

**Beiträge zur Herstellung, Charakterisierung und Testung von
synthetischen Kalibriersubstanzen für die direkte
Feststoffatomabsorptionsspektrometrie**

Dissertation

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

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Diplom-Chemikerin Susanne Jaeger
geboren am 26. Juli 1977 in Halle

Gutachter: Prof. Dr. Helmut Müller
Prof. Dr. Ulrich Schubert

Tag der Verteidigung: 30.9.2008

urn:nbn:de:gbv:3-000014723

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000014723>]

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von März 2003 bis Juli 2006 unter der Leitung von Prof. Dr. H. Müller am Institut für Lebensmittel- und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale) angefertigt.

Danksagung

Mein erster Dank gebührt Herrn Prof. Müller für die Betreuung dieser Arbeit, die Supervision, seine Erfahrung und Geduld. Ihm danke ich herzlich für die Möglichkeit, dieses Thema in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten.

Herrn Dr. Mörke, meinem Berater und ständigen Ansprechpartner, danke ich sehr für seinen Optimismus, Weitblick und die oft nötigen finanziellen Hilfen, wenn wieder der Kundendienst bezahlt werden musste. Auch seine wissenschaftlichen Kontakte und sein interdisziplinäres Wissen waren für diese Arbeit unerlässlich. Nicht zuletzt durch seine motivierende Art war diese Arbeit erst möglich.

Herrn Dr. Sorkau möchte ich danken für die Hilfe bei statistischen Berechnungen und die stets eingeforderte Exaktheit, von der eine analytische Arbeit lebt.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Pöllmann vom Fachbereich Geowissenschaften, Frau Dr. Seefeld und den Laborantinnen für die Nutzung des Mikrowellenlabors danken und das entgegengebrachte Vertrauen.

Die studentischen Hilfskräfte Robert Spanneberg, Matthias Kötke, Claudia Diogo, Marco Steen und Frau Weiß als wissenschaftliche Hilfskraft haben einen nicht unerheblichen Teil der Herstellungen und Messungen übernommen. Für die zuverlässigen Arbeiten danke ich ihnen.

Ich danke den Mitarbeitern des Instituts für Lebensmittelchemie und Umweltchemie, der „Frühstücksrunde“ und Frau Lattka für eine angenehme Arbeits- und Pausenatmosphäre.

Dank sagen möchte ich auch dem Max-Planck-Institut und besonders Herrn Dr. Hofmeister für die Möglichkeit, Messungen am TEM durchzuführen, die Hilfestellungen und die Einarbeitung der studentischen Hilfskräfte.

Herrn Dr. Enke und Frau Bienjas möchte ich für die BET-Messungen im Institut für Technische Chemie und Herrn Dr. Pilchowsky für die Vermittlung dieses Kontakts danken.

Der Firma Analytik Jena besonders Frau Gleisner und Herr Nowka möchte ich danken für die durchgeführten Messungen und die vielen beratenden Telefonate.

Dem Land Sachsen-Anhalt danke ich für die Finanzierung.

Nichtzuletzt möchte ich meinem Mann Holger für die Geduld mit mir und für die computertechnischen Hilfen danken.

Kurzfassung

Die Herstellung von synthetischen Feststoffstandards stellt einen Weg dar, die Richtigkeit von analytischen Kalibrierungen mit Hilfe geeigneter Standards zu bewerten. In der vorliegenden Arbeit wurden Feststoffstandards aus einer SiO₂-Matrix in Kugelform nach dem Stöber-Verfahren synthetisiert. Die SiO₂-Matrix hat hervorragende Eigenschaften, wie chemische Inertness, thermische Stabilität und kontrollierbare strukturelle Eigenschaften und ist in der Lage, Metallspuren reproduzierbar aufzunehmen. Diese Matrix wurde mit Metallverbindungen des Platins, Palladiums und Rhodiums dotiert in Konzentrationen von 1 - 500 µg/g als Einzel- oder Multielementstandards. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR, BET, TG-DTA und TEM.

