem Bereich in dem die Resonanzlinien der meisten Elemente liegen, hatte [84]. Ausgehend von diesen Grundlagenuntersuchungen begann die Gruppe um BECKER-ROSS in den 1980er-Jahren mit ihren Forschungen zur Entwicklung der Continuum-Source-AAS. Zu Beginn wurden die einzelnen Bauteile, ausgehend von der Strahlungsquelle, über Monochromator bis hin zum Detektor, optimiert. Diese neuen Komponenten führten letztendlich zur Einführung der HR-CS-AAS [85-87].

2.3.2 Bauteile eines HR-CS-Spektrometers

Der grundsätzliche Aufbau eines HR-CS-Spektrometers unterscheidet sich nicht von dem eines klassischen AA-Spektrometers. So besteht ein HR-CS-Spektrometer ebenfalls aus einer Strahlungsquelle, einer Atomisierungseinheit, einem Monochromator und einem Detektor. Die einzelnen Bauteile unterscheiden sich jedoch, außer der Atomisierungseinheit, von denen eines klassischen AA-Spektrometers. Als Strahlungsquelle dient eine Xenon-Kurzbogenlampe. Zur Hochauflösung wird ein Doppelmonochromator, bestehend aus einem Prisma und einem Echelle-Gitter, eingesetzt. Die hochaufgelöste Strahlung wird mittels einer CCD-Zeile detektiert. Abb. 2.5 zeigt den Aufbau eines HR-CS-Spektrometers mit den einzelnen Bauteilen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

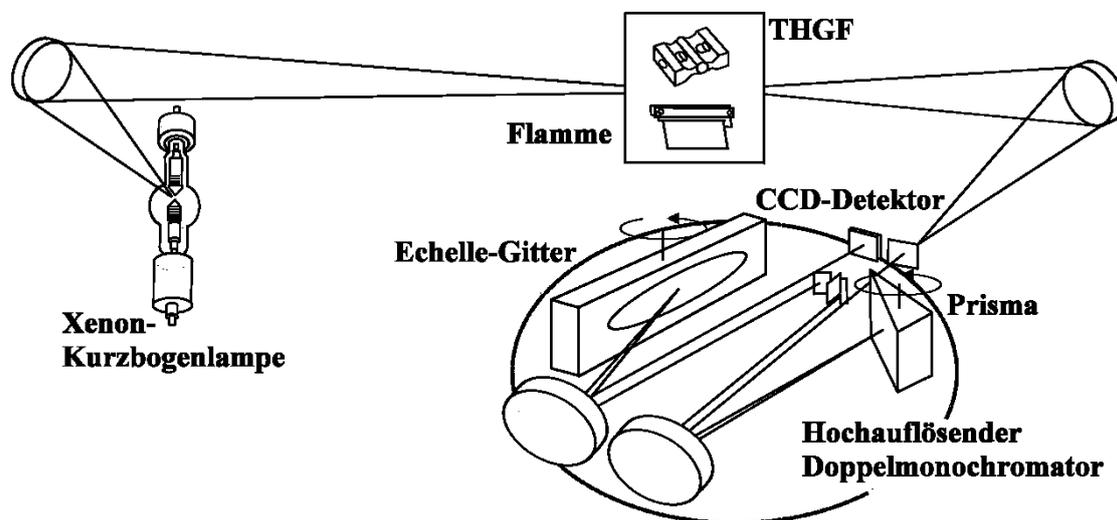


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau eines HR-CS-Spektrometers [Mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG]

Die Xenon-Kurzbogenlampe wurde von der Gesellschaft für Lichttechnische Erzeugnisse in Berlin, auf der Basis konventioneller Xenonlampen, entwickelt. Die Xenon-Kurzbogenlampe (Abb. 2.6) emittiert ein kontinuierliches Spektrum von 185 bis 900 nm bei stetig hoher Strahlungsintensität [60].



Abb. 2.6: Xenon-Kurzbogenlampe [Mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG]

Im Vergleich zu konventionellen Xenonlampen weist die Xenon-Kurzbogenlampe eine Reihe von Veränderungen auf. Charakteristisch sind die kurze Elektrodendistanz von weniger als 1 mm, die Erhöhung des Xenoninnendrucks und die optimale Elektrodengeometrie. Während der Entladung erhöht sich der Lampeninnendruck um den Faktor drei bis vier und ein heißer Fleck, ein sogenannter Hot-spot, mit einem Durchmesser kleiner 0,2 mm und einer Plasmatemperatur von 10.000 K, bildet sich aus.

Der Vorteil der Xenon-Kurzbogenlampe ist die 10- bis 100-fach höhere Strahlungsintensität pro Wellenlänge im Vergleich zu den entsprechenden HKL. Der wichtigste Faktor für die Verwendung von Xenon-Kurzbogenlampen ist die Abdeckung des kompletten analytisch relevanten Bereiches vom fernen UV bis hin zu 900 nm, sodass lückenlos jede für die AAS/MAS relevante Wellenlänge sofort zur Messung zur Verfügung steht und der zeitaufwändige Wechsel der HKL somit entfällt [3].

Das optische System eines HR-CS-Spektrometers besteht aus einem Prisma und einem Echelle-Gitter in LITROW-Aufstellung (siehe Abb. 2.5). Erst die Kombination beider Bauteile führt dazu, dass die kontinuierliche Strahlung der Xenonlampe hochaufgelöst werden kann. Die von der Xenonlampe ankommende Strahlung wird durch das Prisma vorzerlegt und gelangt über diverse Parabol- und Umlenkspiegel sowie einem festen Eintrittsspalt und einem variablen Zwischenspalt zum Echelle-Gitter, wo der selektierte Spektralbereich hochaufgelöst wird. Die Auflösung des Doppelmonochromators liegt bei ca. 145.000, was bei 200 nm einer spektralen Bandbreite von 2,0 pm entspricht [88]. Eine im Spektrometer integrierte Neonlampe gewährleistet eine aktive Wellenlängenstabilisierung für das Echelle-Gitter und folglich die Wellenlängenrichtigkeit des Monochromators. Die Strahlung der Neonlampe wird am Gitter dispergiert, wobei anschließend die Positionen der Ne-Linien zur Korrektur der Gitter-

stellung genutzt wird. Diese Korrektur garantiert eine exakte Gitterposition der Analysenwellenlänge [89].

Als Detektor wird ein Full Frame Transfer Backside Illuminated Charge Coupled Device (FFT-CCD bzw. kurz CCD) eingesetzt. Ein CCD ist ein lichtempfindlicher, zweidimensionaler Festkörperphotoempfänger, der nach dem Prinzip des inneren photoelektrischen Effekts arbeitet. Der Photoempfänger arbeitet mit 576 Pixeln, von denen 200 zur analytischen Messung und der Rest für die aktive Wellenlängenstabilisierung durch die Neonlampe verwendet werden. Ein HR-CS-Spektrometer arbeitet folglich mit 200 unabhängigen Detektoren, da jedes Pixel einzeln und unabhängig voneinander ausgelesen wird, sodass neben der Intensität auf der Analysenlinie auch die in der spektralen Umgebung registriert wird. Die Folge ist die simultane und hochaufgelöste Aufnahme eines Wellenlängenbereiches von etwa 0,4 – 0,8 nm, je nach Analysewellenlänge. Diese zusätzlichen Informationen werden u.a. für die Untergrundkorrektur (Abschnitt 2.3.4) oder für die Korrektur von Emissionsintensitätsschwankungen der Xenonlampe eingesetzt [60].

2.3.3 Messprinzip der HR-CS-AAS/MAS

Grundlage für die Messung des Absorptionssignals ist analog zur klassischen AAS das LAMBERT-BEERSche Gesetz (Gl. 2.1, Kapitel 2.2.1). Da jedoch in der HR-CS-AAS Flächendetektoren zum Einsatz kommen, erfolgt die softwaregestützte Messung nach folgendem vereinfachten Prinzip:

Zu Beginn, d.h. vor dem Start des Temperatur-Zeit-Programms, wird eine gegebene Zahl von hintereinander folgenden Spektren vergleichbarer Intensitäten ohne jegliche Analytaborption aufgenommen (= Referenzspektrum mit durchschnittlichen Referenzwerten \bar{I}^{Pixel}).

Anschließend wird eine Reihe von Intensitätsscans des Analyten aufgenommen. Über ausgewählte Korrekturpixel (BCP – Background Correction Pixel) wird das Verhältnis der summierten Intensitäten der BCP im Referenzspektrum und dem individuellen Analytintensitätsspektrum $I_{\text{scan}}^{\text{Pixel}}$ berechnet, wodurch sich der Korrekturfaktor α_{scan} ergibt (Gl. 2.6).

$$\alpha_{\text{scan}} = \frac{\bar{I}_{\text{BCP}}}{I_{\text{BCP, scan}}} = \frac{\sum_{\text{BCP}} \bar{I}^{\text{Pixel}}}{\sum_{\text{BCP}} I_{\text{scan}}^{\text{Pixel}}} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Dieser Intensitätskorrekturfaktor stellt ein Maß für die kontinuierliche Untergrundabsorption dar. Jedes Analytintensitätsspektrum kann unter Verwendung dieses Korrekturfaktors auf das gemittelte Referenzspektrum normiert werden (Gl. 2.7).

$$I_{\text{norm, scan}}^{\text{Pixel}} = \alpha_{\text{scan}} \cdot I_{\text{scan}}^{\text{Pixel}} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Der Logarithmus aus dem Verhältnis des Referenzspektrums zum normierten Analytintensitätsspektrum ergibt das individuelle Absorbanzspektrum $A_{\text{scan}}^{\text{Pixel}}$ (Gl. 2.8)

$$A_{\text{scan}}^{\text{Pixel}} = \log \frac{\bar{I}^{\text{Pixel}}}{I_{\text{norm, scan}}^{\text{Pixel}}} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Die dreidimensionalen Spektren enthalten Informationen über den zeitlichen Verlauf auf der Analysenwellenlänge und deren spektrale Umgebung [90].

In der AAS wie auch in der MAS ist eine Auswertung des Messsignals sowohl über die Peakhöhe als auch über die Peakfläche möglich. Im Fall der Peakhöhenauswertung wird die Extinktion nur als Mess- bzw. Zahlenwert angegeben, d.h. sie ist dimensionslos. Gemessen wird die Extinktion im Strahlengang zum Zeitpunkt der größten Analytdichte.

Bei der Peakflächenauswertung wird die über die Zeit integrierte Extinktion mit der Einheit s berechnet, die im Gegensatz zur Peakhöhenauswertung die Beiträge aller zu analysierenden Atome bzw. Moleküle während des Messvorgangs erfasst. In der Literatur wird die Auswertung über die Peakfläche empfohlen, da der Einfluss von Verdampfungsinterferenzen auf das Extinktionssignal minimiert wird. Vor allem die Probenmatrix beeinflusst das Verhalten des Analyten bei der Atomisierung (AAS) bzw. Molekülbildung (MAS) und hat somit auch auf die Signalform einen Einfluss. Bei der Auswertung über die Peakfläche ist die Peakform weniger entscheidend, sodass speziell bei höheren Matrixkonzentrationen die Vorteile der Peakflächenauswertung zum Tragen kommen [60].

Infolge der wellenlängenaufgelösten Detektion in der HR-CS-AAS/MAS und der separaten Auswahl der Zahl der Auswertepixel wurden von HEITMANN et al. neue Angaben für das berechnete Absorptionssignal [91] eingeführt. Diese sind in Tab. 2.4 zusammengefasst.

Tab. 2.4: Angabe des Absorptionssignals in der HR-CS-AAS/MAS

Technik	Bezeichnung	Formelzeichen	Einheit	Bemerkung
Flamme	WSA (Wavelength-selected absorbance)	A_{Σ}	-	Aufsummierung der Extinktion einzelner Pixel
	WIA (Wavelength-integrated absorbance)	A_{λ}	pm	Integration der Extinktion über einen Wellenlängenbereich (mehrere Pixel)
Elektrothermisch	PVSA (Peak volume selected absorbance)	$A_{\Sigma,int}$	s	Aufsummierung der integrierten Extinktion einzelner Pixel
	PVIA (Peak volume integrated absorbance)	$A_{\lambda,int}$	s · pm	Integration der integrierten Extinktion über einen Wellenlängenbereich (mehrere Pixel)

Der Index Σ gibt die Zahl der Auswertepixel an, die zur Berechnung des Absorptionssignals herangezogen wurden. Im Fall des Indexes λ wird der Wellenlängenbereich in pm angegeben, über den das Absorptionssignal integriert wurde.

In der elektrothermischen HR-CS-AAS/MAS ist ein sich zeitlich änderndes Absorptionssignal das Ergebnis, weshalb in den Einheiten bei PVSA und PVIA auch Sekunde steht. Die Software des HR-CS-Spektrometers *contraAA*[®]700 gibt im Fall der Graphitrohrtechnik bei der Peakflächenauswertung die PVSA an, die auch bei allen weiteren Berechnungen in dieser Arbeit verwendet wird. Die Software berechnet dabei das zeitintegrierte Signal von jedem Pixel und summiert die integrierten Extinktionen entsprechend der Zahl an Auswertepixeln auf. Der Vorteil der Aufsummierung der einzelnen Extinktionen liegt in der Steigerung der Empfindlichkeit.

2.3.4 Untergrundkorrektur in der HR-CS-AAS/MAS

Das Absorptionssignal, sowohl in der klassischen AAS als auch in der HR-CS-AAS/MAS, setzt sich aus spezifischer (Analytaborption) und unspezifischer (Untergrund)-Absorption zusammen. Infolge des simultanen Auslesens aller Pixel kommen in der HR-CS-AAS/MAS neue UK-Methoden zum Einsatz. Dabei wird zwischen der iterativen UK (iterative background correction, IBC) und der dynamischen und statischen UK unterschieden.

Bei der dynamischen UK wird ein Polynom über ausgewählte Stützpunkte (Korrekturpixel) zur Bestimmung der Basislinie berechnet. Grundlage für die Berechnung des Ausgleichspolynoms ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least-Squares). Bei der dynamischen UK erfolgt die Auswahl der Korrekturpixel softwaregesteuert, wohingegen der Anwender die

Korrekturpixel bei der statischen UK selber festlegt. Die Korrekturpixel unterliegen keinen Intensitätsänderungen durch Absorption von Strukturen und sind folglich im günstigsten Fall unabhängig von ihren Nachbarpixeln. Im Fall der dynamischen UK werden die Korrekturpixel für jedes Spektrum durch einen mathematischen Algorithmus nach verschiedenen Merkmalen ausgewählt. Zur Selektierung der Korrekturpixel werden steigende oder fallende Flanken der Intensität (Gradienten) um das zu betrachtende Pixel herangezogen. Die so ausgewählten Korrekturpixel werden zur Berechnung des Basislinienpolynoms verwendet, wodurch eine genaue Approximation an die wirkliche Basislinie am Messpixel realisiert wird [92].

Die IBC-Methode basiert auf einem von der BECKER-ROSS-Gruppe patentierten Algorithmus. Bei diesem Algorithmus erfolgt die sukzessive Annäherung an die Basislinie durch einen Moving-Average-Filter (Gl. 2.9), wodurch breitbandige spektrale Effekte geglättet werden.

$$x(t) = \frac{1}{\tau_{\max} + 1} \sum_{\tau=0}^{\tau_{\max}} x(t - \tau) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

τ_{\max} stellt in diesem Fall die Breite des Zeitfensters da, in welchem die Glättung erfolgt [93].

Die schmalen hochfrequenten Anteile von Atom- und Molekülabsorptionslinien sind von dieser Glättung nicht betroffen und bleiben daher im Spektrum erhalten [94]. Die IBC-Methode ist im Vergleich zur dynamischen UK robuster, was speziell bei stark strukturiertem Untergrund, wie z.B. bei Molekülabsorptionen, von Vorteil ist. Lediglich die um 20-30 % geringere Empfindlichkeit gegenüber der dynamischen UK schmälert die Leistungsfähigkeit dieser UK-Methode.

Sowohl mit der IBC-Methode als auch mit der dynamischen sowie statischen UK ist es möglich, kontinuierlichen Untergrund zu korrigieren. Dies wären Lampendrifts, breitbandige Schwächung durch Streulicht oder auch Emissionseinflüsse der Atomisierungseinrichtung, beispielsweise durch Strahlung des Graphitrohrofens bei hohen Temperaturen. Im Fall von diskontinuierlichem Untergrund, hervorgerufen durch Atomlinien oder Molekülbanden, wird dieser nicht korrigiert, sondern ist ebenfalls im Spektrum zu sehen. Handelt es sich um diskontinuierlichen Untergrund ohne eine direkte Überlappung mit der Analysenlinie, werden dem Anwender zusätzliche Informationen in Bezug auf Zusammensetzung der Probe geliefert. Einen Einfluss auf das Messergebnis hat diese Störung aber nicht. Überlappt der diskontinuierliche Untergrund direkt mit der Analysenwellenlänge, kommt es zu einer Verfälschung des Messsignals. Softwaretechnisch ist es bei der HR-CS-AAS/MAS jedoch möglich, den Untergrund mit Hilfe von Korrekturspektren zu nivellieren. Dazu werden die Störsubstanz im Reinen, also ohne weitere Begleitsubstanzen, untersucht, d.h. es werden

Spektren nur von der reinen, störenden Substanz aufgenommen und anschließend zur polynombildenden Least-Squares-Anpassung herangezogen. Im Gegensatz zur klassischen AAS ist es durch diesen Algorithmus möglich, direkte spektrale Linienüberlappungen zu korrigieren, wodurch sich neue Anwendungsfälle im Bereich der Absorptionsspektrometrie erschließen.

2.3.5 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der HR-CS-AAS/MAS

Infolge der neuen Bauteile eines HR-CS-Spektrometers, des neuen Messprinzips und der neuen Korrekturmöglichkeiten von spektralen Interferenzen ermöglicht diese Technik eine Reihe neuer Anwendungen auf verschiedenen Gebieten, wie z.B.:

- Multielementbestimmung (Kapitel 2.3.5.1)
- Elementbestimmungen bei Linienüberlagerungen (Kapitel 2.3.5.2)
- Bestimmung von Nichtmetallen mittels HR-CS-MAS (Kapitel 2.3.5.3)

2.3.5.1 Multielementbestimmungen mittels HR-CS-AAS

Durch den Einsatz eines Flächenempfängers als Detektor ist es möglich, einen Spektralbereich von ca. 0,4 – 0,8 nm zu erfassen. Sollten zwei Absorptionswellenlängen verschiedener Elemente in diesem spektralen Fenster liegen, können die beiden Elemente simultan bestimmt werden. Auf diesem Weg wurden Chrom und Eisen nebeneinander in Rohölproben bestimmt [4]. Als Atomisierungseinheit dient bei dieser Anwendung der Graphitrohrföfen. Die Analyse von Chrom erfolgt auf dessen Resonanzwellenlänge bei 357,868 nm, wohingegen Eisen auf einer Sekundärwellenlänge bei 358,120 nm bestimmt wird (Abb. 2.7).

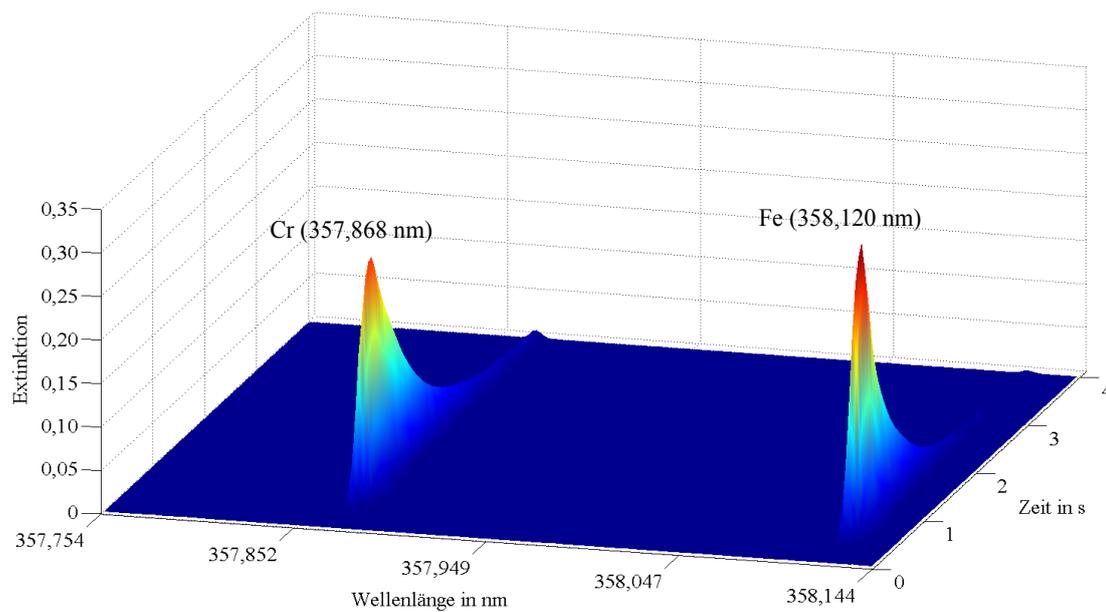


Abb. 2.7: Wellenlängen- und zeitaufgelöstes Spektrum der simultanen Bestimmung von Cr und Fe

Das Prinzip der simultanen Bestimmung von zwei oder drei Elementen ist auf andere Elementkombinationen übertragbar, sofern genügend intensive Wellenlängen der Elemente in das spektrale Fenster fallen. Beispiele hierfür sind die gleichzeitige Analyse von Cadmium und Eisen in Klärschlämmen [95] oder die simultane Bestimmung von Nickel, Eisen und Cobalt in Austerngewebe [5]. Weiterhin sind auch möglichst ähnliche Atomisierungstemperaturen der Elemente Voraussetzung, da andernfalls die Graphitrohrtechnik ungeeignet ist. Im Fall der Flamme als Atomisierungseinrichtung wurde bisher von einer schnellen sequenziellen Multielementanalyse berichtet. Durch die höhere Strahlungsintensität der Xenon-Kurzbogenlampe ist es möglich, auch Sekundärlinien der Elemente zur Auswertung heranzuziehen. So wurden Kupfer, Eisen, Mangan und Zink auf deren Resonanzlinien sowie Calcium, Magnesium und Kalium auf deren Sekundärlinien in einem Messablauf bestimmt. Eine simultane Bestimmung dieser Elemente ist nicht möglich, da die Analysenwellenlängen nicht zusammen in ein spektrales Fenster fallen. Das schnelle Anfahren der Wellenlängen durch den Doppelmonochromator sowie die Verfügbarkeit aller Wellenlängen durch den Kontinuumstrahler führt jedoch zu einer deutlichen Zeiteinsparung bei der Bestimmung dieser Elemente, im Vergleich zur klassischen AAS [96].

Die Möglichkeiten der HR-CS-AAS bei der Multielementbestimmung sind zwar durch die oben angeführten Gründe im Vergleich zur ICP-OES oder ICP-MS limitiert, stellen aber eine deutliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit, gegenüber der klassischen AAS, dar, wobei

sich die Forschung zur Simultanbestimmung mittels HR-CS-AAS immer noch in einem frühen Stadium befindet.

2.3.5.2 Elementbestimmungen mittels HR-CS-AAS bei Linienüberlagerungen

Neben der Möglichkeit der Multielementbestimmung können mit der HR-CS-AAS auch Elemente analysiert werden, deren Analysenwellenlänge von anderen Atomlinien oder von Molekülbanden überlagert wird. Gerade diese Überlagerungen führten bei den UK-Methoden der klassischen AAS zu fehlerbehafteten Ergebnissen. In der HR-CS-AAS können durch die Visualisierung der spektralen Umgebung Fremdabsorptionen erkannt und korrigiert werden. Einige Beispiele für spektrale Interferenzen und deren Korrektur sind in Tab. 2.5 gezeigt:

Tab. 2.5: Übersicht über mögliche Störungen in der HR-CS-AAS und der deren Korrektur

Element (λ in nm)	Matrix	Störung	Korrektur	Quelle
Blei (217,000)	Kohle	1) Breitbandiger Untergrund 2) Streuung durch verflüchtigte Partikel 3) Molekülabsorption bei $T_{Atom} > 1800$ °C	1) Automatische Softwarekorrektur 2) Höhere Pyrolyse-temperatur 3) T_{Atom} : 1700 °C	[7]
Aluminium (309,271; 309,284)	Eisen	Hohe Fe-Konzentration ($\lambda_{Fe} = 309,278$ nm)	Reduzierung der Pixel zur Auswertung auf 1 oder 3	[6]
Thallium (276,787)	Tiefsee-sediment	SO ₂ -Molekülabsorption durch Sulfat in der Probe	Korrekturspektrum von KHSO ₄	[97]

Tab. 2.5 zeigt, wie komplex und unterschiedlich die Störeinflüsse auf das Analysensignal sein können. Speziell die Korrekturmaßnahmen in den ersten beiden Beispielen verdeutlichen die Weiterentwicklung der HR-CS-AAS. Optimierungsmaßnahmen wie Anpassung der Pyrolyse- und Atomisierungstemperatur waren in der klassischen AAS auch möglich, aber erst das Erkennen der spektralen Umgebung verdeutlicht dem Anwender, ob bei gegebenen Temperaturen noch Linien- oder Molekülüberlagerungen auftreten.

2.3.5.3 Bestimmung von Nichtmetallen mittels HR-CS-MAS

Die hochauflösenden Spektrometer mit einer Kontinuumstrahlungsquelle ermöglichen die Detektion von Molekülbanden und damit auch die Bestimmung von Nichtmetallen über Molekülabsorptionsbanden. Diese konnten zwar bereits mit der MAS bestimmt werden, jedoch gab es zwei wesentliche Limitierungen. Zum einen mangelte es an geeigneten Strahlungsquellen, zum anderen an hochauflösenden Spektrometern. Mit der Einführung der HR-CS-MAS wurden diese Nachteile kompensiert, da durch die Xenon-Kurzbogenlampe jede Wellenlänge von 185 bis 900 nm zur Verfügung steht und die Auflösung des Doppelmonochromators ausreicht, um die Rotationsfeinstruktur der Molekülbanden aufzuzeigen. Infolgedessen gab es im letzten Jahrzehnt eine Reihe neuer Beispiele zur Bestimmung von Nichtmetallen mittels HR-CS-MAS sowohl im Graphitrohr als auch in der Flamme.

Mittels HR-CS-MAS mit einer Flamme konnten Fluor, Chlor, Schwefel und Phosphor bestimmt werden. Tab. 2.6 gibt eine Übersicht zur Analyse dieser Nichtmetalle.

Tab. 2.6: Übersicht über die Bestimmung von Nichtmetallen mittels HR-CS-MAS in einer Luft-Acetylen-Flamme

Element	Molekül	λ in nm	Reagenzien	NG in mg/L	Quelle
Phosphor	PO	324,620	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	1,3	[15]
Schwefel	CS	258,056	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,4	[16]
Schwefel	CS	257,595	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15,1	[17]
	SH	327,990		955,8	
Fluor	GaF	211,248	NaF-Lösung und Gallium-Lösung (100 g/L)	1	[18]
Chlor	InCl	267,240	NaCl-Lösung und Indium-Lösung (60 g/L)	3	[98]

Tab. 2.6 zeigt die Vielfältigkeit in der Nichtmetallbestimmung mittels HR-CS-MAS. Die Nachweisgrenzen liegen im ppm-Bereich, die vergleichbar mit den NG von Metallen/Halbmatalen in der klassischen F-AAS sind.

Die Bestimmung von Nichtmetallen mittels HR-CS-MAS ist auch in einem Graphitrohr möglich. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet kamen von HEITMANN et al. [99]. Sie beschäftigte sich mit der Analyse von Fluor (über GaF), Chlor (über AlCl), Schwefel (über CS) und Phosphor (über PO). Diese Arbeit diente als Grundlage für weitere Ansätze zur Bestimmung von Nichtmetallen bzw. zur Optimierung der bisher eingeführten Methoden bis hin zu ersten Anwendungsbeispielen. Tab. 2.7 gibt eine Übersicht über diese Arbeiten.

Tab. 2.7: Übersicht über die Bestimmung von Nichtmetallen mittel HR-CS-MAS in einem Graphitrohr

Element	Molekül	λ in nm	Reagenzien	NG in ng	NG in mg/L*	Quelle
Stickstoff	NO	215,360	KNO ₃ + Ca-Modifier	5	0,5	[19]
Phosphor	PO	213,618	NH ₄ H ₂ PO ₄ -Lösung**	20	2	[20]
Schwefel	CS	258,033	Thioharnstoff***	15	1,5	[21]
Fluor	GaF	211,248	NaF-Lösung und Galliumlösung (1,0 g/L)****	5200	520	[22, 23]
Brom	AlBr	278,914	KBr-Lösung + AlCl ₃ -Lösung (1 % m/v Al)*****	2	0,2	[24]
	CaBr	625,315	KBr-Lösung + Ca(NO ₃) ₂ -Lösung (2 % m/v Ca)	2	0,2	
Iod	BaI	538,308	KI-Lösung + Ba-Acetat-Lösung (20 g/L Ba)	0,6	0,06	[25]

* Berechnet auf ein Injektionsvolumen von 10 μ l

** Beschichtung des Graphitrohrs mit Wolfram

*** Beschichtung des Graphitrohrs mit Wolfram, Verwendung eines Pd-Modifiers; Verwendung von Argon mit 4 % Methan

**** Beschichtung des Graphitrohrs mit Zirkonium, Verwendung eines Pd/Zr-Modifiers

***** Beschichtung des Graphitrohrs mit Zirkonium

Analog zu Tab. 2.6 verdeutlicht Tab. 2.7 ebenfalls die Leistungsfähigkeit der HR-CS-MAS bei der Analyse von Nichtmetallen. Im Gegensatz zur Flammentechnik wurde im Graphitrohr auch die Bestimmung von Brom und Iod realisiert. Tab. 2.7 zeigt jedoch ebenfalls, dass bei Verwendung des Graphitrohrs die Optimierung der Methode sehr aufwändig ist. Speziell die Beschichtung des Graphitrohrs sowie die Auswahl eines geeigneten Modifiers sind wichtige Kriterien für eine erfolgreiche Analyse der Nichtmetalle.

2.4 Qualitätssicherung

Die Bandbreite möglicher quantitativer Bestimmungsmethoden in der Analytischen Chemie hat in den letzten 100 Jahren rasant zugenommen. Um Aussagen über die Ergebnisse der analytischen Arbeit treffen zu können, ist es wichtig zuverlässige Analysendaten bestimmter Qualität zu erhalten. Wichtige Kenngrößen des Analysenverfahrens sind dabei die Empfindlichkeit, die Nachweisgrenze (NG), der Arbeitsbereich und die Genauigkeit (Richtigkeit + Präzision). Um die Ergebnisse qualitativ vergleichbar zu machen, gibt es eine Reihe statistischer Tests bzw. Vorschriften zur Bestimmung dieser Parameter.

2.4.1 Prüfung auf Linearität

Die HR-CS-AAS/MAS zählt zu den relativen Bestimmungsmethoden, da zwischen Messgröße (Extinktion) und Zielgröße (Konzentration) ein proportionaler Zusammenhang besteht. Um eine quantitative Aussage zu treffen, werden vor der Messung der Analysenlösung Bezugslösungen mit bekannter Konzentration bestimmt. Die Bezugslösungen weisen dabei im Idealfall einen linearen Zusammenhang auf, der durch eine Regressionsgerade veranschaulicht wird.

Die Linearität der Regressionsgeraden kann durch zwei Modelle geprüft werden. Die visuelle Residualanalyse stellt dabei eine subjektive und somit qualitative Bewertung dar, wobei die Residuen ($y_i - \hat{y}_i$) die vertikalen Abstände der Messwerte von der Ausgleichsgeraden repräsentieren. Für die Auswertung der Residualanalyse werden die Residuen gegen die Konzentrationswerte aufgetragen. Neben der visuellen Residualanalyse kann die Linearität mittels MANDEL-Test überprüft werden. Hierfür werden die Reststandardabweichungen des linearen und des quadratischen Regressionsmodells auf signifikante Unterschiede hin verglichen. Zunächst werden die Reststandardabweichung der linearen ($s_{y,x}$) und der quadratischen ($s_{y,xq}$) Regression berechnet. Anschließend wird die Differenz der Abweichungsquadratsumme DS^2 gebildet (Gl. 2.10), ein Prüfwert durch Division von DS^2 mit $s_{y,xq}$ ermittelt und mit einem tabellierten Wert F ($f_1 = 1$; $f_2 = N_C - 3$, $\alpha = 0,05$) verglichen. Das einfachere lineare Modell wird angewendet, falls der Prüfwert PW (Gl. 2.11) kleiner als der tabellierte Wert ist, da davon ausgegangen werden kann, dass die Unterschiede zwischen den Regressionsmodellen zufällig sind [100].

$$DS^2 = (N - 2) \cdot (s_{y,x})^2 - (N - 3) \cdot (s_{y,xq})^2 \quad (\text{Gl. 2.10})$$

$$PW = \frac{DS^2}{s_{y,xq}^2} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Zur Annahme des linearen Modells muss neben der Bestätigung durch den MANDEL-Test auch Varianzhomogenität im gewählten Arbeitsbereich gegeben sein. Bei dieser Prüfung werden jeweils zehn Lösungen des niedrigsten und höchsten Kalibrierstandards hergestellt und analysiert. Über einen F -Test wird die Varianz am unteren Arbeitsbereich s_1^2 mit der Varianz am oberen Arbeitsbereich s_2^2 verglichen (Gl. 2.12), wobei im Zähler immer die größere Varianz steht und somit der Prüfwert immer größer 1 ist.

$$PW = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \text{ mit } s_1 > s_2 \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Ist der PW größer als der tabellierte Wert F ($f_1 = N_1 - 1$; $f_2 = N_2 - 1$; $\alpha = 0,05$), muss der Arbeitsbereich verkleinert werden [100].

Ein weiteres Kriterium für die Güte eines Analysenverfahrens stellt die Empfindlichkeit, angegeben durch die Steigung der Regressionsgeraden, dar. Ein relatives Präzisionsmaß für die Kalibration ist der Verfahrensvariationskoeffizient V_{x_0} (Gl. 2.13) [101].

$$V_{x_0} = \frac{s_{x_0}}{\bar{x}} \cdot 100 \text{ in } \% \quad (\text{Gl. 2.13})$$

2.4.2 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze sind weitere Parameter, die etwas über die Güte eines Analysenverfahrens aussagen. Die Begriffe sind in der DIN 32645 für die chemische Analytik definiert [102].

Die Nachweisgrenze x_{NG} ist gemäß DIN 32645 diejenige Konzentration, die aus dem kleinsten vom Leerwert signifikant unterscheidbaren Signal durch Einsetzen in die Analysenfunktion erhalten werden kann. Sollte eine Probe genau diese Analytkonzentration besitzen, ist in der Hälfte der Fälle der Messwert kleiner als die Nachweisgrenze und der Analyt wird nicht nachgewiesen [102, 103].

Eine weitere qualitative Grenze für das Vorhandensein eines Analyten stellt die Erfassungsgrenze x_{EG} dar. Die Erfassungsgrenze entspricht der Konzentration des Analyten, die mit einer niedrigen Irrtumswahrscheinlichkeit (meist $\alpha = 0,05$) nachgewiesen werden kann. Wird die Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art α (abwesender Analyt wird irrtümlich nach-

gewiesen) gleich der für den Fehler 2. Art β (anwesender Analyt wird nicht nachgewiesen) gewählt, ist die Erfassungsgrenze doppelt so hoch wie die Nachweisgrenze [102, 103].

Die Bestimmungsgrenze x_{BG} stellt im Gegensatz zur Nachweis- und Erfassungsgrenze eine quantitative Grenze dar. Sie ist die kleinste messbare Konzentration eines Analyten, die mit einer definierten Ergebnisunsicherheit exakt quantifiziert werden kann [101].

Nach DIN 32645 kann die Berechnung der Nachweisgrenze sowohl über die direkte Methode (Leerwertmethode) als auch über die indirekte Methode (Kalibriergeradenmethode) erfolgen. Bei ersterer wird die Standardabweichung s_L des Leerwertes y_L herangezogen. Die NG ergibt sich nach Gleichung 2.14.

$$x_{NG} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{N}} \quad (f = N - 1 \text{ Freiheitsgrade}) \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Bei der Berechnung der NG nach der Kalibriergeradenmethode fließen wichtige Regressionsparameter wie die Summe der Abweichungsquadrate Q_x oder die Steigung b (da $s_{x0} = s_{y,x}/b$) in die Berechnung ein (Gl. 2.15).

$$x_{NG} = s_{x0} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (f = N - 2 \text{ Freiheitsgrade}) \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Neben den exakten Gleichungen 2.14 und 2.15 kann die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach der DIN 32645 auch über eine Schnellschätzung ermittelt werden. Diese Schnellschätzungen gelten für den Fall einer Einzelmessung der Proben ($m = 1$). Die Schnellschätzungen der Nachweisgrenze können dabei als ein Vielfaches der Verfahrensstandardabweichung $s_{x0} \approx s_L/b$ aufgefasst werden. Für die entsprechenden Berechnungen gilt:

$$x_{NG} = \Phi_{N,\alpha} \cdot \frac{s_L}{b} \quad (\text{Leerwertmethode}) \quad (\text{Gl. 2.16})$$

$$x_{NG} = 1,2 \cdot \Phi_{N,\alpha} \cdot s_{x0} \quad (\text{Kalibriergeradenmethode}) \quad (\text{Gl. 2.17})$$

mit

$$\Phi_{N,\alpha} = t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N}} \quad (f = N-1 \text{ Freiheitgrade}) \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Der Faktor 1,2 bei Berechnung der Nachweisgrenze über die Kalibriergeradenmethode berücksichtigt den Einfluss des Terms $\frac{\bar{x}^2}{Q_x}$, der ca. 10 % bis 20 % zur Vergrößerung der Nachweisgrenze beiträgt. Der Faktor $\Phi_{N,\alpha}$ ist für gegebene Werte von N und α tabelliert [102].

Die Erfassungsgrenze kann als das Doppelte der Nachweisgrenze angegeben werden, solange die Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art α weiterhin gleich der Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art β ist.

Die Gleichungen zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze über die Schnellschätzung ergeben sich wie folgt:

$$x_{BG} \approx k \cdot \Phi_{N, \frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{s_L}{b} \quad (\text{Leerwertmethode}) \quad (\text{Gl. 2.19})$$

$$x_{BG} \approx 1,2 \cdot k \cdot \Phi_{N, \frac{\alpha}{2}} \cdot s_{x0} \quad (\text{Kalibriergeradenmethode}) \quad (\text{Gl. 2.20})$$

mit

$$\Phi_{N, \frac{\alpha}{2}} = t_{f, \frac{\alpha}{2}} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N}} \quad (f = N-1 \text{ Freiheitsgrade}) \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Am häufigsten werden die Berechnungen der Bestimmungsgrenze mit $k = 3$ durchgeführt, was einem relativen Fehler von höchstens 33 % entspricht [101].

Im Fall von $k = 3$, $\alpha = 0,01$, $\beta = 0,01$ und $N = 10$ vereinfachen sich die Gleichungen 2.19 – 2.21 weiter (siehe Tab. 2.8).

Tab. 2.8: Schnellschätzungen der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für den Fall $m = 1$, $N = 10$, $k = 3$, $\alpha = 0,01$ und $\beta = 0,01$

	Leerwertmethode	Kalibriergeradenmethode
Nachweisgrenze	$x_{NG} = 3 \cdot s_L / b$	$x_{NG} = 4 \cdot s_{x0}$
Erfassungsgrenze	$x_{EG} = 6 \cdot s_L / b$	$x_{EG} = 8 \cdot s_{x0}$
Bestimmungsgrenze	$x_{BG} = 10 \cdot s_L / b$	$x_{BG} = 12 \cdot s_{x0}$

Die der Berechnung der Nachweisgrenze zugrunde liegenden Methoden sind jedoch von bestimmten Voraussetzungen abhängig. Eine Auswertung über die Leerwertmethode darf nur erfolgen, wenn die Bestimmung von Leerwert und Messwert der Probe unabhängig voneinander durchgeführt werden. Zudem müssen die Messwerte der Probe und die zugehörigen Leerwerte einer Normalverteilung unterliegen [104]. Bei der Bestimmung der NG über die Kalibriergeradenmethode darf der höchste gewählte Kalibrierstandard nicht 15mal größer als die berechnete NG sein. Weiterhin muss die Bestimmungsgrenze im gewählten Arbeitsbereich liegen, ansonsten müsste dieser verkleinert werden [102].

2.4.3 Prüfung auf Richtigkeit

Eine weitere wichtige Validierungskenngröße ist die Richtigkeit, die die Übereinstimmung eines gefundenen Wertes mit einem als „wahr“ akzeptierten bzw. mit einem Referenzwert ausdrückt.

In der Literatur werden drei Verfahren beschrieben, die zur Abschätzung der Richtigkeit herangezogen werden können:

- Bestimmung eines Referenzmaterials
- Bestimmung der Wiederfindungsrate/Wiederfindungsfunktion
- Bestimmung der Analysenprobe mit einem bereits akzeptierten, unabhängigen Analysenverfahren

Der Vergleich zweier Analysenverfahren erfolgt über einen F - und t -Test. Die Verfahren sollten sich jedoch in ihrer Spezifität nicht zu sehr unterscheiden, da es sonst zu systematischen Einflüssen auf das Analyseergebnis kommt [103].

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate (WFR) ist eine einfache und schnelle Methode zur Überprüfung der Richtigkeit. Die Wiederfindungsrate ist definiert als

$$WFR = \frac{\hat{x}_i}{x} \cdot 100 \text{ in \%} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

und sollte im Idealfall 100 % betragen. Für eine Abschätzung der Richtigkeit anhand der WFR, muss der Wert der WFR \pm dem Vertrauensbereich (VB) den Wert 1 (100 bei Angabe in %) einschließen (Gl. 2.23, Gl. 2.24):

$$\frac{\hat{x}_i - \Delta x}{x} \leq 1 \leq \frac{\hat{x}_i + \Delta x}{x} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

$$\Delta x = s_{x0} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{1}{m} + \frac{(\bar{y} - \hat{y})^2}{b^2 \cdot Q_x}} \quad (\text{Gl. 2.24})$$

Schließt das Ergebnis dabei den Wert von 1 bzw. 100 % nicht mit ein, liegt ein systematischer Fehler vor [101, 105].

Alternativ kann an dieser Stelle die Wiederfindungsfunktion (WFF), die die Einflüsse der Verfahrens- oder Probenmodifikation auf das Analysenverfahren besser beschreibt, angegeben werden. Nach Bestimmung der Kalibrierfunktion ($y = a + bx$) des analytischen Grundverfahrens wird bei jedem einzelnen Kalibrierstandard das modifizierte Analysenverfahren

angewendet. Dazu werden die Analysenergebnisse mit Hilfe der Analysenfunktion berechnet (Gl. 2.25).

$$\hat{x}_i = \frac{y-a}{b} \quad (\text{Gl. 2.25})$$

Anschließend wird durch die Regression der ermittelten Konzentrationen (Ordinate) auf die Kalibrierkonzentrationen (Abszisse) die Wiederfindungsgerade erhalten, die sich mathematisch durch die WFF (Gl. 2.26) beschreiben lässt.

$$\hat{x}_i = a_f + b_f \cdot x \quad (\text{Gl. 2.26})$$

Die Steigung b_f und der Achsenabschnitt a_f der WFF geben Auskunft, ob ein proportional-systematischer bzw. ein konstant-systematischer Fehler vorliegt. Jedoch ist ein Vergleich nur sinnvoll, wenn die Verfahrensstandardabweichungen sich nicht signifikant unterscheiden, sodass vor Beginn weiterer Auswerteschritte ein F -Test durchgeführt werden muss. Besteht kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen gilt:

- Schließt der VB der Steigung der WFF den Wert 1 nicht ein, so liegt ein proportional-systematischer Fehler vor.
- Schließt der VB des Achsenabschnittes der WFF den Wert 0 nicht mit ein, so liegt ein konstant-systematischer Fehler vor.

Ein proportional-systematischer Fehler liegt vor, wenn der Wert 1 durch den Ausdruck

$$b_f \pm t_{f,\alpha} \cdot \frac{s_{y,f}}{\sqrt{Q_x}}$$

eingeschlossen wird, wobei $s_{y,f}$ die Reststandardabweichung der WFF ist.

Analog dazu liegt ein konstant-systematischer Fehler vor, wenn der Wert 0 durch den Ausdruck

$$a_f \pm t_{f,\alpha} \cdot s_{y,f} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

eingeschlossen wird.

Liegt ein proportional systematischer Fehler vor, müssen zukünftige Analysenergebnisse über das Verfahren der Standardaddition ermittelt werden, wohingegen im Fall konstant-systematischer Fehler ein entsprechender Vermerk ausreicht [101].

