

TraceSelect: eine Herausforderung der Routinespurenanalytik



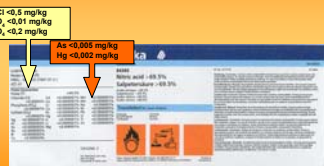
G. Holzapfel, R. Kessler, A. Nicolas, St. Reich, R. Gerth, M. Pfluger, J. Armbruster*

*Fluka Production GmbH, Spurenanalytik QK2, Industriestrasse 25, CH-9470 Buchs SG
e-mail: jarmbruster@fluka.com, Tel.: *41-81-755 2419, FAX *41-81-755 24 12

Die Qualitätskontrolle hochreiner Mineralsäuren und Alkali- bzw. Erdalkalisalze, wie sie in der Spurenanalytik verwendet werden, bezüglich Spuren anderer kationischer und anionischer Kontaminationen stellt an die Nachweisempfindlichkeit der verwendeten Analysemethoden und deren Robustheit höchste Ansprüche. Gerade die Analyse dieser Materialien im Routinebetrieb der anorganischen Spurenanalytik bedarf es eines umfangreichen Methodenrepertoires und eines hohen labortechnischen Standards.

Vor der Bestimmung von kationischen Verunreinigungen im sub-ppb Bereich ist die ICP-MS die dominante Methode, jedoch auch ICP-OES, Absorptionsspektrometrie und elektroanalytische Methoden sind unumgänglich. Anionen werden in erster Linie mittels ionenchromatographischer Methoden bestimmt neben klassischen nasschemischen Analyseverfahren. Entscheidend bei nahezu allen Verfahren ist die effektive Matrixabtrennung als Herausforderung in der Probenvorbereitung. Eine Abreicherung der Matrixionen ist aus unterschiedlichsten Gründen (Interferenzen, Signaldepressionen, Gerätekontaminationen, Plasmabedingungen, Auflösung, Nachweisgrenzen...) notwendig.

TraceSelect-Produkte: Spurengarantangaben

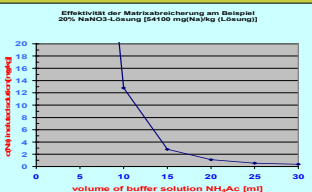


Al	< 0.05	mg/kg	Ba	< 1	mg/kg
Cd	< 0.01	mg/kg	Ca	< 0.1	mg/kg
Co	< 0.01	mg/kg	Cs	< 5	mg/kg
Cu	< 0.01	mg/kg	K	< 5	mg/kg
Fe	< 0.05	mg/kg	Mg	< 0.05	mg/kg
Mn	< 0.01	mg/kg	Rb	< 5	mg/kg
Ni	< 0.01	mg/kg	Sr	< 0.1	mg/kg
Pb	< 0.01	mg/kg	NH ₄	< 20	mg/kg
			Tl	< 0.01	mg/kg
			Zn	< 0.01	mg/kg



Matrixabtrennung: ionenchromatographie-System

**Matrixabtrennung:
Dionex DX-500 (PEEK)**
 Gradient Pump GP50
 isocratic Pump DOP
 Columns MetPacCC1 (Iminodiacetic acid)
 solvent organizer
 6-way-valves
 peristaltic pump



Literatur:

W. Blödmann, Nachr. Chem. Tech. Lab., 11, (1993), 1252 - 1258
 O. Keil, J. Dahmen, D.A. Volmer, Fresenius J. Anal. Chem., 364 (1999), 694 - 699
 O. Keil, D.A. Volmer, CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 50 (1999), 452 - 458

Wiederholbarkeit ICP-OES

NaNO₃ TraceSelect spike 20ppb / 200ppb, 1 Probe, n=6

Element	mean [µg/kg]	SD [µg/kg]	Methode
Ca	220	± 2.4	ICP-OES
Mg	20.0	± 1.8	ICP-OES
Fe	196	± 2.4	ICP-OES

Subboiling-Systeme:

L: Eigenbau R: „UFO“-AHF Tübingen



- geschlossenes Gefäß-System: keine Kontamination mit Partikel und ubiquitären Elementen
- Probe kommt nur mit hochreinem PFA oder Quarz in Kontakt
- Subboiling: kein Siedeverzug
- Inertgas: Argon
- Metallfrei
- Keine Belastung der Umgebung: Flüssigkeiten werden als Kondensat gesammelt

Kationen:

ICP-MS:
 VG Elemental PlasmaQuad II+
 Forward Power 1350W
 Coolant gas flow 14 l/min.
 Auxiliary gas flow 1 l/min.
 Nebulizer gas flow 0.8-0.9 l/min.
 Sampling/Skimmer cone Nickel
 Nebulizer type/uptake rate Micromist 170µl/min.
 Cinnabar spray chamber (jacketed)

ICP-OES:
 TJ4 IRIS Duo
 Forward Power 1150W
 Nebulizer gas flow 0.7 l/min.
 Nebulizer type/uptake Meinhard AR30-07-SS2
 Cyclonic spray chamber

Flammen-AAS:
 Varian SpectraAA 220FS
 Perkin Elmer 5100



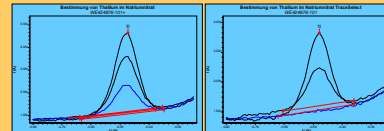
Absorptionsspektroskopie:

Arsen und Quecksilber: Hydrid-/Amalgam-System

Flammenlose atom-spektrometrische Bestimmung von As-Spuren mit Hilfe der Hydridmethode:
 Prinzip: Mit Hilfe der Fluorarsen-Hydrid (FAS) werden hydrierbare Elemente als Hydride freigesetzt. Die Messung erfolgt mittels Absorptionsspektrometrie in einer reduzierenden Gasphase.
 Geräte: Perkin Elmer 5100 PC mit FAS 200 Einheit und Auswertgerät AS 90
 1.0 ml Probe in 10 ml Meßlösung werden in einem 100 ml Meßkolben quartiert und mit H₂O aufgefüllt.
 10 µl in einem 50 ml Meßkolben gibt man 15 ml HCl 32%, 5 ml 5% KI-Lösung und 5 ml 5% Ascorbinsäure. Die Probe wird mit H₂O aufgefüllt. Zum 100 µl AsH₃ werden 100 µl Standard, zum Eichstandard 2 (empirisch 4 µg AsH₃) werden 200 µl Standard zugeben und mit H₂O aufgefüllt.
 Probenvorbereitung:
 2.2 g Kaliumbromid in ca. 4.5 ml H₂O
 2.5 g Salzenäure und 2 ml H₂O werden langsam zur Trockne eingedunstet.
 Zum Rückstand von 2 bzw. zur Probenvorbereitung 3 ml HCl 32%, 1 ml 5% KI-Lösung und 1 ml 5% Ascorbinsäurelösung zugeben und mit H₂O auffüllen.
 Aufschickung: Lösung von 10 µl As-Standardlösung hergestellt (empirisch Auflösung von 1 µg As).
 Messbedingungen:
 Lampe: EDL 1 163.7 nm Spalt: 0.7; Reduktionslösung: 0.2 Phosphor
 Meßstandard: 5.4 Standardkonzentration: 1.460 µg EDL 300 µl einer As-Lösung von 10 µg/l
 Die Eichstandard und die Probe sollten gleichzeitig angelegt werden. Die Lösungen robust vor der Messung mindestens 10 Minuten, um As(V) zu As(III) zu reduzieren.
Flammenlose atom-spektrometrische Bestimmung von Hg-Spuren mit Hilfe des Amalgamsystems:
 Prinzip: Das Goldchlorid-System (AuCl₃) wird durch Erhitzen des Amalgamsystems in einem 100 ml Meßkolben quartiert und mit H₂O aufgefüllt. Durch Anlagerung an eine vorgeschaltete Zelle wird ein festes Gold(Palladium) Salz gebildet. Durch Anlagerung an eine vorgeschaltete Zelle wird ein festes Gold gebildet. Durch anschließendes schmelzen der Zelle wird das gasförmige Hg freigesetzt und in die Gasphase geleitet.
 Geräte: Perkin Elmer 5100 PC mit FAS 200 Einheit, Analytische System und Auswertgerät AS 90
 2 g Kaliumbromid werden in H₂O gelöst, 100 µl 5% KI-Lösung, 100 µl 5% Ascorbinsäure und 20 µl 5% HNO₃-Lösung werden mit H₂O aufgefüllt.
 4 g Salzenäure in 5 ml H₂O werden mit HCl-Lösung auf pH 4.3 - 5 eingestellt. Nach Zugabe von 100 µl 5% KI-Lösung wird mit H₂O aufgefüllt.
 Messbedingungen:
 Lampe: EDL 1 253.7 nm Spalt: 0.7; Reduktionslösung: 0.2 Phosphor
 Meßstandard: 25.4 FAS-Zellenstandard: 200 °C; Standardkonzentration: 1.470 µg EDL 300 µl einer Hg-Lösung von 10 µg/l
 Standard, Aufschickung (Aufschickung enthält: 0.5 µg Hg), Eichung und Messung erfolgen analog zur Arsenbestimmung

Polarographie:

Thallium-Bestimmung



Prinzip:

Thallium wird an der HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode) durch Anodische-Stripping-Voltammetrie (ASV) oder früher Inversvoltammetrie bestimmt.
 Grundlage: Application Bulletin Nr. 231/2 d3 Metrohm

Methode-Parameter: 757 VA Computrace

Working electrode	HMDE
Stirring / RDE	2000 rpm
Drop Size	9
Measurement mode	DP - Differential Pulse
Initial Purge time	300 s
Deposition potential	-0.8 V
Deposition time	180 s
Equilibration time	10 s
Start potential	-0.8 V
End potential	-0.25 V
Voltage step time	0.4 s
Swing rate	0.015 V/s
Pulse amplitude	0.08 V
Pulse time	0.04 s
Peak potential (Tl)	-0.45 V

Anionen:

Instrumente:
 Dionex DX-500 PEEK 2mm
 -GP50 Gradientenpumpe PEEK
 -ED40 Elektrochemischer Detektor
 -AD25 UV/VIS Detektor
 -EG40 Eluentgenerator (EGC-OH)
 -AS3500 Autosampler PEEK

Probenvorbereitung:
 Laminar Flow Werkbank



column: AG15/AS15 (2*250mm)
 isocratic: 38 mM
 inj. vol 10 µl
 flow: 0.3 ml/min