Die gute Reproduzierbarkeit der Metallocierungen in frei wählbaren Konzentrationen wurde durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten nach Mikrowellenaufschluss gezeigt. Die Metallgehalte der Feststoffstandards wurden mittels GF-AAS und mittels Voltammetrie (bei Pd) nach Mikrowellenaufschluss bestimmt.

Die für Feststoffmethoden so wichtige Verteilung der Metalle in der Matrix wurde mit Werten der Homogenitätskonstanten von durchschnittlich 6,6 % mg^{1/2} bestimmt. Damit sind die hergestellten Feststoffstandards für analytische Methoden im Mikroprobenbereich hervorragend geeignet. Dieser Weg der Herstellung auf Grundlage von SiO₂ ist daher prinzipiell gangbar für die Präparation von synthetischen Feststoffstandards für die Feststoff-AAS.

Abstract

The preparation of synthetic solid standards represents a way of evaluating the correctness of an analytical calibration with the help of qualified standards. In the present dissertation solid standards were synthesized from the SiO₂-matrix in the form of spheres using the Stoeber-method. The SiO₂-matrix incorporates excellent properties like chemical inertness, thermal stability and controllable structural features and is able to hold traces of metals reproducibly. The matrix was doped with metal compounds of platinum, palladium and rhodium in concentrations between 1 – 500 µg/g as single or multielement standard. The characterization was carried out via NMR, BET, TG-DTA and TEM.

The good reproducibility of the metal doping in freely choosable concentrations was shown through the determination of recovery rates after microwave digestion. The metal contents of the solid standards were determined using GF-AAS and voltammetry (for Pd) after microwave digestion.

The for solid sampling analysis important question of distribution of the metals in the matrix was shown through the determination of homogeneity constants with values on average of 6,6 % mg^{1/2}. With these results the synthesized solid standards are outstandingly applicable for the use in analytical methods in the field of microprobes. The way of synthesis on the basis of SiO₂ is therefore in principal passable for the preparation of synthetic solid standards for the use with the solid-sampling AAS.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	viii
Tabellenverzeichnis	xii
Abkürzungsverzeichnis	xv
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Referenzmaterialien	3
2.1 <i>Definition, Nutzen, Arten</i>	3
2.2 <i>Kriterien zur Wahl eines Referenzmaterials</i>	5
2.3 <i>Herstellung von Feststoffstandards</i>	6
2.4 <i>Anforderungen an Feststoffstandards für SS-GF-AAS</i>	8
3 Atom-Absorptions-Spektrometrie	10
3.1 <i>Prinzip</i>	10
3.2 <i>Matrixeffekt</i>	13
3.3 <i>Bestimmung niedriger Gehalte</i>	15
3.4 <i>Mikromethoden</i>	16
3.5 <i>Probenvorbereitung mittels Mikrowellenaufschluss</i>	17
3.6 <i>Kalibriertechniken</i>	17
3.7 <i>Homogenität</i>	20
4 Platingruppenmetalle	26
4.1 <i>Eigenschaften der Platingruppenmetalle</i>	26
4.2 <i>Anthropogener Eintrag</i>	27
5 Herstellung und Charakterisierung der Matrix	29
5.1 <i>Herstellung der Matrix nach dem Stöber-Verfahren</i>	29
5.2 <i>Beeinflussung und Reproduzierbarkeit der Matrixherstellung</i>	35
5.3 <i>Einbau von Dotanden (Metallen) in die SiO₂-Matrix</i>	36
5.4 <i>Speziation der Übergangsmetallionen im Stöber-Prozess</i>	40
5.5 <i>Experimentelle Hinweise auf den Bindungszustand</i>	45
5.6 <i>Charakterisierung der Matrix mittels NMR, BET und TEM</i>	46
5.7 <i>TG- und DTA-Untersuchungen</i>	58
5.8 <i>Elementaranalyse</i>	61