Wird die Richtigkeit durch die Bestimmung von zertifizierten Referenzmaterialien ermittelt, erfolgt die Berechnung analog zu den Gleichungen 2.21 – 2.23. An dieser Stelle wird für x lediglich die Konzentration bzw. der Gehalt des Referenzmaterials eingesetzt. Die Angabe des Analyseergebnisses erfolgt dabei nach DIN 38402-1 [106].

Erfordert die Überprüfung der Linearität eine Auswertung über eine quadratische Funktion, muss diesem Sachverhalt auch bei der Berechnung des Analyseergebnisses sowie des Vertrauensbereiches Rechnung getragen werden [101].

2.5 HASSE-Diagramm-Technik

Die HASSE-Diagramm-Technik (HDT) zählt zur Gruppe der ordnungstheoretischen Methoden und basiert auf einer vergleichenden Bewertung von Objekten. Die Sortierung dieser Objekte erfolgt bewertend, d.h. sie nutzt aus, dass charakteristische Eigenschaften von diesen Objekten inhärent eine Orientierung nach „gut“ und „schlecht“ zugeordnet werden kann [107]. Die HDT kann dabei mehrere Kriterien gleichzeitig berücksichtigen und ist daher zur vergleichenden Beurteilung von Objekten geeignet, die durch ein Tupel, d.h. durch eine Reihe von Zahlen, charakterisiert werden. Die Elemente der Menge U werden dabei nach der \leq -Relation verglichen [108]. Eine Menge $U(r, w, z)$, die über die Ordnungsrelation \leq verfügt, wird als partiell geordnete Menge bezeichnet. Für die Anwendung der HDT gelten die allgemeinen Axiome der Ordnungstheorie:

- *Reflexivität*: Man kann jedes Objekt mit sich selbst vergleichen.
- *Antisymmetrie*: Gilt für zwei Objekte r und w : $r \leq w$ und $w \leq r$, dann sind diese beiden Objekte entweder identisch oder äquivalent
- *Transitivität*: Gilt für drei Objekte r, w, z : Ist $r \leq w$ und $w \leq z$, so ist auch $r \leq z$ [107].

In Abb. 2.8 sind ein Zahlenbeispiel mit sieben Objekten und zwei Variablen sowie das daraus resultierende HASSE-Diagramm gezeigt.

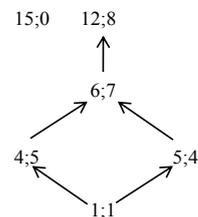
a) Tab. mit Objekten und Werten für Variablen x_1 und x_2

	x_1	x_2
A	4	5
B	6	7
C	1	1
D	5	4
E	12	8
F	12	8
G	15	0

b) Variablenweiser Vergleich der Objekte

	x_1		x_2
C	1	G	0
A	4	C	1
D	5	D	4
B	6	A	5
E	12	B	7
F	12	E	8
G	15	F	8

c) Vertikale Anordnung der Wertepaare entsprechend der Relation



d) Resultierendes HASSE-Diagramm

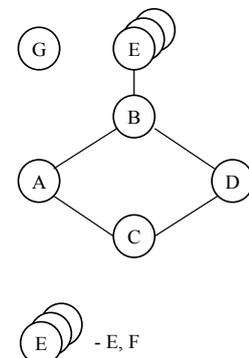


Abb. 2.8: Erarbeitung eines HASSE-Diagramms anhand eines fiktiven Zahlenbeispiels

Die Objekte in Abb. 2.8 a werden entsprechend ihrer Variablen nach der \leq -Relation angeordnet (Abb. 2.8 b). Da C nach der \leq -Relation keinen Vorgänger besitzt, steht es in der vertikalen Anordnung der Wertepaare (Abb. 2.8 c) bzw. im daraus resultierenden HASSE-Diagramm (Abb. 2.8 d) an unterster Stelle. Die nächst größeren Objekte zu C sind A und D. Da diese jedoch nicht miteinander vergleichbar sind, werden sie auf der nächst höheren Ebene zu C angeordnet, sind jedoch nicht miteinander verbunden (Abb. 2.8 c, d). B ist sowohl größer als A als auch D und folgt den beiden auf der nächsten Ebene. E und F sind identisch, jedoch beide größer als B, und folgen diesem daher auf der nächsten Ebene. In einem Hasse-Diagramm wird E und F zu einer Äquivalenzklasse zusammengefasst und entsprechend in einer Legende vermerkt (Abb. 2.8 d). Einzig G ist mit keinem der anderen entsprechend der \leq -Relation vergleichbar und wird daher als isoliertes Objekt auf die höchste Ebene geschrieben, d.h. dieses Objekt ist mit keinem anderen Objekt verbunden.

Um aus einem HASSE-Diagramm (Abb. 2.8 d) Informationen zu erhalten, müssen wichtige Kenngrößen bekannt sein. Diese sind (Angaben für Beispiel aus Abb. 2.8 d in Klammern):

- | | |
|-------------------|---|
| Zahl der Ebenen | - Höhe des HASSE-Diagramms (4) |
| Kette | - Eine Teilmenge der Objektmenge, in der alle Objekte miteinander vergleichbar sind (z.B. E, B, A, C) |
| Antikette | - Eine Teilmenge der Objektmenge, in der alle Objekte unvergleichbar sind (A, D) |
| Isolierte Objekte | - Einzelne Objekte, ohne Vorgänger und Nachfolger (G) |
| Länge L_H | - Größtmögliche Zahl von Objekten in einer Kette (4), z.B.: C, A, B, E |

Breite B_H	- Größtmögliche Zahl von Objekten in einer Antikette (2)
Vergleichbarkeiten $V_H(N_H)$	- Zahl der Vergleichbarkeiten in einer Objektmenge mit N_H Objekten (15), z.B.: $A > C$, $D > C$, $B > A$, $B > C$, $E > B$, $F > B$, $E \leq F$, $F \leq E$
Unvergleichbarkeiten $U_H(N_H)$	- Zahl der Unvergleichbarkeiten in einer Objektmenge mit N_H Objekten (14), z.B. kann C nicht mit G, aber auch G nicht mit C nach der \leq -Relation verglichen werden
Stabilität $P_H(N_H)$	- Als Stabilität bezeichnet man den Quotienten aus der Zahl unvergleichbarer Objektpaare U_H und der Gesamtzahl von Objektpaaren S_H ; $S_H = [N_H(N_H-1)]$ - Abschätzung der Auswirkungen einer Veränderung der Informationsbasis - $P_H = U_H/S_H = U_H/[N_H(N_H-1)]$ ($P_H = 0,333$)
Diversität $d_H(N_H)$	- Normierte Breite - Eine Kette hat die Diversität $d_H = 1/M_H$, für eine Antikette gilt $d_H = 1$; $M_H =$ Zahl an Äquivalenzklassen ($\{C\}$, $\{A\}$, $\{D\}$, $\{B\}$, $\{E, F\}$, $\{G\}$) - $d_H = B_H/M_H$ ($d_H = 0,33$)
Trennschärfe $t_H(N_H)$	- Normierte Länge - Eine Kette hat die Trennschärfe $t_H = 1$, für eine Antikette gilt $t_H = 1/M_H$ - $t_H = L_H/M_H$ ($t_H = 0,67$)

Die wichtigsten Kenngrößen, die aus einem HASSE-Diagramm erhalten werden, sind V_H , U_H , P_H und t_H . Eine geringe Stabilität bedeutet, dass möglichst viele Objekte miteinander vergleichbar sind. Im Fall der Trennschärfe würde ein Wert von Eins, eine geordnete Menge darstellen, d.h. je näher der Wert der Trennschärfe an Eins liegt, desto größer die Zahl der Vergleichbarkeit bzw. desto größer die Ordnung innerhalb des Datensatzes.

Mittels HDT lassen sich demzufolge Aussagen über die Beziehung verschiedener Objekte zueinander treffen. Zudem können mit Hilfe der HDT bestehende Sachverhalte geordnet und visualisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Moleküle auf deren Eignung für eine Nichtmetallbestimmung mittels HR-CS-MAS untersucht werden. Anschließend sollen Gruppierungen, Tendenzen und Vergleichbarkeiten zwischen den Molekülen durch die HDT aufgedeckt werden.

3 Kriterien zur Auswahl von Molekülen

3.1 Gerät und Messbedingungen

Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden, soweit nicht anders erwähnt, am contrAA[®] 700, einem HR-CS-Spektrometer, der Firma Analytik Jena AG, durchgeführt (Abb. 3.1). Das contrAA[®] 700 ist ein Kombigerät mit dem sowohl mit der Flammentechnik als auch mit der Graphitrohrtechnik gemessen werden kann, wobei ausschließlich letztere aufgrund der höheren Leistungsfähigkeit zum Einsatz kam. Das contrAA[®] 700 besitzt als Strahlungsquelle eine 300 W Xenon-Kurzbogenlampe, die ein kontinuierliches Energiespektrum im Bereich von 185 bis 900 nm emittiert. Die Strahlung wird in einem Doppelmonochromator, bestehend aus Prisma und Echelle-Gitter, hochaufgelöst und wird von einem CCD-Detektor mit 576 Pixeln registriert. Zur analytischen Auswertung werden 200 Pixel herangezogen, wodurch, entsprechend der spektralen Auflösung dieses Gerätes (Seriennummer: 161K1001) für die später untersuchte CaBr-Absorptionswellenlänge von 625,315 nm, ein Wellenlängenbereich von 0,73 nm abgebildet wird. Dies entspricht einer spektralen Bandbreite von 3,65 pm/Pixel. Im Fall der SnS-Absorptionsbande bei 271,577 nm entspricht dies einem Wellenlängenbereich von 0,297 nm und einer spektralen Bandbreite von 1,485 pm/Pixel [88]. Sofern im Folgenden nicht anders erwähnt, wird zur Angabe des Absorptionssignals die PVSA durch Aufsummierung von fünf Pixeln (siehe Kapitel 4.2.5 und 4.3.1.4) angegeben.



Abb. 3.1: contrAA[®] 700 (Analytik Jena AG)

Das **contrAA[®] 700** besitzt einen querbeheizten Graphitrohrföfen. Für die Messungen kamen sowohl pyrolytisch beschichtete Graphitrohre mit integrierter PIN-Plattform als auch ohne integrierter PIN-Plattform zum Einsatz. Im Fall einer Beschichtung der Graphitrohre wurde das in Anhang 7, Tab. A.1 abgebildete Temperatur-Zeit-Programm verwendet. Dazu wurden dreimal je 40 µL einer 1-g/L-Zirkonium-Lösung in das Graphitrohr injiziert. Für alle Bestimmungen wurden, sofern nicht anders erwähnt, stets 10 µL an Kalibrations- bzw. Analysenlösung, 5 µL an Molekülbildungsreagenz und, falls eingesetzt, 5 µL Modifier ins Graphitrohr injiziert.

3.2 Reagenzien und Probenvorbereitung

Für die Molekülbestimmungen (in Kapitel 3) mittels HR-CS-MAS wurden für die Nichtmetalle folgende Feststoffe der Reinheit suprapur der Firma MERCK KGaA (Darmstadt, Deutschland) verwendet: Natriumfluorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumiodid, Natriumsulfat (wasserfrei) und Natriumdihydrogenphosphat. Die Standards wurden in bidestilliertem Wasser gelöst und gegebenenfalls verdünnt. Als Molekülbildungsreagenzien wurden 1-g/L- oder 10-g/L-Metall-Stammlösungen, ebenfalls von MERCK KGaA, eingesetzt. Die Beschichtung der Graphitrohre erfolgte mit einer 1-g/L-Zirkoniumdichloridoxid-Lösung der Firma ALFA AESAR (Karlsruhe, Deutschland). Der Pd/Mg-Modifier (1 g/L Pd, 0,6 g/L Mg) wurde durch Mischen einer 10-g/L-Palladiumlösung (als Pd(NO₃)₂ in 15 % v/v HNO₃) und einer 1-g/L-Magnesiumlösung (als Mg(NO₃)₂ in 0,5 mol/L HNO₃) und anschließender Verdünnung mit bidestilliertem Wasser hergestellt. Sowohl der Palladium- als auch der Magnesiumstandard wurden ebenfalls von MERCK KGaA bezogen.

Als Schutz- und Spülgas für das Graphitrohr wurde Argon der Reinheit 5.0 der Firma Linde AG (München, Deutschland) verwendet.

3.3 Allgemeine Regeln zum Generieren von Molekülen

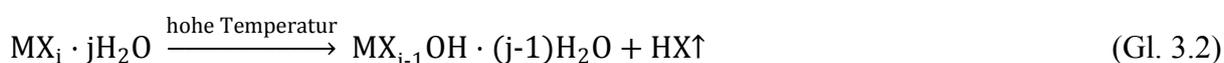
Ausgehend vom PSE gibt es sehr viele Möglichkeiten von Atomkombinationen zu Molekülen, die mit der HR-CS-MAS bestimmt werden könnten. Die in der Literatur am häufigsten beschriebene Konstellation ist die eines Nichtmetalls X mit einem Metall M, wie z.B. AlF. Aber auch Verbindungen eines Nichtmetalls mit einem weiteren Nichtmetall, wie z.B. PO, sind möglich. Ob ein Molekül zur Analyse eines Nichtmetalls geeignet ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die nachfolgend am Beispiel der Graphitrohrtechnik näher erläutert werden.

Die thermochemischen Vorgänge im Graphitrohr sind bei beabsichtigten Molekülabsorptionsmessungen wesentlich komplexer als noch bei Atomabsorptionen. In der MAS müssen sowohl das Nichtmetall als auch dessen Bindungspartner bis zur eigentlichen Molekülbildung stabilisiert werden, sodass das Temperatur-Zeit-Programm auf beide Elemente optimal abgestimmt sein muss. Das gebildete Molekül sollte über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein und bei weiterer Temperaturerhöhung keine Neigung zur Dissoziation besitzen. Ein entscheidender Parameter hierfür ist die Dissoziationsenergie E_D des Moleküls. Laut Literatur eignen sich besonders Moleküle mit Dissoziationsenergien größer 3-4 eV für die MAS [68]. WELZ et. al hingegen schlugen Dissoziationsenergien vor, die größer als 500 kJ/mol (ca. 5,18 eV) sind [109].

Um niedrige Nachweisgrenzen bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit zu erreichen, sollte die Molekülkonzentration im Absorptionsvolumen so hoch wie möglich sein. Das ist zum einen erneut von der Dissoziationsenergie, vorrangig aber von der Bildung des Moleküls und des entsprechenden Absorptionskoeffizienten abhängig. Eine hohe Molekülkonzentration wird erreicht, wenn das Metall im Überschuss vorliegt.



Ein Überschuss des Metalls (M_{Excess}) führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung auf Seiten des zu bildenden Moleküls. Ein weiteres essenzielles Problem kann der Verlust einer der beiden Komponenten durch Verflüchtigung während der Trocknung sein. Für das im Überschuss vorliegende Metall ist das vernachlässigbar, jedoch nicht für das Anion. Speziell bei Verbindungen mit Kristallwasser treten Hydrolysereaktionen gemäß



während der Temperaturerhöhungen auf. Vorrangig betroffen sind Salze mit schwach basischen Metallen, wie z.B. Aluminium oder Gallium. Durch Zugabe von stark basischen Komponenten, wie z.B. Alkali- oder Erdalkalimetallen, kann eine Verflüchtigung des Anions vermieden werden [110].

Unter den oben erwähnten Gesichtspunkten stellt das Temperatur-Zeit-Programm einen wichtigen Parameter dar, da bei falsch gewählten Temperaturen, Haltezeiten oder Heizraten die Molekülbildung entweder nicht quantitativ bzw. reproduzierbar abläuft oder aber das Molekül bereits wieder dissoziiert vorliegt.

Für die Anwendung der HR-CS-MAS muss die Absorption des zu bestimmenden Moleküls selbstverständlich im Emissionsprofil der Xenonlampe liegen. Die Generierung eines über einen großen Temperaturbereich stabilen Moleküls ist allerdings der entscheidende Faktor in der MAS.

3.4 Gruppen verschiedener Nichtmetalle

3.4.1 Allgemeine Herangehensweise zur Untersuchung von Molekülen

Vor der Methodenoptimierung und -validierung ausgewählter Moleküle zur Nichtmetallbestimmung wurde eine Vielzahl an Molekülen auf deren Eignung und Stabilität getestet. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Temperaturen von 2000 °C bis 3000 °C vorwiegend nur noch zweiatomige Moleküle vorliegen [109]. Voraussetzung für die Anwendung der HR-CS-MAS ist, dass die Moleküle im Bereich von 185 bis 900 nm absorbieren. Aus dem Buch „Constants of diatomic molecules“ von HUBER und HERZBERG wurden die Absorptionswellenlängen für zweiatomige Moleküle, die Fluor, Chlor, Brom, Iod, Schwefel oder Phosphor enthalten und eine Dissoziationsenergie größer 2 eV aufweisen, entnommen [111]. Die Vorgehensweise – beim Ziel möglichst intensive Absorptionssignale der Moleküle zu detektieren – war stets die gleiche, wobei das Augenmerk auf einfachen und vergleichbaren Bedingungen lag. Abb. 3.2 fasst die Vorgehensweise zusammen, wobei anschließend zu jedem Punkt Erläuterungen folgen.

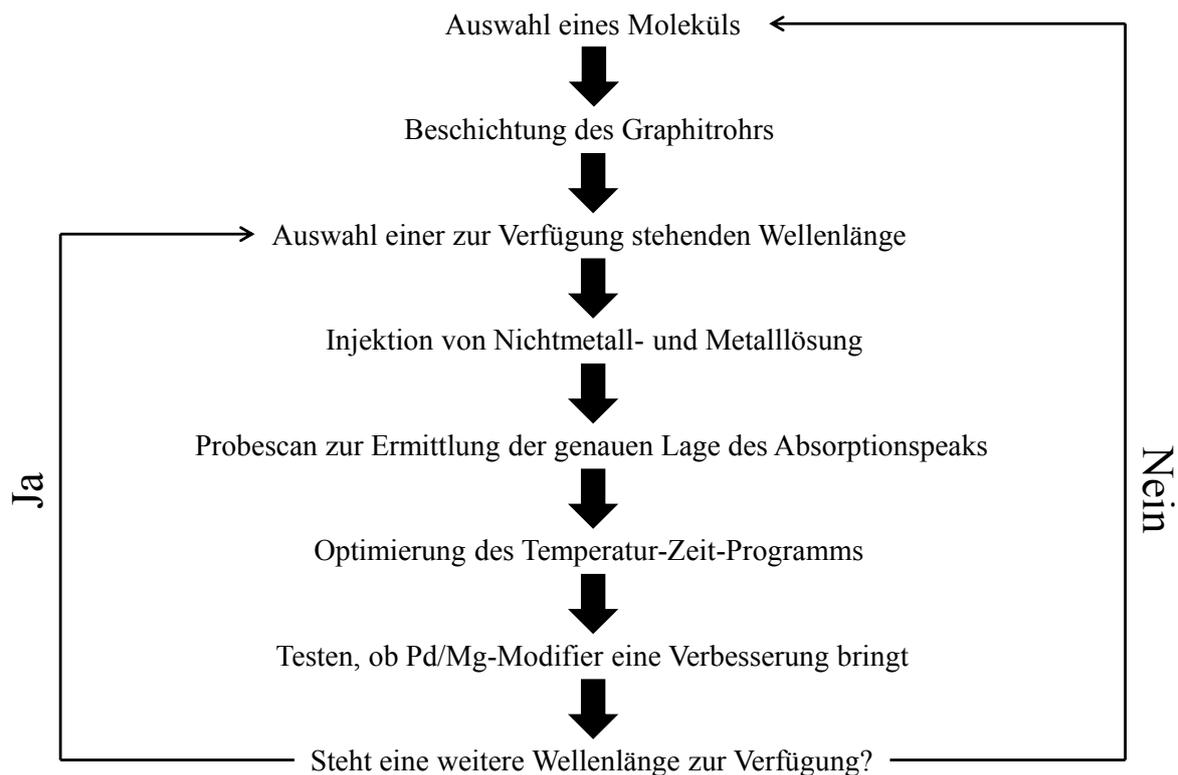


Abb. 3.2: Fließschema zur Vorgehensweise bei der Molekülbestimmung

Bei den folgenden Messungen wurden ausschließlich Graphitrohre mit integrierter PIN-Plattform verwendet. In der Literatur wird z.B. über die Wechselwirkung von Fluor mit der Graphitoberfläche berichtet, die eine Reduzierung des GaF-Signals und mögliche Memory-Effekte zur Folge hat [92]. Die Graphitrohre wurden deshalb mit Zirkonium als Permanentmodifizier beschichtet, um Interaktionen zwischen dem Graphit und dem Nichtmetall zu verhindern. Zirkonium weist eine hohe Affinität zum Kohlenstoff auf, sodass sich eine stabile ZrC-Schicht ausbildet (Abb. 3.2, Punkt II) [112].

Nach der Auswahl einer geeigneten Wellenlänge (Abb. 3.2, Punkt III) nach [111] wurden zur Generierung des Moleküls zunächst 10 μL einer 1-mg/L-Lösung des Nichtmetalls und 5 μL einer 10-g/L- oder 1-g/L-Lösung des Molekülbildungsreagenzes in das Graphitrohr gegeben (Abb. 3.2, Punkt IV). Je nach erhaltenem Signal wurde die Konzentration des Nichtmetalls variiert (z.B. 100 $\mu\text{g/L}$ oder 1 g/L), d.h. bei Erhalt eines intensiven Absorptionssignals wurde die Konzentration des Nichtmetalls verringert.

Da in [111] lediglich Wellenzahlen (in reziproken Zentimetern [cm^{-1}]) angegeben waren und die Auflösung der damaligen Spektrometer geringer war als die eines HR-CS-Spektrometers, wurden die Absorptionswellenlängen über einen Probescan noch genau ermittelt (Abb. 3.2, Punkt V).

Anschließend erfolgte eine Optimierung des Temperatur-Zeit-Programms (Abb. 3.2, Punkt VI). Da es sich um wässrige Lösungen handelte, blieben die Temperaturen, die Haltezeiten und die Dauer der Trocknungsschritte jeweils gleich. Im Fokus der Optimierung standen die Pyrolyse-, die Molekülbildungs- bzw. Verdampfungstemperatur sowie die Heizrate hin zur Verdampfungstemperatur. Dafür wurden sukzessive verschiedene Temperaturen für die Pyrolyse und die Molekülbildung getestet. Die Pyrolysetemperatur sollte so gewählt werden, dass das Untergrundsignal möglichst gering ist, sodass sich der Einfluss der Matrix auf das Absorptionssignal verringert. Abb. 3.3 zeigt die Optimierung der Molekülbildungstemperatur am Beispiel von SrF.

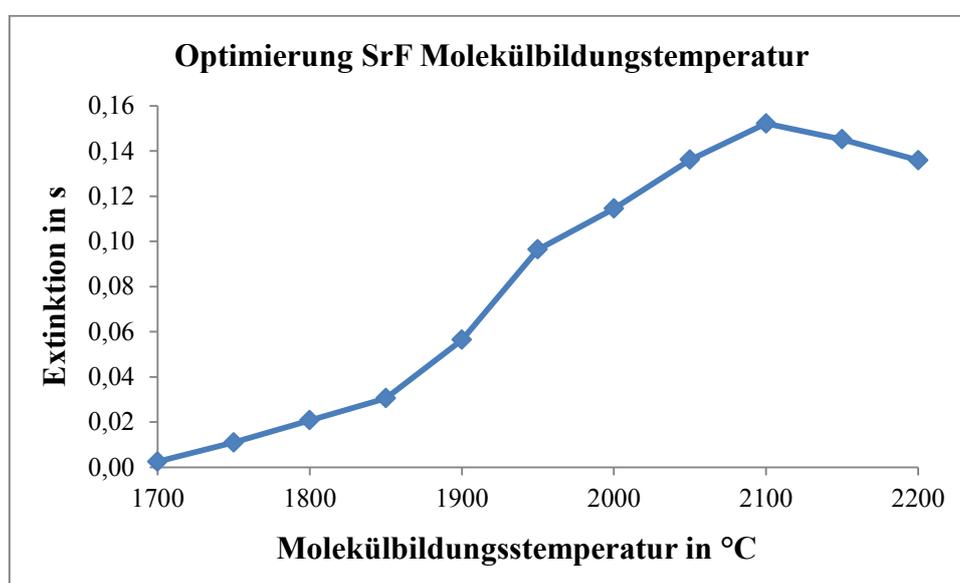


Abb. 3.3: Optimierung der Molekülbildungstemperatur am Beispiel von SrF (Injektion: 10 ng F, 5 mg Sr)

Der Verlauf der Molekülbildungs- bzw. Verdampfungstemperatur zeigt einen deutlichen Anstieg der Extinktion bis 2100 °C. Temperaturen größer 2100 °C führen zu einer Verringerung des Signals, sodass 2100 °C die optimale Molekülbildungs- bzw. Verdampfungstemperatur darstellt.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Pd/Mg-Modifiers getestet, da er eine Vielzahl an Elementen stabilisiert (Abb. 3.2, Punkt VII) [62]. Analog zur AAS ist es in der MAS das Ziel, dass beide Molekülkomponenten nicht vorzeitig während des Trocknungs- und/oder Pyrolyseschrittes aus dem Graphitrohr entfernt werden.

Da jedem Elektronenübergang durch die Vielzahl an Schwingungsübergängen weitere Wellenlängen zugeordnet werden können, wurden diese ebenfalls untersucht (Abb. 3.2, Punkt VIII). Dazu wurde der Vorgang ab Punkt III in Abb. 3.2 erneut durchlaufen.

Insgesamt wurde auf diese Weise die Optimierung für 71 verschiedene Verbindungen durchgeführt. Da bei einigen Molekülen mehrere Wellenlängen zur Auswahl standen, belief sich die Zahl der untersuchten Wellenlängen auf 238. Tab. 3.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Moleküle einschließlich aller Wellenlängen.

Tab. 3.1: Übersicht über die untersuchten Moleküle und Wellenlängen

Nichtmetall	Molekülbildungsreagenz	Untersuchte Moleküle/ Wellenlängen
Fluor	Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sc, Mn, Cu, Zn	15/47
Chlor	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Mn, Fe, Cu	13/54
Brom	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Mn	11/39
Iod	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Mn, Cu	14/42
Schwefel	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cr, Mn, Cu	14/52
Phosphor	C, N, As, Sb	4/4

Auffällig ist, dass vor allem Elemente der 2.-4. Hauptgruppe des PSEs die Voraussetzungen für die Untersuchung mittels HR-CS-MAS erfüllen, wobei die Ursachen für diesen Sachverhalt sehr unterschiedlich sind. Zum einen gab es in [111] für Moleküle die Alkalimetalle enthalten oft keine konkreten Wellenlängenangaben. Vielmehr wurde von „diffusen Banden“ berichtet. Im Fall von Übergangsmetall-Nichtmetall-Verbindungen gab es ebenfalls oft keine Angaben zu geeigneten Wellenlängen oder deren Dissoziationsenergien lagen unterhalb von 2 eV.

Die Optimierung lieferte nicht für jede der oben aufgelisteten Elementkombinationen bzw. für jede Wellenlänge ein Absorptionssignal. Die Eignung als Molekül für die Nichtmetallbestimmung mittels HR-CS-MAS ist damit jedoch nicht vollkommen ausgeschlossen.

Weitere Optimierungsschritte wären daher beispielsweise:

- Testen anderer Modifier
- Variation der Lösung des Metallanions, da vorrangig die Bindungspartner in der Form ihrer Nitrate verwendet wurden
- Änderung des Temperatur-Zeit-Programms

Bei der Änderung des Temperatur-Zeit-Programms gibt es mehrere Möglichkeiten. Die Anwendung der Fast-Furnace-Technik, bei der der Pyrolyseschritt weggelassen wird, wäre eine Option. Der Vorteil dieser Technik ist, dass beide Molekülkomponenten direkt nach der

Trocknung in die Gasphase überführt werden, was allerdings ebenso für alle Stör- und Begleitelemente gilt [113]. Weitere Parameter wären höhere Heizraten und höhere Molekülbildungstemperaturen, wobei an dieser Stelle die Grenzen der Graphitrohrtechnik erreicht wären.

In Tab. 3.2 sind alle Elementkombinationen, einschließlich der Zahl an Wellenlängen, aufgelistet, bei denen ein Absorptionssignal detektiert wurde. Die entsprechenden Übergänge und Wellenlängen der unterschiedlichen Moleküle sind Anhang 7, Tab. A.2 – Tab. A.6 zu entnehmen.

Tab. 3.2: Übersicht über geeignete Moleküle und Wellenlängen

Nichtmetall	Molekülbildungsreagenz	Zahl an Molekülen/ Wellenlängen
Fluor	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Mn, Zn	10/19
Chlor	Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Mn,	10/28
Brom	Mg, Ca, Sr, Al	4/11
Iod	Ba	1/2
Schwefel	Ba, Al, Si, Ge, Sn, Bi, Mn, Cu	8/19
Phosphor	-	0

In der Summe stehen für die Nichtmetallbestimmung mittels HR-CS-MAS 33 Verbindungen mit insgesamt 79 Wellenlängen zur Verfügung. Für die 38 Moleküle, bei denen kein Absorptionssignal registriert wurde, könnten weitere Optimierungen (siehe oben) zum Erfolg führen. Für die Halogene fällt anhand der Tab. 3.2 eine Bevorzugung von Bindungspartnern der 2. und 3. Hauptgruppe des PSEs auf, wohingegen die Elementpalette bei den Schwefelverbindungen breiter gefächert ist. Infolgedessen erfolgt eine Betrachtung der Moleküle durch Einteilung der Moleküle in die Gruppen der Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen (Kapitel 3.4.2), der Erdmetall-Halogenverbindungen (Kapitel 3.4.3) sowie in die Gruppe der zweiatomigen Metallsulfide (Kapitel 3.4.4)

3.4.2 Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen

Die Gruppe der Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen umfasst 12 mögliche Kombinationen. Aus Tab. 3.2 (siehe Kapitel 3.4.1) ist ersichtlich, dass Fluor und Chlor sowohl mit Magnesium, Calcium, Strontium als auch mit Barium stabile Moleküle bilden, wohingegen Brom nur mit Magnesium, Calcium und Strontium und Iod lediglich mit Barium Moleküle

bildet, die sich für eine Bestimmung der Nichtmetalle eignen. Zwar ist eine Bande von Bariumbromid bekannt, jedoch konnte eine mögliche spektrale Interferenz durch Chlor bzw. Bariumchlorid nicht ausgeschlossen werden, weshalb Bariumbromid bei den folgenden Auswertungen nicht mit einbezogen wurde.

Innerhalb der Gruppe der Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen gibt es eine Reihe Gemeinsamkeiten bzw. Auffälligkeiten zwischen den einzelnen Molekülkombinationen. Bei den Verbindungen des Magnesiums ist jeweils der Übergang aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der intensivste. Auffällig ist ebenfalls, dass die drei Moleküle in einem engen Wellenlängenbereich von 355 bis 390 nm absorbieren, wobei die Wellenlänge von MgF ($\lambda = 358,319$ nm) über MgCl ($\lambda = 377,553$ nm) bis hin zu MgBr ($\lambda = 386,191$ nm) ansteigt. Da es sich um den gleichen Übergang handelt und die Bindungslänge von MgF zu MgBr zunimmt, wird für die Anregung von MgBr weniger Energie benötigt, was sich in der größeren Wellenlänge widerspiegelt. Auch die Spektren der einzelnen Moleküle ähneln sich dabei in ihrer Struktur. In Abb. 3.4 und 3.5 sind die Spektren von MgF und MgBr zu sehen. Der intensivste Peak in der Mitte wird in beiden Fällen von zwei weniger intensiven Peaks links und rechts flankiert, wobei der Abstand vom mittleren zum rechten Peak kleiner ist als der vom linken zum mittleren.

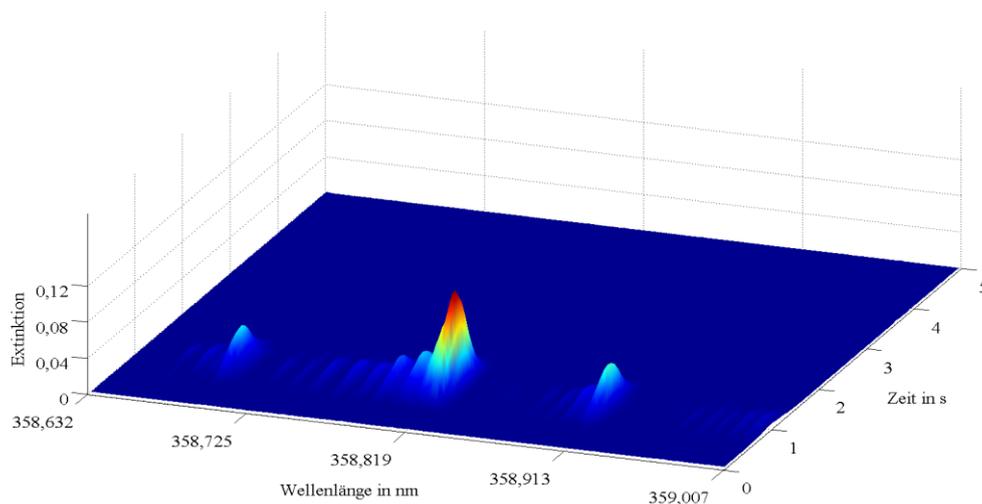


Abb. 3.4: MgF-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 ng F, 5 mg Mg)

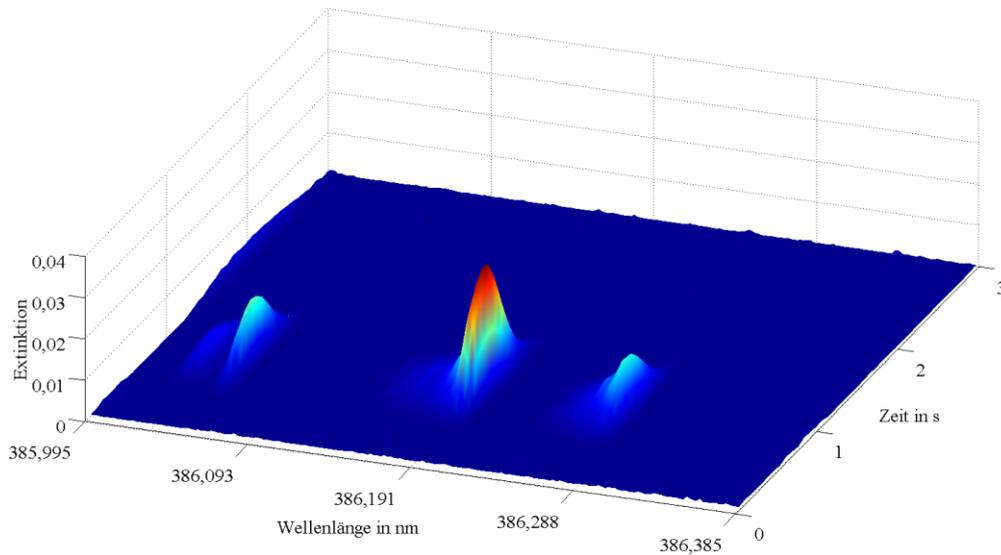


Abb. 3.5: MgBr-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Br, 5 mg Mg)

Im MgCl-Spektrum (siehe Anhang 1, Abb. A.1) sind die beiden Peaks links und rechts des intensivsten Peaks nicht zu sehen. Die spektrale Form der mittleren Peaks unterscheidet sich von denen des MgF bzw. MgBr jedoch nicht. In allen drei Spektren ist der mittlere Peak in Wellenlängenrichtung jeweils rechtssteil bzw. linksschief.

Analog zu den zweiatomigen Molekülen des Magnesiums weisen die Spektren der Ca-Verbindungen ebenfalls Gemeinsamkeiten auf. Abb. 3.6 zeigt exemplarisch für die Ca-Verbindungen das Spektrum von CaCl. Zum Vergleich befinden sich die Spektren von CaF im Anhang 1, Abb. A.2 sowie von CaBr in Kapitel 4.2.2.

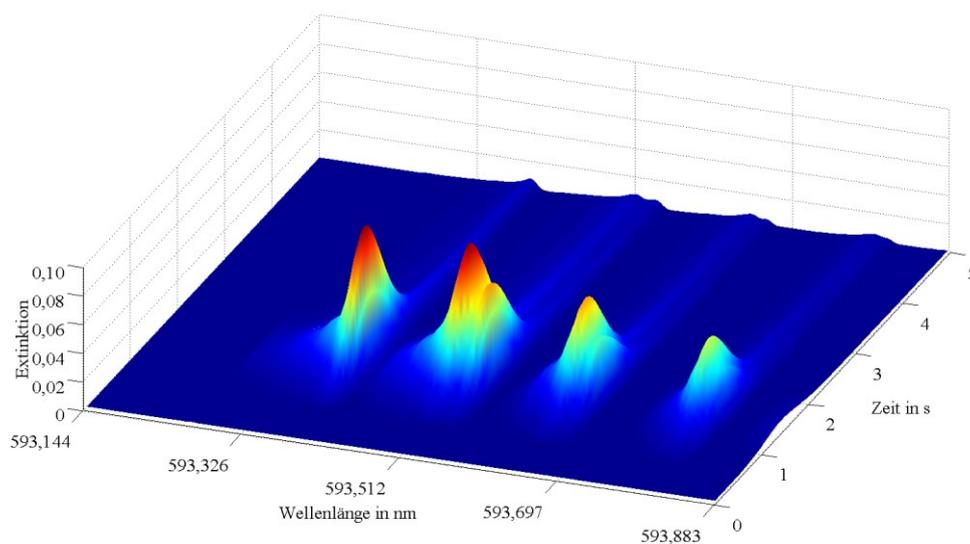


Abb. 3.6: CaCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Cl, 5 mg Ca)

Bei den Spektren der Ca-Verbindungen sind im Fall von CaF drei Peaks, bei CaCl vier Peaks und bei CaBr fünf Peaks im Spektrum zu sehen, wobei die Intensitäten der Peaks bei CaCl zu größeren Wellenlängen abnehmen, bei CaF und CaBr jedoch zu kleineren Wellenlängen. Die stärksten Übergänge sind ebenfalls die vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Sie befinden sich zwischen 590 und 630 nm. Bemerkenswert ist, dass die Abstände zwischen den einzelnen Peaks nahezu äquidistant sind, jedoch von CaF über CaCl hin zu CaBr geringer werden. Wie auch bei den Mg-Verbindungen sind die Peaks in den Spektren der zweiatomigen Calciummoleküle in Wellenlängenrichtung rechtssteil bzw. linksschief.

Die Sr-Verbindungen (Spektren siehe Anhang 1, Abb. A.3 – Abb. A.5) unterscheiden sich zu den beiden bereits diskutierten Verbindungstypen dahingehend, dass bei SrCl und SrBr der Übergang vom Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand der intensivste ist, bei SrF jedoch wieder der Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand den stärksten darstellt. Die Abstände zwischen den Peaks sind wie schon bei den Ca-Verbindungen bei SrCl und SrBr nahezu gleich und die Peaks sind bei allen drei Sr-Verbindungen ebenfalls in Wellenlängenrichtung rechtssteil bzw. linksschief.

Die zweiatomigen Bariummoleküle (Spektren siehe Anhang 1, Abb. A.6 – Abb. A.8) zeigen im Vergleich zu den anderen Erdalkalimetall-Verbindungen ein anderes Verhalten. Sowohl bei BaF, bei BaCl als auch bei BaI ist der Übergang vom Grundzustand in den dritten angeregten Zustand der intensivste. Die Peaks in den Spektren von BaF und BaCl sind im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Peaks in Wellenlängenrichtung linkssteil bzw. rechtschief, wohingegen die Peaks im BaI-Spektrum optisch deutlich symmetrischer sind. Analog zu den Mg-Verbindungen nehmen die Wellenlängen von BaF ($\lambda = 495,095$ nm), über BaCl ($\lambda = 520,985$ nm) bis hin zu BaI ($\lambda = 561,121$ nm) zu.

3.4.3 Erdmetall-Halogen-Verbindungen

Bei den Erdmetall-Halogen-Verbindungen haben sich lediglich Moleküle mit Aluminium, Gallium oder Indium als geeignet herausgestellt. Dementsprechend fällt die Zahl möglicher Kombinationen mit sieben auch deutlich geringer aus als noch bei den Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen. Der größte Unterschied zwischen den beiden Verbindungsklassen liegt in dem Wellenlängenbereich, in dem die Moleküle absorbieren. Erstreckt sich der Bereich bei den Erdalkalimetall-Verbindungen noch von 358 nm (MgF) bis hin zu 651 nm (SrF), absorbieren alle Erdmetall-Verbindungen im Bereich von 211 nm (GaF) bis 278 nm (AlBr) ausgehend von den intensivsten Übergängen. Charakteristische Merkmale, wie schon bei den

Erdalkalimetall-Verbindungen, sind allerdings auch bei den Erdmetall-Verbindungen festzustellen.

Im Gegensatz zu den sehr linienreichen Spektren der Ca-Verbindungen weisen die Spektren der Erdmetall-Halogen-Verbindungen nur einen Peak auf, der sich allerdings über einen größeren Wellenlängenbereich erstreckt (siehe Anhang 2, Abb. A.9 – Abb. A.14).

Bei den Al-Verbindungen ist erneut der Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der intensivste. Auch die Tendenz der Absorption zu größeren Wellenlängen von AlF ($\lambda = 227,461$ nm), über AlCl ($\lambda = 261,421$ nm) hin zu AlBr ($\lambda = 278,912$ nm) ist erneut zu beobachten.

Die Ga-Verbindungen verhalten sich zu den Al-Verbindungen analog, wobei nur für GaF und GaCl Absorptionsbanden detektiert wurden. Das Ga-Chlorid ($\lambda = 249,075$ nm) absorbiert wiederum bei einer größeren Wellenlänge als das Ga-Fluorid ($\lambda = 211,249$ nm). Identisch ist ebenfalls der Übergang des Elektrons beim Absorptionsvorgang, der sowohl bei GaF als auch bei GaCl vom Grundzustand in den dritten angeregten Zustand erfolgt.

Der gleiche Übergang ist wieder bei den In-Verbindungen zu beobachten. Auch hier wurden nur für InF und InCl Absorptionsbanden detektiert, wobei das Fluorid ($\lambda = 233,666$ nm) erneut bei einer kleineren Wellenlänge als das Chlorid ($\lambda = 267,217$ nm) absorbiert.

Einer der größten Unterschiede zu den Erdalkalimetall-Verbindungen ist, wie bereits erwähnt, dass die Peaks bei den Erdmetall-Verbindungen wesentlich breiter sind, wie in Abb. 3.7 am Beispiel von GaCl gezeigt.

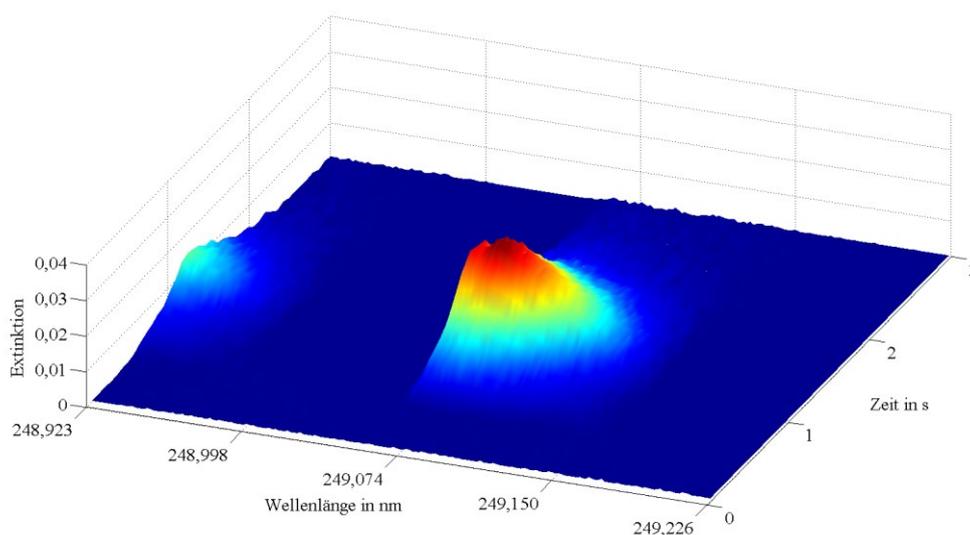


Abb. 3.7: GaCl-Absorptionsspektrum (10 ng Cl, 5 mg Ga)

Der Vorteil solch breiter Peaks liegt in der Steigerung der Empfindlichkeit. Die Zahl der zur Auswertung herangezogenen Pixel kann vom Anwender frei gewählt werden. Eine detaillierte Diskussion über Vor- und Nachteile einer größeren Zahl an Auswertepixeln folgt in den Kapiteln 4.2.4 und 4.3.1.4.

3.4.4 Gruppe der Sulfide

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Halogeniden, die bei den Kombinationen mit Elementen der 2. und 3. Hauptgruppe des PSEs zumeist ein ähnliches Verhalten zeigen, weisen die Sulfide ein stark unterschiedliches Verhalten auf. Eine Ursache ist die größere Variabilität an Bindungspartnern: es wurden für BaS, AIS, oder auch BiS ebenso wie für die Moleküle mit der 4. Hauptgruppe des PSEs (Si, Ge, Sn) Absorptionsspektren detektiert. Dementsprechend unterscheiden sich auch die Übergänge der Elektronenanregung. Handelt es sich bei BiS und AIS um einen Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten bzw. dritten angeregten Zustand, wurden bei SiS und GeS erstmalig Übergänge aus dem Grundzustand in den fünften angeregten und bei SnS gar bis in den sechsten angeregten Zustand registriert. Infolge der unterschiedlichen Elektronenübergänge konnten keine den Erdalkalimetall- und Erdmetall-Halogen-Molekülen vergleichbare Trends festgestellt werden.

Auffällig ist jedoch, dass sich die Absorptionsspektren bei den Sulfiden ähneln, sie sich aber von denen der bereits diskutierten Verbindungsklassen unterscheiden. Die Bandenstruktur ist bei den Sulfiden viel ausgeprägter und erstreckt sich bei den meisten Vertretern dieser Gruppe über das komplette spektrale Fenster, wie in Abb. 3.8 am Beispiel von GeS zu sehen ist.

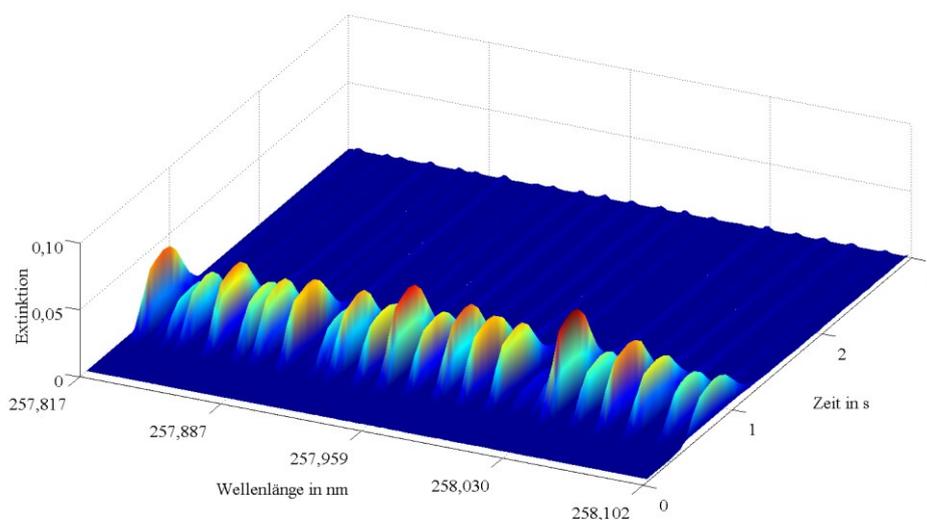


Abb. 3.8: GeS-Absorptionsspektrum (10 ng S, 5 mg Ge)

Die Absorptionsspektren von SiS und SnS zeigen eine ähnliche Struktur (siehe Anhang 3, Abb. A.17 sowie Kapitel 5.2). Die Abstände zwischen den Peaks sind viel geringer als noch bei den Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen. Bemerkenswert ist darüber hinaus ein wiederkehrendes spektrales Absorptionsmuster.

Die Abstände von Peakmaximum zu Peakmaximum betragen in abwechselnder Folge 7,2 pm, 11,4 pm, 12,9 pm, 14,3 pm und 17,1 pm. Eine Reihenfolge zwischen den Abständen ist dabei nicht festzustellen. Zur besseren Visualisierung dieses Sachverhaltes ist im Anhang 5 Abb. A.24 das GeS-Absorptionsspektrum als wellenlängenaufgelöstes 2-D-Spektrum mit den zugehörigen Peak-zu-Peak-Abständen abgebildet. Dieses Verhalten konnten nur bei den linienreichen Spektren der Sulfide beobachtet werden. Linienreiche Spektren wie im Fall von CaBr weisen solche wiederkehrenden Muster nicht auf. Der gleiche Sachverhalt bzgl. der alternierenden Peakabstände wurde bei SnS und SiS ebenfalls beobachtet.

3.4.5 Vergleich der Verbindungsklassen

In den Kapiteln 3.4.2 bis 3.4.4 wurde gezeigt, dass es eine Reihe verschiedener Molekülkombinationen gibt, die sich innerhalb von Untergruppen zum Teil sehr ähnlich sind, im Allgemeinen aber große Unterschiede aufweisen. Zum einen sind dies die Übergänge. Im Fall der intensivsten Übergänge dominieren bei den Erdalkalimetall- und Erdmetall-Halogen-Verbindungen diejenigen vom Grundzustand in den ersten, zweiten oder dritten angeregten Zustand, wohingegen bei den Sulfiden die Übergänge bis in den fünften und sechsten angeregten Zustand erfolgen. Zum anderen wurden unterschiedliche Strukturen in den Spektren beobachtet. Die Erdmetall-Halogen-Spektren bestehen, zumindest im abgebildeten spektralen Fenster, meist aus einem einzigen breiten Peak. In den Erdalkalimetall-Halogen-Spektren sind oft zwischen zwei und fünf Peaks zu sehen, die entweder zu kürzeren oder längeren Wellenlängen in ihrer Intensität abnehmen. Die Zahl an Peaks nimmt in den Spektren der Sulfide noch einmal zu, sodass sich die Absorptionsbanden bei den Sulfiden meist über das gesamte spektrale Fenster erstrecken bzw. noch darüber hinaus. Die Ursachen für die unterschiedlichen Absorptionsstrukturen liegen vor allem in den unterschiedlichen Bindungslängen zwischen Metall und Nichtmetall. In Bezug auf die Art der Bindung ist eine Einteilung wie in Abb. 3.9 möglich, die in [92, 114] bestätigt wird, wobei die Literatur speziell bei Typ I von einem Molekülradikal und nicht einem Molekülion ausgeht.

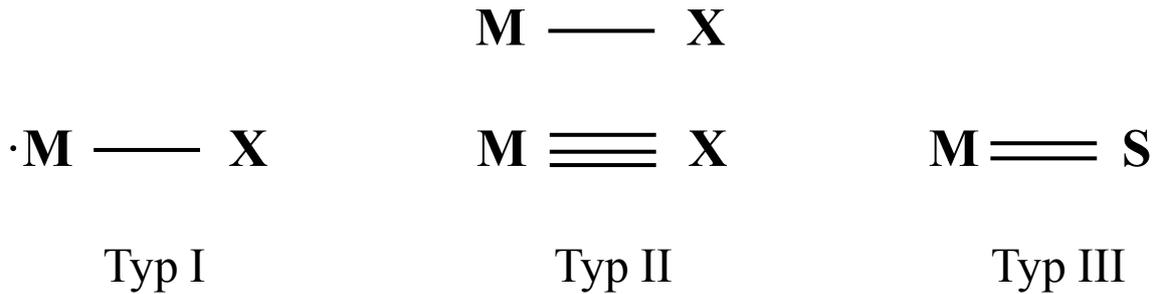


Abb. 3.9: Bindungen innerhalb der Moleküle (M - Metall, X - Halogenid, S - Sulfid, freie Elektronenpaare sind nicht mit eingezeichnet)

Typ I in Abb. 3.9 entspricht den Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen, Typ II den Erdmetall-Halogen-Verbindungen und Typ III stellt die Sulfide dar. Die unterschiedlichen Bindungen führen zu den unterschiedlich strukturierten Spektren. Im Fall von Typ II werden zwei Strukturen vorgeschlagen, da in der Literatur beide Schreibweisen angegeben sind [92, 114]. Bei Typ III sprechen vor allem die dichte Rotationsfeinstruktur und die stetig gleichen Peakabstände für die vorgeschlagene Struktur. Weitere Spezifizierungen zu den einzelnen Bindungstypen und genauere Untersuchungen bzw. Berechnungen unterliegen weiterem Forschungsbedarf, wofür die vorliegenden, grundlegenden Arbeiten zu den Spektren als Basis dienen können.

Die optimalen Molekülbildungstemperaturen liegen für die meisten Elementkombinationen zwischen 1900 °C und 2350 °C. Lediglich AlS ($T = 1600$ °C) und InCl ($T = 1400$ °C) absorbieren bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Eine Klassifizierung innerhalb der bereits diskutierten Gruppen ist nicht möglich, was an den unterschiedlichen Bindungstypen und Atomradien liegt. Relationen zwischen der Molekülbildungstemperatur und den Übergängen konnten ebenfalls nicht festgestellt werden.

Um die Eignung der Moleküle für die Nichtmetallbestimmung abschätzen zu können, wurde jedes untersuchte Molekül nach Tab. 3.3 bewertet.

Tab. 3.3: Kriterien für die Bewertung zur Eignung von Molekülen für die Nichtmetallbestimmung

Bewertung	Spektrum möglich	Nichtmetall (mg/L)	Kation (g/L)	Extinktion
0	-			
1	+	1000	20	< 0,005
2	+	1000	10	< 0,01
3	+	1000	1	> 0,01
4	+	10	20	< 0,005
5	+	10	10	< 0,01
6	+	10	1	< 0,01
7	+	1	20	< 0,005
8	+	1	10	< 0,01
9	+	1	1	> 0,01
10	+	0,1	20	< 0,01

Die zugehörigen Daten zu den einzelnen Verbindungen, wie z.B. Wellenlänge, Übergang, Konzentration des Molekülbildungsreagenzes, Konzentration des Nichtmetalls und die Bewertung der Bande, befinden sich im Anhang 7, Tab. A.2 – Tab. A.6. Tab. 3.3 stellt eine qualitative Bewertungsgrundlage auf sachlogischer Basis dar, wobei die Bewertung 10 die beste Eignung beschreibt. Inwiefern ein Molekül für die quantitative Bestimmung eines Nichtmetalls geeignet ist, muss durch Methodenoptimierungs- und -validierungsschritte (siehe Kapitel 4.2-4.3) bei Bedarf genauer untersucht werden.

Um die Kernaussagen an dieser Stelle darzustellen, erfolgt die Klassifizierung nach den Nichtmetallen. Tab. 3.4 gibt eine Übersicht über die Bewertung der einzelnen Nichtmetallgruppen, angegeben durch den Median. Die Angabe des Mittelwertes ist nicht zulässig, da die bewerteten Daten einer Ordinalskala entsprechen. Diese lässt, im Gegensatz zu metrischen Skalentypen, lediglich qualitative Aussagen zu, weshalb nur der Median angegeben werden darf [104, 115].

Tab. 3.4: Bewertung der einzelnen Nichtmetallgruppen

Gruppe	Bewertung (Median)	Anzahl Moleküle
Fluoride	7,0	10
Chloride	6,0	10
Bromide	5,5	4
Iodide	4,0	1
Sulfide	2,0	8

Auf Grundlage des Medians wurden die Fluoride am höchsten bewertet, gefolgt von den Chloriden und den Bromiden. Um die Aussagen der Bewertungstabelle zu bekräftigen, werden die Dissoziationsenergien der Moleküle hinzugezogen. Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, werden in der Literatur zum einen Moleküle mit Dissoziationsenergien größer 3-4 eV [68], zum anderen aber mit Dissoziationsenergien größer 500 kJ/mol (ca. 5,18 eV) [109] als stabil und somit für die Molekülabsorptionsbestimmungen als geeignet vorgeschlagen. Eine Übersicht über die Dissoziationsenergien der Moleküle befindet sich in Anhang 7, Tab. A.7. Abb. 3.10 gibt den Zusammenhang zwischen der Dissoziationsenergie und der Bewertung der Moleküle wieder.

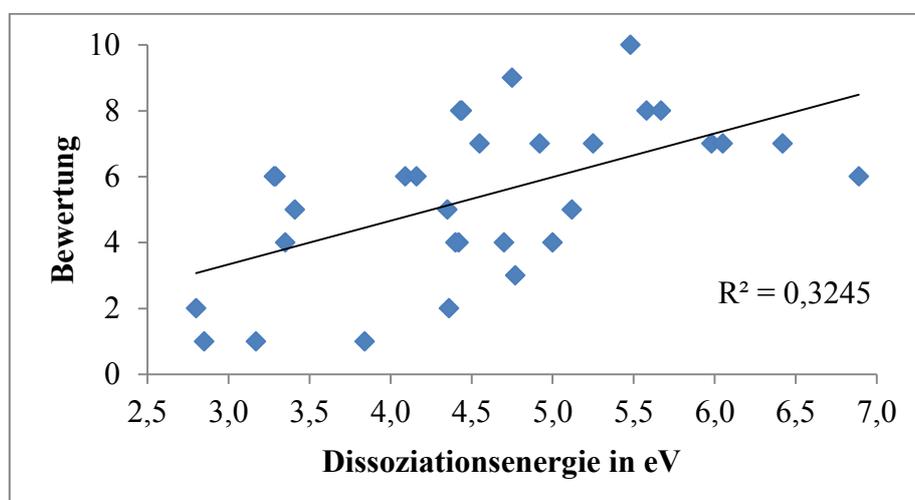


Abb. 3.10: Zusammenhang zwischen Dissoziationsenergie und Bewertung

Aus Abb. 3.10 geht hervor, dass es zwischen Bewertung und Dissoziationsenergie lediglich einen schwachen Zusammenhang gibt, was durch das Bestimmtheitsmaß von 0,3245 (Korrelationskoeffizient $r = 0,570$) bekräftigt wird. Die Prüfung auf Vorhandensein einer Korrelation erfolgte nach [104] mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 %. Moleküle mit geringen Dissoziationsenergien müssen dementsprechend nicht zwangsläufig ungeeignet für Molekülabsorptionsbestimmungen sein. In der Umkehrung müssen Moleküle mit hohen Dissoziationsenergien nicht die besten Ergebnisse für das entsprechende Nichtmetall liefern.

Bei der Betrachtung der einzelnen Gruppen der Nichtmetalle, in Abhängigkeit von den in der Literatur vorgeschlagenen Dissoziationsenergien [68, 109], können bisher gefundene Sachverhalte bekräftigt werden (Abb. 3.11).

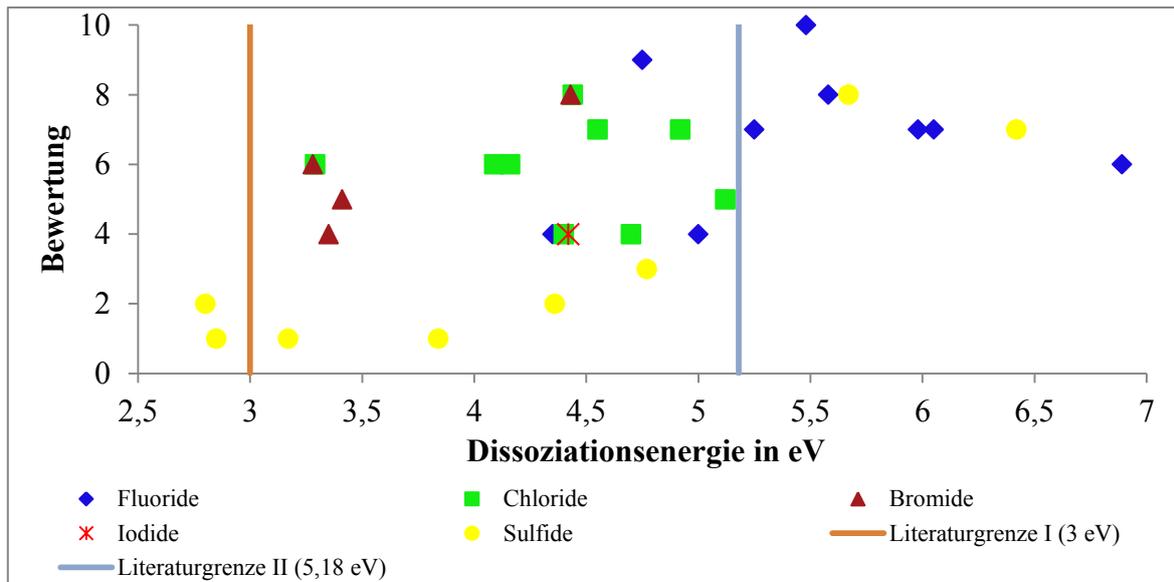


Abb. 3.11: Gruppierung der Nichtmetalle

Aus Abb. 3.11 geht hervor, dass nur wenige Moleküle (MnS, CuS) nicht für die Bestimmung von Nichtmetallen geeignet sind, sofern die aus der Literatur [68] vorgeschlagene untere Grenze für die Dissoziationsenergie von 3 eV zugrunde gelegt wird. Wird jedoch die zweite in der Literatur [109] empfohlene untere Grenze der Dissoziationsenergie von ca. 5,18 eV als Maßstab genommen, wären etwa 75 % der Moleküle nicht stabil genug und somit ungeeignet für Molekülabsorptionsbestimmungen.

Eine Gruppierung der Moleküle in Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide und Sulfide ist ebenfalls sinnvoll, was durch Abb. 3.11 untermauert wird. Die Chloride, Bromide und Iodide befinden sich zwischen den beiden in der Literatur angegebenen Schranken für die Dissoziationsenergie und wurden mindestens mit 4 bewertet. Die Fluoride nehmen eine Sonderstellung sowohl hinsichtlich der Bewertung als auch der Dissoziationsenergien ein. Anhand dieser Parameter wird eine besondere Eignung der Fluoride für die Bestimmung mittels HR-CS-MAS deutlich. Wie schon in Kapitel 3.2.4 beschrieben, stellen die Sulfide in Abb. 3.11 eine Ausnahme dar, weil sie sich über den kompletten Diagrammbereich erstrecken. Speziell bei der Bestimmung des Schwefels ist die Auswahl eines geeigneten Moleküls von entscheidender Bedeutung.

Inwiefern die klassifizierten Moleküle für die quantitative Analyse des Nichtmetalls geeignet sind, muss durch weitere Messungen und Optimierungen bestimmt werden. Wichtige Parameter sind dabei die Empfindlichkeit und die Reproduzierbarkeit, da diese bei den ersten Optimierungsmessungen nicht mit erfasst wurden. Aufgrund der Vielfältigkeit der Moleküle kommt den spektralen und nicht-spektralen Interferenzen eine bedeutende Rolle zu. Ausgehend von den untersuchten Wellenlängen sollten spektrale Interferenzen eher gering

ausfallen, da sich keine Wellenlänge für zwei oder mehr Moleküle eignet, sodass Überlagerungen durch weitere Molekülbanden nicht auftreten. Nicht-spektrale Interferenzen haben jedoch einen erheblichen Einfluss, da Nichtmetalle mit mehreren Elementen stabile Moleküle eingehen können. Gerade diese Parameter entscheiden letztendlich über die Eignung des Moleküls, wobei Abb. 3.11 erste, wichtige Vorinformationen gibt.

3.5 Auswertung mittels HASSE-Diagramm-Technik

Mit Hilfe der HASSE-Diagramm-Technik sollen die bisher ermittelten Sachverhalte bestätigt und mathematisch abgesichert werden. Die Grundlage für die Anwendung der HDT sind die Tabellen A.2-A.7 im Anhang 7, in denen zu jedem Molekül die Dissoziationsenergie und die Bewertung aufgelistet ist. Die Objekte (Moleküle) wurden über die \leq -Relation entsprechend ihrer Attribute (Dissoziationsenergie; Bewertung) angeordnet. Die HDT ist eine geeignete Methode zur Visualisierung der Ergebnisse, da der Datensatz einer teilgeordneten Menge entspricht und diese im Gegensatz zu geordneten Mengen unvergleichbare Objekte enthält. Auf Grundlage dieser Anordnung wurde das Hasse-Diagramm¹ (Abb. 3.12) mit Hilfe der Software *Hasse for windows* erstellt.

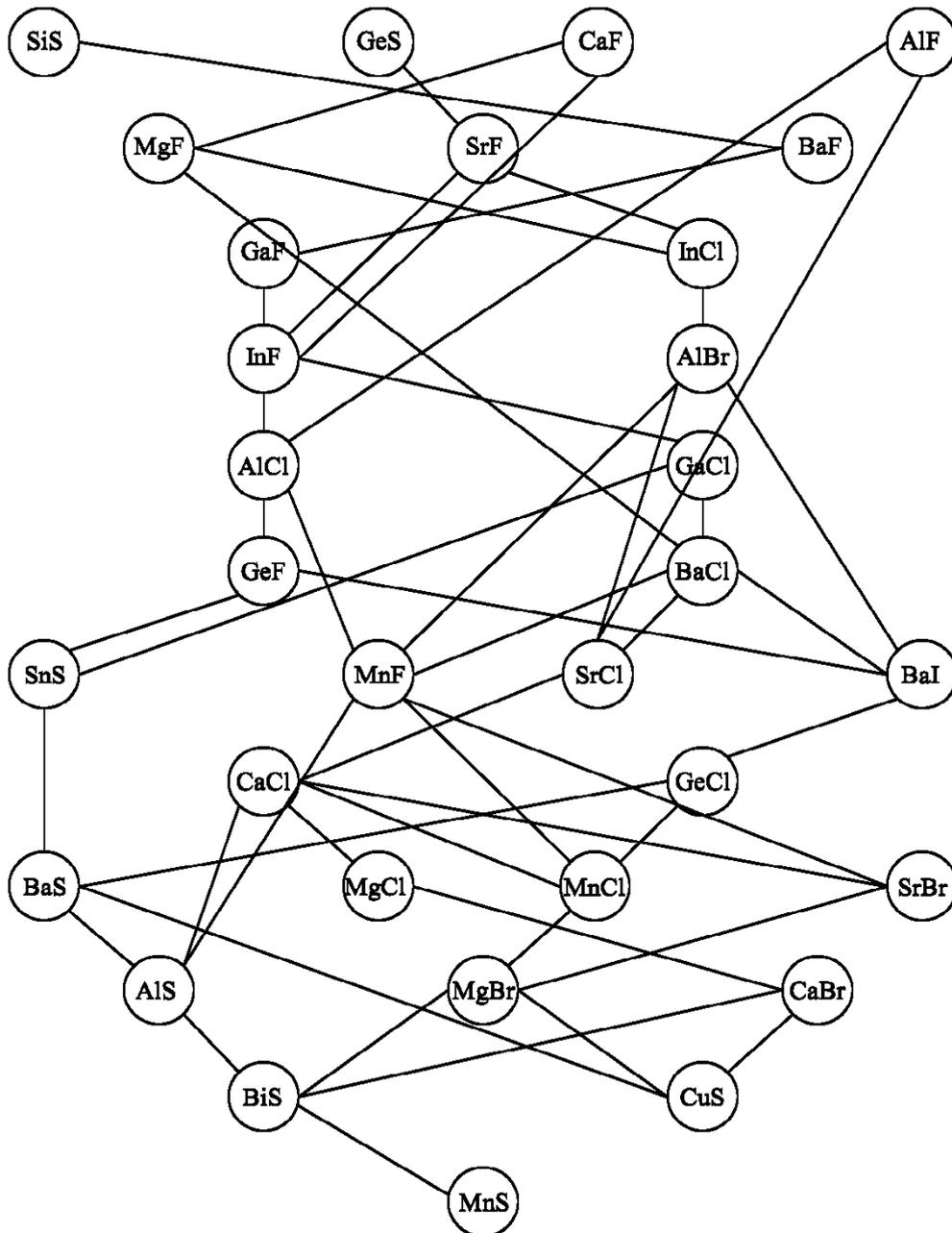


Abb. 3.12: HASSE-Diagramm 1 für 31 Moleküle

Das in Abb. 3.12 dargestellte HASSE-Diagramm 1 zeigt, dass sich der Datensatz systematisch anordnen lässt. Die wichtigsten Parameter zu Abb. 3.12 sind in Tab. 3.5 zusammengefasst. Im HASSE-Diagramm 1 existieren mehr vergleichbare als unvergleichbare Objekte, sodass der Informationsgehalt relativ hoch ist. Die Aussagekraft der HDT ist ebenfalls relativ hoch, da eine Stabilität von 0,24 und eine Diversität von 0,13 gegeben sind. Die Systematik des Datensatzes wird weiterhin mit dem Fakt untermauert, dass kein isoliertes Objekt vorhanden ist, d.h. alle Objekte stehen in einer Relation zueinander. Im HASSE-Diagramm 1 gibt es jedoch eine Reihe von Antiketten, was nur zu einer Trennschärfe von 0,39 führt.

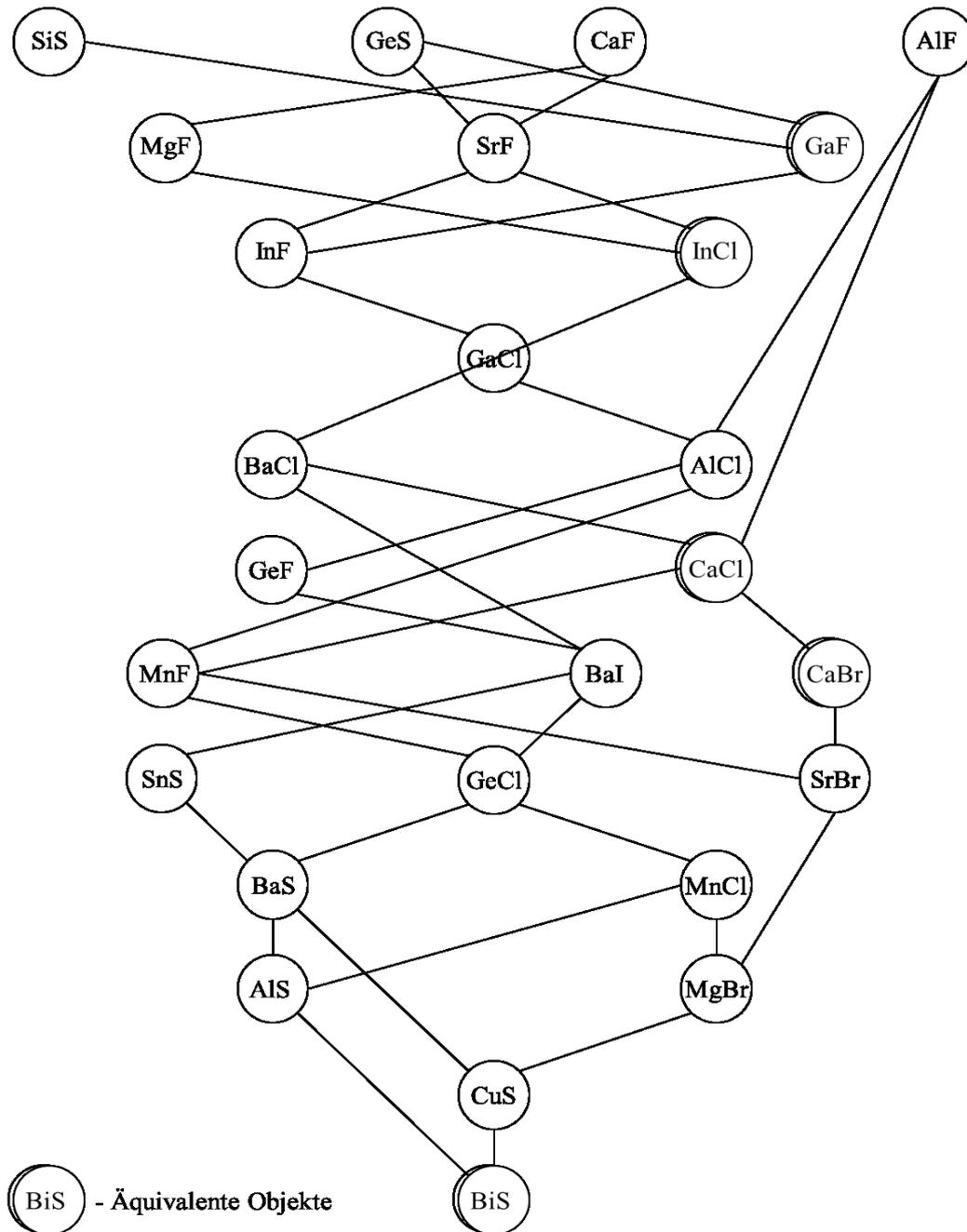
Um speziell die Trennschärfe, aber auch die Stabilität und die Vergleichbarkeiten im HASSE-Diagramm 1 zu erhöhen, wurde der Datensatz modifiziert, d.h. die Dissoziationsenergien wurden in Gruppen nach folgendem Schema zusammengefasst: Alle Moleküle mit einer Dissoziationsenergie zwischen 2,8 und 3,2 eV wird die Dissoziationsenergie von 3 eV zugeordnet. Molekülen mit Dissoziationsenergien zwischen 3,21 und 3,6 werden folglich 3,4 eV zugewiesen. Daher wurden die vorher 31 auf nur noch 11 unterschiedliche Dissoziationsenergien reduziert. Das zugehörige HASSE-Diagramm 2 ist in Abb. 3.12 dargestellt. Die neu berechneten Parameter befinden sich ebenfalls in Tab. 3.5.

Tab. 3.5: Wichtige Kenngrößen zu den HASSE-Diagrammen 1 und 2

	Vergleichbarkeiten	Unvergleichbarkeiten	Stabilität	Trennschärfe
HASSE-Diagramm 1	350	230	0,247	0,39
HASSE-Diagramm 2	382	176	0,189	0,46

Die Reduzierung auf nur noch 11 verschiedene Dissoziationsenergien führt zu einem deutlichen Informationsgewinn, was die steigende Zahl an Vergleichbarkeiten sowie die sinkende Zahl an Unvergleichbarkeiten zeigt. Ebenfalls ist im HASSE-Diagramm 2 eine größere Stabilität gegeben, da der Wert näher an 0 liegt. Die Stabilität ist ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der HASSE-Diagramme, da sie den Einfluss der Hinzunahme weiterer Variablen beschreibt. Je stabiler ein HASSE-Diagramm, desto geringer ist der Einfluss einer neuen Variable. Die Verbesserung durch die Datenreduktion drückt sich ebenfalls anhand der verbesserten Trennschärfe aus, was zu einer besseren Übersichtlichkeit in Abb. 3.13 führt. Vor allem die geringere Zahl an Antiketten führt dazu, dass das HASSE-Diagramm 2 wesentlich überschaubarer ist.

Durch die Anordnung der Objekte im HASSE-Diagramm 2 werden die Aussagen aus Abb. 3.11 (Gruppierung der Nichtmetalle) bekräftigt. Im oberen Viertel des HASSE-Diagramms 2 befinden sich die Fluoride der Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe des PSEs. Sie stellen somit die Moleküle dar, die keinen Nachfolger durch die \leq -Relation haben. Im zweiten Viertel von oben sind die Chloride der Erdalkalimetall- und Erdmetallelemente angeordnet, gefolgt von den Bromiden dieser Elemente im dritten Viertel. Die Sonderstellung der Sulfide kommt ebenfalls zum Ausdruck, da sie außer im zweiten Viertel in allen Abschnitten vertreten sind.



Äquivalente Objekte: [BiS; MnS], [GaF; BaF], [CaBr; MgCl], [CaCl; SrCl], [InCl; AlBr]

Abb. 3.13: HASSE-Diagramm 2 für 31 Moleküle

Die Anwendung der HDT stellt somit eine geeignete Methode dar, die bisher erhaltenen Ergebnisse zu bekräftigen und zu visualisieren. Speziell das HASSE-Diagramm 2 zeigt die Gruppierungen der Moleküle grafisch noch einmal auf. Die bei der HDT berechneten Parameter (Stabilität, Trennschärfe) unterstreichen zusätzlich die Aussagekraft für den vorliegenden Datensatz.

3.6 Schlussfolgerungen

Die Kapitel 3.3 bis 3.5 zeigen, dass es mittels HR-CS-MAS möglich ist, Nichtmetalle anhand charakteristischer Molekülabsorptionsbanden qualitativ nachzuweisen. Wichtige Grundvoraussetzungen sind zum einen, dass das Molekül im Emissionsprofil der Xenonlampe absorbiert und zum anderen, dass das Molekül bei Temperaturen um 2000 °C stabil ist.

Für eine quantitative Analyse eignen sich zehn Fluor-, zehn Chlor-, vier Brom-, eine Iod- und acht Schwefelverbindungen. Darüber hinaus stellen die Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe des PSEs am häufigsten die Bindungspartner der Halogene dar, wohingegen die Palette möglicher Bindungspartner des Schwefels viel größer ist. Durch eine Gruppierung der verschiedenen Moleküle in Erdalkalimetall-Halogen- und Erdmetall-Halogen- sowie Sulfid-Verbindungen konnten Gemeinsamkeiten zwischen den verschiedenen Molekülen festgestellt werden. Dies sind ähnliche Absorptionsstrukturen in den Spektren innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen, was auf die vorliegende Bindung im Molekül hinweist. Außerdem erfolgen zumeist die gleichen Elektronenübergänge bei der Anregung, z.B. bei Magnesium-Halogen-Verbindungen aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand.

In Abhängigkeit der Konzentration des Nichtmetalls und des erhaltenen Extinktionssignals wurde jedes Molekül auf dessen Eignung für die Nichtmetallbestimmung bewertet. Es zeigt sich ein schwacher korrelativer Zusammenhang zwischen der Bewertung und der Dissoziationsenergie der Moleküle, der anschließend durch die HASSE-Diagramm-Technik bestätigt wurde. Demnach lassen sich Verbindungen des Fluors am besten mit der HR-CS-MAS bestimmen, gefolgt von den Chlor- und Bromverbindungen. Die Schwefelverbindungen lassen sich nicht genau in dieses Schema einordnen.

4 Methodenentwicklung und -optimierung am Beispiel von Brom

Die Notwendigkeit der Nichtmetallbestimmung, wie auch die dafür zur Verfügung stehenden Methoden, wurden bereits in Kapitel 2 erläutert. Grundlage für die Auswahl der Nichtmetalle war neben den Ergebnissen aus Kapitel 3, der bisherige Stand der Literatur sowie sachlogische Gründe. Die Analyse von Fluor inklusive Methodvalidierung und Applikationsbeispielen wurde in der Literatur bereits ausführlich beschrieben [22, 23, 92]. Die Bestimmung von Chlor mittels HR-CS-MAS ist eine große Herausforderung, da Chlor ubiquitär ist und die Blindwerte selbst im bidestillierten Wasser noch so hoch waren, dass eine weitere Methodenoptimierung nicht den Ansprüchen und Zielstellungen dieser Arbeit, eine einfache, preisgünstige und schnelle Methode zu entwickeln, entsprach. Infolge der erhaltenen Rangordnung der Halogenide bei der HASSE-Diagramm-Technik wurde Brom im ersten Teil der Arbeit analysiert, zumal für Phosphor kein und für Iod nur ein geeignetes Molekül für dessen Bestimmung vorlag.

Brom kann, wie in Kapitel 3 gezeigt, über mehrere Moleküle qualitativ nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Chlor wurden keine Blindwerte im bidestillierten Wasser festgestellt. Für Calciummonobromid wurden in Kapitel 3 zufriedenstellende Werte (Bewertung: 6) ermittelt, sodass die Wahl für ein geeignetes Molekül zur quantitativen Analyse auf dieses Molekül fiel. Aus Abb. 3.9 (Kapitel 3.4.5) ist zu entnehmen, dass die Struktur von CaBr Typ I entspricht, also einem Molekülradikal, was ebenfalls in der Literatur bestätigt wird [92, 114].

In der Literatur gibt es zudem bereits erste Ansätze zur Bestimmung von Brom über Calciummonobromid [24]. In dieser Arbeit wurde für die Analyse von Calciummonobromid bei 625,315 nm ein pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr mit integrierter PIN-Plattform verwendet. In das Graphitrohr wurden eine Calciumnitrat oder -acetat-Lösung (2 % m/v Ca) und eine Kaliumbromidlösung injiziert. Ohne den Zusatz von Modifiern wurde ein Temperatur-Zeit-Programm mit optimalen Temperaturen für die Pyrolyse und die Molekülbildung bei 1400 °C bzw. 1800 °C vorgeschlagen.

Ziel der folgenden Optimierungsschritte ist die Entwicklung einer nachweisstarken und empfindlichen Methode, die zu richtigen Ergebnissen führt. Um speziell den ersten Punkten gerecht zu werden, ist es wichtig, vor der eigentlichen Methodvalidierung das Analytsignal auf maximale Intensität zu optimieren. Je intensiver dieses Signal, desto besser das Nachweisvermögen.

4.1 Reagenzien und Probenvorbereitung für die Bestimmung von Br mittels HR-CS-MAS

Für die Bestimmung von Brom wurde Kaliumbromid (suprapur) der Firma MERCK KGaA in bisdestillierten Wasser gelöst. Als Molekülbildungsreagenz diente eine 20-g/L-Calciumlösung, die durch Lösen von Calciumcarbonat (suprapur) in Essigsäure (100 %) hergestellt wurde. Analog zu Kapitel 3.1 wurde die Beschichtung des Graphitrohres durchgeführt. Der Pd/Mg-Modifier wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, hergestellt und eingesetzt. Für alle Bestimmungen wurden jeweils 10 µL der KBr-Lösung, 5 µL der Ca-Lösung und, gegebenenfalls, 5 µL des Pd/Mg-Modifiers in das Graphitrohr injiziert.

Weitere Stoffe, die zur Untersuchung der Richtigkeit der Methode oder von Interferenzen zum Einsatz kamen, waren u.a. Kupfer(II)bromid, Tetrabutylammoniumbromid, Natriumbromid (alle suprapur) sowie Standardlösungen der Elemente Aluminium, Cobalt, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Blei und Zink, die alle von MERCK KGaA bezogen wurden und entsprechend der gewünschten Konzentration in bidestilliertem Wasser gelöst bzw. verdünnt wurden.

Zusätzlich wurde eine Probe der Saale entnommen und auf deren Br-Konzentration untersucht. Die Saaleprobe wurde in einer 1-L-PET-Flasche transportiert und später im Labor über einen Celluloseacetat-Filter mit der Porengröße 0,45 µm filtriert, in zwei 100-mL-PET-Flaschen überführt, mit 200 µL konz. HNO₃ (MERCK KGaA) angesäuert und bis zur Messung bei 4 °C im Dunkeln aufbewahrt. Die zugehörigen vor Ort ermittelten Parameter zur Probe der Saale sind in Anhang 7, Tab. A.8 zu entnehmen.

Weitere Br-haltige Stoffe, die mittels HR-CS-MAS bestimmt wurden, waren ein Whirlpooledesinfektionsmittel der Firma hth®Spa (Amboise, Frankreich) sowie die ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-Methyl-imidazolium, N-Butyl-N-Methyl-piperidinium und N-Ethyl-N-Methyl-pyrrolidinium, die alle in bidestilliertem Wasser gelöst und verdünnt wurden. Die ionischen Flüssigkeiten wurden vom TITK (Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., Rudolstadt) zur Verfügung gestellt.

Des Weiteren wurden die polybromierten Flammschutzmittel Decabromdiphenylether, Hexabromcyclododecan (beide MERCK KGaA) und Tetrabrombisphenol A (ALFA AESAR) untersucht. Diese wurden entsprechend ihres unpolaren Charakters in Toluol (Reinheit „zur Analyse“; MERCK KGaA) gelöst und in Isopropanol (Reinheit „zur Analyse“; ROTH, Karlsruhe) verdünnt.

4.2 Signalsoptimierung von Calciummonobromid

4.2.1 Auswahl geeigneter Modifier

Die Wiederholung der Messung, unter den von HUANG et al. berichteten Bedingungen [24], führte nicht zum gewünschten Erfolg. Erst nach einer Reihe von Heizzyklen wurde ein Peak detektiert, der jedoch sehr intensitätsschwach war, sodass zu Beginn eine Reihe verschiedener Modifier und anschließend das Temperatur-Zeit-Programm überprüft werden sollte.

Bei Verwendung eines neuen Graphitrohrs waren die Signale zu Beginn der Messungen intensitätsschwach und nicht reproduzierbar (Abb. 4.1).

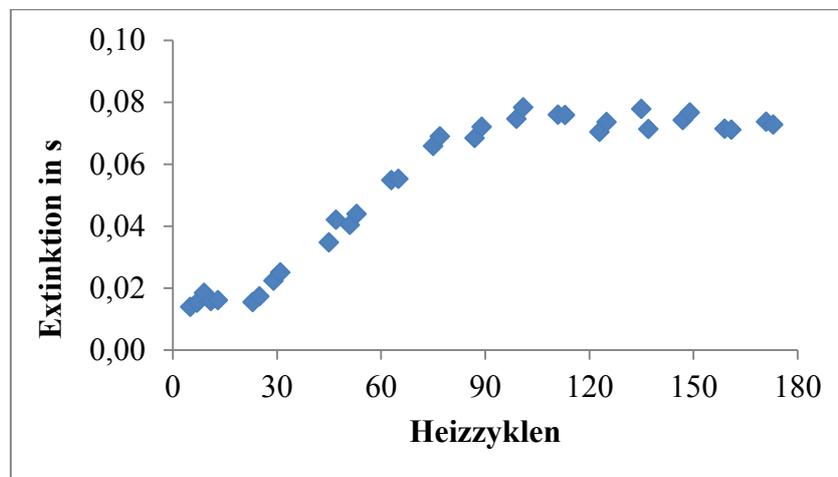


Abb. 4.1: Verlauf des Extinktionssignals bei ca. 180 Heizzyklen (Injektion: 100 ng Br, 100 mg Ca)

Erst nach ca. 75 Heizzyklen pegelt sich das Extinktionssignal bei ca. 0,07 ein und verläuft von da an nahezu konstant. Da Calcium eine hohe Affinität zum Kohlenstoff aufweist, deutet das in Abb. 4.1 dargestellte Verhalten auf eine Interaktion des Calciums mit dem Kohlenstoff hin. Das Calcium wirkt dabei wie ein Permanentmodifier und bildet Calciumcarbid.

Um bereits ab dem ersten Heizzyklus intensive und reproduzierbare Signale zu bekommen, wurde eine Beschichtung des Graphitrohrs mit Zirkonium durchgeführt, wodurch eine Verbesserung erzielt wurde. Wie bereits beschrieben, bildet Zirkonium mit dem Graphit ZrC und verhindert auf diese Weise ebenfalls die Reaktion der Calciumverbindungen mit dem Graphit [116]. Der Ablauf der Beschichtung ist im in Anhang 7, Tab. A.1 dargestellt, wobei der Ablauf für beide Graphitrohrtypen identisch ist.

Außerdem wurde der Einfluss weiterer Temporärmodifier getestet, wie z.B. Palladium/Magnesium, Barium, Ammoniumphosphat und Ammoniumnitrat.

Einzig der Pd/Mg-Modifizier führte zum gewünschten Ergebnis. ORTNER et. al beschrieben ausführlich die Wirkung des Palladiums als Modifizier [112]. Das Palladium bildet Interkalationsverbindungen mit dem π -System des Graphits aus und verhindert somit eine Wechselwirkung des Calciums mit dem Graphit.

4.2.2 Optimierung des Temperatur-Zeit-Programms

Nachdem die Kombination aus Zirkonium als Permanentmodifizier und Pd/Mg als Temporärmodifizier die Reproduzierbarkeit der Messung deutlich verbesserte, wurde das Temperatur-Zeit-Programm optimiert.

Zu Beginn wurde die Molekülbildungs- bzw. Verdampfungstemperatur, analog der Atomisierungstemperatur in der AAS, optimiert, indem sukzessive das Extinktionssignal bei steigenden Temperaturen erst in einen weiten Bereich von 1500 °C bis 2500 °C und anschließend nochmals genauer im Bereich von 1750 °C bis 2400 °C registriert wurde (Abb. 4.2).

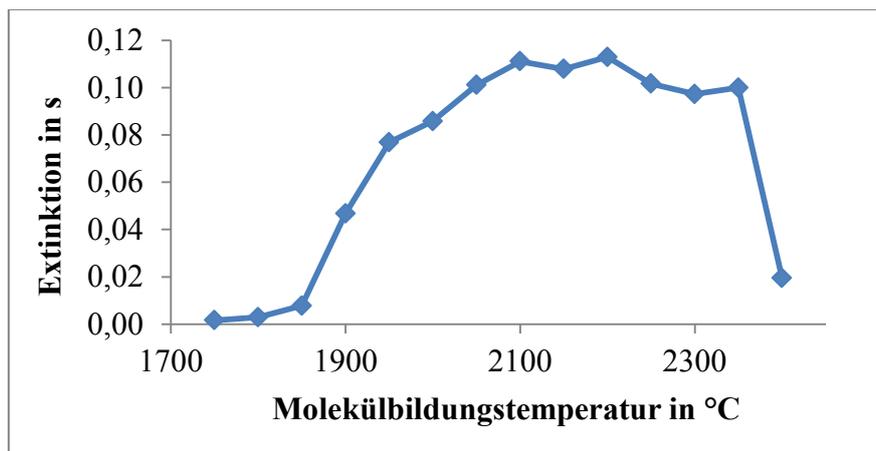


Abb. 4.2: Optimierung der Molekülbildungstemperatur (Graphitrohr mit PIN-Plattform; Injektion: 100 ng Br, 100 mg Ca)

In Abb. 4.2 ist ein deutlicher Anstieg der Extinktion ab einer Temperatur von 1850 °C zu sehen. Von ca. 2050 °C bis 2350 °C bildet sich ein recht stabiles Plateau aus. Der akute Abfall des Signals bei weiterer Temperaturerhöhung deutet auf die beginnende Dissoziation des Moleküls hin. Als optimal erweist sich somit eine Molekülbildungstemperatur von ca. 2150 °C, da diese in etwa den Mittelpunkt des Plateaus darstellt.

Im zweiten Teil wurde die Pyrolysetemperatur analog zur Molekülbildungstemperatur optimiert, d.h. in einem Temperaturbereich von 900 °C bis 1350 °C wurde schrittweise die Extinktion gemessen (Abb. 4.3). Eine Optimierung der Pyrolysetemperatur ist für die spätere

Untersuchung matrixbehafteter Proben wichtig, da in dieser Stufe die Matrix effizient entfernt wird.

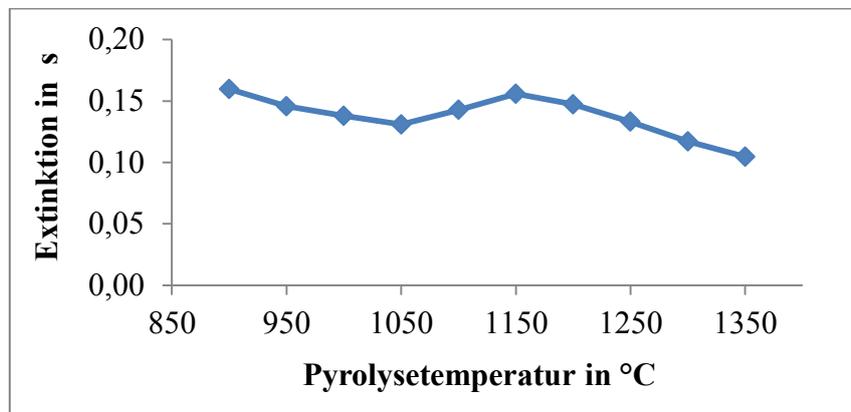


Abb. 4.3: Optimierung der Pyrolysetemperatur (Graphitrohr mit PIN-Plattform; Injektion: 100 ng Br, 100 mg Ca)

Im Vergleich zur Optimierung der Molekülbildungstemperatur ist das Extinktionssignal über den kompletten Temperaturbereich nahezu konstant. Lediglich ein geringer Abfall des Extinktionssignals bei Temperaturen oberhalb von 1250 °C wurde beobachtet. Infolge des stabilen Extinktionssignals wird nicht das Maximum, sondern eine etwas höhere Temperatur gewählt, da so Matrixbestandteile besser abgetrennt werden können.

Als Ergebnis ist in Tab. 4.1 das optimierte Temperatur-Zeit-Programm für die CaBr-Bestimmung in einem Graphitrohr mit integrierter PIN-Plattform zu sehen.

Tab. 4.1: Temperatur-Zeit-Programm (Graphitrohr mit PIN-Plattform)

Schritt	Temperatur in °C	Heizrata in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung I	80	7	20	2,0
Trocknung II	90	3	20	2,0
Trocknung III	115	3	10	2,0
Pyrolyse	1200	300	10	2,0
Gasanpassung	1200	0	5	0,0
Molekülbildung	2150	3000	4	0,0
Ausheizen	2450	500	4	2,0

Die Optimierung der Trocknungsschritte erfolgte visuell durch die integrierte Ofenkamera im contrAA[®] 700. Sowohl die Temperaturen der Pyrolyse als auch der Molekülbildung weichen erheblich von denen von HUANG et al. vorgeschlagenen Parametern ab. Die Pyrolyse-

temperatur der vorliegenden optimierten Methode ist 200 °C geringer, wohingegen die Molekülbildungstemperatur ca. 350 °C höher ausfällt.

In Abb. 4.4 ist ein typisches Absorptionsspektrum von CaBr, bestimmt in einem Graphitrohr mit integrierter Plattform, zu sehen.

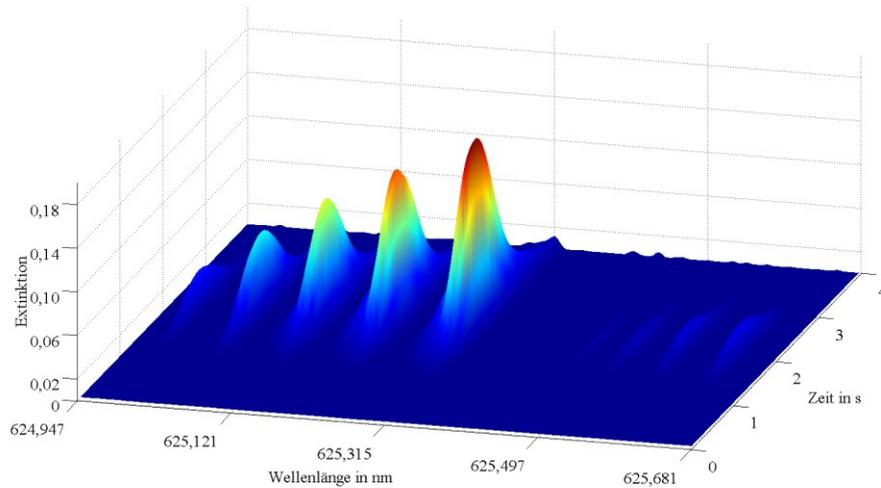


Abb. 4.4: CaBr-Absorptionsspektrum (Graphitrohr mit PIN-Plattform; Injektion: 100 ng Br, 100 mg Ca)

Die Rotationsfeinstruktur des CaBr ist durch die Hochauflösung des Doppelmonochromators deutlich zu erkennen. Die Peaks sind symmetrisch und, wie bereits in Kapitel 3.4.2 beschrieben, äquidistant.

4.2.3 Messung in Graphitrohren ohne PIN-Plattformen

In der klassischen AAS werden Graphitrohre mit integrierter PIN-Plattform bevorzugt. Speziell die bessere Isothermie und die daraus resultierenden reproduzierbareren Signale sind Vorteile dieses Graphitrohrtyps, die aber mit einer verzögerten Aufheizung einhergehen [1]. Im Fall der Molekülabsorption bilden sich die Moleküle beim Verdampfungsprozess, sodass die Überführung von der Graphitoberfläche in die Gasphase möglichst rasch erfolgen sollte. Bei der MAS könnte also eine direkte, zügige Verdampfung von der Rohrwand ein Vorteil gegenüber der in der AAS verzögerten Aufheizung von der integrierten PIN-Plattform sein. Analog zu den Optimierungsschritten bei den Graphitrohren mit integrierter PIN-Plattform wurde zunächst die Temperatur für die Molekülbildung im Bereich von 1800 °C bis 2100 °C sukzessive erhöht (Abb. 4.5).

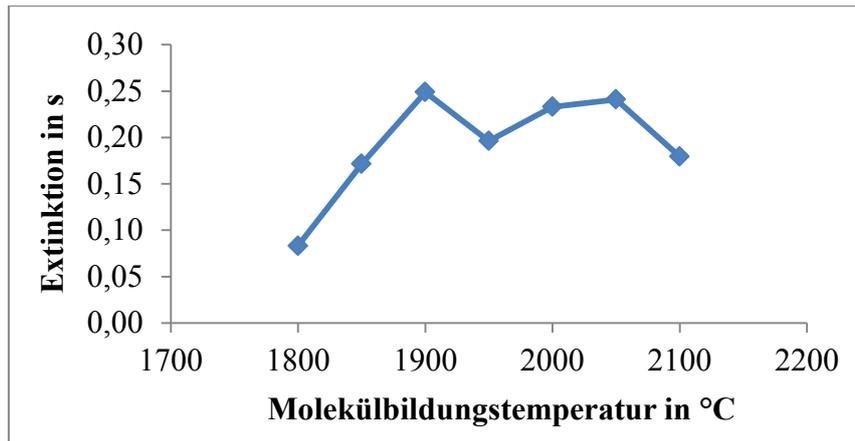


Abb. 4.5: Optimierung der Molekülbildungstemperatur (Graphitrohr ohne PIN-Plattform; Injektion: 100 ng Br, 100 mg Ca)

Bei der Verdampfung von der Rohrwand zeigt sich prinzipiell ein ähnlicher Temperaturverlauf wie bei Graphitrohren mit integrierter PIN-Plattform. Unterschiedlich ist jedoch, dass der Verlauf um ca. 150 °C bis 200 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Dieser Sachverhalt ist analog zur AAS, da durch die zeitverzögerte Aufheizung des Graphitrohrs mit integrierter PIN-Plattform höhere Temperaturen benötigt werden. Auch bei der Verdampfung von der Rohrwand bildet sich ein Plateau aus, was jedoch durch die geringere Isothermie im Graphitrohr ohne integrierte PIN-Plattform schmäler ist als das Plateau in Abb. 4.2 (Kapitel 4.2.2). Der ideale Bereich für die entsprechende Molekülbildungstemperatur liegt zwischen 1850 °C und 2100 °C.

Ebenfalls wurde bei den Graphitrohren ohne integrierte PIN-Plattform neben der Molekülbildungs- auch die Pyrolysetemperatur optimiert (Abb. 4.6).

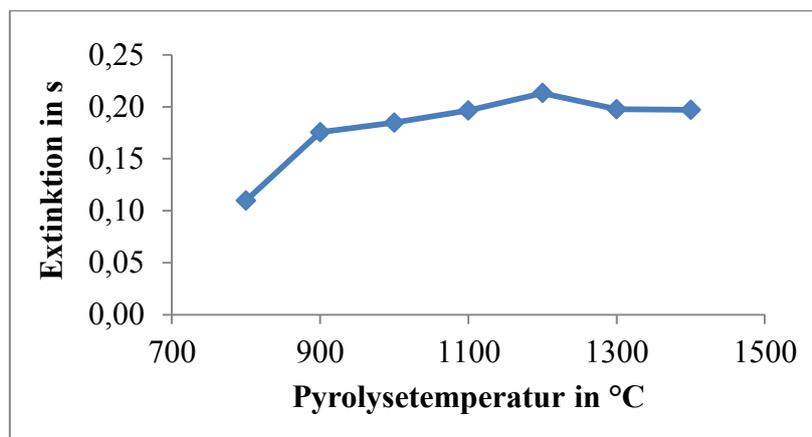


Abb. 4.6: Optimierung der Pyrolysetemperatur (Graphitrohr ohne PIN-Plattform; Injektion: 100 ng Br, 100 mg Ca)

Das Extinktionssignal wurde über einen Temperaturbereich von 800 °C bis 1400 °C untersucht und zeigt, wie schon bei der Optimierung der Pyrolysetemperatur im Graphitrohr mit integrierter Plattform, einen nahezu konstanten Verlauf. Auch hier bietet sich eine höhere Pyrolysetemperatur für eine bessere Matrixabtrennung an. In Tab. 4.2 ist das aus den Optimierungsschritten resultierende Temperatur-Zeit-Programm zu sehen.

Tab. 4.2: Temperatur-Zeit-Programm (Graphitrohr ohne PIN-Plattform)

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung I	80	7	20	2,0
Trocknung II	90	3	15	2,0
Trocknung III	120	4	15	2,0
Pyrolyse	1200	150	15	2,0
Gasanpassung	1200	0	5	0,0
Molekülbildung	1900	3000	6	0,0
Ausheizen	2300	1000	3	2,0

Die Bestimmung von Brom über CaBr-Rotationsbanden ist daher sowohl mit einem Graphitrohr mit integrierter PIN-Plattform als auch durch die Verdampfung von der Rohrwand aus möglich. In Abb. 4.7 ist das CaBr-Absorptionsspektrum abgebildet, das durch die Verdampfung von der Rohrwand aus erhalten wurde.

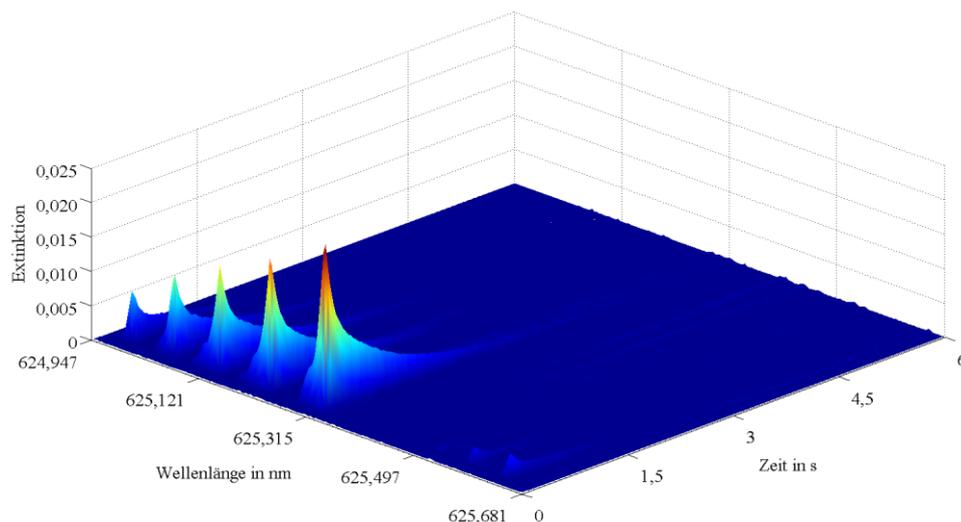


Abb. 4.7: CaBr-Absorptionsspektrum (Graphitrohr o. PIN-Plattform; Injektion: 10 ng Br, 100 mg Ca)

Die Peakabstände sind identisch zu denen in Abb. 4.4. Auffällig ist jedoch die andere Form der Peaks, die jetzt zu Beginn viel steiler verlaufen, dafür aber schneller wieder abflachen.

Die Ursache dafür liegt in der schnelleren Verdampfung, sodass die Molekülbildung ebenfalls zügiger von statten geht.

4.2.4 Einfluss aller Optimierungsparameter

Der Pd/Mg-Modifier sowie das Zirkonium wirken sich nicht nur auf die Reproduzierbarkeit des Signals aus, da sie je nach Graphitrohrtyp auch zu einer mehr oder weniger starken Signalerhöhung (unabhängig vom Heizzyklus) beitragen. Daraufhin wurden acht unterschiedliche Versuche durchgeführt, bei denen folgende Parameter variiert wurden:

- Messung im Graphitrohr mit und ohne integrierte PIN-Plattform
- Messung im unbeschichteten und im mit Zr beschichteten Graphitrohr
- Messung ohne und mit Zusatz des Pd/Mg-Modifiers

Durch Änderung jeweils eines Parameters sollte festgestellt werden, welche Kombination das intensivste Extinktionssignal liefert und welche Einflussfaktoren dementsprechend für die Methodenentwicklung von Bedeutung sind. Abgesehen von den oben aufgelisteten Faktoren wurden alle weiteren Parameter, wie z.B. die Elementkonzentrationen, stets konstant gehalten. Des Weiteren wurde für jeden Graphitrohrtyp die in Kapitel 4.2.2 und 4.2.3 optimierten Temperatur-Zeit-Programme verwendet. Die in Abb. 4.8 gezeigten Extinktionssignale mit Vertrauensbereich wurden in einer fünffach-Bestimmung ermittelt.

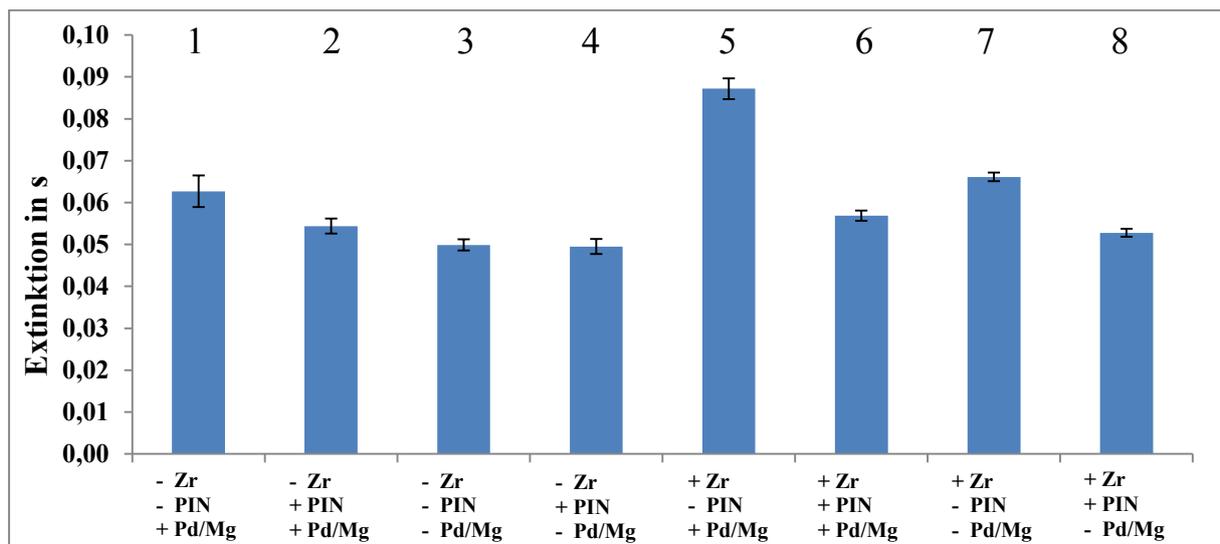


Abb. 4.8: Intensität des Extinktionssignals in Abhängigkeit von Wahl des Graphitrohrtyps, der Beschichtung und des Pd/Mg-Modifiers (Legende: - Zr: keine Zr-Beschichtung; + Zr: Zr-Beschichtung; - Pd/Mg: ohne Pd/Mg-Modifier; + Pd/Mg: mit Pd/Mg-Modifier; - PIN: Graphitrohr ohne integrierte PIN-Plattform; + PIN: Graphitrohr mit integrierter PIN-Plattform) (Injektion: 10 ng Br, 100 mg Ca)

Aus Abb. 4.8 lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

- Das intensivste Extinktionssignal wird bei der Verwendung eines mit Zirkonium beschichteten Graphitrohrs ohne integrierte PIN-Plattform und dem Zusatz des Pd/Mg-Modifiers erhalten (Balken 5).
- Die Absorptionsspektren von Calciummonobromid können sowohl in Graphitrohren mit als auch ohne integrierter PIN-Plattform erhalten werden, wobei das Extinktionssignal bei einer Verdampfung von der Rohrwand stets größer ist als von einer Plattform (Vergleich Balken 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 sowie 7 und 8).
- Die Beschichtung beider Graphitrohrtypen mit Zirkonium führt zu einem Anstieg des Extinktionssignals (Vergleich Balken 1 und 5, 2 und 6, 3 und 7 sowie 4 und 8).
- Durch Zugabe des Pd/Mg-Modifiers kann das Extinktionssignal ebenfalls erhöht werden (Vergleich Balken 1 und 3, 2 und 4, 5 und 7 sowie 6 und 8).
- Die Beschichtung mit Zirkonium sowie der Zusatz des Pd/Mg-Modifiers haben auf das Extinktionssignal bei Graphitrohren ohne integrierte PIN-Plattform einen größeren Einfluss als auf ein Graphitrohr mit integrierter PIN-Plattform (Vergleich Balken 3 und 5 sowie 4 und 6).

Die Verwendung von Zr-beschichteten Graphitrohren und der Zusatz des Pd/Mg-Modifiers führen nicht nur zu reproduzierbaren Signalen ab dem 1. Heizzyklus, sondern auch zu höheren Extinktionssignalen. In Graphitrohren ohne integrierte PIN-Plattform wird eine höhere Molekülkonzentration durch eine schnellere Überführung beider Komponenten in die Gasphase erreicht.

Für alle Messungen im Bereich der Methodvalidierung werden folglich Zr-beschichtete Graphitrohre ohne integrierte PIN-Plattform verwendet. Zusätzlich wird der Pd/Mg-Modifier hinzugegeben. Der Einsatz von Graphitrohren ohne integrierte Plattform ist darüber hinaus kostengünstiger und folglich ökonomischer für den Anwender.

4.2.5 Auswertung des Extinktionssignals

In der HR-CS-AAS/MAS werden die Absorptionspeaks wellenlängenaufgelöst dargestellt. Durch Hinzu- oder Wegnahme an Auswertepixeln ist es möglich, für jeden Peak die optimalen Bedingungen, in Bezug auf die Empfindlichkeit, zu finden. In Abb. 4.9 ist ein GAUß-Peak abgebildet. Ausgehend vom Zentralpixel (ZP) können beliebig viele, weitere Pixel zur Auswertung hinzugezogen werden. Abb. 4.9 zeigt darüber hinaus, dass mit zunehmendem Abstand vom ZP der Anteil eines Pixels am Gesamtsignal immer geringer wird, bis schließlich nur noch das Signal der Basislinie erfasst wird. Die optimale Zahl an Auswertepixeln ist abhängig von der Form bzw. Breite des Peaks und kann daher nicht verallgemeinert werden.

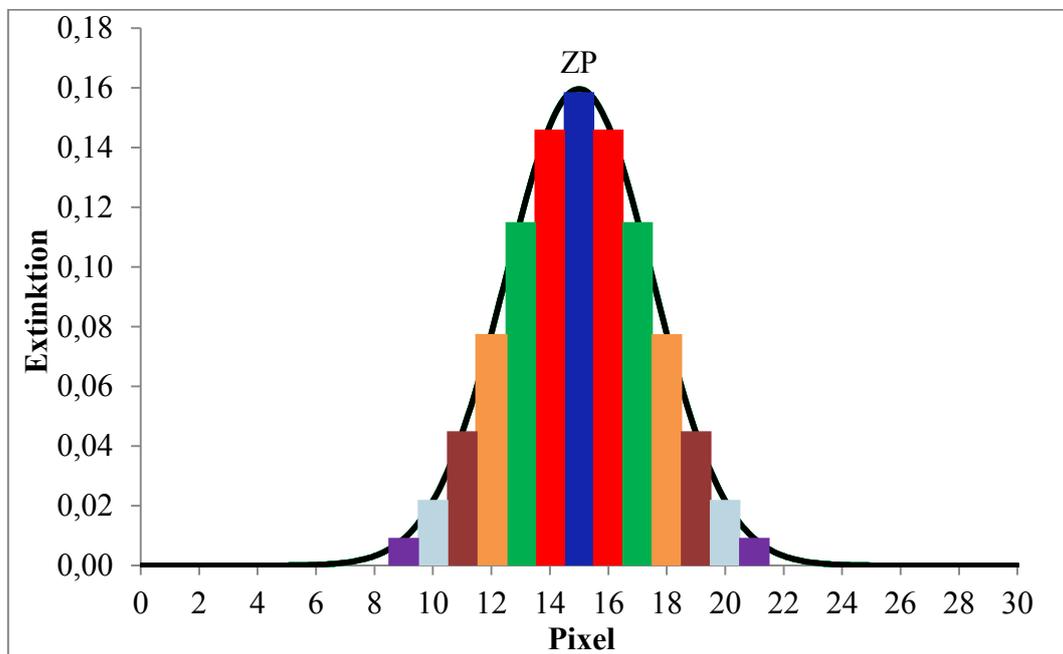


Abb. 4.9: Abhängigkeit der Signalintensität von der Position der Pixel

Als Beispiel für die Steigerung der Empfindlichkeit bei steigender Zahl an Auswertepixeln dient Abb. 4.10, der eine Kalibration von 0,1 bis 1,0 mg/L Br zugrunde liegt. Beginnend mit dem Zentralpixel wurden sukzessive zwei weitere Pixel (links und rechts des ZPs) zur Auswertung hinzugezogen.

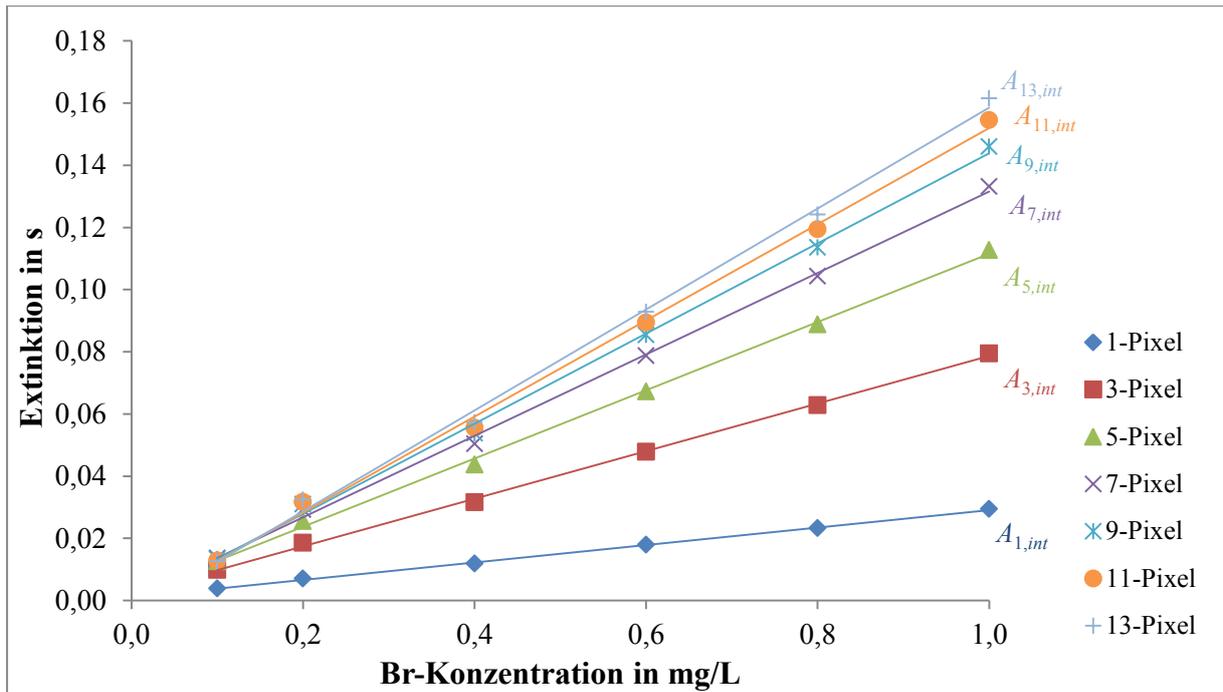


Abb. 4.10: Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Zahl an Auswertepixeln (Peakfläche)

Abb. 4.10 verdeutlicht, dass sich mit zunehmender Zahl an Auswertepixeln eine größere Empfindlichkeit ergibt. Die Steigerung wird bei einer geringen Pixelanzahl am deutlichsten, da infolge der Peakform die Absorption nahe dem Maximum am größten ist. Die Empfindlichkeit ist bei der Auswertung über drei Pixel um den Faktor 2,7 größer als bei der Auswertung über einen Pixel (siehe Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Änderung der Kalibrierfunktion mit zunehmender Zahl an Auswertepixeln

Zahl an Auswertepixeln	Kalibrierfunktion bei Auswertung über die Peakfläche	Kalibrierfunktion bei Auswertung über die Peakhöhe
1	$A_{1,int} = 0,0281 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0011 \text{ s}$	$A_1 = 0,0349 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0021$
3	$A_{3,int} = 0,0765 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0021 \text{ s}$	$A_3 = 0,095 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0056$
5	$A_{5,int} = 0,1098 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0017 \text{ s}$	$A_5 = 0,1354 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0081$
7	$A_{7,int} = 0,131 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0006 \text{ s}$	$A_7 = 0,1608 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0098$
9	$A_{9,int} = 0,145 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c - 0,0011 \text{ s}$	$A_9 = 0,1771 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0113$
11	$A_{11,int} = 0,1547 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c - 0,0027 \text{ s}$	$A_{11} = 0,1895 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0128$
13	$A_{13,int} = 0,1623 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c - 0,0038 \text{ s}$	$A_{13} = 0,2001 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0145$

Da an den Flanken der Peaks die Absorption geringer wird, verringert sich auch dieser Faktor bis hin zu 1,05 (Unterschied von 11 zu 13 Pixeln). Zur genaueren Quantifizierung der Unterschiede zwischen den Empfindlichkeiten wurden die Varianzen der Steigung einem F-Test und anschließend die Empfindlichkeiten paarweise einem t-Test (bei zufälligem Unterschied

der Varianzen, ansonsten Welch-Test [100]) unterzogen. Die Erhöhung der Zahl an Auswertepixeln führt bis 11 Auswertepixeln zu einem signifikanten Unterschied in den Empfindlichkeiten. Erst zwischen den Empfindlichkeiten berechnet aus 11 und 13 Auswertepixeln besteht ein zufälliger Unterschied. Demzufolge ist es möglich, bei der Bestimmung von CaBr mittels HR-CS-MAS bei einer Auswertung über die Peakfläche die Zahl der Auswertepixel bis auf 11 heraufzusetzen, um eine Steigerung der Empfindlichkeit zu erzielen. Soll die Analyse von Brom allerdings auf einem anderen Analytmolekül basieren, muss die Überprüfung aufgrund der unterschiedlichen Peakformen jedoch für jedes Molekül separat durchgeführt werden. Erfolgt die Auswertung lediglich über die Peakhöhe, ergibt sich sogar für das Heranziehen von 13 Auswertepixeln noch ein signifikanter Unterschied (Abb. 4.11).

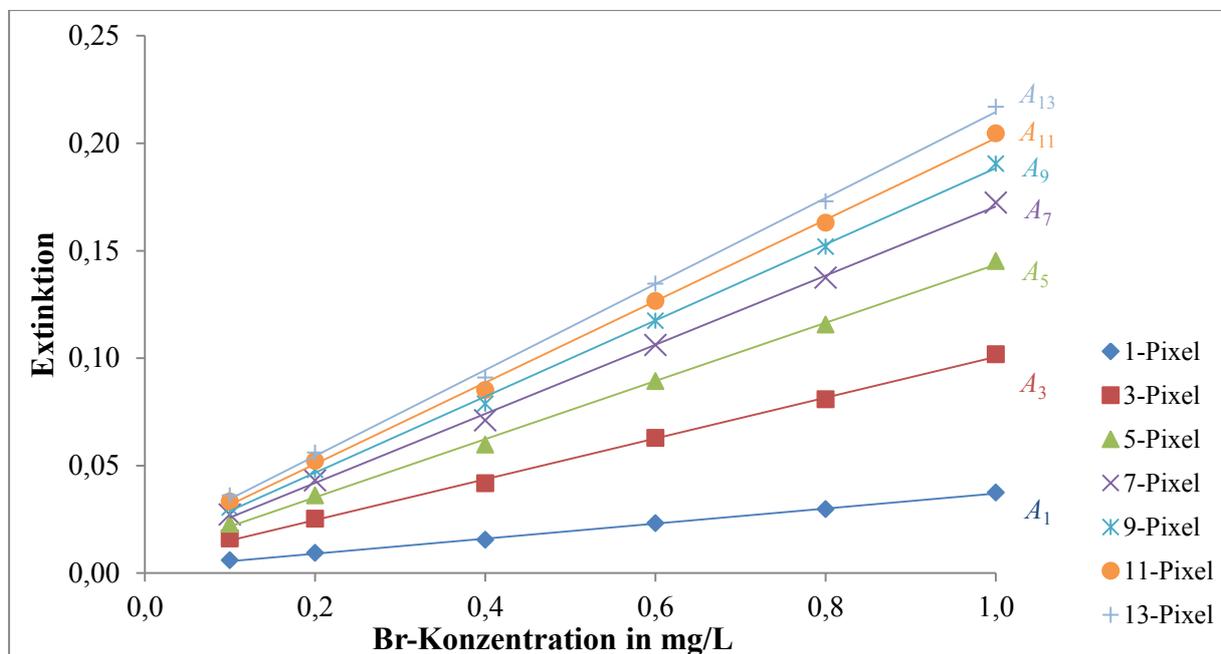


Abb. 4.11: Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Zahl an Auswertepixeln (Peakhöhe)

Grundlage von Abb. 4.11 ist die gleiche Kalibration wie für Abb. 4.10 von 0,1 bis 1,0 mg/L Br. Der Faktor beim Übergang von einem zu drei Auswertepixeln ist identisch zu dem bei der Auswertung über die Peakfläche und beträgt wieder 2,7. Jedoch sinkt dieser Faktor bei steigender Zahl an Auswertepixeln nicht in dem Maße wie noch bei der Peakflächenauswertung. Ursache ist die zeitintegrierte Extinktion der Pixel, durch die der summarische Beitrag der Fläche bei den äußeren Pixeln stärker abnimmt als bei der Höhe. Die Verhältnisse von Fläche zu Fläche unterscheiden sich von denen von Höhe zu Höhe bei steigender Zahl an Auswertepixeln.

Eine Steigerung der Empfindlichkeit durch die Summation von Auswertepixeln kann sowohl bei einer Auswertung über die Peakfläche als auch über die Peakhöhe erreicht werden. Im Fall

der CaBr-Absorption können bei der Auswertung über die Peakhöhe bis zu 13 Pixel herangezogen werden, bei der Auswertung über die Peakfläche immerhin noch 11 Pixel. Im Kapitel zur Methodvalidierung (Kapitel 4.3) werden durch die Hinzunahme weiterer Pixel, neben der hier beschriebenen Auswirkung auf die Empfindlichkeit, die Effekte in Bezug auf Wiederfindung und Nachweisgrenze diskutiert.

Neben den bisher beschriebenen Möglichkeiten wurde weiterhin angestrebt, die Signalintensität durch eine optimierte Untergrundkorrektur zu verbessern. Generell wurde nur die Untergrundkorrektur mit Referenz verwendet, wobei zwischen dynamischer und statischer Möglichkeit variiert wurde. Im Fall der dynamischen Untergrundkorrektur wählt die Software bei jeder Messung die Korrekturpixel zur Anbindung an die Basislinie aus. Bei der statischen UK wurden die Pixel 3, 37, 84, 113, 120, 177 und 197 als Korrekturpixel manuell festgelegt. Eine signifikante Verbesserung der Empfindlichkeit bei Verwendung der statischen UK konnte nicht erreicht werden, weshalb auf weitere Optimierungen auf diesem Gebiet verzichtet wurde.

4.2.6 Schlussfolgerungen

Die in den Kapiteln 4.2.1 bis 4.2.5 vorgestellten Techniken und Methoden hatten als Ziel, ein möglichst hohes und reproduzierbares Absorptionssignal für CaBr zu erhalten, um für die Kenngrößen der Methodvalidierung bestmögliche Ergebnisse zu erzielen. Überprüft wurden bereits aus der AAS bekannte Parameter, wie die Auswahl eines geeigneten Graphitrohrs sowie entsprechende geeignete Modifier. Prinzipiell kann die Bestimmung von Brom unabhängig vom Graphitrohrtyp und ohne weitere Modifier erfolgen. Das intensivste Absorptionssignal wurde jedoch in einem mit Zirkonium beschichteten Graphitrohr ohne integrierte Plattform und unter Zusatz des Pd/Mg-Modifiers erhalten. Eine Beschichtung des Graphitrohrs sowie der Pd/Mg-Modifier führen zu reproduzierbaren Absorptionssignalen. Neben diesen klassischen, bereits aus der AAS bekannten, Möglichkeiten, kann bei hochauflösenden Spektrometern zusätzlich die Zahl der Auswertepixel variiert werden. Das Signal bleibt in diesem Fall unverändert, infolge der Aufsummierung der einzelnen Pixel erhöht sich jedoch der Extinktionswert und somit die Empfindlichkeit. Aufgrund der breiten Absorptionspeaks ist eine Ausweitung auf eine höhere Pixelanzahl in Abhängigkeit vom Messbereich im Fall der Auswertung über die Fläche möglich.

4.3 Methodvalidierung

Im Rahmen der Methodvalidierung wurden die Untersuchungen auf Grundlage der Ergebnisse aus Kapitel 4.2 vorgenommen. Folglich wurden, sofern nicht extra erwähnt, alle Bestimmungen in einem mit Zirkonium beschichteten Graphitrohr ohne integrierte PIN-Plattform und mit Zusatz des Pd/Mg-Modifiers durchgeführt. Als Temperatur-Zeit-Programm wurde dementsprechend das in Tab. 4.2 (Kapitel 4.2.3) angegebene verwendet. Die Auswertung über 11 Pixel führte in Kapitel 4.2.5 zu besseren Ergebnissen in Bezug auf die Empfindlichkeit. Jedoch werden die Peaks bei niedrigeren Konzentrationen kleiner, wodurch an den Flanken das Rauschen zunimmt. Dies ist speziell bei der Ermittlung der Nachweisgrenze von Nachteil, weshalb die Berechnung des Extinktionssignals über die Peakfläche nach Aufsummierung über fünf Pixel erfolgte.

4.3.1 Analytische Kenngrößen

4.3.1.1 Linearer Arbeitsbereich

Zur Abschätzung des linearen Arbeitsbereiches wurden verschiedene Kalibrationen nach DIN 38402_51 durchgeführt [117]. Diese Norm besagt, dass zwischen den einzelnen Punkten der Kalibration äquidistante Abstände vorliegen müssen. Dabei wird eine 10-Punkt Kalibration als optimal vorgeschlagen, jedoch muss die Kalibration aus mindestens fünf Punkten bestehen. Infolge der relativ langen Messdauer bei den Bestimmungen im Graphitrohr, im Vergleich zur F-AAS, wurde eine 5-Punkt-Kalibration gewählt. Die Linearität der verschiedenen Konzentrationsreihen wurde mittels MANDEL-Test mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % verifiziert. Zudem herrschte in den angegebenen Kalibrationen Varianzenhomogenität.

Abb. 4.12 zeigt eine typische Kalibrierung für Brom im Bereich von 0,2 bis 1 mg/L.

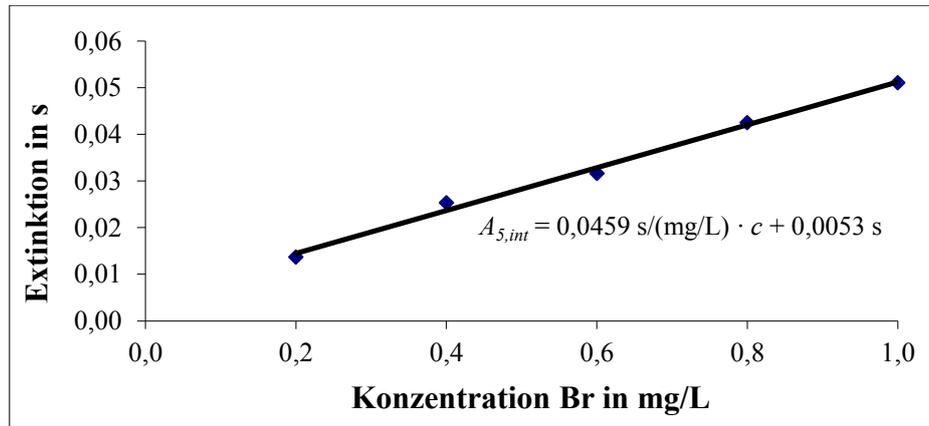


Abb. 4.12: Kalibrierung im Bereich von 0,2 bis 1,0 mg/L Br

Infolge der hochaufgelösten Rotationsfeinstruktur des CaBr-Absorptionsspektrums ist eine Auswertung auch über die Peaks bei kleineren Wellenlängen möglich. Jeder dieser Peaks hat seinen charakteristischen linearen Bereich. Abb. 4.13 zeigt das entsprechende CaBr-Absorptionsspektrum, wobei zur detaillierten Darstellung aller Peaks die Messwellenlänge bei 624,984 nm gewählt wurde.

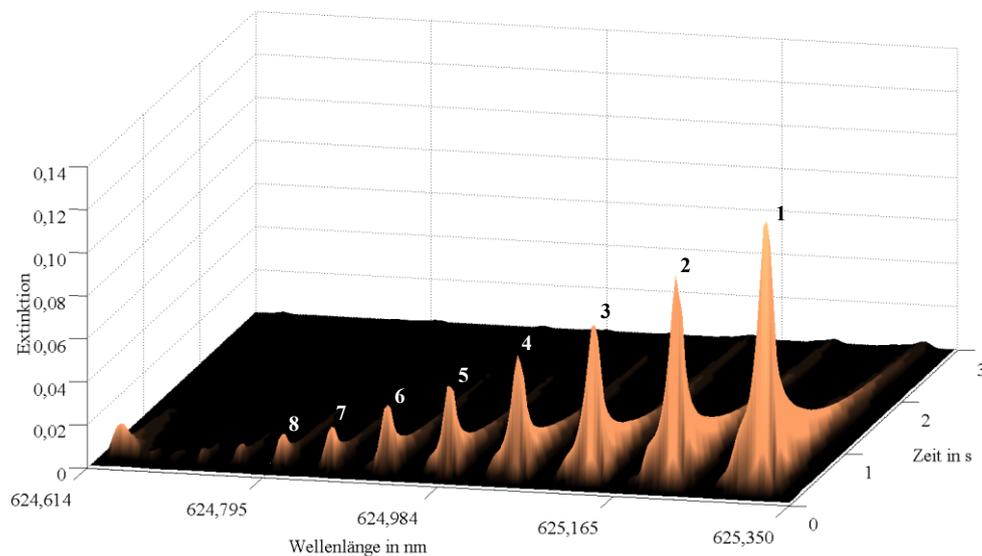


Abb. 4.13: CaBr-Absorptionsspektrum bei 624,984 nm (500 ng Br, 200 mg Ca)

Die von 1 bis 8 nummerierten Peaks können zur Auswertung verschiedener Br-Konzentrationen im Bereich von ca. 20 µg/L bis 1 g/L herangezogen werden. Tab. 4.3 gibt Empfehlungen, welcher Peak für welchen Br-Konzentrationsbereich zur Messung und Auswertung geeignet ist. Zusätzlich sind für drei Arbeitsbereiche die Gleichungen der Regres-

sionsgeraden, inklusive der Verfahrensstandardabweichungen und des Verfahrensvariationskoeffizienten, angegeben.

Tab. 4.4: Übersicht über mögliche Wellenlängen für verschiedene Br-Konzentrationsbereiche

Linearer Arbeitsbereich	Wellenlänge in nm	Peaknummer (Abb. 4.12)	Gleichung der Regressionsgeraden	V_{x0} in %
20 - 1000 $\mu\text{g/L}$	625,315	1	$A_{5,int} = 0,058 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,005 \text{ s}$ ($s_{x0} = 0,025 \text{ mg/L}$)	4,12
	625,219	2		
0,1 - 100 mg/L	625,219	2	$A_{5,int} = 0,020 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,008 \text{ s}$ ($s_{x0} = 0,088 \text{ mg/L}$)	2,93
	625,135	3		
	625,057	4		
0,1 - 1 g/L	624,984	5	$A_{5,int} = 0,058 \text{ s}/(\text{g/L}) \cdot c + 0,018 \text{ s}$ ($s_{x0} = 0,016 \text{ g/L}$)	5,27
	624,917	6		
	624,858	7		
	624,806	8		

Der lineare Bereich jedes einzelnen Peaks erstreckt sich über 2-3 Größenordnungen. Durch die Kombination aller zur Verfügung stehenden Peaks kann der lineare Bereich auf bis zu 5-6 Größenordnungen ausgeweitet werden. Konzentrationen von Brom im g/L -Bereich sollten jedoch nicht direkt im Graphitrohr, sondern besser verdünnt gemessen werden, da ansonsten zum einen die Salzbelastung im Graphitrohr problematisch wird und zum anderen die Gefahr von Memory-Effekten steigt. Tab. 4.4 zeigt außerdem, dass die Empfindlichkeiten der einzelnen Peaks in derselben Größenordnung liegen, untereinander jedoch um den Faktor 2-3 abweichen. Die Verfahrensvariationskoeffizienten, als Präzisionsmaß für die Kalibration, liegen im Bereich von 2,93 % bis 5,27 % und somit in derselben Größenordnung wie bei AAS-Bestimmungen von Metallen.

Die Ergebnisse in Bezug auf die Linearität weichen im Vergleich zu den ersten Ansätzen zur Br-Bestimmung über CaBr-Rotationsbanden mittels HR-CS-MAS [24] nur geringfügig ab. Hierin wurde für den intensivsten Peak ebenfalls ein linearer Arbeitsbereich von zwei Größenordnungen angegeben. Eine Ausdehnung des linearen Bereiches auf ca. 5-6 Größenordnungen – durch Hinzunahme der Peaks der Rotationsfeinstruktur – wurde jedoch bisher nicht beschrieben.

4.3.1.2 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze der Methode

Zur Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurde eine Kalibration im Bereich von 50 bis 400 $\mu\text{g/L}$ Br aufgenommen. Anschließend wurde unabhängig von der Kalibration eine Leerwertprobe zehnmal bestimmt. Bei der Messung des Leerwertes wurde bidestilliertes Wasser, die Calciumlösung (2 % m/v Ca) sowie der Pd/Mg-Modifier in das Graphitrohr injiziert.

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze der Methode wurden absolut in pg, wie bei Graphitrohrbestimmungen üblich, und als Br-Konzentration für ein Probenvolumen von 10 μL in $\mu\text{g/L}$ Br berechnet (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die Bestimmung von Br mittels HR-CS-MAS (nach Leerwertmethode DIN 32645 [102])

Parameter	Konzentration in $\mu\text{g/L}$ Br	Absolute Masse in pg Br
Nachweisgrenze ($P = 95 \%$)	6,9	68,7
Erfassungsgrenze ($P = 95 \%$)	13,7	137,4
Bestimmungsgrenze ($k = 3$)	22,7	226,7

Die berechneten Nachweisgrenzen liegen im Bereich der Nachweisgrenzen die in der AAS für Metalle üblich sind. Durch die vorherige Methodenoptimierung konnte die von HUANG et al. [24] ermittelte Nachweisgrenze von 2 ng Br absolut um ca. zwei Größenordnungen verbessert werden.

4.3.1.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate und -funktion

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate stellt eine Möglichkeit zur Überprüfung der Richtigkeit der Methode dar. Um eine möglichst hohe Aussagekraft durch die WFR zu erhalten, wurden drei verschiedene bromhaltige Salze in drei verschiedenen Konzentrationsbereichen analysiert. Bei den Salzen handelte es sich um die anorganischen Salze Natriumbromid und Kupfer(II)bromid sowie das organische Salz Tetrabutylammoniumbromid (TBAB). Die Salzlösungen wurden unabhängig voneinander durch drei verschiedene Einwaagen hergestellt und jede Lösung separat verdünnt. In Tab. 4.6 sind die WFR mit Vertrauensbereich aller drei Salze in den verschiedenen Konzentrationsbereichen angegeben.

Tab. 4.6: Übersicht über die Wiederfindungsraten mit Vertrauensbereich (P = 95 %)

Arbeitsbereich in mg/L	Verbindung	c_{soll} in mg/L	WFR in %
0,3 – 1,0	NaBr	0,60	102,9 ± 10,7
	Cu(II)Br	0,60	104,6 ± 10,7
	TBAB	0,60	90,4 ± 11,0
3,0 – 9,0	NaBr	6,99	97,5 ± 4,2
	Cu(II)Br	7,00	97,7 ± 4,2
	TBAB	7,00	98,6 ± 4,3
20 - 90	NaBr	49,96	98,1 ± 11,8
	Cu(II)Br	49,96	108,1 ± 11,7
	TBAB	50,00	102,3 ± 11,7

Alle Salze schließen unabhängig vom gewählten Arbeitsbereich 100 % ein, sodass die WFR ein erstes aussagekräftiges Beurteilungskriterium für die Richtigkeit des Analysenverfahrens darstellt. Ausgenommen vom mittleren Arbeitsbereich haben alle WFR einen großen Vertrauensbereich, der maßgeblich durch die relativ hohe Verfahrensstandardabweichung hervorgerufen wird. Die WFR der einzelnen Salze schwanken im Bereich von 90,4 bis 108,1 %. Die Kalibrationen zu den unterschiedlichen Arbeitsbereichen wurden entsprechend den in Tab. 4.4 (Kapitel 4.3.1.1) vorgeschlagenen Wellenlängen durchgeführt. Die WFR gibt erste Rückschlüsse auf die Richtigkeit der Methode, die im Kapitel 4.4.1 anhand von Realproben weiter bestätigt werden soll.

Um sowohl konstant-systematische als auch proportional-systematische Fehler auszuschließen, wurden die Wiederfindungsfunktionen für die drei Salze bestimmt. Zwar wurden die WFR in drei unterschiedlichen Arbeitsbereichen ermittelt, jedoch lagen die Empfindlichkeiten in derselben Größenordnung, sodass die WFF daraus berechnet wurde. Abb. 4.14 zeigt die Wiederfindungsfunktion am Beispiel von Cu(II)Br.

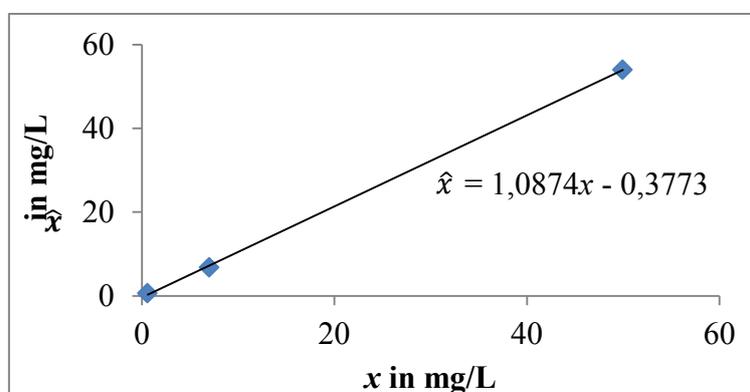


Abb. 4.14: Wiederfindungsfunktion für Cu(II)Br

Die Wiederfindungsfunktion hat einen nahezu idealen Verlauf, d.h. der Anstieg ist nahe 1 und der Achsenabschnitt nahe 0. Vor Beginn der Berechnung des Vertrauensbereichs wurde bestätigt, dass sich die Varianzen der Kalibration und der WFF nicht signifikant voneinander unterscheiden. Bezieht man die Vertrauensbereiche mit ein (Anstieg: $1,087 \pm 0,18$ L/mg; Achsenabschnitt: $-0,377 \pm 5,25$), bestätigt sich die Annahme, dass weder konstant-systematische noch proportional-systematische Fehler vorliegen. Die großen Werte im Fall der Vertrauensbereiche lassen sich durch den großen t -Faktor ($t_{0,05;1} = 12,71$) begründen, da lediglich drei Messpunkte zur Verfügung standen und diese sich über einen großen Bereich erstrecken. Die Wiederfindungsfunktion ist ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Methode in matrix-freien Bezugslösungen.

4.3.1.4 Beeinflussung der Kenngrößen durch Änderung der Auswerteparameter

Bei den bisher bestimmten und diskutierten Kenngrößen wurden die aufsummierten Peakflächen von fünf Pixeln zur Messwertbildung herangezogen. Dass die Aufsummierung der Auswertepixel bis zu einer bestimmten Zahl an Pixeln eine Steigerung der Empfindlichkeit nach sich zieht, wurde bereits in Kapitel 4.2.5 erläutert. Dieser Sachverhalt galt sowohl für die Auswertung über die Peakfläche als auch über die Peakhöhe. Die Änderung der Pixelanzahl wirkt sich neben der Empfindlichkeit auch auf die Nachweisgrenze und die Wiederfindungsrate aus. Zur Charakterisierung der Nachweisgrenze wurde eine 6-Punkt-Kalibration im Bereich von 50 bis 500 $\mu\text{g/L}$ Br aufgenommen. Im Gegensatz zur Berechnung der Nachweisgrenze aus Kapitel 4.3.1.2 wurde die Nachweisgrenze mittels der Kalibriergeradenmethode bestimmt. Abb. 4.15 zeigt die Entwicklung der Nachweisgrenze in Abhängigkeit der Zahl an Auswertepixeln sowohl für die Messwertbildung über die Peakhöhe als auch über die Peakfläche.

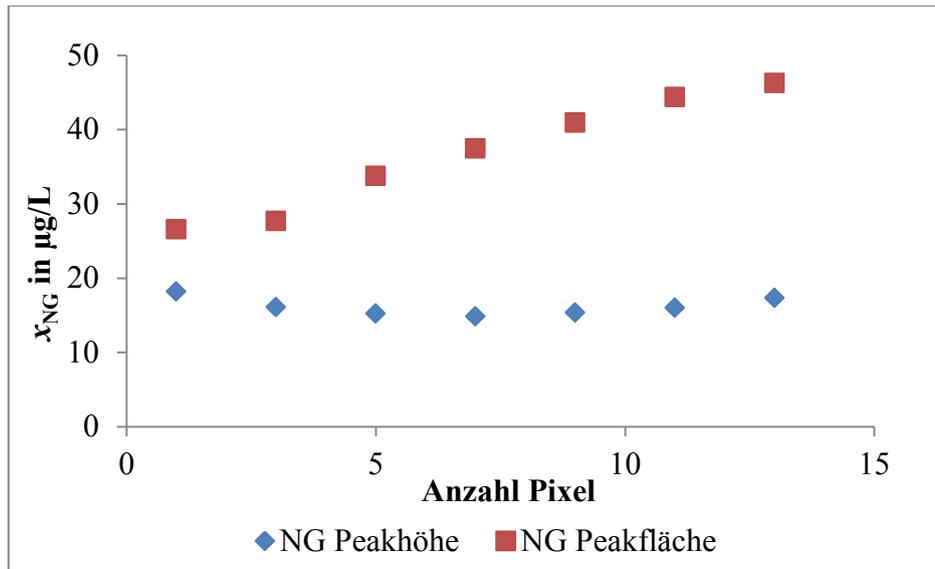


Abb. 4.15: Berechnung der Nachweisgrenze in Abhängigkeit der Zahl an Auswertepixeln

Abb. 4.15 zeigt sowohl deutliche Unterschiede der NG in Abhängigkeit der Auswertepixel als auch von der Auswertemethode (Peakfläche/Peakhöhe). Bei der Auswertung über die Peakhöhe ist die NG nahezu gleich bei veränderter Pixelanzahl. Der maximale Wert der NG liegt bei 18,2 µg/L (1-Pixel-Auswertung) und der minimale bei 14,9 µg/L (7-Pixel-Auswertung). Bei der Auswertung über die Peakhöhe hat die gewählte Pixelanzahl fast keinen Einfluss auf die Nachweisgrenze. Bei der Auswertung über die Peakfläche ist ein deutlicher Trend zu erkennen. So steigt die NG konstant von 26,6 µg/L (1-Pixel-Auswertung) bis hin zu 46,3 µg/L (13-Pixel-Auswertung). Begründet ist dieser Sachverhalt in der Form des Peaks, der gerade bei geringen Konzentrationen im Bereich der NG sehr schmal ist. Wird die Zahl an Auswertepixeln stetig erhöht, wird ab einer bestimmten Pixelanzahl der Punkt erreicht, indem der Anteil am Signal geringer und das Rauschen immer größer wird. In Abb. 4.15 ist dies schon bei der Auswertung über fünf Pixel der Fall. Zudem fällt auf, dass die berechnete NG über die Peakfläche bereits bei der 1-Pixel-Auswertung fast doppelt so groß wie die berechnete NG über die Peakhöhe ist. Ursache hierfür ist die Integration des Signals über die Zeit im Fall der Peakfläche. Wiederum ist das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis, diesmal an den Flanken der über die Zeit integrierten Wellenlängen des Peakmaximums, verantwortlich für die höhere NG. Im Fall der Auswertung über die Peakhöhe wird nur das Maximum des Peaks mit einbezogen, weshalb die NG auch geringer ist.

Bei Brom-Bestimmungen im untersten µg/L-Bereich eignet sich die Auswertung über die Peakhöhe besser als über die Peakfläche. Die Zahl an Auswertepixeln ist in diesem Fall nicht ausschlaggebend.

Die Art der Auswertung (Peakfläche, Peakhöhe, Zahl der Pixel) hat neben der Empfindlichkeit und der Nachweisgrenze auch einen Einfluss auf die Wiederfindungsrate. Zur Charakterisierung dieses Einflusses wurde eine Kalibration im Bereich von 0,2 bis 1,0 mg/L aufgenommen und die Wiederfindungsraten von unabhängig hergestellten Lösungen bestimmt (Abb. 4.16).

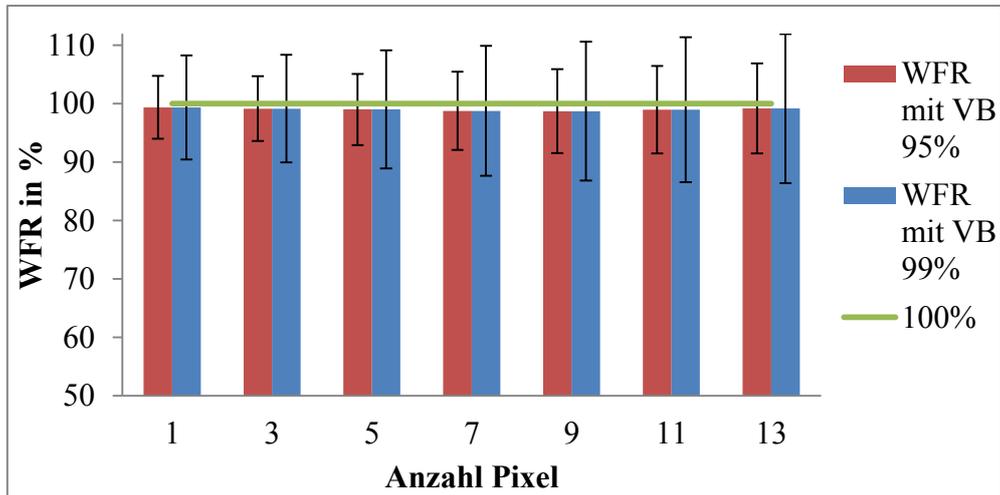


Abb. 4.16: Abhängigkeit der WFR von der Zahl der Auswertepixel (Peakfläche)

Die Zahl an Auswertepixeln wirkt sich im Fall der Peakflächenauswertung nicht auf die WFR aus. Die Werte der WFR liegen im Bereich von 98,7 bis 99,4 %, schließen mit den entsprechenden Vertrauensbereichen jedoch die 100 % ein. Die Vertrauensbereiche für 95 und 99 % steigen mit zunehmender Zahl an Auswertepixeln, da die Verfahrensstandardabweichung zunimmt und diese in den Vertrauensbereich mit einfließt. Ursache der Zunahme der Verfahrensstandardabweichung ist die zeitintegrierte Extinktion, wodurch bei den „äußeren Pixeln“ erneut der Anteil des Rauschens stärker in die Messwertbildung mit eingeht. Je mehr Pixel folglich zur Auswertung herangezogen werden, desto größer ist der Vertrauensbereich.

Ein anderer Sachverhalt zeigt sich bei der Auswertung über die Peakhöhe, bei der die Wiederfindungsrate mit dem Vertrauensbereich nicht die 100 % einschließt, wodurch die Methode keine richtigen Ergebnisse liefert (Abb. 4.17). Der Nachteil der Peakhöhenauswertung wird an dieser Stelle deutlich, da die Peakhöhenauswertung nur eine Momentkonzentration der Atomdichte im Absorptionsvolumen darstellt, wodurch das Extinktionssignal viel störanfälliger ist.

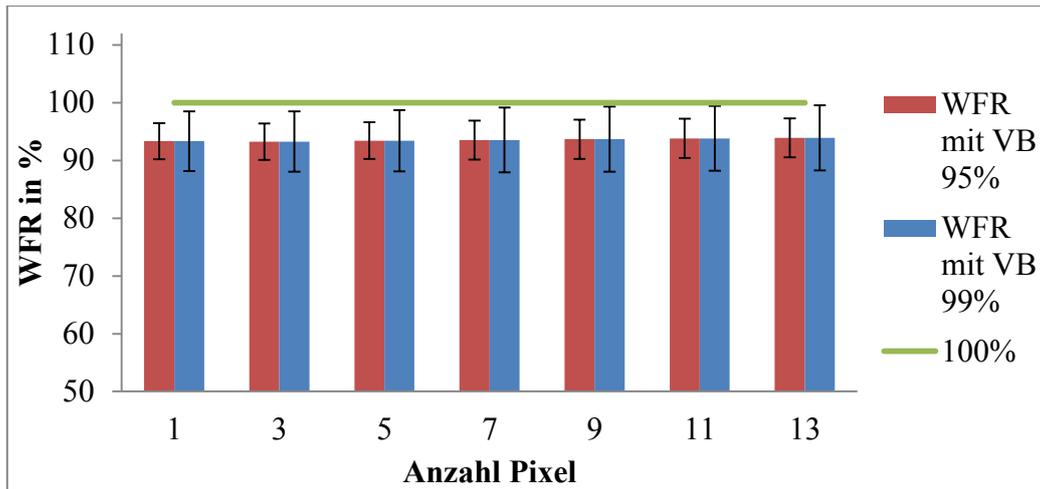


Abb. 4.17: Abhängigkeit der WFR von der Zahl der Auswertepixel (Peakhöhe)

Infolge des zunehmenden Vertrauensbereiches nähert sich die WFR bei steigender Pixelanzahl 100 % an, erreicht diese jedoch bis zu 13 Auswertepixeln nicht ($93,92 \% \pm 5,62 \%$; VB für $P = 99 \%$). Auch bei der Auswertung über die Peakhöhe nimmt die Verfahrensstandardabweichung mit zunehmender Zahl an Auswertepixeln zu, was den größer werdenden Vertrauensbereich begründet. Bei weiterer Erhöhung der Zahl an Auswertepixeln könnte der Wert der $WFR \pm VB$ die 100 % mit einschließen und somit zu richtigen Ergebnissen führen.

Es zeigt sich, dass sowohl die Art der Auswertung (Peakfläche oder Peakhöhe) als auch die Zahl an Auswertepixeln einen Einfluss auf die Empfindlichkeit, die Nachweisgrenze und die Wiederfindungsrate hat. Eine Erhöhung der Zahl an Auswertepixeln führt zu einer Steigerung der Empfindlichkeit. Im Fall der Auswertung über die Peakfläche gilt dies bis zu 11 Pixeln, bei der Auswertung über die Peakhöhe gar bis 13 Pixeln. Jedoch wirkt sich die Erhöhung der Zahl an Auswertepixeln im Fall der Peakflächenauswertung auf die Nachweisgrenze entgegengesetzt aus. Die beste Nachweisgrenze wurde bei der Auswertung über einen Pixel erzielt. Bei der Peakhöhenauswertung hat eine Veränderung der Zahl an Auswertepixeln nur einen geringen Einfluss auf die Nachweisgrenze.

Anhand der Wiederfindungsrate wird allerdings der Nachteil der Peakhöhenauswertung deutlich, da hier keine richtigen Ergebnisse bestätigt werden konnten. Durch die zeitintegrierte Extinktion ist das Messsignal bei der Auswertung über die Peakfläche stabiler, weshalb bei der Bestimmung der Wiederfindungsrate richtige Ergebnisse erhalten wurden.

Aufgrund dieser Ergebnisse gibt es für jeden Anwendungsfall eine optimale Kombination aus Auswertungsmethode (Peakfläche oder Peakhöhe) und Zahl an Auswertepixeln. Um sowohl eine richtige und empfindliche als auch eine nachweisstarke Methode zu erhalten, ist die

5-Pixel-Auswertung über die Peakfläche am besten geeignet. Sofern Brom nicht im unteren Arbeitsbereich bestimmt wird, kann die Zahl an Auswertepixeln zusätzlich erhöht werden.

4.3.2 Interferenzen bei der Brom-Bestimmung

In der AAS/MAS wird zwischen spektralen und nicht-spektralen Interferenzen unterschieden. Spektrale Interferenzen beruhen auf einer unvollständigen Isolierung der vom Analyt absorbierten Strahlung von anderer Strahlung oder Strahlungsabsorption. Dazu gehören z.B. Überlagerungen durch Atomlinien oder durch Molekülbanden. Nicht-spektrale Interferenzen beeinflussen die Zahl der freien Analytatom/-moleküle und damit direkt das Messsignal [1].

Wie bereits erwähnt, müssen in der MAS zwei Komponenten bis zur Messung der Absorption stabilisiert werden. Im Fall der CaBr-Absorption können Matrixbestandteile sowohl mit Calcium als auch mit Brom wechselwirken und somit die Zahl an CaBr-Molekülen im Absorptionsvolumen beeinflussen. Ebenso wäre eine Überlagerung der CaBr-Banden durch Atomlinien oder andere Molekülbanden möglich.

Zur Charakterisierung der Interferenzen wurde der Einfluss folgender Kationen auf das CaBr-Signal getestet: Aluminium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Blei und Zink. Dazu wurden einer 10-mg/L-Br-Standardlösung 0,1 g des jeweiligen Kations hinzugegeben. Lediglich im Fall von Al und Fe wurde eine Signalreduktion von 35 % bzw. 20 % festgestellt. Während der Verdampfungsphase bildet sich neben CaBr auch AlBr und FeBr. Zumindest ist dieses Ergebnis im Fall des AlBr deckungsgleich mit dem Ergebnis der HASSE-Diagramm-Technik (Kapitel 3.5), bei der AlBr ebenfalls als eine stabile Br-Verbindung eingestuft wurde. Da für FeBr keine auswertbare Wellenlänge in [111] vorlag, fand diese Verbindung bei der Auswertung über die HASSE-Diagramm-Technik keine Berücksichtigung.

Neben den oben erwähnten Kationen wurde ebenfalls der Einfluss der Anionen Fluorid, Chlorid, Iodid, Sulfat und Phosphat untersucht. Spektrale Interferenzen wurden im Fall der intensivsten CaBr-Bande bei 625,315 nm nicht beobachtet, jedoch absorbiert CaF bei 625,212 nm und überlagert somit die intensitätsschwächeren Peaks des CaBr (Abb. 4.18).

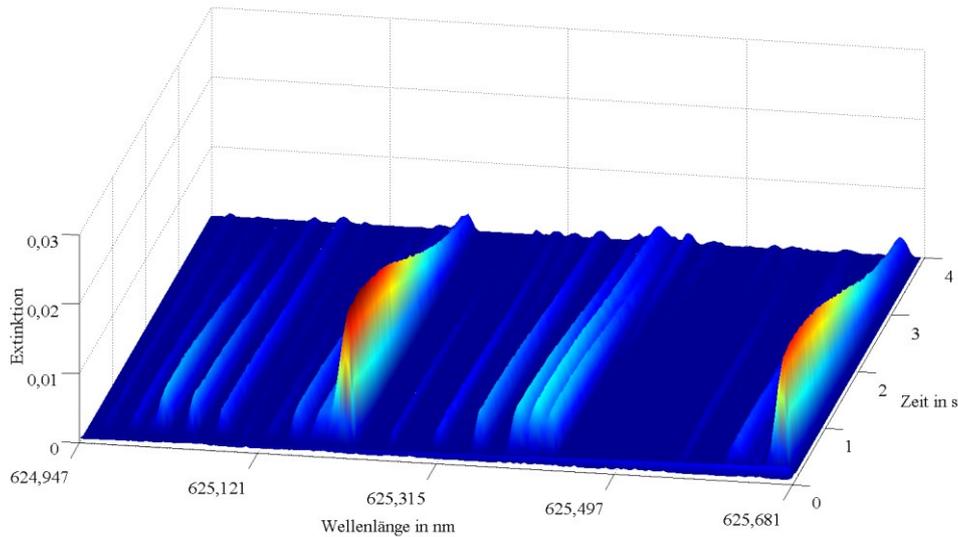


Abb. 4.18: CaF-Absorption in der Umgebung der CaBr-Resonanzwellenlänge (400 ng F, 100 mg Ca)

Spektrale Interferenzen können für den intensivsten CaBr-Peak ausgeschlossen werden, da keine direkte Überlagerung detektiert wurde.

Nicht-spektrale Interferenzen, infolge von Signalniedrigungen, wurden für Fluorid, Chlorid, Iodid und Sulfat beobachtet. Fluorid und Chlorid reduzieren das CaBr-Signal bereits ab Konzentrationen von 10 mg/L um ca. 20 %. Im Fall von Iodid und Sulfat tritt eine Signalreduzierung um ca. 20 % erst ab Konzentrationen von 50 mg/L auf. Je höher jedoch die Konzentrationen der vier Anionen, desto größer das Ausmaß der Signalniedrigung. Bei Anwesenheit von 100 mg/L wird das CaBr-Absorptionssignal um mehr als 50 % reduziert. Dieses Ergebnis spiegelt ebenfalls die Resultate der HASSE-Diagramm-Technik (Kapitel 3.5) wider, in denen CaF und CaCl im Vergleich zu CaBr als stabiler eingestuft wurden. Der große Überschuss an Calcium (2 % m/v) ermöglicht, dass Konzentrationen von Fluorid und Chlorid bis zu 5 mg/L keinen Einfluss auf die CaBr-Bildung haben. Bei höheren Konzentrationen konkurrieren die Nichtmetalle um die Bindungen zum Calcium.

Eine Möglichkeit der Br-Bestimmung in Gegenwart anderer Nichtmetalle stellt die Standardadditionsmethode dar. Bei der Standardadditionsmethode werden unspezifische und spezifische multiplikative Interferenzen eliminiert, wenn Einflüsse auf den Analyten in der Probe und in der zugesetzten Bezugslösung identisch sind [48].

Zur Verifizierung der Standardadditionsmethode wurde einer 400- $\mu\text{g/L}$ -Br-Lösung 20 mg Chlorid hinzugesetzt. Anschließend wurde diese Lösung dreimal mit 200 μg Br aufgestockt (Abb. 4.19).

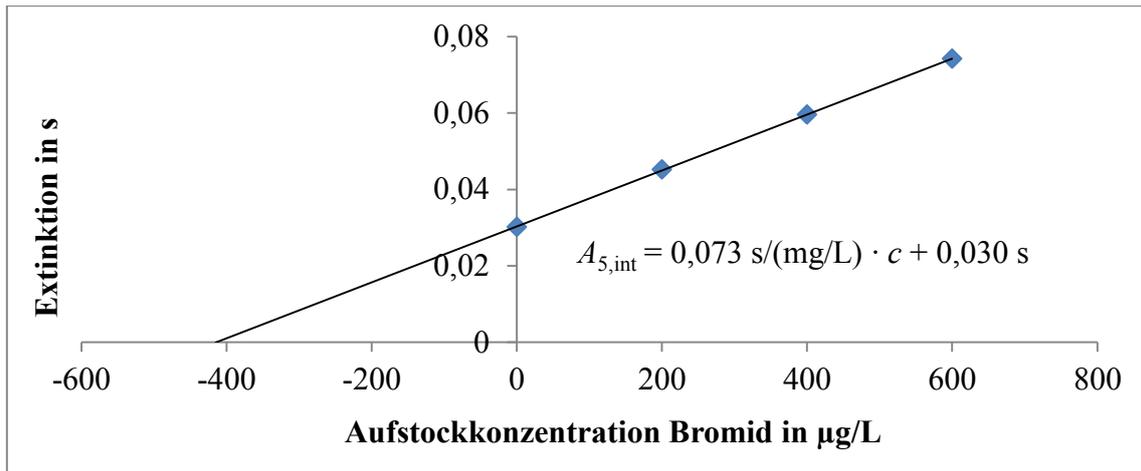


Abb. 4.19: Anwendung der Standardadditionsmethode bei der Brom-Bestimmung in Gegenwart von 20 mg/L Cl

Mittels Standardadditionsmethode wurden $(414 \pm 15) \mu\text{g/L}$ Br bestimmt ($P = 99 \%$), was mit dem vorgegebenen Wert von $400 \mu\text{g/L}$ Br übereinstimmt. Mit Hilfe dieser Methode ist es daher möglich, Bromid in Gegenwart von Chlorid zu bestimmen. Jedoch zeigt sich auch, dass die Standardadditionsmethode bei höheren Chloridkonzentrationen an ihre Grenzen stößt.

Die vorliegenden Interferenzen limitieren die Leistungsfähigkeit der HR-CS-MAS bei der Bestimmung von Br, da speziell Chlorid, Aluminium und Eisen in Umwelt-/Realproben in höheren Konzentrationen vorliegen. Mögliche Korrekturmöglichkeiten, wie z.B. die Anwendung des Standardadditionsverfahrens, führen nur bis zu bestimmten Konzentrationen der Störelemente zum Erfolg und sind zudem zeitaufwändig. Im Fall der Br-Bestimmung in Realproben sollten somit Vorinformationen über die Probenzusammensetzung, speziell Al-, Fe- und Cl-Konzentrationen, zumindest in ihrer Größenordnung, bekannt sein.

4.4 Bestimmung bromhaltiger Stoffe

4.4.1 Analyse von Realproben

Die Bestimmung von Realproben stellt einen weiteren wichtigen Punkt im Rahmen der Methodvalidierung dar. Aufgrund der beschriebenen Interferenzen ist die Vielfalt an möglichen Realproben begrenzt. Als Realproben wurden ein Desinfektionsmittel für Whirlpools und Schwimmbäder sowie eine Probe der Saale, einem Fluss in Mitteldeutschland, analysiert. Bei dem Desinfektionsmittel handelt es sich um „Brom-Tabletten“ der Firma hth®Spa, das auf dem Wirkstoff Bromchlor-5,5-dimethylimidazolidin-2,4-dion (95 % Wirkstoffanteil) basiert (Abb. 4.20).

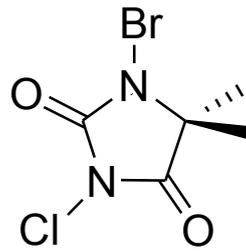


Abb. 4.20: Struktur von Bromchlor-5,5-dimethylimidazolidin-2,4-dion

Um die Anwendung des Desinfektionsmittels zu simulieren, wurden 0,9 g einer Bromtablette in einem Liter bidestilliertem Wasser gelöst, sodass die Sollkonzentration an Br 2,83 mg/L betrug. Die Bestimmung der Br-Konzentration mittels HR-CS-MAS ergab einen Wert von $(2,60 \pm 0,42)$ mg/L ($P = 95\%$) und entspricht somit den Herstellerangaben. Die Analyse dieses Desinfektionsmittels zeigt ebenfalls, dass eine quantitative Bestimmung von Br in Gegenwart von Chlorid möglich ist, da die Chloridkonzentration um ca. die Hälfte geringer ist als die Bromidkonzentration, was die bisherigen Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2 bestätigt. Zudem gibt die Bestimmung von Br im Desinfektionsmittel erste Hinweise, dass auch kovalent gebundenes Br analysiert werden kann.

Neben dem Desinfektionsmittel als synthetisch hergestelltem Industrieprodukt, wurde eine Probe der Saale auf deren Br-Konzentration hin untersucht. Die Probenvorbereitung der Saaleprobe erfolgte wie in Kapitel 4.1 beschrieben.

Eine erste Bestimmung der Saaleprobe ergab einen Wert, der unterhalb der Nachweisgrenze lag. Entweder ist die Konzentration an Bromid in der Saale zu gering oder die Konzentration an weiteren, störenden Ionen ist so groß, dass es zu einer Signalreduktion kommt. Zur Überprüfung wurde eine zweite Kalibration durchgeführt und anschließend eine mit Bromid aufgestockte Probe gemessen. Die WFR der aufgestockten Probe lag bei $(93,9 \pm 5,8)\%$ ($P = 95\%$). Der gefundene Wert der Aufstockung liegt knapp unter 100 %, was auf eine Signalreduktion infolge nicht-spektraler Interferenzen hindeutet.

Um den Einfluss der nicht-spektralen Interferenzen zu spezifizieren, wurde in dieser Matrix kalibriert. Dazu wurde die Saaleprobe mit 10 mg/L Br aufgestockt. Eine Verdünnungsreihe mit dem unbehandelten Saalewasser wurde durch den Autosampler des contrAA[®] 700 hergestellt. Anschließend wurde eine 5-mg/L-Br-Lösung aus bidestilliertem Wasser und eine mit 5 mg/L Br gespikete Saaleprobe gemessen. Für die gespikete Saaleprobe wurde eine Wiederfindung von $(101,6 \pm 7,0)\%$ ermittelt ($P = 95\%$). Im Fall der reinen 5-mg/L-Br-Lösung wurde eine Wiederfindungsrate von $(116,2 \pm 6,9)\%$ bestimmt ($P = 95\%$). Der Überbefund der matrixfreien Lösung bestätigt die Annahme, dass die Ursache der Signalreduktion

weitere, störende Ionen in der Saale sind. Für die Kalibration, die in der Matrix durchgeführt wurde, konnte die Linearität ebenfalls bestätigt werden (siehe Anhang 6, Abb. A.25).

Die Analysen des Desinfektionsmittels und der Saaleprobe bestätigen zum einen die in Kapitel 4.3.2 ermittelten Auswirkungen durch die Anwesenheit weiterer, störender Ionen und zeigen darüber hinaus die Grenzen der Br-Bestimmung mittels HR-CS-MAS auf. Die Bestimmung von Brom kann somit nur in ausgewählten Proben erfolgen, da gerade Aluminium, Eisen und/oder Chlorid in vielen relevanten Umweltproben in größeren Mengen enthalten sind.

4.4.2 Bestimmung von Brom in ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, die unter 100 °C flüssig sind und einen sehr geringen Dampfdruck unterhalb der Temperatur ihrer thermischen Zersetzung besitzen. Analog zu bekannten Salzen wie Natriumchlorid sind ionische Flüssigkeiten aus einem Kation und einem Anion aufgebaut. Die am häufigsten eingesetzten Kationen sind z.B. Imidazolium, Pyridinium, Piperidinium oder Ammonium. Als Anionen kommen neben den Halogeniden, Ionen wie Tetrafluoroborate oder Trifluoroacetate, in Frage. Ionische Flüssigkeiten werden heutzutage als Ersatz für organische Lösungsmittel oder als Katalysatoren eingesetzt [118]. In Tab. 4.7 sind einige Eigenschaften und daraus abgeleitete Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten aufgelistet:

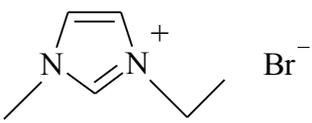
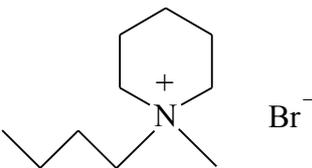
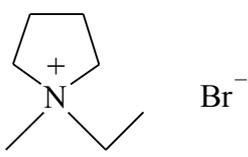
Tab. 4.7: Eigenschaften und Vorteile ionischer Flüssigkeiten aus [118]

Eigenschaft	Vorteil
Nicht flüchtig	Kein unkontrolliertes Abdampfen; keine Lösungsmittelverunreinigung im Produkt
Sehr gute Lösungseigenschaften	Reduzierung des Lösungsmittelbedarfs; Reduzierung der Anlagengröße
Erlaubt oftmals höhere Reaktivität	Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute
Erlaubt oftmals höhere Selektivität	Reduzierung der benötigten Rohstoffmenge, Reduzierung der anfallenden Nebenprodukte
Erlaubt oftmals höhere Stabilität der eingesetzten Katalysatoren	Reduzierung der benötigten Katalysatormenge

Die Löslichkeit ionischer Flüssigkeiten in Wasser wird durch das Anion bestimmt. Während ionische Flüssigkeiten mit Halogeniden oder Acetaten als Anion gut wasserlöslich sind, weist z.B. Hexafluorophosphat als Anion ein deutlich hydrophoberes Verhalten auf [119].

Ziel der folgenden Analyse ist die Quantifizierung von Bromid in ionischen Flüssigkeiten. Diese stellt eine mögliche Grundlage für eine schnelle und einfache Bestimmung der Konzentration an ionischer Flüssigkeit in Produktionsschritten dar. Da, wie bereits erwähnt, ionische Flüssigkeiten mit Bromid als Anion hydrophil sind, konnten sowohl die Probenvorbereitung als auch das Temperatur-Zeit-Programm aus den vorangegangenen Kapiteln übernommen werden. Die Wiederfindungsraten von drei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurden bestimmt (Tab. 4.8).

Tab. 4.8: Übersicht über die Bestimmung dreier verschiedener ionischer Flüssigkeiten

Name	Kurzbezeichnung	Struktur	WFR in % ($P = 95\%$)
1-Ethyl-3-Methylimidazolium	EMIM Br		$100,7 \pm 2,1$
N-Butyl-N-Methylpiperidinium	BMPIP Br		$97,6 \pm 3,1$
N-Ethyl-N-Methylpyrrolidinium	EMPYR Br		$103,9 \pm 5,2$

Die Bestimmungen von Br in den drei ionischen Flüssigkeiten bestätigen die Ergebnisse (Tab. 4.8) aus Kapitel 4.3. Da keine weiteren, störenden Ionen wie Al, Fe oder Cl am Aufbau der drei ionischen Flüssigkeiten beteiligt sind (siehe Tab. 4.8 Spalte Struktur), wurden keine nicht-spektralen Interferenzen durch Signalreduktionen erwartet. Die ermittelten Wiederfindungsraten bestätigen diese Annahme, da alle drei Werte die 100 % mit einschließen. Eine erfolgreiche Bestimmung wurde insofern postuliert, als dass sich der organische Rest (Kation) während des Pyrolyseschrittes zersetzt, aus dem Graphitrohr entfernt wird und die CaBr-Molekülbildung, wie bereits beim Einsatz anorganischer Salze (z.B. KBr), abläuft.

Die Analyse der drei ionischen Flüssigkeiten untermauert die Aussage, dass die HR-CS-MAS für ausgewählte Proben eine geeignete Methode für die Bestimmung von Br ist, wenn der Matrixeinfluss gering ist. Damit stellt die HR-CS-MAS eine einfache und schnelle Methode dar, ionische Flüssigkeiten anhand ihres Br-Gehaltes zu analysieren.

4.4.3 Bestimmung von Brom in polybromierten Flammschutzmitteln

Flammschutzmittel sind Chemikalien, die in andere Stoffe, wie z.B. Textilien oder Polymere, eingearbeitet werden, um das Abbrennen dieser Stoffe zu verhindern oder zu unterdrücken [120]. Die Flammschutzmittel werden entsprechend ihrer Zusammensetzung in folgende vier Gruppen eingeteilt [121]:

- Anorganische
- Halogenhaltige organische
- Phosphorhaltige organische und
- Stickstoffhaltige Substanzen und Gemische

Polybromierte Flammschutzmittel (BFR - Polybrominated flame retardants) zählen zur Gruppe der halogenhaltigen organischen Flammschutzmittel. BFR können auf verschiedenen Wegen den Brand verhindern oder die Ausbreitung einschränken, wobei in [122] detaillierte Informationen über deren Wirkungsweise zu finden sind. Das analytische Interesse an einer Br-Bestimmung resultiert aus der Einstufung der BFR als persistent organic pollutants (POPs). Als POPs werden Verbindungen zusammengefasst, die schwer abbaubar (persistent) sind und zur Bioakkumulation neigen, d.h. sie reichern sich z.B. im Fettgewebe von Lebewesen an. Die Persistenz dieser Stoffe führt zu einer weiten Verbreitung in der Umwelt. Für die Bestimmung der polybromierten Flammschutzmittel werden vorrangig chromatographische Trenntechniken, wie die Gaschromatographie (GC) oder die Flüssigkeitschromatographie (LC), in Verbindung mit einem massenselektiven Detektor, verwendet [123].

Die wichtigsten Vertreter der BFR sind Decabromdiphenylether (DBDE), Tetrabrombisphenol A (TBBPA) und Hexabromcyclododecan (HBCD) (siehe Abb. 4.21).

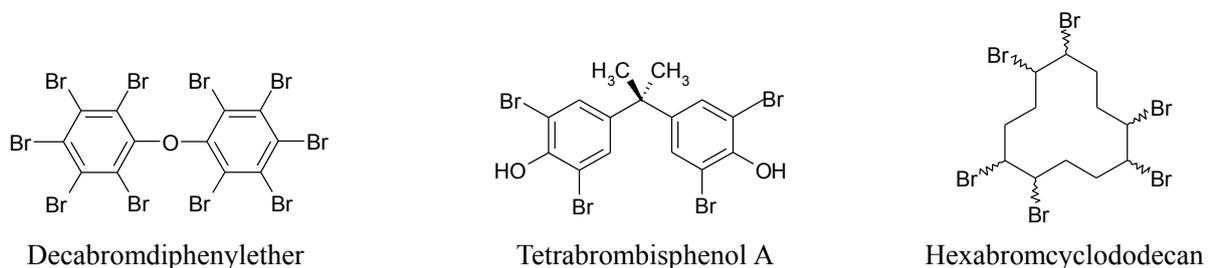


Abb. 4.21: Strukturen der wichtigsten BFR

DBDE steht in Verdacht, langfristig neurotoxische Wirkungen zu haben. Es baut sich langsam zu niedriger bromierten, stärker toxischen Verbindungen ab. TBBPA ist für den Menschen nicht toxisch, jedoch für Gewässerorganismen. HBCD ist ebenfalls toxisch für Gewässer-

organismen und aufgrund der hohen Akkumulationsneigung besteht langfristig auch ein Risiko für die menschliche Gesundheit [124].

Die Probenvorbereitung wurde im Vergleich zu den Bestimmungen in Kapitel 4.3 geändert. Bei allen drei Substanzen in Abb. 4.21 handelt es sich um unpolare Verbindungen, sodass diese nicht in Wasser, sondern in Toluol gelöst wurden. Im zweiten Schritt der Probenvorbereitung erfolgte eine Verdünnung in Isopropanol, da diese Lösung sowohl mit der gleichzeitig injizierten wässrigen Calcium-Lösung als auch mit dem Pd/Mg-Modifier mischbar ist. Werden die BFR in Toluol gelöst in das Graphitrohr injiziert, bilden sich zwei Phasen aus, wodurch die Wirkung des Pd/Mg-Modifiers verpuffen und die Molekülbildung nicht reproduzierbar ablaufen würde.

Das Temperatur-Zeit-Programm wurde aufgrund des Einsatzes von Isopropanol als Lösungsmittel geändert (Tab. 4.9).

Tab. 4.9: Temperatur-Zeit-Programm für die Bestimmung von BFRs in Isopropanol

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung I	65	2	15	2,0
Trocknung II	75	1	15	2,0
Trocknung III	95	3	10	2,0
Pyrolyse	900	150	15	2,0
Gasanpassung	900	0	5	0,0
Molekülbildung	2050	3000	4	0,0
Ausheizen	2350	1000	3	2,0

Der Siedepunkt von Isopropanol beträgt 82 °C, weshalb die Temperaturen der Trocknungsschritte reduziert und Stufen ab 65 °C bis 95 °C eingestellt wurden. Die Pyrolysetemperatur wurde ebenfalls erniedrigt, da der organische Probenrest bei Temperaturen unter 1000 °C bereits effektiv abgetrennt und aus dem Graphitrohr entfernt wird.

Analog zur Analyse der ionischen Flüssigkeiten wurden die Wiederfindungsraten für die drei BFR bestimmt. Bei der ersten Messreihe wurde mit Tetrabrombisphenol A kalibriert und die WFR für Hexabromcyclododecan und Decabromdiphenylether berechnet. Im Folgenden wurde mit Decabromdiphenylether kalibriert und die WFR für die anderen beiden Substanzen bestimmt (Abb. 4.22).

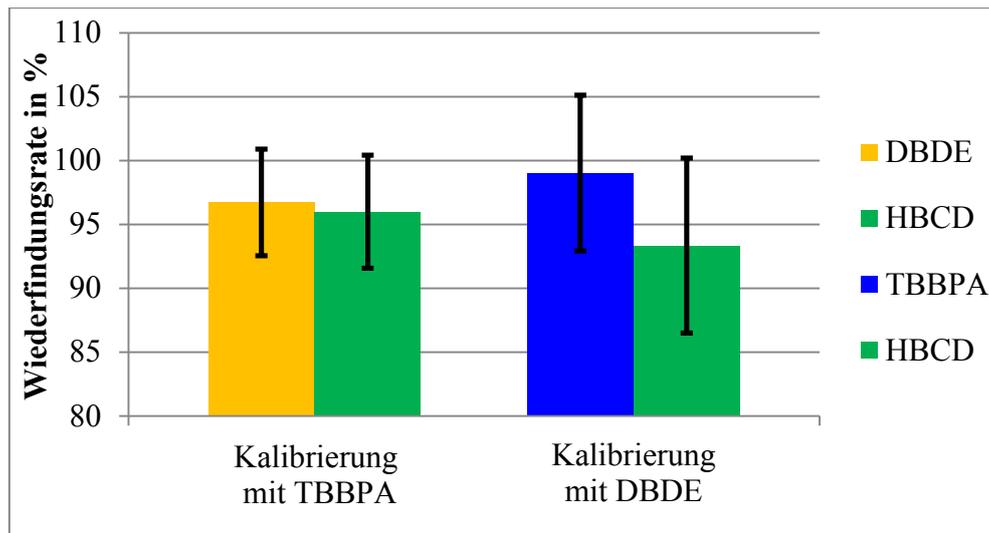


Abb. 4.22: Wiederfindungsraten für verschiedene polybromierte Flammschutzmittel

Abb. 4.22 zeigt, dass unabhängig von dem zur Kalibrierung eingesetzten BFR, die Vertrauensbereiche der Wiederfindungsraten die 100 % einschließen, sodass die HR-CS-MAS eine geeignete Methode ist, um kovalent gebundenes Br zu bestimmen. Die unterschiedlichen Kalibrationen dienen zur Überprüfung, ob die Struktur bzw. die Zahl an Br-Atomen im Flammschutzmittel einen Einfluss auf die Messung haben. Anhand der Wiederfindungsraten ist zu erkennen, dass die Trocknungsschritte, ebenso wie die Pyrolyse, quantitativ und reproduzierbar bei allen drei Substanzen ablaufen. Die Analyse von Br mittels HR-CS-MAS ist somit höchstwahrscheinlich auch auf weitere BFR übertragbar, da die Bestimmung unabhängig von der Struktur und der Zahl an Br-Atomen im Molekül ist.

Durch die Bestimmung der Br-Konzentration mittels HR-CS-MAS ist es möglich, Rückschlüsse auf den Gehalt des polybromierten Flammschutzmittels zu ziehen. Die HR-CS-MAS könnte somit speziell im Bereich der Produktentwicklung/Qualitätssicherung eine alternative Methode zur teuren GC- oder LC-MS darstellen.

Bisher in der Literatur beschriebene Verfahren, wie die Bestimmung der BFR in Muttermilch oder Kläranlagen [121, 125], sind mit der HR-CS-MAS noch nicht möglich, da einerseits die Matrixbelastung in diesen Proben zu hoch ist und andererseits die Nachweisgrenze der Methode noch nicht für die entsprechenden Konzentrationen ausreicht. Die Ausweitung der HR-CS-MAS auf spezielle Industrieprodukte sowie auf die Bestimmung von Realproben bedarf somit weiterer Erforschungen.

4.5 Schlussfolgerungen für die Bestimmung von Brom mittels HR-CS-MAS

Auf Grundlage der Ergebnisse aus Kapitel 3 sowie dem Stand der Literatur stellt CaBr ein geeignetes Molekül dar, Br quantitativ mittels HR-CS-MAS zu bestimmen. Die besten Ergebnisse wurden in einem mit Zirkonium beschichteten Graphitrohr ohne integrierter PIN-Plattform und nach Zugabe des Pd/Mg-Modifiers erzielt.

Ein wichtiger Aspekt bei der Methodenoptimierung und späteren -validierung war die Entwicklung einer Methode, die zum einen ein gutes Nachweisvermögen aufweist und zum anderen präzise und richtig über einen großen Arbeitsbereich ist. Die Auswertung über die Peakfläche und die Aufsummierung über fünf Pixel stellt einen optimalen Kompromiss für diese Anforderungen dar. Mit den optimierten Parametern wurde eine Methode mit einem Arbeitsbereich über fünf bis sechs Größenordnungen entwickelt. Über die Leerwertmethode nach DIN 32645 wurde eine Nachweisgrenze von 6,9 µg/L ermittelt. Im Vergleich zu den ersten Ergebnissen aus der Literatur wurde der lineare Bereich der Methode ausgeweitet und die Nachweisgrenze um ca. zwei Größenordnungen verbessert [24].

Die Anwendung der Methode wird durch eine Reihe von Interferenzen limitiert. Die in Umweltproben verstärkt vorkommenden Elemente wie Chlor, Aluminium oder Eisen verringern das Absorptionssignal zum Teil deutlich. Aus diesem Grund ist die Methode vorrangig für schwach matrixbelastete Proben geeignet bzw. sind gewisse Vorinformationen über die Probenzusammensetzung wichtig.

Diese Ergebnisse wurden durch die Analyse eines Whirlpool-Desinfektionsmittels bestätigt, dessen Matrixzusammensetzung bekannt war. Außerdem wurde durch diese Bestimmung gezeigt, dass auch kovalent gebundenes Br analysiert werden kann.

Weiterhin konnte die Methode nach modifizierter Probenvorbereitung auf die Bestimmung von polybromierten Flammschutzmitteln übertragen werden. Analog zum Whirlpool-Desinfektionsmittel war auch hier die Matrixzusammensetzung bekannt. Eine Alternative zu den bisherigen Analysemethoden für die BFR, wie z.B. GC-MS, stellt die HR-CS-MAS zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch nicht dar.

5 Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS

Schwefel ist für den Menschen essenziell. In der chemischen Industrie ist Schwefel vor allem für die Herstellung von Schwefelsäure bzw. Kautschuk bedeutend und ist in verschiedenen Spezies in allen Umweltkompartimenten ubiquitär vertreten. Die Analysenverfahren zur Bestimmung von Schwefel bzw. deren Spezies (Sulfat, Sulfid usw.) wurden bereits in Kapitel 2.1.2 erläutert.

Die Ergebnisse aus Kapitel 3.4.4 (Gruppe der Sulfide) zeigen, dass die HR-CS-MAS ebenfalls ein gangbares Verfahren zur Bestimmung von Schwefel darstellt. Mittels der HASSE-Diagramm-Technik wurde eine deutliche Gruppierung der Halogenide bei der Eignung möglicher Moleküle für die HR-CS-MAS festgestellt. Die Sulfide hingegen nahmen eine Sonderstellung ein, da sie nicht in diese Gruppierung einzuordnen waren. Infolge der Bedeutung des Schwefels und der prinzipiellen Eignung einzelner Moleküle könnte die HR-CS-MAS eine einfache und preisgünstige Methode darstellen, Schwefel zu analysieren. Die nachfolgenden Ergebnisse basieren u.a. auch auf der Arbeit von [126].

5.1 Reagenzien und Probenvorbereitung für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS

Zur Generierung des SnS-Moleküls im Graphitrohrföfen wurde eine Natriumsulfatlösung (wasserfrei, suprapur, MERCK KGaA) und eine 10-g/L-Zinnstandardlösung in 6 % HCl (MERCK KGaA) verwendet. Es wurden sowohl Graphitrohre mit und ohne integrierter PIN-Plattform verwendet, die, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, mit Zirkonium beschichtet wurden. Zur Überprüfung der Wiederfindungsrate und zur Charakterisierung von Interferenzen wurden Natriumperoxodisulfat, Thioharnstoff (beide Reinheit „zur Analyse“, MERCK KGaA) sowie Standardlösungen von Aluminium, Blei, Cadmium, Calcium, Cobalt, Chrom, Eisen, Kalium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel und Zink (alle von MERCK KGaA) in bidestilliertem Wasser gelöst bzw. verdünnt.

Weiterhin wurde für die Analyse von Schwefel das zertifizierte Referenzmaterial NCS DC 73349 [127], ein organisches Material in Form eines Pulvers aus Bestandteilen von Buschblättern und Ästen, von der Analytik Jena AG zur Verfügung gestellt. Das CRM wurde mit Hilfe eines mikrowellenunterstützten Königswasseraufschlusses in Lösung gebracht. Dazu wurden 0,5 g der Substanz in ein Teflonaufschlussgefäß überführt und anschließend mit 21 mL Salzsäure (37 %, MERCK KGaA) und 7 mL Salpetersäure (65 %, MERCK KGaA)

versetzt. Nach dem Stehenlassen für 24 h folgte der Aufschluss in der Mikrowelle [128]. Das zugehörige Mikrowellenprogramm befindet sich in Anhang 7, Tab. A.9.

Das durch den Mikrowellenaufschluss erhaltene Extrakt wurde in einen 50-mL-Kolben überführt und mit Salpetersäure (5 mol/L) aufgefüllt.

Zusätzlich wurde eine Probe der Saale (S1), drei Proben von Seen und Teichen aus der Umgebung von Jena (S2 – S4) sowie zwei Mineralwässer (S5, S6) auf deren Schwefelkonzentration bestimmt. Im Fall der Saaleprobe sowie den Seen- und Teichproben wurden diese nach der Entnahme über einen Celluloseacetat-Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm filtriert und anschließend sofort bestimmt. Die zugehörigen vor Ort ermittelten Parameter sind Anhang 7, Tab. A.10 und Tab. A.11 zu entnehmen.

Die Proben der Saale, der Seen und Teiche und der Mineralwässer wurden zusätzlich gravimetrisch und mittels Ionenchromatographie analysiert. Die Bestimmungen mittels IC wurden an der Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie durchgeführt.

Bei der gravimetrischen Analyse wurden in einer Doppelbestimmung je 100 mL der Wasserprobe mit einer Vollpipette in ein 500-mL-Becherglas überführt. Die Proben wurden jeweils mit 1 mL Salzsäure angesäuert, bis zum Siedepunkt erhitzt und unter ständigem Umrühren mit 25 mL einer 10-%igen Bariumchlorid-Lösung versetzt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Im Folgenden wurde das Gemisch für weitere 5 min gekocht und anschließend 15 min heiß gehalten. Nach 2,5 h erfolgte die Filtration des Niederschlages. Im Anschluss wurde die erhaltene Substanz fünfmal mit bidestilliertem Wasser gewaschen, in einen Porzellantiegel überführt und bis zur Gewichtskonstanz bei 700 °C im Muffelofen getrocknet.

5.2 Optimierung des Zinnsulfidabsorptionssignals

Den Ergebnissen der subjektiven Bewertung und der HASSE-Diagramm-Technik zufolge eignen sich SiS und GeS am besten für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS. Beide Moleküle konnten für nachfolgende quantitative Bestimmungen jedoch nicht herangezogen werden, da Mehrfachmessungen keine reproduzierbaren Signale ergaben. Nach der Variation verschiedener Graphitrohre und Modifier konnte keine Verbesserung der Reproduzierbarkeit erreicht werden, sodass die Wahl für ein geeignetes Molekül zur Schwefelbestimmung auf SnS ($\lambda = 271,578$ nm) fiel, da dieses im Ranking der HDT auf GeS und SiS folgte.

In Analogie zu den Bestimmungen von Br stand vor der Methodvalidierung die Signaloptimierung im Vordergrund. Als Molekülbildungsreagenz wurde ein 10-g/L-Sn-Standard in

6-%iger Salzsäure verwendet. Schwefel wurde in Form von Natriumsulfatlösungen in das Graphitrohr injiziert.

Auch im Fall der SnS-Molekülabsorption wurden erst nach ca. 40 Heizzyklen reproduzierbare Signale erhalten, was auf die Bildung von CS im Graphitrohr zurückzuführen ist. Nach der Beschichtung des Graphitrohrs mit Zirkonium konnten ab dem ersten Heizzyklus vergleichbare Signale erzielt werden. Bei der Testung verschiedener Temporärmodifizier konnte für keinen eine Signalsteigerung erzielt werden, weshalb auch alle folgenden Messungen ohne deren Einsatz durchgeführt wurden. Auf der Basis der Ergebnisse der Signaloptimierung von CaBr wurden wiederholt sowohl ein Graphitrohr mit integrierter PIN-Plattform als auch ein Graphitrohr ohne integrierter PIN-Plattform verwendet. Die Unterschiede zwischen den beiden Graphitrohrtypen waren jedoch geringer als noch beim CaBr (Kapitel 4.2.3). Besonders auffällig wird dieser Sachverhalt bei den Optimierungen der Molekülbildungs- und Pyrolysetemperaturen, die für beide Graphitrohrtypen den gleichen Verlauf hatten (Abb. 5.1).

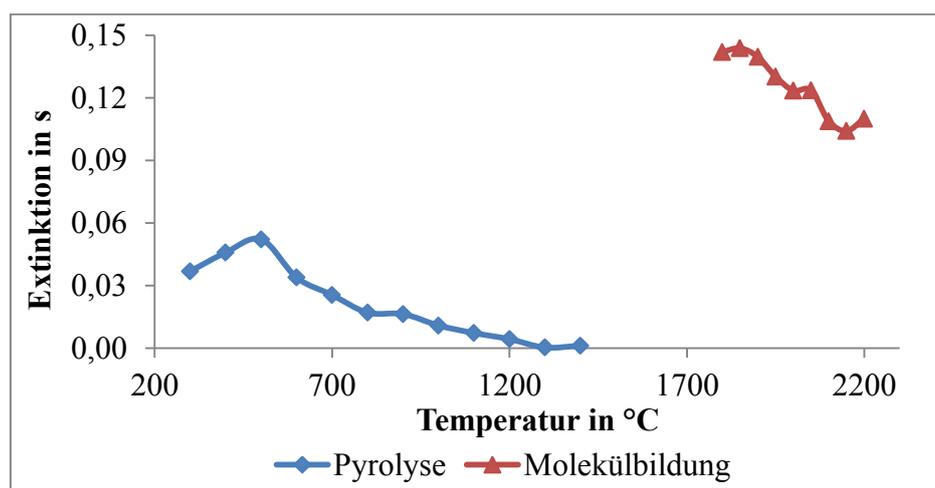


Abb. 5.1: Optimierung der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperatur (Graphitrohr ohne integrierte PIN-Plattform; Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn)

Es wird sowohl für den Verlauf der Pyrolyse- als auch für die Molekülbildungstemperatur ein Maximum beobachtet. Demnach sind die optimalen Temperaturen für die Pyrolyse 500 °C und für die Molekülbildung 1850 °C. Für weitere Bestimmungen wurden Graphitrohre ohne integrierte PIN-Plattform verwendet, da in diesen geringfügig besser reproduzierbare Werte erzielt wurden und diese, wie bereits erwähnt, kostengünstiger und somit ökonomischer sind.

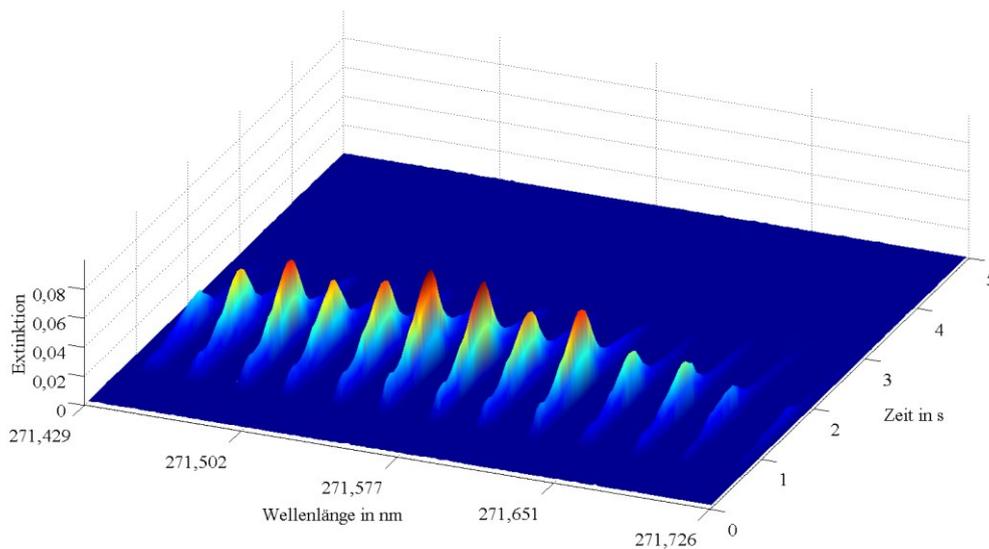
In Tab. 5.1 ist ein typisches Temperatur-Zeit-Programm für die Bestimmung von S über SnS-Rotationsbanden mittels HR-CS-MAS zu sehen.

Tab. 5.1: Temperatur-Zeit-Programm für die Bestimmung von SnS mittels HR-CS-MAS [126]

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung I	80	6	20	2,0
Trocknung II	90	3	10	2,0
Trocknung III	110	5	10	2,0
Pyrolyse	500	300	20	2,0
Gasanpassung	500	0	5	0,0
Molekülbildung	1850	1200	5	0,0
Ausheizen	2300	500	4	2,0

Die Optimierung der Trocknungsschritte erfolgte über die integrierte Ofenkamera des contrAA[®] 700. Als Basis für die Auswertung des Extinktionssignals dienen die Ergebnisse aus Kapitel 4 (Verwendung der Peakfläche und Aufsummierung von fünf Pixeln).

In Abb. 5.2 ist ein typisches SnS-Molekülabsorptionsspektrum nach der Anwendung aller Optimierungsschritte zu sehen.

**Abb. 5.2: SnS-Absorptionsspektrum (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn)**

5.3 Analytische Kenngrößen

5.3.1 Linearität

Zur Bewertung des linearen Arbeitsbereiches wurden verschiedene Kalibrationen nach DIN 38402_51 durchgeführt [117]. Die folgenden Ergebnisse wurden in Graphitrohren ohne integrierte Plattform erzielt. Mittels MANDEL-Test ($P = 95\%$) wurde die Linearität der verschiedenen Arbeitsbereiche verifiziert. Zudem herrschte in den jeweiligen Kalibrationsbereich Varianzenhomogenität. In Tab. 5.2 sind die Kenndaten für die Kalibrationen in drei verschiedenen Arbeitsbereichen angegeben.

Tab. 5.2: Kenndaten der Kalibration in den verschiedenen Arbeitsbereichen [126]

S-Konzentration in mg/L	Empfindlichkeit in s·L/μg	V_{x_0} in %
0,1 - 0,7	2,43	2,15
1 - 8	1,53	3,55
10 - 80	1,48	1,83

Sowohl die Empfindlichkeiten als auch die Verfahrenskoeffizienten liegen für alle drei Arbeitsbereiche in derselben Größenordnung. Die Empfindlichkeiten der Methode sind jedoch um ca. eine Größenordnung geringer im Vergleich zur Bestimmung von Br mittels HR-CS-MAS. Der lineare Bereich der Methode erstreckt sich, wie aus Tab. 5.2 hervorgeht, über drei Größenordnungen. Die entsprechende Kalibration im mittleren Arbeitsbereich ist in Abb. 5.3 dargestellt.

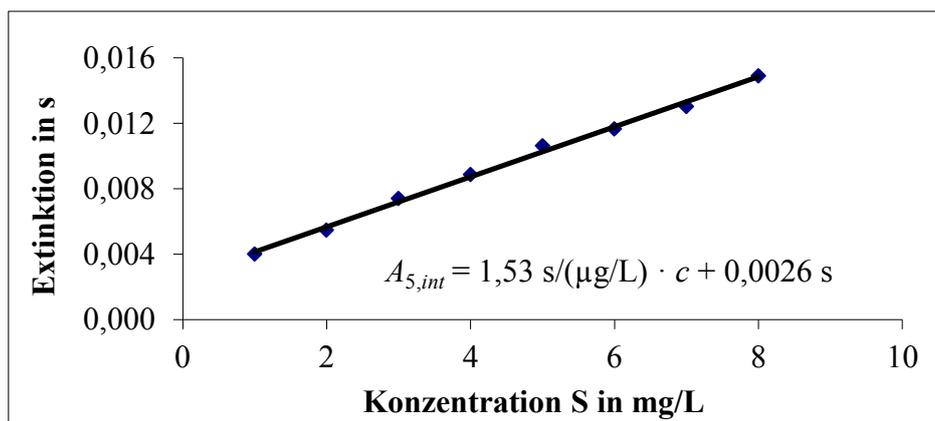


Abb. 5.3: Kalibration für die Bestimmung von Schwefel im mittleren Arbeitsbereich

5.3.2 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 bestimmt. Dazu wurde eine Kalibration im Bereich von 0,1 bis 0,7 mg/L aufgenommen. Im Anschluss wurden unabhängig von der Kalibration drei Leerproben je fünfmal bestimmt und die Standardabweichung berechnet. Die Leerprobe setzte sich aus bidestilliertem Wasser und der Zinn-Lösung (10 g/L Sn) zusammen, die gleichzeitig in das Graphitrohr injiziert wurden.

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze der Methode wurden absolut in ng und als S-Konzentration für ein Probevolumen von 10 µL in µg/L S berechnet (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS (nach Leerwertmethode DIN 32645 [102])

Parameter	Konzentration in µg/L S	Absolute Masse in ng S
Nachweisgrenze ($P = 95 \%$)	71,6	0,72
Erfassungsgrenze ($P = 95 \%$)	143,1	1,34
Bestimmungsgrenze ($k = 3$)	238,7	2,39

Da die Empfindlichkeit direkt in die Nachweisgrenze einfließt, sind die Werte der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze im Vergleich zur Br-Bestimmung mittels der HR-CS-MAS in etwa um den Faktor 10 größer. Da Schwefel jedoch in höheren Konzentrationen in der Natur vorkommt, ist die Nachweisgrenze der HR-CS-MAS von 71,6 µg/L Schwefel für viele Proben nicht limitierend, wodurch diese eine geeignete Methode darstellt.

5.3.3 Richtigkeit

Die Richtigkeit der Methode wurde anhand der Wiederfindungsrate sowie eines zertifizierten Referenzmaterials überprüft. Die WFR wurde in den drei Arbeitsbereichen (Kapitel 5.2.1) ermittelt. Dazu wurden Lösungen von Natriumperoxodisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) und Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) gemessen. Die WFR beider Substanzen in den unterschiedlichen Arbeitsbereichen sind in Tab. 5.4 zusammengefasst:

Tab. 5.4: WFR \pm VB (P = 95%) für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS [126]

S-Konzentration in mg/L	Na ₂ S ₂ O ₈ WFR \pm VB in %	CH ₄ N ₂ S WFR \pm VB in %
0,5	98,6 \pm 16,8	99,9 \pm 16,8
5	101,3 \pm 2,9	101,7 \pm 2,9
50	100,6 \pm 9,2	102,2 \pm 9,2
80		102,2 \pm 5,7

Die Wiederfindungsrate schließt in allen Arbeitsbereichen die 100 % ein, wodurch ein erstes Indiz für die Richtigkeit der Methode gegeben ist. Die großen Unterschiede in den Vertrauensbereichen sind auf die großen Unterschiede der Verfahrensstandardabweichungen zurückzuführen. Die Bestimmung der WFR zeigt, dass die Methode unabhängig von der eingesetzten Schwefelspezies ist, da sich unter den reduzierenden Bedingungen im Graphitrohr immer das Sulfid bildet.

Als zweites dient die Bestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials zur Überprüfung der Richtigkeit der Methode. Bei dem CRM handelt es sich um NCS DC 73349 [127], ein organisches Material in Form eines Pulvers aus Bestandteilen von Buschblättern und Ästen. Die angegebene Menge an Schwefel im CRM beträgt (7,3 \pm 0,6) mg/g bzw. (7300 \pm 600) ppm. Infolge der Einwaage von 0,5 g Substanz und der Überführung in einen 50-mL- Kolben ergibt sich eine Schwefelkonzentration von (73 \pm 6) ppm.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts des CRMs mittels HR-CS-MAS ergab einen Wert von (74,6 \pm 4,0) ppm. Die Analyse des CRMs bestätigt die Richtigkeit der mit HR-CS-MAS bestimmten Ergebnisse.

5.4 Test auf Interferenzen

Die bisherigen Ergebnisse der Schwefelbestimmung bezogen sich, abgesehen von der Bestimmung des CRMs, auf wässrige, matrixfreie Lösungen. Dass die Probenmatrix jedoch einen erheblichen Einfluss auf eine richtige Bestimmung haben kann, wurde am Beispiel der Analyse von Br mittels HR-CS-MAS gezeigt. Die Bildung stabiler Moleküle kann durch weitere Kombinationen mit Elementen der Probenmatrix gestört werden. Zudem können Überlagerungen von Absorptionsbanden von Molekülen, die sich aus der Probenmatrix bilden, mit der gewählten SnS-Molekülbande auftreten.

Zur Quantifizierung spektraler Störeinflüsse wurde das SnS-Absorptionssignal in Anwesenheit eines Überschusses folgender Elemente bestimmt: Aluminium, Blei, Cadmium, Calcium,

Cobalt, Chrom, Eisen, Kalium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel und Zink sowie die Nichtmetalle Fluor, Chlor, Brom und Phosphor. Überlagerungen der SnS-Absorptionsbande durch weitere Molekülbanden oder durch Atomlinien der oben aufgeführten Elemente wurden nicht beobachtet, sodass keine spektralen Interferenzen für die untersuchten Elemente vorliegen.

Infolge von weiteren konkurrierenden Molekülkombinationen wird das SnS-Absorptionssignal je nach Überschuss durch verschiedene Elemente geschwächt (Tab. 5.5).

Tab. 5.5: Verlust des SnS-Absorptionssignals (in %) für verschiedene Elemente in Abhängigkeit des Überschusses des Störelements [126]

Element	Verhältnis Schwefel zu Störion			
	1:1000	1:500	1:100	1:1
Cobalt	35	18	-	-
Eisen	31	16	-	-
Kalium	38	27	6	-
Mangan	45	36	14	-
Nickel	64	48	32	11

Bei der Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS wurden nur für Cobalt, Eisen, Kalium, Mangan und Nickel nicht-spektrale Interferenzen beobachtet. Zudem müssen diese Elemente, wie Tab. 5.5 zeigt, in einem großen Überschuss vorliegen. Einzige Ausnahme ist Nickel, wo bereits bei einem Verhältnis von 1:1 eine Signalreduktion festgestellt wurde. Im Fall der Nichtmetalle wurde keine Abnahme des SnS-Absorptionssignals registriert, was deckungsgleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 ist, da die Halogene bevorzugt mit Elementen der 2. und 3. Hauptgruppe des PSEs stabile Moleküle bilden.

Die HR-CS-MAS stellt für die Analyse von Schwefel somit eine robuste Methode dar, deren Richtigkeit nur durch wenige Elemente, die zudem in großem Überschuss vorhanden sein müssen, verfälscht wird.

5.5 Untersuchung von Realproben

Die Untersuchung von Realproben stellt einen wichtigen Punkt im Rahmen der Methodenvalidierung dar. Infolge der wenigen Interferenzen spielte die Matrix, anders als bei Brom, eine untergeordnete Rolle, sodass mehrere wässrige Proben untersucht wurden

5.5.1 Bestimmung von Fluss- und Teichproben

Im Rahmen einer Probennahmekampagne (31.5. - 4.6.2010) für Saalesediment wurde eine Wasserprobe der Saale (= S1) im Flussverlauf entnommen. In Anhang 7, Tab. A.10 sind die vor Ort gemessenen Parameter angegeben. Zur Abdeckung eines möglichst großen Spektrums an Realproben wurden neben der Saale Proben aus Teichen und Seen der Umgebung von Jena (= S2-S4).

Die Vorbereitung der Proben S1-S4 erfolgte wie in Kapitel 5.1 beschrieben. Neben der Analyse mittels HR-CS-MAS wurde die Schwefelkonzentration zum Vergleich mittels Gravimetrie nach DIN 38405-5 und mittels Ionenchromatographie bestimmt.

Die detaillierten Messergebnisse der gravimetrischen Bestimmung befinden sich im Anhang 7, Tab. A.12.

Die Berechnung der Schwefelkonzentration erfolgte aus der Masse des Bariumsulfats und der entsprechend entnommenen Probenmenge von 100 mL zu Beginn der gravimetrischen Analyse.

In Tab. 5.6 sind die Ergebnisse der Schwefelbestimmung mittels HR-CS-MAS, Gravimetrie und Ionenchromatographie angegeben:

Tab. 5.6: Konzentration Schwefel in den Proben S1-S4 (Angabe VB für $P = 95\%$)

Probenname	$c(S)$ in mg/L HR-CS-MAS	$c(S)$ in mg/L IC	$c(S)$ in mg/L Gravimetrie
S1	$84,9 \pm 5,5$	88,5	$89,0 \pm 19,3$
S2	116 ± 5	114	115 ± 19
S3	134 ± 5	137	137 ± 47
S4	121 ± 5	118	118 ± 27

Die Ergebnisse aller drei Verfahren stimmen gut überein. Dies bestätigt die Richtigkeit der Methode.

5.5.2 Bestimmung von S in Mineralwässern

Zusätzlich zu den Proben S1-S4 wurden zwei verschiedene Mineralwässer (= S5-S6) mit unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen bestimmt.

Analog zu den Proben S1-S4 wurde die Schwefelkonzentration mit der Ionenchromatographie und mit der Gravimetrie analysiert. Die gravimetrische Bestimmung erfolgte wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben. Im Fall der HR-CS-MAS wurde von 10 bis 80 mg/L Schwefel kalibriert. Höher konzentrierte Proben wurden entsprechend verdünnt. Die mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten Konzentrationen an Schwefel sind in Tab. 5.7 zusammengefasst.

Tab. 5.7: Konzentrationen für S in Mineralwässern (VB mit $P = 95\%$)

Probenname	$c(S)$ in mg/L HR-CS-MAS	$c(S)$ in mg/L IC	$c(S)$ in mg/L Gravimetrie	$c(S)$ in mg/L Herstellerangabe
S5	$30,9 \pm 2,8$	30,7	$29,8 \pm 9,8$	29,7
S6	370 ± 14	400	373 ± 92	374

Die bestimmten S-Konzentrationen der drei Verfahren stimmen gut überein, wodurch die Richtigkeit der HR-CS-MAS bei der Bestimmung von Schwefel erneut bestätigt wird. Weiterhin wurden die von den Mineralwasserherstellern vorgegebenen Werte mit der HR-CS-MAS erhalten. Um die Ergebnisse der HR-CS-MAS und der Gravimetrie vergleichen zu können, wurden diese mittels F- und t-Test auf signifikante Unterschiede geprüft. Da es sich bei den Bestimmungen der IC um Einzelbestimmungen handelte, wurden diese Werte nicht mit berücksichtigt. Bei den Standardabweichungen wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt und bei den Mittelwerten waren die Unterschiede ebenfalls zufällig (Tab. 5.8).

Tab. 5.8: t-Test für die erhaltenen Sulfidkonzentrationen ($P = 95\%$)

Probe	$c(S)$ in mg/L HR-CS-MAS	$c(S)$ in mg/L Gravimetrie	Prüfwert	Tabellenwert	Beurteilung
S1	84,9	89,0	2,98	3,18	zufälliger Unterschied
S2	116	115	1,51	3,18	zufälliger Unterschied
S3	134	137	2,12	3,18	zufälliger Unterschied
S4	121	118	2,36	3,18	zufälliger Unterschied
S5	30,9	29,8	2,93	3,18	zufälliger Unterschied
S6	370	373	0,77	3,18	zufälliger Unterschied

Die Ergebnisse des t-Tests verdeutlichen, dass mit beiden Verfahren vergleichbare Messwerte erhalten werden und keine signifikanten Unterschiede auftreten. Die Bestimmung der verschiedenen Proben ist ein weiteres Indiz dafür, dass die HR-CS-MAS eine robuste Methode für die Bestimmung von Schwefel ist, da keine Interferenzen infolge der Matrixzusammensetzung festgestellt wurden.

5.6 Schlussfolgerungen

Basierend auf den Ergebnissen der HASSE-Diagramm-Technik wurde eine Methode zur Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS erarbeitet. Zinnsulfid ist ein geeignetes Molekül zur Analyse von Schwefel, da für GeS und SiS, die bei der HDT höher eingestuft wurden, bei Mehrfachmessungen keine reproduzierbaren Signale erhalten wurden. In einer ähnlichen Methodenentwicklung, wie bereits bei Brom gezeigt (Kapitel 4.2), wurden die besten Ergebnisse in einem mit Zirkonium beschichteten Graphitrohr ohne integrierter PIN-Plattform erhalten. Das Molekülbildungsreagenz wurde im großen Überschuss (10 g/L Sn), zusammen mit einer Natriumsulfatlösung als Schwefelstandard, in das Graphitrohr injiziert. Der Einsatz weiterer Modifier führte zu keiner Verbesserung der Signalintensität. Auf Grundlage der Ergebnisse aus Kapitel 4 wurde erneut über die Peakfläche und unter Aufsummierung von fünf Pixeln ausgewertet.

Für die Bestimmung von Schwefel stellt die HR-CS-MAS eine Methode dar, deren Arbeitsbereich sich über drei Größenordnungen erstreckt. Die Nachweisgrenze der Methode beträgt 71,6 µg/L Schwefel. Ein großer Vorteil der HR-CS-MAS, im Fall der Analyse von Schwefel, ist dessen Robustheit, da lediglich die Anwesenheit von Nickel das Absorptionssignal schwächt. Weitere Signalverluste wurden nur bei höheren Konzentrationen von Cobalt, Eisen, Kalium und Mangan festgestellt. Die Richtigkeit der Methode wurde über die Bestimmung der Wiederfindungsrate, der Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials und durch Vergleichsmessungen ausgewählter Realproben mittels Gravimetrie und Ionenchromatographie verifiziert.

Mit der HR-CS-MAS ist es möglich, Schwefel bis in den ppb-Bereich richtig zu bestimmen. Vor allem die schnelle und einfache Analyse, ohne aufwändige Probenvorbehandlung, machen die HR-CS-MAS zu einer echten Alternative bei der Bestimmung von Schwefel.

6 Vergleich der Br- und S-Bestimmung mittels HR-CS-MAS und Einordnung der HR-CS-MAS anhand weiterer Analysemethoden

Die HR-CS-MAS stellt eine geeignete Methode zur Bestimmung von Nichtmetallen dar, wie die Ergebnisse der Kapitel 4 und 5 und die bisherigen Ergebnisse aus der Literatur verdeutlichen [92, 109].

Die Resultate der Optimierung der Methoden für Brom, ebenso wie für Schwefel, weisen Parallelen auf, wie z.B. die Verwendung eines mit Zirkonium beschichteten Graphitrohrs ohne integrierte PIN-Plattform. Die zeitintegrierte Auswertung nach Aufsummierung über fünf Pixel hat sich als optimaler Kompromiss in Bezug auf Empfindlichkeit, Nachweisvermögen und Richtigkeit herausgestellt. Einziger Unterschied beider Methoden ist der Zusatz des Pd/Mg-Modifiers bei der Analyse von Br, wohingegen bei der Bestimmung von Schwefel kein Modifier nötig ist. Im Anschluss an die Signaloptimierung erfolgte die Methodenvalidierung, deren Ergebnisse für beide Elemente in Tab. 6.1 zusammengefasst sind.

Tab. 6.1: Kenngrößen und qualitative Beurteilung der HR-CS-MAS für die Bestimmung von Br und S

Parameter	Analyse von Br	Analyse von S
Empfindlichkeit	ca. 50 s·L/μg	ca. 2 s·L/μg
Nachweisgrenze	6,9 μg/L	71,6 μg/L
Richtigkeit	++	+++
Interferenzen	Al, Fe, F, Cl, I, Sulfat	Ni
Realproben	+	+++

Qualitative Beurteilung: + = mäßig; ++ = gut; +++ = sehr gut

In Tab. 6.1 sind für die Analyse von Br und S Unterschiede in Bezug auf Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und Robustheit zu sehen. Die quantitativen Parameter stimmen jedoch gut mit den Ergebnissen der HASSE-Diagramm-Technik überein. CaBr wurde bei der Auswertung der HDT als geeigneter eingestuft als SnS, was sich vor allem in der besseren Empfindlichkeit und im Nachweisvermögen ausdrückt. Die bisherigen Literaturergebnisse lassen sich in die Resultate der HDT integrieren, da z.B. für die Bestimmung von Fluor mittels HR-CS-MAS über GaF-Banden von einer Nachweisgrenze von 0,26 μg/L berichtet wird [92]. Mittels der HDT wurde für GaF bzw. allgemein der Fluoride eine weitaus bessere Eignung als Moleküle im Gegensatz zu CaBr und SnS vorausgesagt, was anhand der NG ebenfalls bestätigt wurde. Neben diesen Parametern ist es vor allem die Anwendbarkeit des Verfahrens auf Realproben, die die Leistungsfähigkeit der Methode beschreibt. Die Ermittlung der Wiederfindungsraten

6 Vergleich der Br- und S-Bestimmung mittels HR-CS-MAS und Einordnung der HR-CS-MAS anhand weiterer Analysenmethoden

lieferte sowohl für Br als auch für S zufriedenstellende Ergebnisse, jedoch handelte es sich dabei um matrixfreie, wässrige Lösungen. Die Analyse von Brom über CaBr-Banden wird im Vergleich zur Analyse von Schwefel über SnS-Banden nicht nur von wesentlich mehr Ionen gestört, sondern auch von Ionen, die in Umwelt- bzw. Realproben häufiger vorkommen. Infolge dessen ist die HR-CS-MAS zur Bestimmung von Schwefel vielseitiger anwendbar, was sich in der Analyse der Realproben ausdrückt. Im Fall von Br werden Probeninformationen, wie z.B. Matrix oder Probenvorbereitung, benötigt bzw. stellt die HR-CS-MAS für die quantitative Analyse von Br nicht für jede Probe die Methode der Wahl dar.

Der Vergleich zwischen der Br- und S-Bestimmung mittels HR-CS-MAS hat die Vor- und Nachteile der Methode bereits aufgezeigt, die nun in Relation zu anderen Analysenmethoden gesetzt werden sollen. In Tab. 6.2 werden dazu weitere Kriterien zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Analysenmethoden, wie z.B. die Analysendauer oder den dynamischen Arbeitsbereich, berücksichtigt.

Tab. 6.2: Qualitativer Vergleich der Methoden zur Einordnung der HR-CS-MAS im Vergleich zu weiteren Analysenmethoden (Bewertung: +++ - sehr gut; --- - ungenügend)

	HR-CS-MAS		Gravimetrie	ICP-OES	ICP-MS	RFA	IC	NAA
	Br	S						
Dynamischer Arbeitsbereich	++	+	---	+++	+++	++	++	+++
Nachweisgrenze	++	+	--	+	+++	+	+	+++
Best. v. Realproben	--	+++	+	++	++	+	+	+++
Probenvorbereitung	++	++	---	++	++	-	+	--
Kosten*	++	++	+++	+	--	-	++	---
Analysendauer	++	++	-	++	++	+	-	--

* Die Kosten setzen sich aus den Anschaffungs- und den Unterhaltungskosten zusammen

Die ersten drei Kriterien in Tab. 6.2 (dynamischer Arbeitsbereich, Nachweisgrenze und Bestimmung von Realproben) bestätigen die Leistungsfähigkeit der HR-CS-MAS, wobei mit der ICP-MS und der NAA bessere und mit der ICP-OES, der RFA sowie der IC in etwa gleich gute Methoden zur Verfügung stehen. Weitere Vorteile der HR-CS-MAS sind u.a. die Robustheit der Methode im Fall der Schwefelbestimmung oder die Übertragbarkeit der Methode auf organische Lösungsmittel, wohingegen z.B. bei der IC nur wässrige Proben analysiert werden können. Eine Anpassung der entwickelten Methode auf die Untersuchung von Feststoffen ist ebenfalls denkbar.

Die letzten drei Kriterien in Tab. 6.2 (Probenvorbereitung, Kosten und Analysendauer) zeigen die ökonomischen Vorteile der HR-CS-MAS deutlich auf, da es sich um eine verhältnismäßig schnelle Methode ohne aufwändige Probenvorbereitung handelt. Zu diesen Vorteilen zählen im Vergleich zur NAA die einfache und sichere Handhabung, sodass die HR-CS-MAS für den Routinebetrieb geeignet ist. Im Vergleich zur IC stellt die HR-CS-MAS zudem eine schnelle Analysemethoden dar, bei der zusätzlich geringe Probenvolumen benötigt werden. Weiterhin ist die HR-CS-MAS eine preisgünstige Methode. Speziell die Anschaffungskosten des contrAA[®] 700 liegen mit ca. 70.000 € im Bereich eines ICP-OES (ca. 72.000 €) und sind somit geringer als die eines ICP-MS (ca. 120.000 € bis 150.000 €). Auf Seiten der instrumentellen Analysemethoden ist lediglich die IC mit ca. 45.000 € günstiger [42, 129]. In Kombination mit den laufenden Kosten, z.B. neue Säulen, Chemikalien oder dem Argonverbrauch besitzt die HR-CS-MAS Vorteile gegenüber anderen Methoden, sodass bei den Gesamtkosten lediglich die IC mit der HR-CS-MAS vergleichbar ist.

Diese Beispiele verdeutlichen die Leistungsfähigkeit der HR-CS-MAS im Vergleich zu anderen, bereits etablierten, Methoden. Ein Nachteil der HR-CS-MAS, im Vergleich zur IC oder auch zur ICP-OES, liegt in der Einzelelementbestimmung. Weiterhin ist es mit der IC möglich, mehrere Anionen oder verschiedenen Spezies (z.B. Sulfit, Sulfat) mit einer Messung zu bestimmen.

Infolge der aufgeführten Vorteile sowie dem qualitativen Vergleich aus Tab. 6.2 stellt die HR-CS-MAS für eine Reihe von Anwendungen und Bestimmungen eine Alternative zu den bisherigen Methoden dar. Neben der Vielzahl an möglichen Elementen, die mit einem HR-CS-Spektrometer quantitativ bestimmt werden können, kann die Analyse von Nichtmetallen durch HR-CS-MAS-Messungen ebenfalls realisiert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Übersicht über mögliche Molekülkombination für die Bestimmung von Nichtmetallen erarbeitet. Auf Grundlage dieser Übersicht wurden Analysemethoden für die Bestimmung von Brom und Schwefel mittels High-Resolution-Continuum-Source-Molekülabsorptionsspektrometrie entwickelt. Zur Analyse von Nichtmetallen stehen dem Anwender je nach Problemstellung verschiedene Methoden, wie die Ionenchromatographie, Gravimetrie oder auch die ICP-OES/MS, zur Verfügung. Mit klassischen Atomabsorptionsspektrometern, wie sie in vielen Laboratorien vorhanden sind, können Nichtmetalle jedoch nicht quantitativ bestimmen werden. Erst die Weiterentwicklung der klassischen AA-Spektrometer zu hochauflösenden Kontinuumstrahler-AA-Spektrometern ermöglicht eine Detektion von breitbandiger Molekülstrahlung und somit die Bestimmung von Nichtmetallen sowohl im Graphitrohr, wie in der vorliegenden Arbeit, als auch in der Flamme.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden mögliche Molekülkombinationen für die Nichtmetalle Fluor, Chlor, Brom, Iod, Schwefel und Phosphor getestet und nach deren Eignung für spätere quantitative Bestimmungen bewertet. Die Vorgehensweise war dabei jeweils die Gleiche. Das Molekülbildungsreagenz wurde im Überschuss zusammen mit einer Lösung, die das entsprechende Nichtmetall enthält, in das Graphitrohr injiziert.

Die Auswahl aller möglichen Moleküle und dazugehöriger Wellenlängen erfolgte auf Grundlage der Literatur [111]. Insgesamt wurden 71 verschiedene Moleküle, für die 238 Wellenlängen zur Verfügung standen, untersucht, wobei nur für 33 Moleküle bzw. 79 Wellenlängen Signale detektiert wurden. Die verschiedenen Moleküle lassen sich dabei anhand ihrer intensivsten Übergänge sowie ihrer Absorptionsprofile in Gruppen einteilen, aus denen letztendlich Rückschlüsse auf die Bindung im Molekül erhalten werden können. Die Spektren der Erdmetall-Halogenid-Verbindungen bestehen meist aus einem breiten intensiven Peak, wohingegen die Spektren der Erdalkalimetall-Halogenid-Verbindungen die typische Rotationsfeinstruktur der Moleküle aufweisen. Weitaus mehr Peaks sind in den Spektren der Sulfide zu sehen, wobei speziell bei den letzten beiden Gruppen oft äquidistante Peaks beobachtet wurden.

Alle diese Moleküle wurden je nach erhaltenem Extinktionssignal, in Abhängigkeit der Konzentration von Nichtmetall und Molekülbildungsreagenz, bewertet. Diese Bewertung, in Kombination mit den Dissoziationsenergien der Moleküle ergab einen partiell geordneten Datensatz. Dieser stellte die Grundlage für die Anwendung der HASSE-Diagramm-Technik dar, mit deren Hilfe die Eignung der Moleküle für quantitative Bestimmungen ermittelt

wurde. Durch die Visualisierung der Ergebnisse in einem HASSE-Diagramm wurde ein Ranking aufgestellt, in dem die Fluoride am besten für die Bestimmungen mittels HR-CS-MAS geeignet sind, gefolgt von den Chloriden, Bromiden und dem Iodid. Einzig die Sulfide konnten nicht in dieses Ranking eingruppiert werden.

Die Analyse von Fluor mittels HR-CS-MAS ist in der Literatur bereits beschrieben. Bei den Messungen der Chloride wurden erhebliche Blindwerte, selbst im bidestillierten Wasser, festgestellt, sodass die Wahl auf Brom für die initiale Bestimmung mittels HR-CS-MAS fiel. Basierend auf den Ergebnissen der HDT stellte CaBr ($\lambda = 625,315 \text{ nm}$) ein geeignetes Molekül für die quantitative Analyse von Br dar. Um eine möglichst leistungsfähige Methode zu entwickeln, wurde zu Beginn eine Signalsoptimierung durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden in einem mit Zirkonium beschichteten Graphitrohr ohne integrierte PIN-Plattform und dem Zusatz des Pd/Mg-Modifiers erhalten. Der Pd/Mg-Modifier sowie die Zr-Beschichtung führten dabei nicht nur zu einer Signalerhöhung, sondern auch zu reproduzierbareren Ergebnissen.

Auf Grundlage der vorherigen Signalsoptimierung wurde eine Methode entwickelt, deren Arbeitsbereich sich über 5-6 Größenordnungen erstreckt. Die ermittelte Nachweisgrenze von $6,9 \mu\text{g/L}$ liegt dabei im Bereich von Atomabsorptionsbestimmungen. Die Richtigkeit wurde durch die Bestimmung der Wiederfindungsrate für drei verschiedene Salze (NaBr , CuBr_2 und Tetrabutylammoniumbromid) in mehreren Arbeitsbereichen verifiziert. Limitiert wird die Bestimmung von Br jedoch durch eine Reihe von Störionen. Infolge von Konkurrenzreaktionen um die Bindung zum Ca oder Br wurde eine Erniedrigung des Signals bei Anwesenheit von Aluminium, Eisen, Fluorid, Chlorid, Iodid und Sulfat festgestellt. Infolge der Häufigkeit dieser Elemente in Umwelt- bzw. Realproben ist das eine erhebliche Einschränkung in der Anwendung der Methode, sodass lediglich Proben mit bekannter Zusammensetzung oder mit geringer Matrixbelastung untersucht werden können.

Neben Brom wurde Schwefel über SnS-Banden mittels HR-CS-MAS bestimmt. Wie bereits bei der Bestimmung von Brom, wurden die besten Ergebnisse in einem mit Zirkonium beschichteten Graphitrohr ohne integrierte PIN-Plattform erhalten, wobei kein zusätzlicher Modifier benötigt wird. Der lineare Bereich der Methode erstreckt sich über drei Größenordnungen. Die Nachweisgrenze von $71,6 \mu\text{g/L}$ beträgt ca. das Zehnfache im Vergleich zur NG im Fall der Bestimmung von Br, was u.a. an der geringeren Empfindlichkeit im Fall der Schwefelbestimmung liegt. Die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS stellt eine äußerst robuste Methode dar, da lediglich die Anwesenheit von Nickel eine Signalreduktion hervorruft. Infolgedessen erschließt sich für die Analyse von Schwefel mit Hilfe der HR-CS-

MAS ein weit größeres Anwendungsfeld im Gegensatz zum Brom. Die Robustheit wird durch die Bestimmungen einer Saaleprobe, von zwei Mineralwässern und drei Proben von Seen und Teichen aus der Umgebung von Jena nachgewiesen. Für diese Proben wurden zusätzlich Vergleichsmessungen mittels Ionenchromatographie und Gravimetrie durchgeführt. Die Ergebnisse aller drei Verfahren stimmten überein, wobei die HR-CS-MAS die schnellste und einfachste Methode darstellte. Die Analyse des zertifizierten Referenzmaterials NCS DC 73349 (Buschblätter und Äste) bestätigte zusätzlich die Richtigkeit der Methode und zeigt weitere Anwendungsfelder auf.

Eine Ausweitung der Methode auf Feststoffe sowie auf Proben mit organischer Matrix sind weitere Interessensgebiete, die die Attraktivität und Leistungsfähigkeit der Methode zusätzlich erhöhen würden. Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit im Fall der Bestimmung von Brom könnte durch das Austesten weiterer Molekülbildungsreagenzien erzielt werden, wobei dies eine neuerliche Signaloptimierung und Methodvalidierung zur Folge hätte.

Die Bestimmung von Brom mittels HR-CS-MAS zeigt anhand der ermittelten Kenngrößen, dass die HR-CS-MAS eine leistungsfähige Methode für bestimmte Problemfelder darstellt. Die auftretenden Interferenzen schränken jedoch die Anwendung der HR-CS-MAS erheblich ein. Im Fall der Analyse von Schwefel stellt die HR-CS-MAS eine echte Alternative zu bereits etablierten Methoden wie der Ionenchromatographie oder der Gravimetrie dar. Vor allem die einfache Probenvorbereitung, der geringe Kostenaufwand, die schnelle und präzise Analyse, die einfache Handhabung und das geringe Probenvolumen sind klare Vorteile der HR-CS-MAS.

Infolge ihrer Leistungsfähigkeit reiht sich die HR-CS-MAS in die Palette der Analysenverfahren für die Nichtmetallbestimmung ein und weist für spezielle Anwendungen charakteristische Vorteile im Vergleich zu anderen Methoden auf.

Literaturverzeichnis

- [1] Welz, B., Sperling, M.: Atomabsorptionsspektrometrie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**
- [2] Cammann, K.: Instrumentelle analytische Chemie, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**
- [3] Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U.: High-Resolution Continuum Source AAS, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**
- [4] Dittert, I.M., Silva, J.S.A., Araujo, R.G.O., Curtius, A.J., Welz, B., Becker-Ross, H.: Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 64, 537-543, **2009**
- [5] Resano, M., Rello, L., Flórez, M., Belarra, M.A.: On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines, *Spectrochim. Acta B*, 66, 321-328, **2011**
- [6] Bohrer, D., Heitmann, U., Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Welz, B., Bertagnolli, D.: Determination of aluminum in highly concentrated iron samples: Study of interferences using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 62, 1012-1018, **2007**
- [7] Gallindo Borges, D.L., da Silva, A.F., Curtius, A.J., Welz, B., Heitmann, U.: Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta*, 154, 101-107, **2006**
- [8] Dittrich, K.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette; II. Bestimmung von Fluoridspuren in Mikrovolumina durch die Molekülabsorption von GaF-Molekülen, *Anal. Chim. Acta*, 97, 69-80, **1978**
- [9] Dittrich, K.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette; Teil 3. Möglichkeiten der Bestimmung von Fluoridspuren durch die Molekülabsorption von AlF, GaF, InF und TlF-Molekülen, *Anal. Chim. Acta*, 111, 123-135, **1979**
- [10] Dittrich, K., Vorberg, B.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette; Teil 7. Untersuchung der Erdalkali-Halogen-Molekülabsorptionen, Bestimmung von Fluorid- und Chloridspuren durch die Molekülabsorption von MgF- und MgCl-Molekülen, *Anal. Chim. Acta*, 140, 237-248, **1982**
- [11] Dittrich, K., Meister, P.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette; Teil 6. Bestimmung von Chloridspuren durch die Molekülabsorption von AlCl-, GaCl- und InCl-Molekülen, *Anal. Chim. Acta*, 121, 205-217, **1980**
- [12] Dittrich, K., Schneider, S.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette; IV. Bestimmung von Bromidspuren durch InBr- und TlBr-Molekülabsorption, *Anal. Chim. Acta*, 115, 189-200, **1980**
- [13] Dittrich, K., Schneider, S.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette; V. Bestimmung von Jodidspuren durch TlJ-Molekülabsorption, *Anal. Chim. Acta*, 115, 201-209, **1980**
- [14] Dittrich, K., Vorberg, B.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette, Teil 8. Untersuchung von GeS-Molekülabsorption und Bestimmung von S-Species durch Lichtabsorption von GeS-Molekülen, *Anal. Chim. Acta*, 152, 149-161, **1983**

- [15] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, Heitmann, U., Okruss, M.: Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 338-345, **2006**
- [16] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame, *Spectrochim. Acta B*, 61, 181-188, **2006**
- [17] Virgilio, A., Raposo, J.L., Cardoso, A.A., Nóbrega, J.A., Gomes Neto, J.A.: Determination of total sulfur in agricultural samples by high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 59, 2197-2201, **2011**
- [18] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry: Part I. Fluorine, *Spectrochim. Acta B*, 61, 572-578, **2006**
- [19] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Welz, B.: High-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of nitrogen monoxide and its application for the determination of nitrate, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 163-168, **2010**
- [20] Resano, M., Briceno, J., Belarra, M.A.: Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 24, 1343-1354, **2009**
- [21] Ferreira, H.S., Lepri, F.G., Welz, B., Carasek, E., Huang, M.D.: Determination of sulfur in biological samples using high-resolution molecular absorption spectrometry in a graphite furnace with direct solid sampling, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 1039-1045, **2010**
- [22] Gleisner, H., Welz, B., Einax, J.W.: Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer, *Spectrochim. Acta B*, 65, 864-869, **2010**
- [23] Gleisner, H., Einax, J.W., Morés, S., Welz, B., Carasek, E.: A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 54, 1040-1046, **2011**
- [24] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine, *Spectrochim. Acta B*, 63, 566-570, **2008**
- [25] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Okruss, M., Welz, B., Morés, S.: Determination of iodine via the spectrum of barium mono-iodide using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace, *Spectrochim. Acta B*, 64, 697-701, **2009**
- [26] Periodensystem der Elemente, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**
- [27] Riedel, E.: Anorganische Chemie, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**
- [28] Hollemann, A.F., Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin, **1995**
- [29] Jander, G., Blasius, E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart, **2006**
- [30] Puxbaum, H., Simeonov, V., Rendl, J.: Potentiometric determination of chloride and bromide in airborne dust, *Mikrochim. Acta*, 68, 325-330, **1977**

- [31] Chapman, F.W., Sherwood, R.M.: Spectrophotometric determination of chloride, bromide, and iodide, *Anal. Chem.*, 29, 172-176, **1957**
- [32] Pascali, J.P., Trettene, M., Bortolotti, F., de Paoli, G., Gottardo, R., Tagliaro, F.: Direct analysis of bromide in human serum by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. B*, 839, 2-5, **2006**
- [33] Schwedt, G.: *Analytische Chemie*, 2.Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**
- [34] DIN 38405- D 5: Gravimetrische Bestimmung von Sulfat-Ionen, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, **1985**
- [35] Leipert, T.: Das Brom. Seine Biochemie und mikroanalytische Bestimmung, *Mikrochim. Acta*, 3, 147-163, **1938**
- [36] Mlinkó, S.: Gravimetrische Halogenbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren, *Mikrochim. Acta*, 49, 854-859, **1961**
- [37] Filby, R.H.: Neutron activation determinations of bromine in some geochemical standards, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 29, 49-51, **1965**
- [38] D'Ilio, S., Violante, N., Di Gregorio, M., Petrucci, F.: Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system, *Anal. Chim. Acta*, 579, 202-208, **2006**
- [39] Pick, D.: Anwendung der Dynamischen Reaktionszelle (DRC) zur Verminderung von Molekülioneninterferenzen bei der Analyse von biologische Proben mit der Quadrupol-ICP-MS, Diplomarbeit, Jena, **2008**
- [40] Pick, D., Leiterer, M., Einax, J.W.: Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS, *Microchim. J.*, 95, 315-319, **2010**
- [41] Hattendorf, B., Günther, D.: Experimental evidence for the formation of doubly charged oxid and hydroxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 483-487, **2001**
- [42] Schaefer, K., Persönliche Mitteilung, **15.10.2012**
- [43] Naozuka, J., da Veiga, M.A.M.S., Oliveira, P.V., de Oliveira, E.: Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 917-921, **2003**
- [44] Mroczek, A., Werner, G., Wennrich, R., Schrön, W.: Investigation of sulfur release in ETV-ICP-AES and its application for the determination of sulfates, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361, 34-42, **1998**
- [45] Borszeki, J., Knapp, G., Halmos, P., Bartha, L.: Sample preparation procedure for the determination of sulphur and trace metals in oil products by the ICP with a minitorch using emulsions, *Mikrochim. Acta*, 108, 157-161, **1992**
- [46] Allain, P., Mauras, Y., Dougé, C., Jaunault, L., Delaporte, T., Beaugrand, C.: Determination of iodine and bromine in plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, 115, 813-815, **1990**
- [47] Naka, H., Gregoire, D.C.: Determination of trace amounts of sulfur in steel by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 359-363, **1996**
- [48] Skoog, D.A., Leary, J.J.: *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin, **1996**
- [49] Wang, X., Li, G., Zhang, Q., Wang, Y.: Determination of major, minor and trace elements in seamount phosphorite by XRF spectrometry, *Geostand. and Geoanal. Res.*, 28, 81-88, **2004**
- [50] Andersson, M., Olin, A.: Determination of bromine, chlorine, sulphur and phosphorus in peat by x-ray fluorescence spectrometry combined with single-element and multi-element standard addition, *Talanta*, 37, 185-191, **1990**

- [51] Necemer, M., Kump, P., Rajcevic, M., Jacimovic, R., Budic, B., Ponikvar, M.: Determination of sulfur and chlorine in fodder by x-ray fluorescence spectral analysis and comparison with other analytical methods, *Spectrochim. Acta B*, 58, 1367-1373, **2003**
- [52] DIN 10304-1: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, **2009**
- [53] DIN 10304-3: Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, **1997**
- [54] Salhi, E., von Gunten, U.: Simultaneous determination of bromide, bromate and nitrate in low $\mu\text{g L}^{-1}$ levels by ion chromatography without sample pretreatment, *Wat. Res.*, 33, 3239-3244, **1999**
- [55] Miura, Y., Fukasawa, K., Koh, T.: Determination of sulfur anions at the ppb level by ion chromatography utilizing their catalytic effects on the postcolumn reaction of iodine with azide, *J. of Chromatogr. A*, 804, 143-150, **1998**
- [56] http://amor.cms.hu-berlin.de/~genslerm/files/anIII_praktikum/IC2005.pdf, Stand: **19.07.2012**
- [57] Walsh, A.: Atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chem.*, 46, 698A-708A, **1974**
- [58] L'vov, B.: Electrothermal atomization - the way toward absolute methods of atomic absorption analysis, *Spectrochim. Acta B*, 33, 153-193, **1978**
- [59] Massmann, H.: Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitrohrküvette, *Spectrochim. Acta B*, 23, 215-226, **1968**
- [60] Analytik Jena AG: Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie, Jena, **2012**
- [61] Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., Lampugnani, L., D'Ulivo, A., Georgieva, R.: Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry - advances, anticipations and reality, *Spectrochim. Acta B*, 55, 473-490, **2000**
- [62] Schlemmer, G., Welz, B.: Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 41, 1147-1165, **1986**
- [63] Bulska, E., Thybusch, B., Ortner, H.M.: Surface and subsurface examination of graphite tubes after electrodeposition of noble metals for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 56, 363-373, **2001**
- [64] Koirtyohann, S.R., Pickett, E.E.: Background corrections in long path atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 37, 601-603, **1965**
- [65] Hadeishi, T., McLaughlin, R.D.: Hyperfine Zeeman effect - Atomic absorption spectrometer for mercury, *Science*, 174, 404-407, **1971**
- [66] Smith, S.B., Hieftje, G.M.: A new background-correction method for atomic absorption spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 37, 419-424, **1983**
- [67] Dittrich, K.: Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette, I. Grundlagen der Methode und Untersuchungen über die Molekülabsorption von Ga- und In-Halogeniden, *Anal. Chim. Acta*, 97, 59-68, **1978**
- [68] Dittrich, K., Hanisch, B., Stärk, H.-J.: Molecule formation in electrothermal atomizers: Interferenzen and analytical possibilities by absorption, emission and fluorescence processes, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 324, 497-506, **1986**
- [69] Slavin, W., Carnrick, G.R.: The possibility of standardless furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 39, 271-282, **1984**
- [70] Kurfürst, U.: Solid sample analysis, Springer Verlag, Berlin, **1998**

- [71] Vajda, F.: Line absorption of matrix elements as a background correction error in atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 128, 31-43, **1981**
- [72] Baxter, D.C., Frech, W., Berglund, I.: Use of partial least squares modeling to compensate for spectral interferences in electrothermal atomic absorption spectrometry with continuum source background correction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 109-114, **1991**
- [73] Massmann, H.: The origin of systematic errors in background measurements in Zeeman atomic-absorption spectrometry, *Talanta*, 29, 1051-1055, **1982**
- [74] Carnrick, G.R., Barnett, W., Slavin, W.: Spectral interferences using Zeeman effect for furnace atomic absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 41, 991-997, **1986**
- [75] Anders Ohlsson, K.E., Frech, W.: Photographic observation of molecular spectra in inverse Zeeman-effect graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 379-385, **1989**
- [76] Wibetoe, G., Langmyhr, F.J.: Interferences in inverse Zeeman-corrected atomic absorption spectrometry caused by Zeeman splitting of molecules, *Anal. Chim. Acta*, 198, 81-86, **1987**
- [77] Wennrich, R., Frech, W., Lundberg, E.: Spectral interferences in graphite furnace Zeeman effect atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 44, 239-246, **1989**
- [78] Curtius, A.J., Schlemmer, G., Welz, B.: Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Part 3. Analysis of biological reference materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 311-315, **1987**
- [79] Kirkbright, G.F., Wilso, P.J.: Application of a demountable hollow cathode lamp as a source for the direct determination of sulfur, iodine, arsenic, selenium, and mercury by atomic absorption flame spectrometry, *Anal. Chem.*, 46, 1414-1418, **1974**
- [80] Dittrich, K., Vorberg, B.: Analytical applications of spectra of diatomic molecules, *Chem. Analytyczna*, 28, 539-554, **1983**
- [81] Schmidt, W.: *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1994**
- [82] De Galan, L., McGee, W.W., Winefordner, J.D.: Comparison of line and continuous sources in atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta*, 37, 436-444, **1967**
- [83] Frank, C.W., Schrenk, W.G., Meloan, C.E.: Study of xenon-mercury arc as a continuous source for atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 39, 534-536, **1967**
- [84] Keliher, P.N., Wohlers, C.C.: High resolution atomic absorption spectrometry using an echelle grating monochromator, *Anal. Chem.*, 46, 682-687, **1974**
- [85] Schmidt, K.P., Becker-Ross, H., Florek, S.: A combination of a pulsed continuum light source, a high resolution spectrometer, and a charge coupled device detector for multielement atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 45, 1203-1210, **1990**
- [86] Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Weiße, R.: Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 300-303, **1996**
- [87] Becker-Ross, H., Florek, S.: Echelle spectrometers and charge-coupled devices, *Spectrochim. Acta B*, 52, 1367-1375, **1997**
- [88] Technisches Datenblatt contrAA[®] 700, Analytik Jena AG, Jena, **2007**
- [89] Heitmann, U., Becker-Ross, H.: Atomabsorptions-Spektrometrie mit einem Kontinuumstrahler (CS-AAS), *GIT-Laborfachzeitschrift*, 7, 728-731, **2001**
- [90] Limburg, T.: Charakterisierung der analytischen Leistungsfähigkeiten verschiedener Untergrundkompensationsmethoden in der AAS, Diplomarbeit, Jena, **2008**

- [91] Heitmann, U., Welz, B., Borges, D.L.G., Lepri, F.G.: Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 62, 1222-1230, **2007**
- [92] Gleisner, H.: Die Bestimmung der Nichtmetalle Fluor mit High-Resolution-Continuum-Source Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-MAS), Dissertation, Jena, **2011**
- [93] Einax, J.W., Zwanziger, H.W., Geiß, S.: Chemometrics in environmental analysis, VCH-Wiley, Weinheim, **1997**
- [94] Florek, S., Okruss, M., Becker-Ross, H.: Verfahren zur Auswertung von Echelle-Spektren, Nr. 100 55 905/7,319,519 B2, Deutschland/USA, **2000**
- [95] Vignola, F., Borges, D.L.G., Curtius, A.J., Welz, B., Becker-Ross, H.: Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling, *Microchem. J.*, 95, 333-336, **2010**
- [96] de Oliveira, S.R., Raposo Jr., J.L., Gomes Neto, J.: Fast sequential multi-element determination of Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn and Zn for foliar diagnosis using high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry: Feasibility of secondary lines, side pixel registration and least-squares background correction, *Spectrochim. Acta B*, 64, 593-596, **2009**
- [97] Welz, B., Vale, M.G.R., Silva, M.M., Becker-Ross, H., Huang, M.D., Florek, S., Heitmann, U.: Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization, *Spectrochim. Acta B*, 57, 1043-1055, **2002**
- [98] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part II: Chlorine, *Spectrochim. Acta B*, 61, 959-964, **2006**
- [99] Heitmann, U., Becker-Ross, H., Florek, S., Huang, M.D., Okruss, M.: Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 1314-1320, **2006**
- [100] Reichenbacher, M., Einax, J.W.: Challenges in Analytical Quality Assurance, Springer Verlag, Berlin, **2011**
- [101] Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G.: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**
- [102] DIN 32645, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, **1994**
- [103] Gottwald, W.: Statistik für Anwender, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**
- [104] Sachs, L.: Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden, 9. Überarb. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1999**
- [105] Kromidas, S., Validierung in der Analytik, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **1999**
- [106] DIN 38402-1, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 1: Angabe von Analyseergebnissen (A 1), Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, **2011**
- [107] Brüggemann, R., Drescher-Kaden, U., Einführung in die modellgestützte Bewertung von Umweltchemikalien, Springer Verlag, Berlin, **2003**
- [108] Sielaff, K.: Quantitative Untersuchung und Bewertung der Belastung von Bodenprofilen mittels multivariat-statistischer Methoden und Hasse-Diagramm-Technik, Dissertation, Jena, **2005**

- [109] Welz, B., Lepri, F.G., Araujo, R.G.O., Ferreira, S.L.C., Huang, M.D., Okruss, M., Becker-Ross, H.: Determination of phosphorus, sulfur, and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - A review, *Anal. Chim. Acta* 647, 137-148, **2009**
- [110] Dittrich, K., Townshend, A.: Analysis by emission, absorption, and fluorescence of small molecules in the visible and ultraviolet range in gaseous phase, *CRC Crit. Rev. in Anal. Chem.*, 16, 223-279, **1986**
- [111] Huber, K.-P., Herzberg, G.: Constants of diatomic molecules, van Nostrand Reinhold Company, New York, **1979**
- [112] Ortner, H.M., Bulska, E., Rohr, U., Schlemmer, G., Weinbruch, S., Welz, B.: Modifier and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry - mechanism of action (A tutorial review), *Spectrochim. Acta B*, 57, 1835-1853, **2002**
- [113] Slavin, W., Manning, D.C., Carnrick, G.R.: Fast analysis with Zeeman graphite furnace AAS, *Spectrochim Acta B*, 44, 1237-1243, **1989**
- [114] www.webbook.nist.gov/chemistry/, Stand: **21.08.2012**
- [115] Danzer, K., Hobert, H., Fischbacher, C., Jagemann, K.-U.: Chemometrik, Springer Verlag, **2001**
- [116] Volynsky, A.B.: Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach (Review), *Spectrochim. Acta B*, 53, 509-535, **1998**
- [117] DIN 38402-51: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, **1986**
- [118] Wasserscheid, P.: Ionische Flüssigkeiten - Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse, *Chem. unserer Zeit*, 37, 52-63, **2003**
- [119] Braun, O.: Zur Beziehung zwischen Struktur und Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten mittels Headspace-Gaschromatographie, Dissertation, Jena, **2007**
- [120] Covaci, A., Voorspoels, S., de Boer, J.: Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples - a review, *Environ. Intern.*, 29, 735-756, **2003**
- [121] Kotz, A., Wahl, K., Malisch, R.: Polybromierte Diphenylether (PBDE) in Muttermilchproben, Tagung: Lebensmittel Muttermilch - Neues und künftige Entwicklungen, Würzburg, **2011**
- [122] Dettmer, F.T.: Bromorganische Flammschutzmittel - Analytische Anforderungen und thermische Bildung von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, Dissertation, Braunschweig, **2000**
- [123] Covaci, A., Voorspoels, S., Ramos, L., Neels, H., Blust, R.: Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds, *J. of Chromatogr. A*, 1153, 145-171, **2007**
- [124] Bromierte Flammschutzmittel - Schutzengel mit schlechten Eigenschaften?, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, **2008**
- [125] Morf, L., Taverna, R., Daxbeck, H., Smutny, R.: Ausgewählte polybromierte Flammschutzmittel - Stoffflussanalyse, Schriftenreihe Umwelt Nr. 338, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landwirtschaft (BUWAL), Bern, **2002**
- [126] Haase, G., Limburg, T., Einax, J.W.: Quantitative determination of sulfur by high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Microchim. J.*, 106, 295-299, **2013**

- [127] <http://www.lgcstandards.com/showproduct.aspx?productcode=NCS+DC73349>, Stand: **23.07.2012**
- [128] DIN 13346: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, **2001**
- [129] Wilde, C., Metrohm, Persönliche Mitteilung, **28.09.2012**

Anhang 1

Übersicht über weitere Spektren von Erdalkalimetall-Halogen-Verbindungen

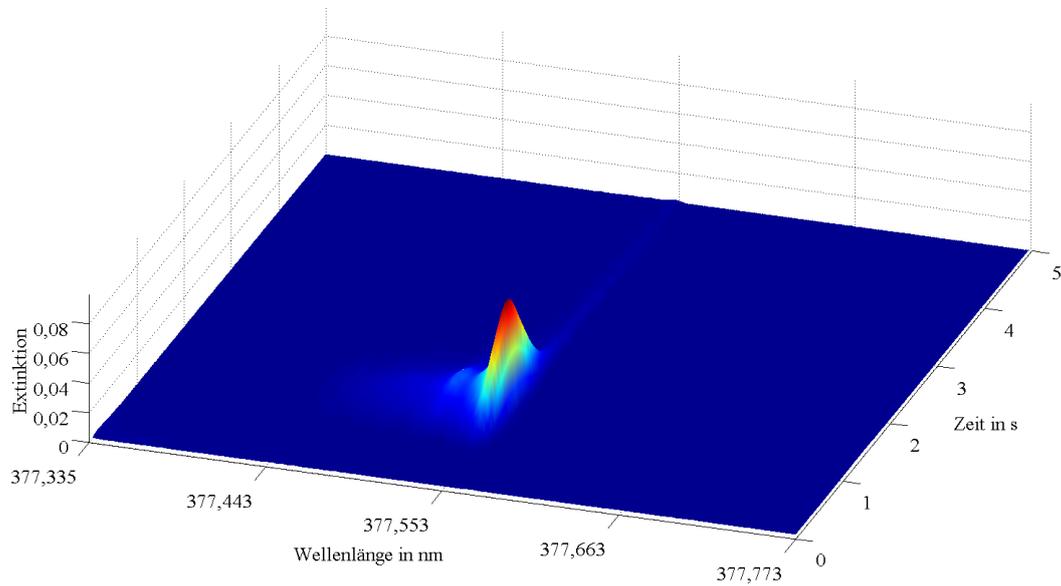


Abb. A.1: MgCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Cl, 5 mg Mg)

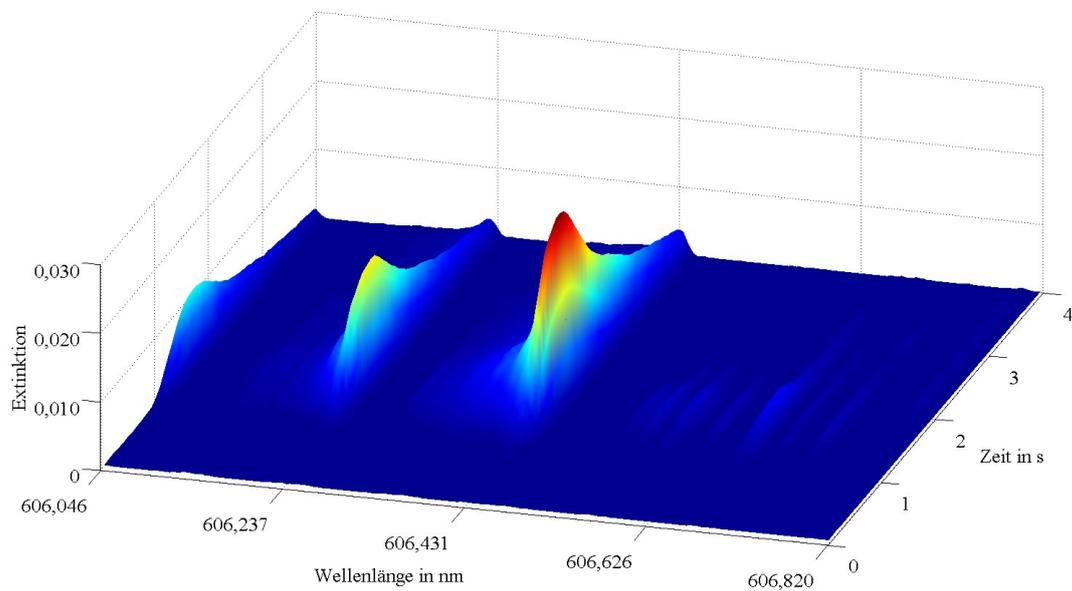


Abb. A.2: CaF-Absorptionsspektrum (Injektion: 1 ng F, 100 mg Ca)

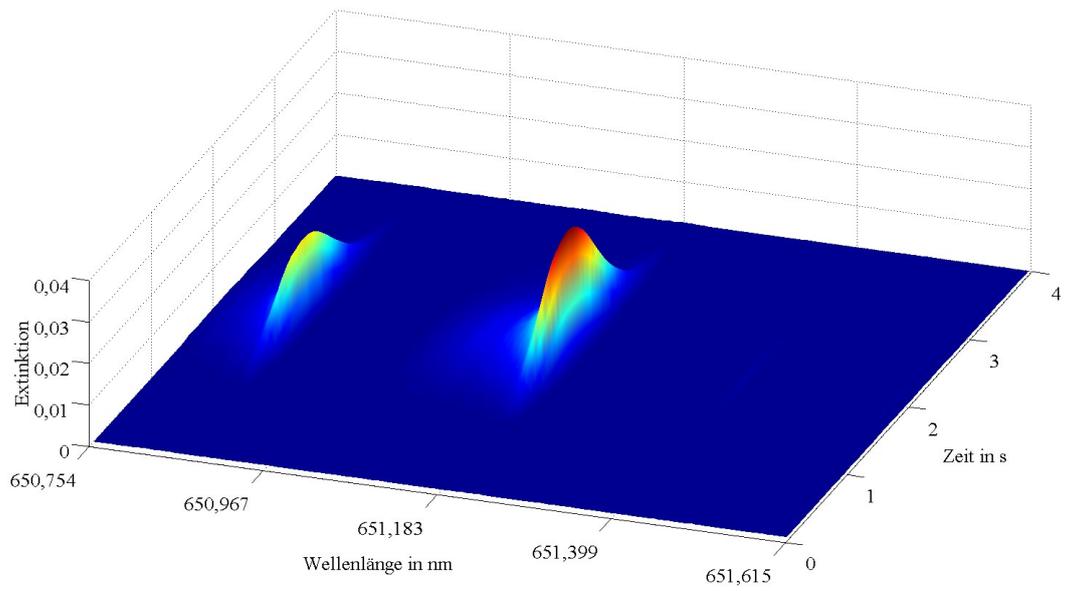


Abb. A.3: SrF-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 ng F, 5 mg Sr)

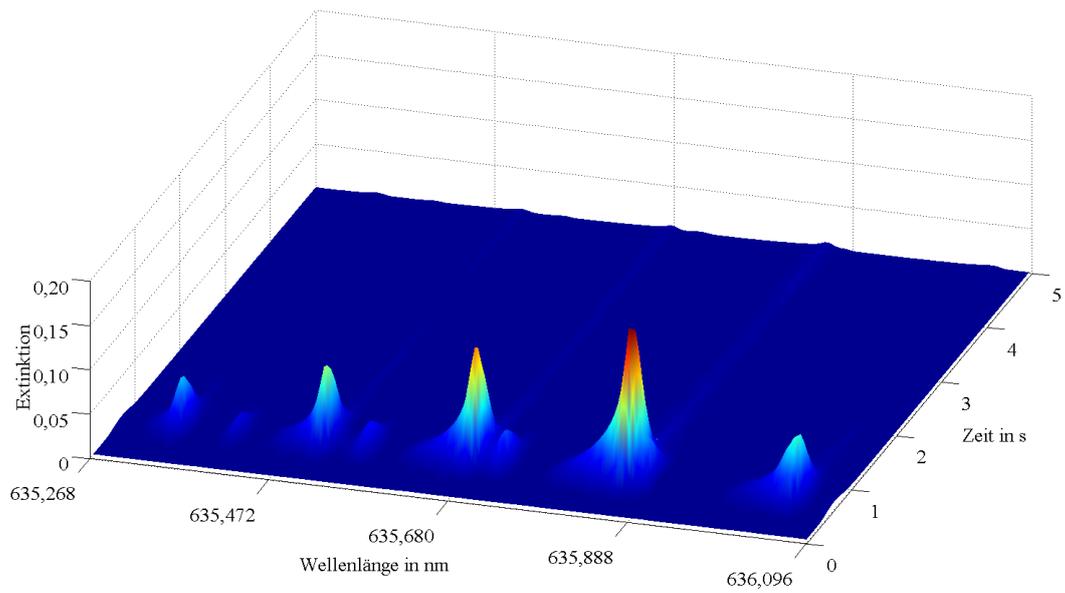


Abb. A.4: SrCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Cl, 5 mg Sr)

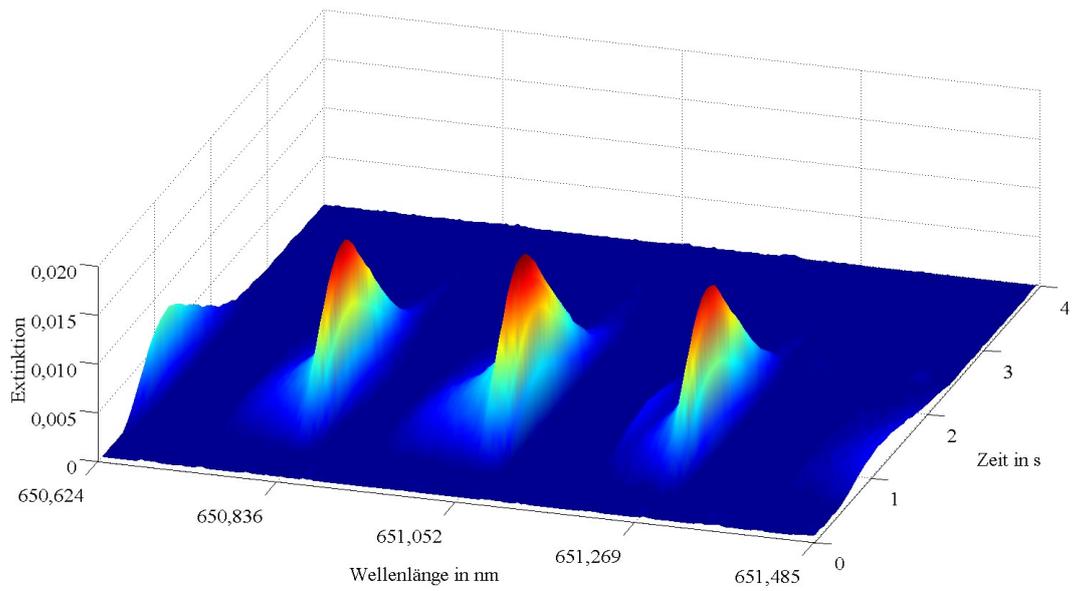


Abb. A.5.: SrBr-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Br, 5 mg Sr)

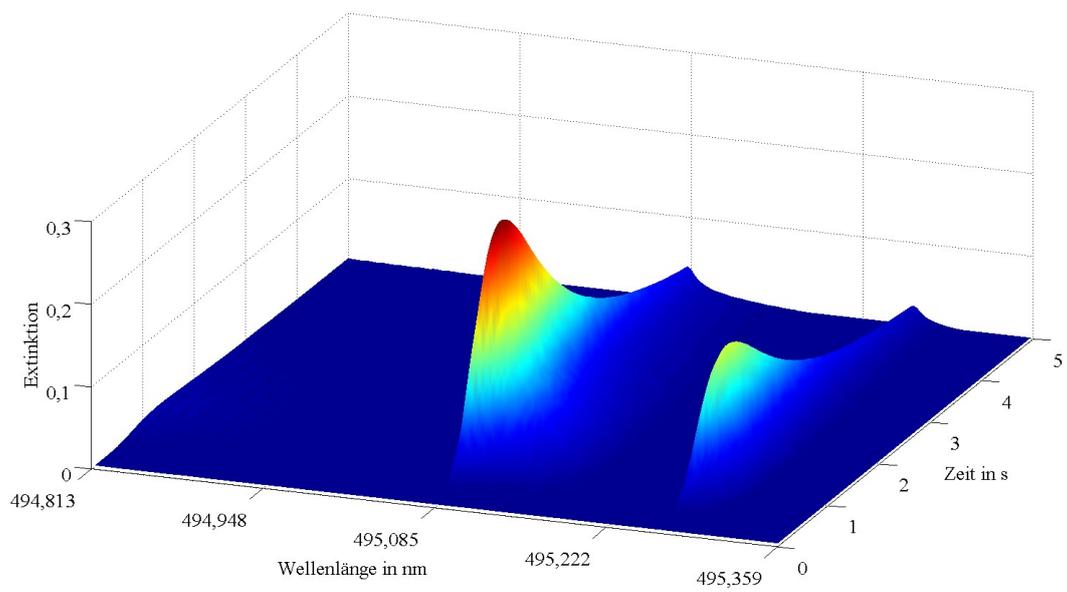


Abb. A.6: BaF-Absorptionsspektrum (100 ng F, 100 mg Ba)

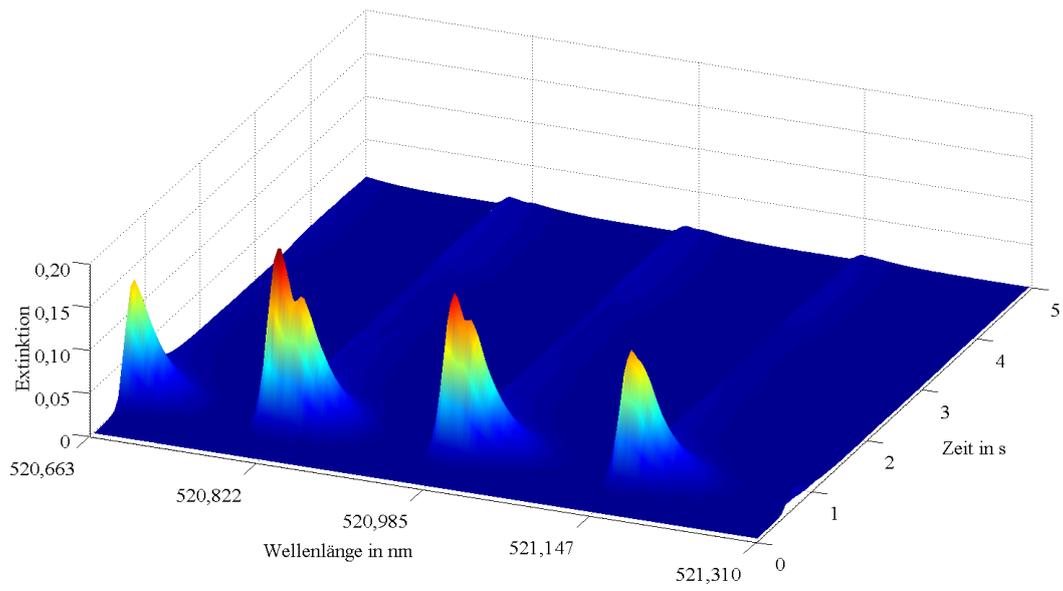


Abb. A.7: BaCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Cl, 100 mg Ba)

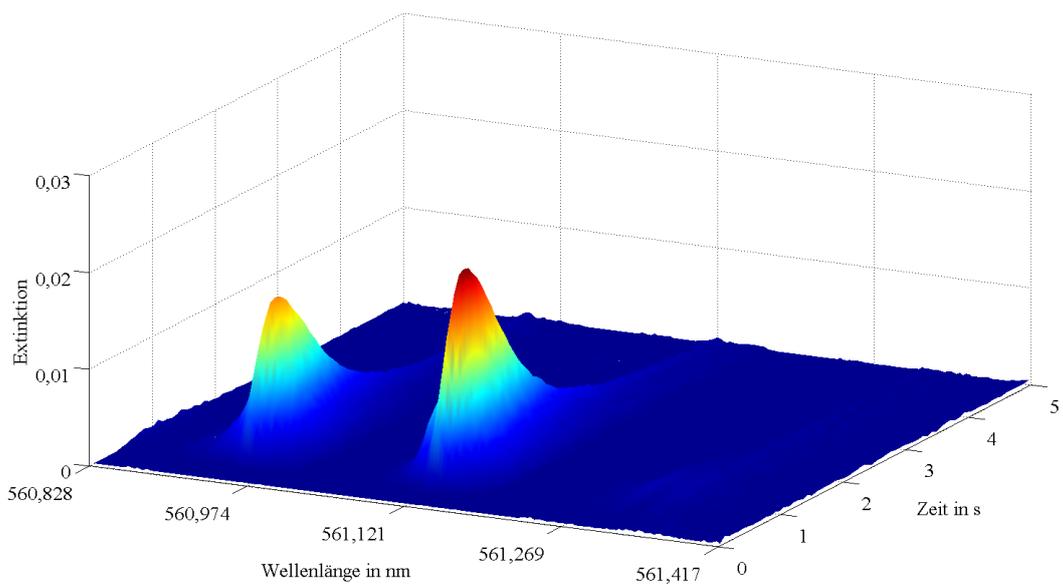


Abb. A.8: BaI-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng I, 100 mg Ba)

Anhang 2

Übersicht über weitere Spektren von Erdmetall-Halogen-Verbindungen

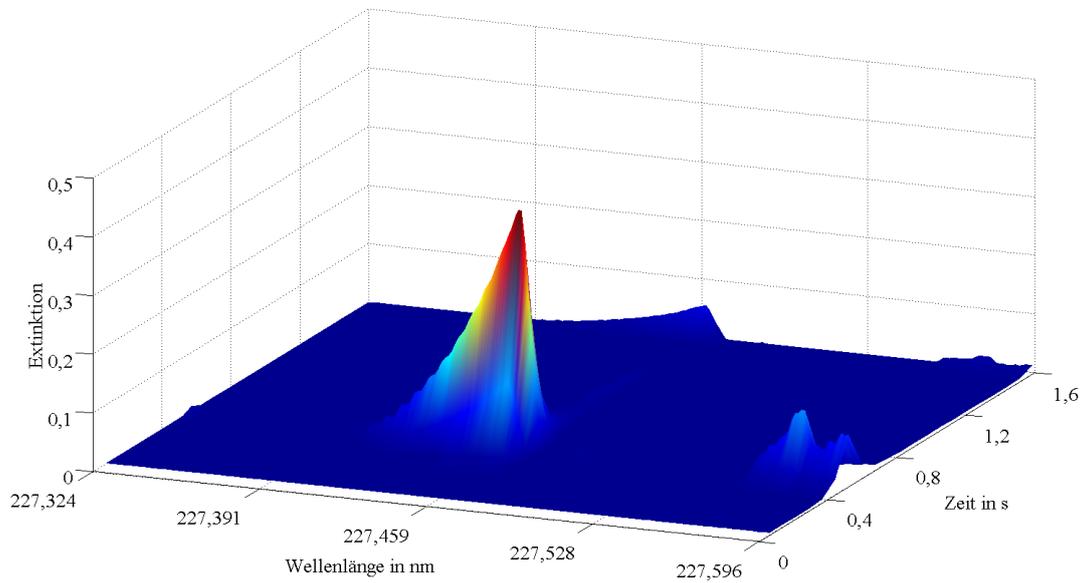


Abb. A. 9: AlF-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng F, 5 mg Al)

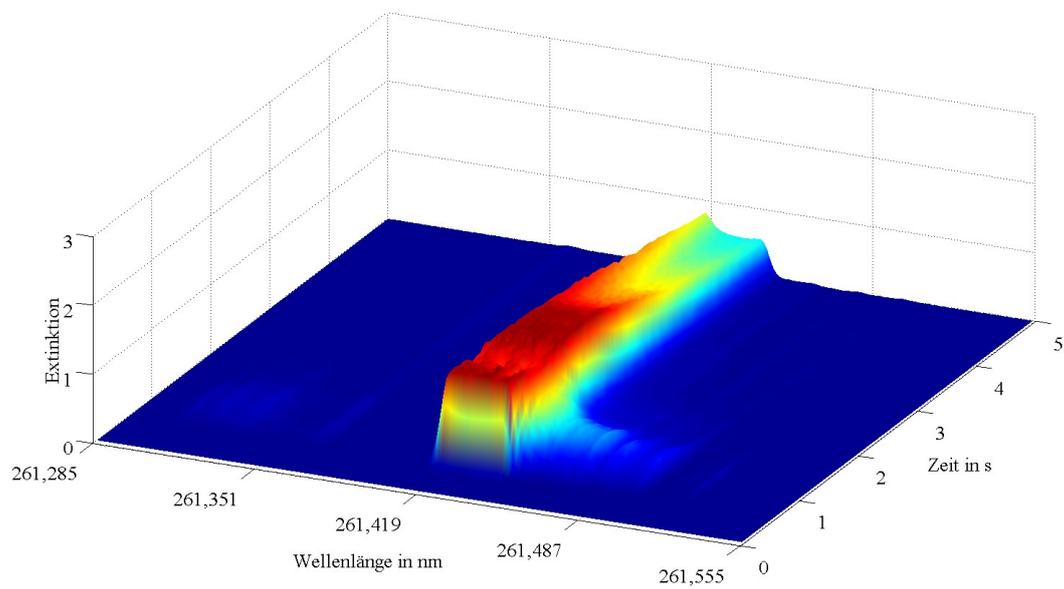


Abb. A.10: AlCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 50 mg Al, 100 ng Cl, Blindwert)

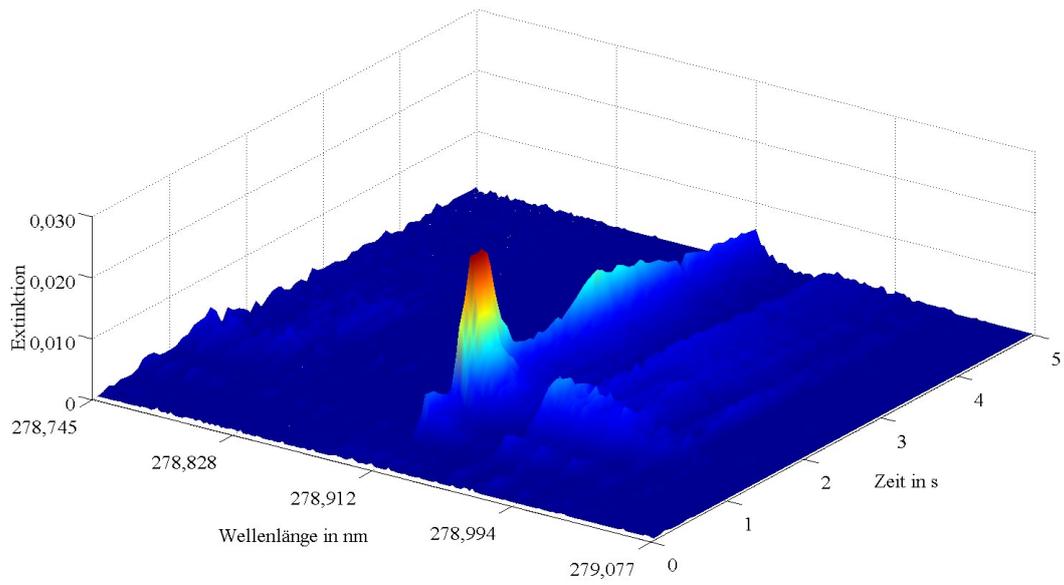


Abb. A.11: AlBr-Absorptionsspektrum (10 ng Br, 5 mg Al)

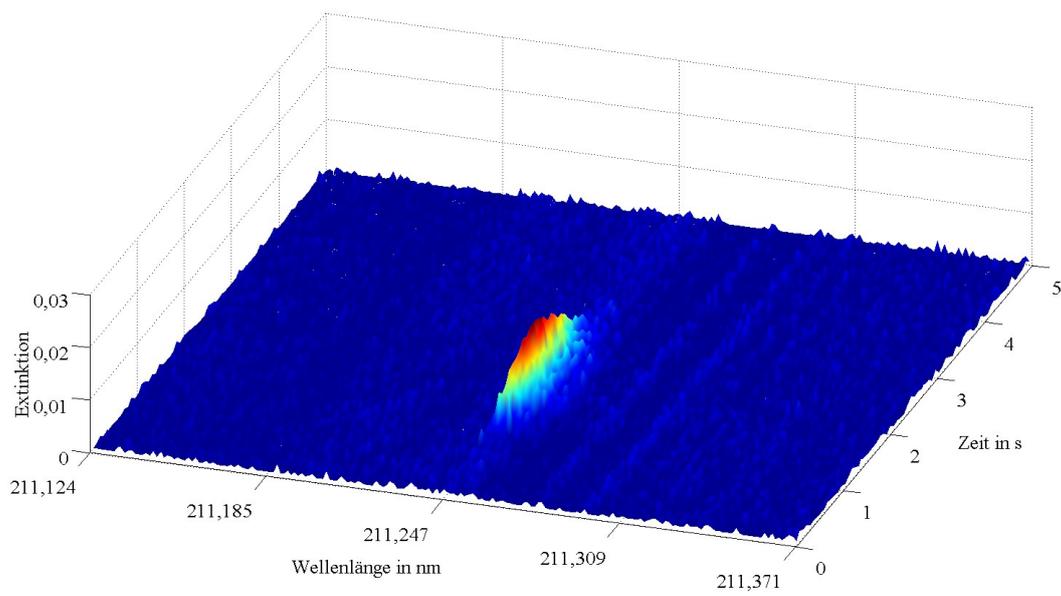


Abb. A. 12: GaF-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 ng F, 5 mg Ga)

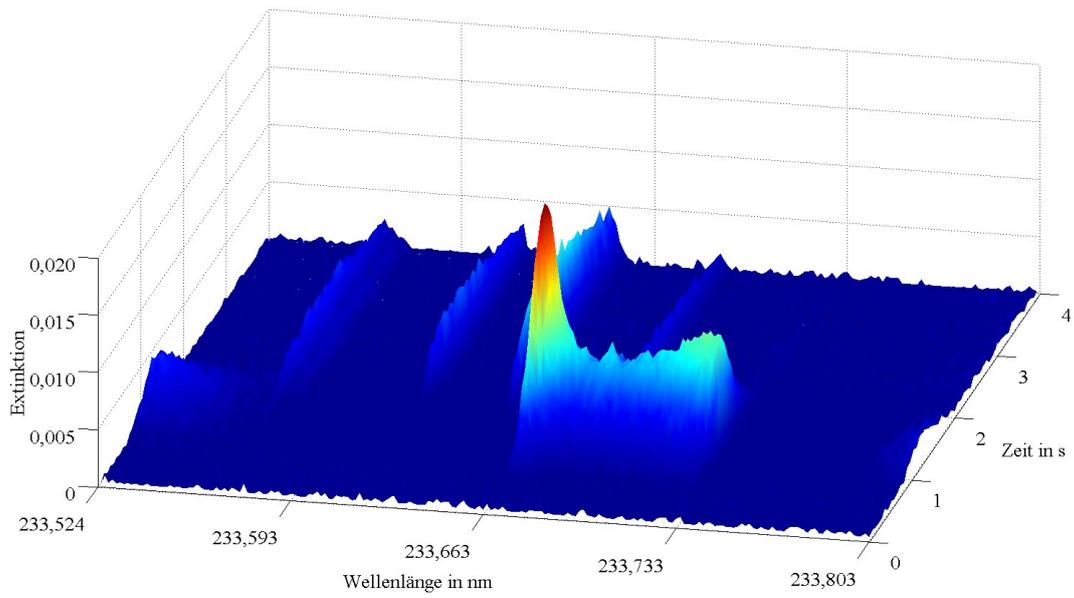


Abb. A.13: InF-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 ng F, 5 mg In)

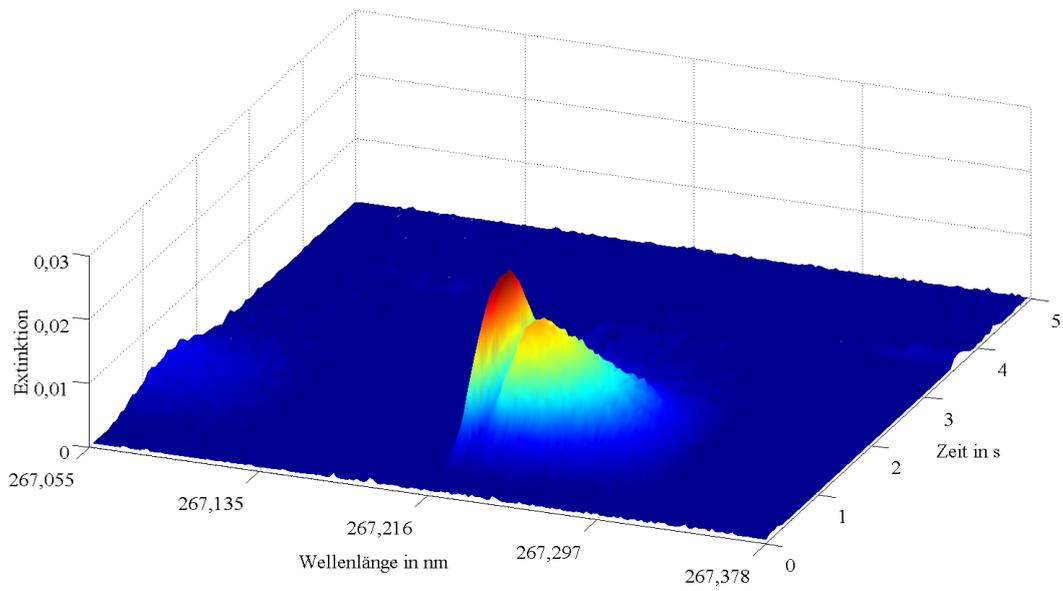


Abb. A.14: InCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 ng Cl, 5 mg In)

Anhang 3

Übersicht über weitere Spektren von Sulfid-Verbindungen

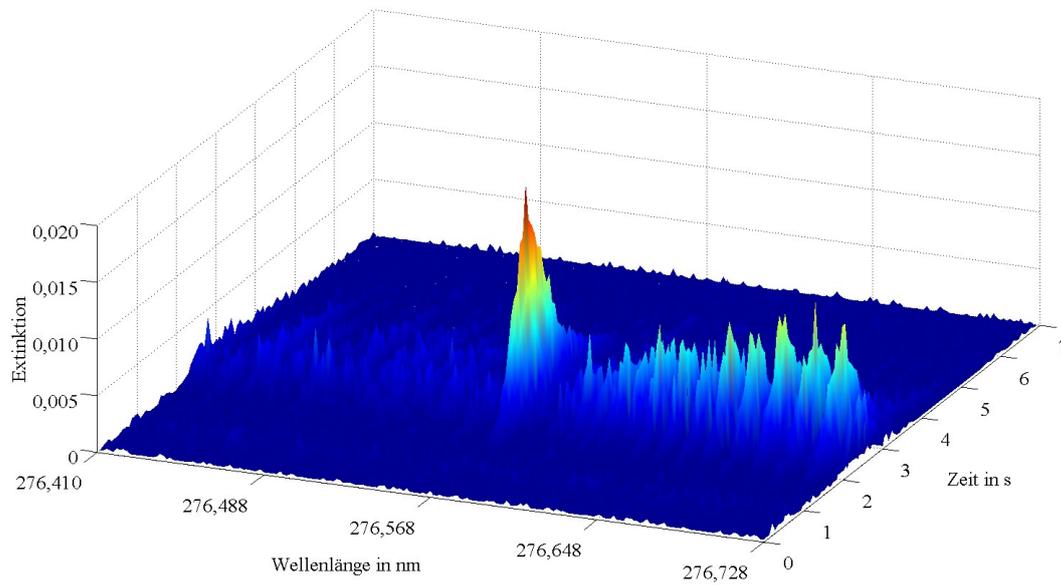


Abb. A.15: AlS-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 mg S, 50 mg Al)

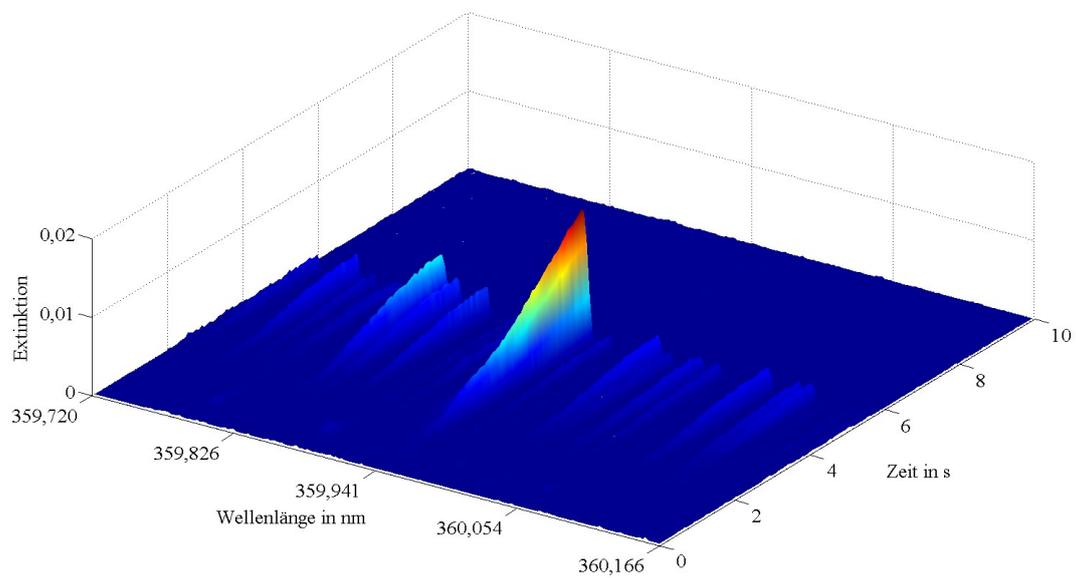


Abb. A.16: BaS-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 mg S, 100 mg Ba)

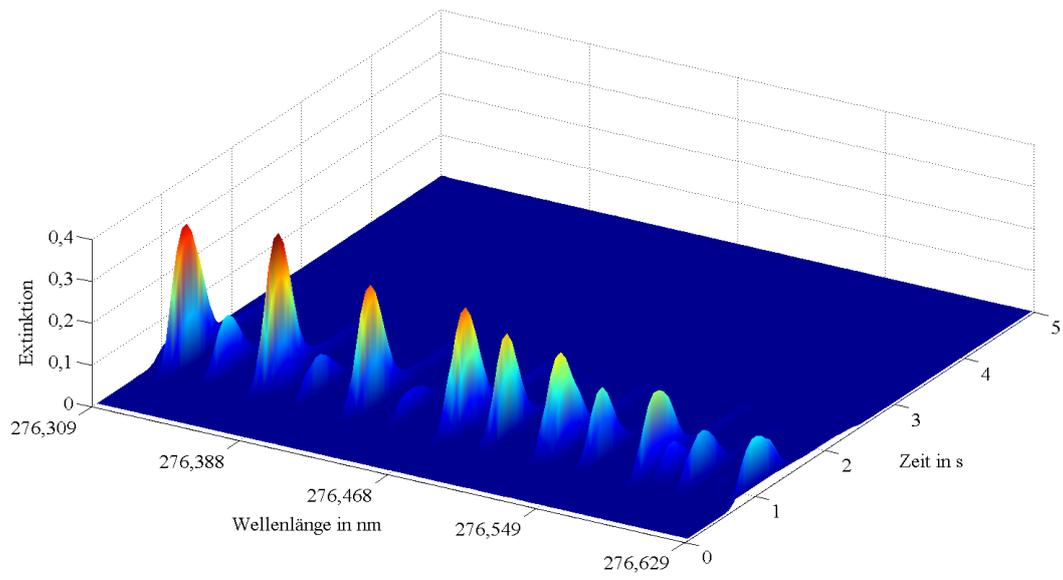


Abb. A.17: SiS-Absorptionsspektrum (10 mg S, 5 mg Si)

Anhang 4

Übersicht über weitere Spektren von Molekülen, die in Kapitel 3 nicht weiter diskutiert wurden

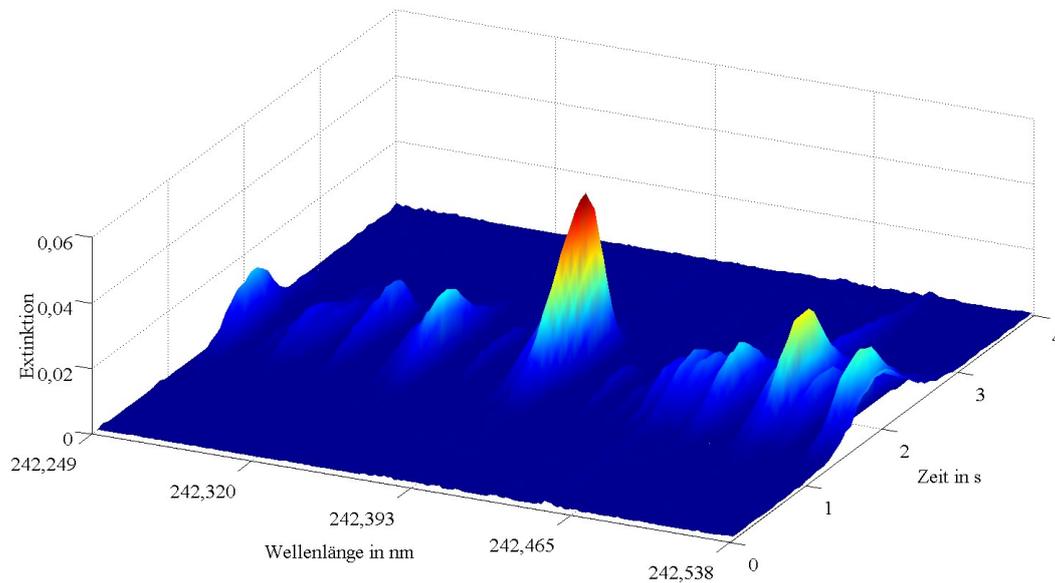


Abb. A.18: MnF-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng F, 50 mg Mn)

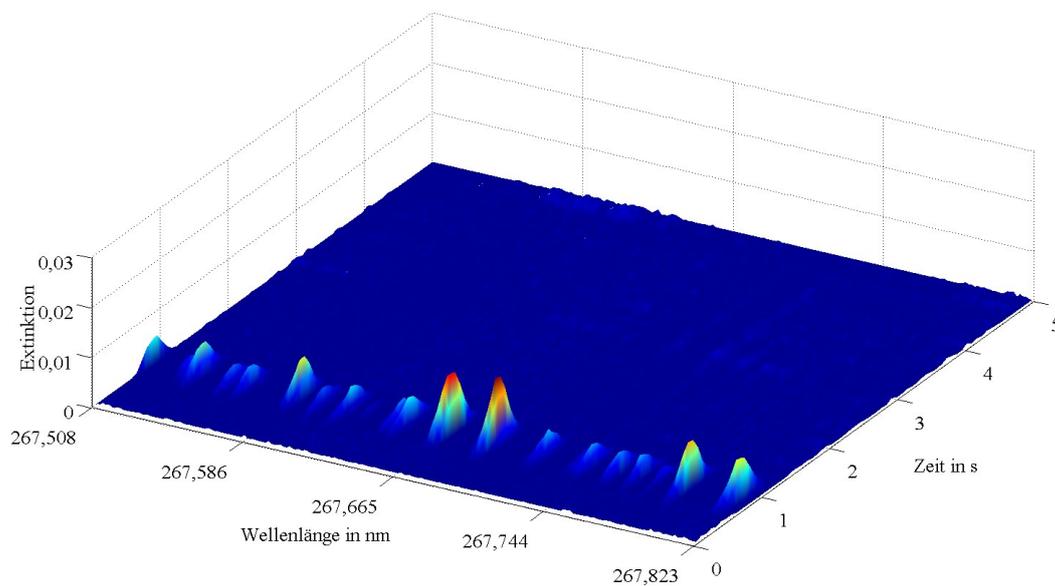


Abb. A.19: ZnF-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng F, 5 mg Zn)

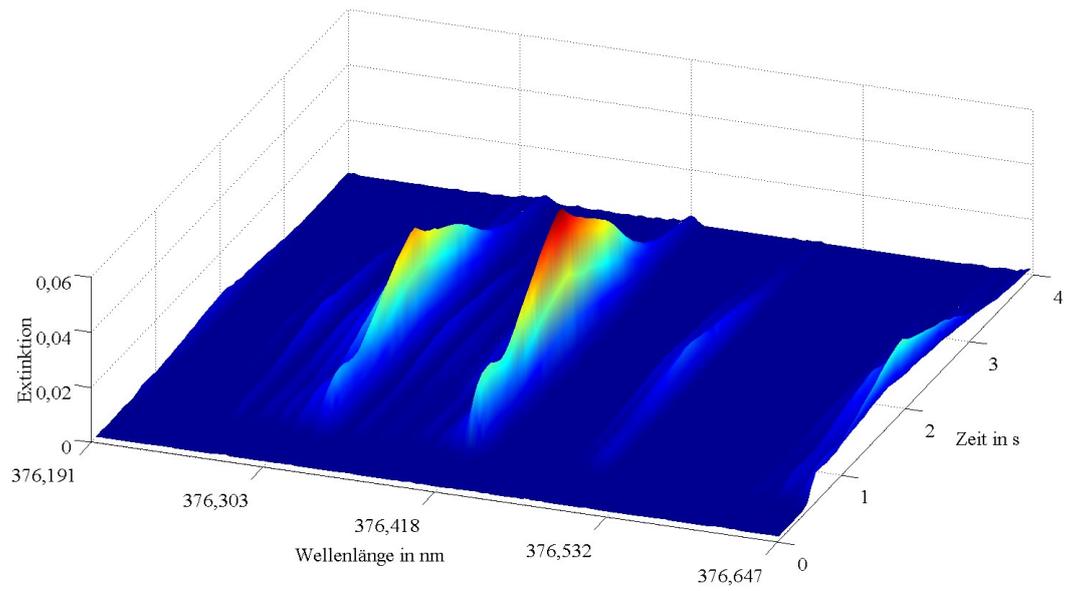


Abb. A.20: SnCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Cl, 5 mg Sn)

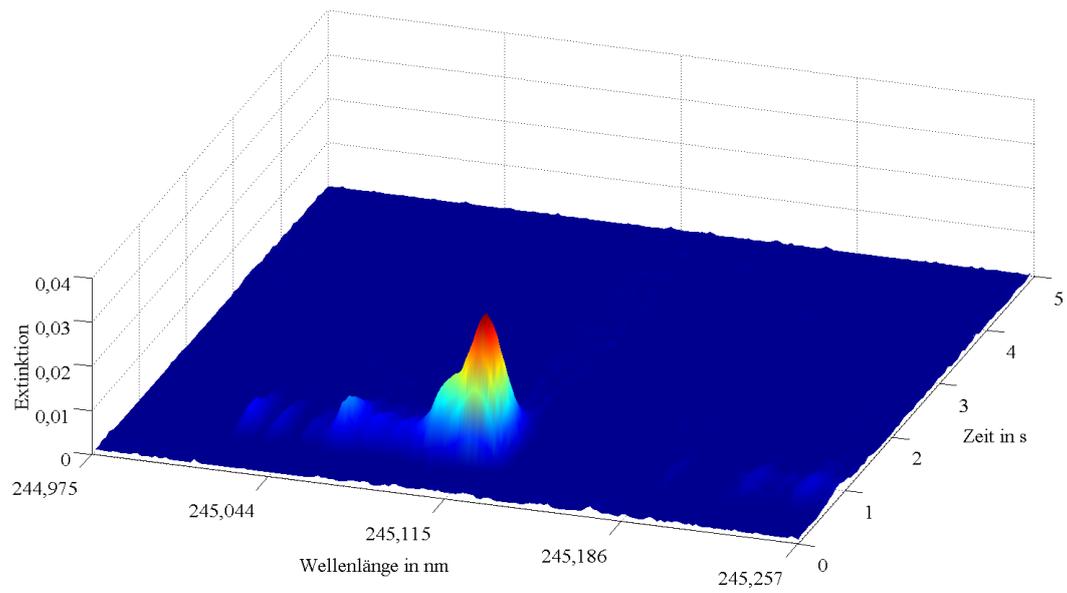


Abb. A.21: MnCl-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng Cl, 5 mg Mn)

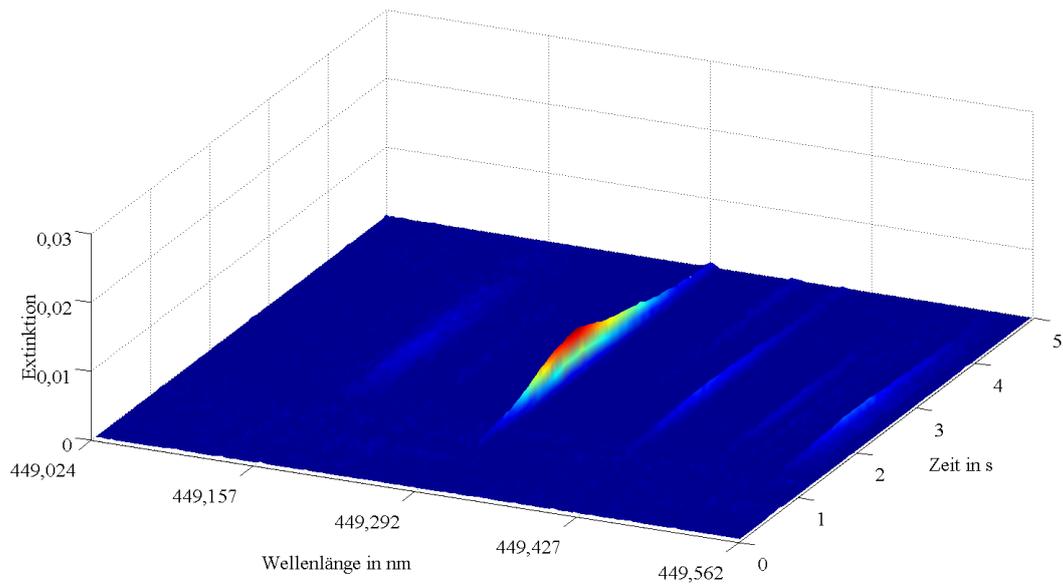


Abb. A.22: GeF-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 ng F, 5 mg Ge)

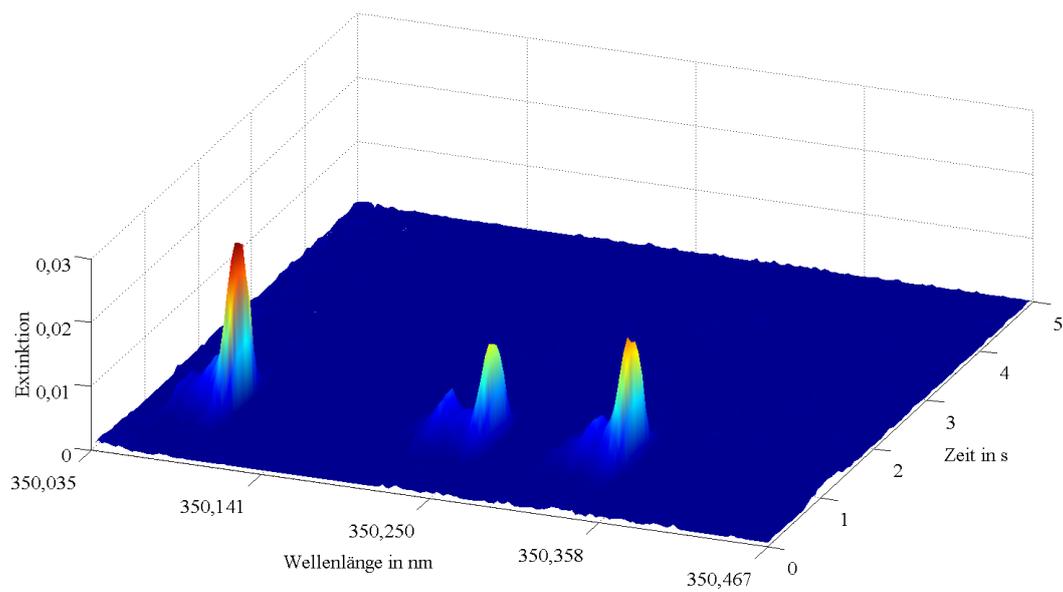


Abb. A.23: GeCl-Absorptionsspektrum (Injektion 100 ng Cl, 5 mg Ge)

Anhang 5

Wellenlängenaufgelöstes Spektrum von GeS

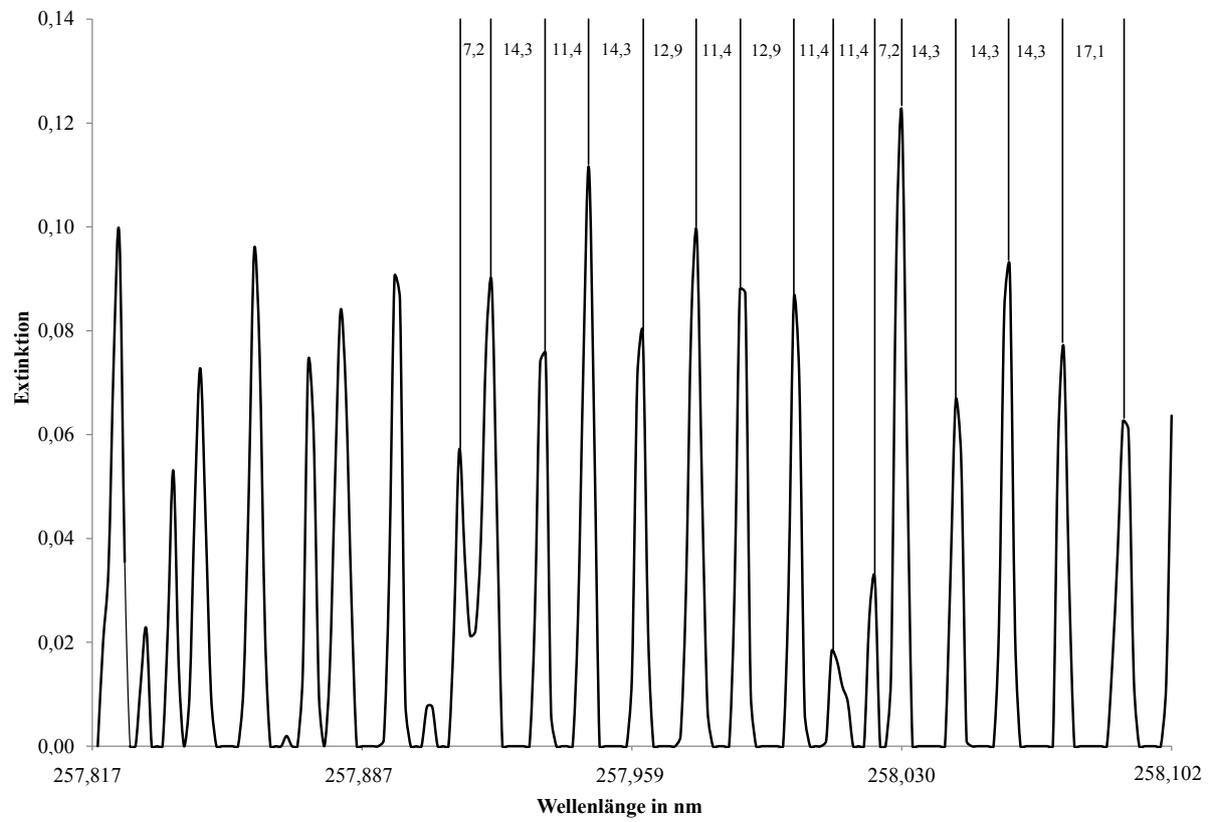


Abb. A.24: 2-D-Absorptionsspektrum von GeS; Zahlenwerte zwischen den Peaks sind die Peak-zu-Peak-Abstände, angegeben in pm

Anhang 6

Darstellung der Kalibration mit Saalewasser

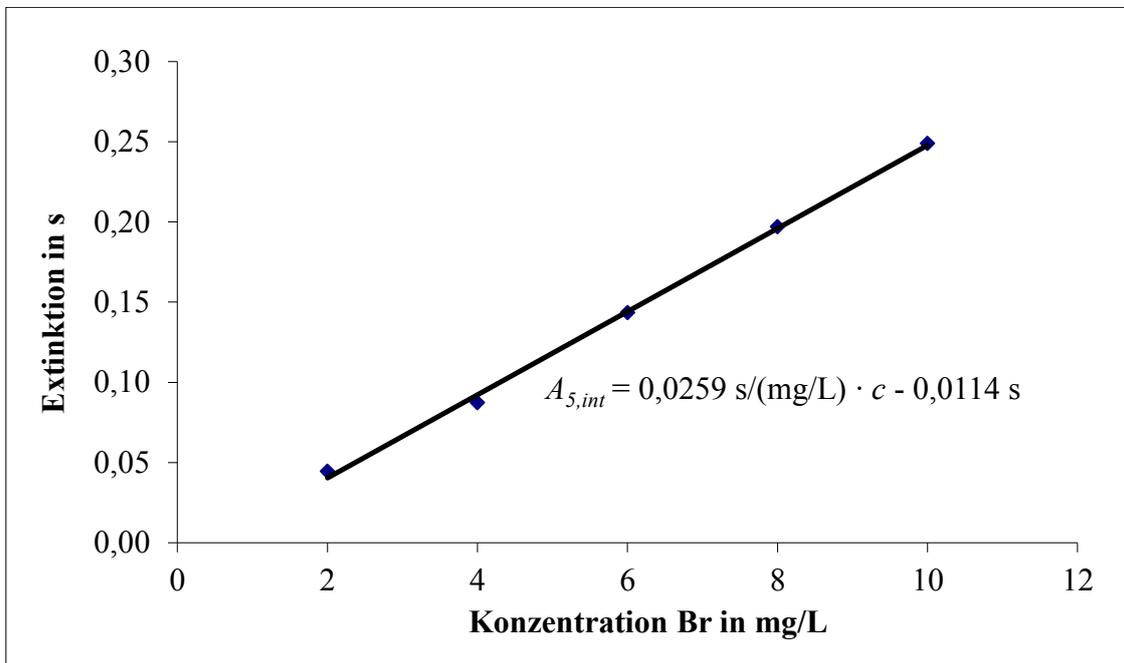


Abb. A. 25: Kalibration: 10 mg/L Br in Saalewasser, Verdünnung über Autosampler mit Saalewasser

Anhang 7

Tab. A.1: Temperatur-Zeit-Programm für die Beschichtung des Graphitrohrs mit Zirkonium;
Injektion von 4 x 30 μL einer 1-g/L-Zr-Standardlösung

Schritt	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Heizrate in $^{\circ}\text{C}/\text{s}$	Haltezeit in s
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1200	300	26
5	2100	500	8

Tab. A.2: Daten und Angaben zu den untersuchten Fluoridmolekülen

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Fluorid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung
AlF	227,461	X ↔ A	900/2250	0,299	10	1	6
GaF	211,249	X ↔ C	750/1900	0,077	1	1	7
InF	233,666	X ↔ C	700/2150	0,048	1	1	7
MgF	358,820	X ↔ A	700/2300	0,165	1	1	9
	359,057	X ↔ A	700/2000	0,049	1	1	7
	359,424	X ↔ A	700/2300	0,041	1	1	7
	268,931	X ↔ B	700/2300	0,043	1	1	9
CaF	606,686	X ↔ A	750/2200	0,110	0,1	20	9 - 10
	606,435	X ↔ A	700/2150	0,162	0,1	20	10
SrF	651,187	X ↔ A	1000/2100	0,137	1	1	8
	663,260	X ↔ A	750/2000	0,061	1	1	7
BaF	815,124	X ↔ A	500/2000	0,119	10	20	6
	711,931	X ↔ B	700/2100	0,383	10	20	6
	495,088	X ↔ C	700/2000	1,596	10	20	7
	500,070	X ↔ C	700/2000	1,281	10	20	7
GeF	449,294	X ↔ A	750/2450	0,027	10	1	4
MnF	242,394	X ↔ B	700/2400	0,147	10	10	5
ZnF	267,666	X ↔ C	900/2300	0,007	10	1	4

* MBR- Molekülbildungsreagenz

Tab. A.3: Daten und Angaben zu den untersuchten Chloridmolekülen

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Chlorid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung	Bemerkung
AlCl	261,421	X ↔ A	700/2000	8,360		10	5	Blindwert → keine quantitativen Aussagen möglich
GaCl	249,075	X ↔ C	650/1800	0,138	1	1	7	Störung durch Blindwert Reproduzierbar
InCl	267,217	X ↔ C	700/1400	0,119	1	1	8	
GeCl	350,252	X ↔ A	700/2300	0,024	10	1	4	
	236,728	X ↔ C	700/1600	0,046	10	1	4	
	218,014	X ↔ C	600/1600	0,082	10	1	4	
SnCl	376,420	X ↔ A	600/2200	0,358	10	1	6	
MgCl	376,769	X ↔ A	700/2100	0,127	10	1	5	
	377,555	X ↔ A	700/2100	0,237	10	1	6	
	309,030		900/2150	0,034	10	1	4	
	296,243		900/2150	0,151	10	1	6	
CaCl	618,464	X ↔ A	700/2100	0,491	10	1	6	
	621,145	X ↔ A	700/2100	0,526	10	1	6	
	593,515	X ↔ B	700/2100	0,534	10	1	6	
	376,423	X ↔ C	700/2100	0,046	10	1	4	
	377,552	X ↔ C	700/2100	0,149	10	1	4	
SrCl	674,475	X ↔ A	1000/2300	0,192	10	1	6	
	635,684	X ↔ C	1000/2300	0,264	10	1	6	
	636,231	X ↔ C	1000/2300	0,228	10	1	6	
	393,723	X ↔ C	1000/2300	0,001	10	1	4	
	396,089	X ↔ C	1000/2300	0,001	10	1	4	

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Chlorid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung	Bemerkung
BaCl	520,813	X ↔ C	700/2100	1,138	10	20	6	Kaum auswertbar, Blindwert!
	520,988	X ↔ C	700/2300	0,475	10	20	6	
	513,894	X ↔ C	700/2300	4,659	10	20	7	
	524,414	X ↔ C	700/2300	0,129	10	20	4	
MnCl	370,193	X ↔ A	700/2100	0,031	10	1	4	
	245,117	X → B	900/2100	0,083	10	1	4	

* MBR -Molekülbildungsreagenz

Tab. A.4: Daten und Angaben zu den untersuchten Bromidmolekülen

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Bromid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung	Bemerkung
AlBr	278,912	X ↔ A	500/2350	0,177	1	1	8	Störungen; Doppelpeak
MgBr	386,191	X ↔ A	1000/2350	0,060	10	1	4	
	387,847	X ↔ A	1000/2350	0,047	10	1	4	
CaBr	625,315	X ↔ A	900/2100	0,793	10	20	6	
	627,801	X ↔ B	900/2100	0,765	10	20	6	
	610,323	X ↔ B	900/2100	0,849	10	20	5	Schlechter reproduzierbar
	391,593	X ↔ C	900/2100	0,014	10	20	3	
	395,041	X ↔ C	900/2100	0,017	10	20	3	

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Bromid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung	Bemerkung
SrBr	666,306	X ↔ A	900/2200	0,147	10	1	5	
	679,957	X ↔ A	900/2200	0,051	10	1	1	
	651,057	X ↔ B	900/2200	0,088	10	1	5	

* MBR -Molekülbildungsreagenz

Tab. A.5: Daten und Angaben zu dem untersuchten Iodidmolekül

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Iodid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung	Bemerkung
BaI	538,306	X ↔ C	1000/2350	0,124	10	20	4	
	561,124	X ↔ C	600/2000	0,066	10	20	3	

* MBR - Molekülbildungsreagenz

Tab. A.6: Daten und Angaben zu den untersuchten Sulfidmolekülen

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Sulfid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung	Bemerkung
GeS	257,960	X → E	500/1800	0,104	1	1	9	Schlecht reproduzierbar
SiS	239,583	X ↔ E	500/2100	0,141	1	1	8	Schlecht reproduzierbar
	276,400		500/1950	0,387	1000	1	3	

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T _{Pyro} /T _{Verd.} in °C	Extinktion	Konz. Sulfid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bewertung	Bemerkung
SnS	271,578	X → F	500/1800	0,138	1000	10	3	
	311,756	X ↔ E	500/1800	0,086	1000	10	2	
	366,341	X ↔ D	500/1800	0,016	1000	10	1	
BaS	392,072		700/2350	0,070	1000	20	1	
	353,815		700/2300	0,085	1000	20	1	
	359,944		700/2300	0,143	1000	20	2	
	370,401	X ↔ B	700/2350	0,052	1000	20	1	
AlS	276,570	X → C	600/2300	0,069	1000	10	1	
	401,518		600/2300	0,070	1000	10	1	
	321,810	X → B	600/2300	0,014	1000	10	1	
MnS	530,124	A → B	900/2350		1000	10	1	Schlecht auswertbar, nicht reproduzierbar
CuS	227,766		-/2200		1000	10	2	Starkes Rauschen, bereits bei niedrigen Temperaturen ein Spektrum
BiS	752,361	X → A	-/1500		1000	10	1	Nicht reproduzierbar und auswertbar

* MBR - Molekülbildungsreagenz

Tab. A.7: Dissoziationsenergien der untersuchten Moleküle [109]

Molekül	E_D in eV
AlBr	4,43
AlCl	5,12
AlF	6,89
AlS	3,84
BaCl	4,55
BaF	6,05
BaI	4,42
BaS	4,36
BiS	3,17
CaBr	3,28
CaCl	4,09
CaF	5,48
CuS	2,80
GaCl	4,92
GaF	5,98
GeCl	4,40
GeF	5,00
GeS	5,67
InCl	4,44
InF	5,25
MgBr	3,35
MgCl	3,29
MgF	4,75
MnCl	3,70
MnF	4,35
MnS	2,85
SiS	6,42
SnS	4,77
SrBr	3,41
SrCl	4,16
SrF	5,58

Tab. A.8: Vor Ort gemessene Parameter zur Br-Bestimmung der Saaleprobe

Parameter	Probe
Datum der Probenahme	1.11.2011
Uhrzeit	8:30
Koordinaten	50°56'53''N 11°37'17''E
pH-Wert	6,31
Wassertemperatur	10,8 °C
Leitfähigkeit	0,60 mS/cm
Tiefe der Probenahme	30 cm

Tab. A.9: Mikrowellenprogramm für den Aufschluss von NCS DC 73349

Schritt	Leistung in W	Temperatur in °C	Rampe in °C	Zeit in min
1	1200	25	160	10
2	1200	160	0	15
3	0	25	Abkühlen	18

Tab. A.10: Vor Ort gemessene Parameter der Probe S1 (Kapitel 5.5.1)

Parameter	Probe
Koordinaten	51°47'985''N 11°46'361''E
pH-Wert	7,87
Wassertemperatur	16,3 °C
Leitfähigkeit	1,73 mS/cm

Tab. A.11: Vor Ort gemessene Parameter der Proben S2-S4 (Kapitel 5.5.1)

Probe	Koordinaten der Probennahmestelle	Temperatur in °C	Leitfähigkeit in mS/cm	pH-Wert
S1	50°54'444'' N; 11°34'471'' O	26,0	1,27	6,70
S2	50°53'324'' N; 11°41'258'' O	15,3	1,91	6,99
S3	50°52'225'' N; 11°40'049'' O	18,8	1,43	7,32

Tab. A.12: Messergebnisse der gravimetrischen Bestimmungen

Probe	Masse des leeren Tiegels in g	Masse des Tiegels nach Trocknung in g	Masse an Bariumsulfat in g	Äquivalente Masse an Schwefel in mg
S1 A	30,1743	30,2380	0,0637	87,5
S1 B	32,5461	32,6210	0,0659	90,6
S2 A	29,7171	29,7447	0,0276	30,3
S2 B	29,0027	29,0293	0,0266	29,2
S3 A	29,0212	29,1935	0,1723	379
S3 B	22,0676	22,2352	0,1676	368
S4 A	17,0529	17,1566	0,1037	114
S4 B	18,7808	18,8865	0,1057	116
S5 A	18,0753	18,1980	0,1227	135
S5 B	17,1888	17,3163	0,1275	140
S6 A	29,0018	29,1105	0,1087	119
S6 B	29,7161	29,8220	0,1059	116

Danksagung

An erster Stelle gilt mein außerordentlicher Dank Herrn Prof. Dr. Jürgen W. Einax, der mir die Bearbeitung und Anfertigung einer Arbeit zu diesem interessanten Thema ermöglichte. Ich danke Ihm für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und die stetige Diskussionsbereitschaft. Auch für sein Engagement zur Realisierung der Kooperation mit der Analytik Jena AG sowie den aufmunternden Worten bei Rückschlägen während der Bearbeitung des Themas möchte ich Ihm danken.

Herrn Prof. Dr. Georg Pohnert danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und die stets freundliche Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer Dank geht an alle ehemaligen und derzeitigen Mitarbeiter des Lehrbereiches Umweltanalytik für das fortwährend angenehme Arbeitsklima.

Des Weiteren möchte ich Herrn Dr. Simon Prikler für die interessanten Diskussionen und Anregungen zur Bearbeitung des Themas, den ständigen Erfahrungsaustausch sowie für die zahlreichen Korrekturen verschiedener Fachtexte danken. Ein weiterer Dank geht an Gisa Baumbach für ihre grundlegenden Arbeiten zur Bestimmung von Schwefel über Zinnsulfidbanden mittels HR-CS-MAS. Romy Schlage danke ich für die Durchführung einer Vielzahl von Messungen, die eine umfassende Charakterisierung der Moleküle erst ermöglichten.

Ein weiterer erheblicher Dank geht an die Analytik Jena AG für die Bereitstellung des contrAA[®] 700. Vor allem möchte ich mich bei Herrn Dr. Alf Liebmann für die Realisierung der Kooperation bedanken. Zusätzlich möchte ich Frau Dr. Heike Gleisner einen besonderen Dank aussprechen. Ihr stets offenes Ohr für zahlreiche Fragen zur Bedienung von Gerät und Software haben zusammen mit vielen Anregungen und Diskussionen auf dem Gebiet der HR-CS-MAS zum Zustandekommen dieser Arbeit erheblich beigetragen.

Zudem möchte ich Herrn Dr. Frank Wendler vom TITK Rudolstadt für die Bereitstellung einiger polybromierter Flammschutzmittel und ionischer Flüssigkeiten danken.

Abschließend gilt natürlich mein besonderer Dank meiner Familie, meinen Freunden und Allen, die mich während meiner Promotionszeit auf jegliche Art und Weise unterstützt haben.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 30.01.2013

Tobias Limburg