6 Analytische Bestimmungen, Ergebnisse, Diskussion	63
6.1 Spurenanalytik	63
6.2 Messdatenerzeugung und -bewertung	64
6.3 Praxis der Feststoffanalytik mittels SS-GF-AAS	68
6.4 Ergebnisse der Homogenitätsbestimmungen.....	71
6.5 Vorbereitung der Proben und Mikrowellenaufschluss	72
6.6 Beurteilung des Aufschlussverfahrens	73
6.7 Wiederfindungsraten von Metallen in Feststoffstandards mittels AAS	82
6.8 Aufschluss zertifizierter Referenzmaterialien	87
6.9 Palladium in ausgewählten CRMs.....	88
6.10 Pd-Wiederfindungsraten mittels Voltammetrie	91
6.11 Analytrückstände in Reaktionslösungen	95
6.12 Ursachen für Analytminderbefunde in Feststoffen	97
6.13 Reproduzierbarkeit der Analytdotierung	103
6.14 Einfluss der Analyt-Matrix-Wechselwirkung auf Kalibrierungen	105
7 Zusammenfassung	114
8 Chemikalien und Geräte	116
9 Literatur	117
Anhang	xiv
Lebenslauf	xvii
Eidesstattliche Erklärung	xviii

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Doppelt-logarithmische Darstellung der Abhängigkeit des Probenahmefehlers von der Probenmasse bei vorgegebener Homogenität (theor. Berechnung)	24
Abbildung 2: Schematische Darstellung der silikatischen Strukturelemente Q_0 bis Q_4	31
Abbildung 3: Typen von Silanolgruppen und Siloxanbrücken auf der Oberfläche von amorphem SiO_2	33
Abbildung 4: Teilchengrößenverteilung einer SiO_2 -Probe: 400 Teilchen gemessen, Mittelwert des Durchmessers 159 nm, Standardabweichung 17 %	33
Abbildung 5: Übereinandergelegte CP-MAS und $\pi/2$ -Diagramme zur Bestimmung der Konzentrationen verschiedener Silanolgruppen	47
Abbildung 6: Adsorptions-/Desorptionsprofile reiner SiO_2 -Materialien nach unterschiedlichen Vorbehandlungstemperaturen	50
Abbildung 7: Porenverteilung der SiO_2 -Matrix nach Trocknung bei 800 °C, Daten aus Stickstofftieftemperaturmessung	51
Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Schüttung kugelförmiger Teilchen, freie Strecke von 62 nm	52
Abbildung 9: Adsorptions-/Desorptionsisothermen von Feststoffstandards mit Metalldotierung	53
Abbildung 10: TEM-Aufnahme von reinem SiO_2 nach Stöber hergestellt	55
Abbildung 11: TEM-Aufnahme einer Probe mit 20 ppm Platin, Teilchengröße \varnothing 139 nm	56

Abbildung 12: TEM-Aufnahme einer Probe mit 20 ppm Rhodium, Teilchengröße \varnothing 150 nm	57
Abbildung 13: TEM-Aufnahme einer Probe mit 100 ppm Palladium, Teilchengröße \varnothing 206 nm	57
Abbildung 14: DTA-Analyse eines reinen SiO ₂ -Materials nach Stöber hergestellt, Vortrocknung bei 120 °C	59
Abbildung 15: Dehydratations- und Dehydroxylierungsvorgänge mit Abnahme der vicinalen und geminalen Silanolgruppen zur Veranschaulichung nach Zhuravlev [33] bei Calcinierung von SiO ₂	60
Abbildung 16: DTA-Messung eines mit 50 ppm Pd dotierten Feststoffstandards, Vortrocknung bei 120 °C	61
Abbildung 17: Zunahme der Unsicherheiten (Fehler) von spurenanalytischen Daten mit kleiner werdenden Gehalten, Trichterfunktion nach Horwitz	65
Abbildung 18: Arbeitsbereich der Kalibrierung mit wässrigen Pd-Standards (N=5, P=0,9).....	66
Abbildung 19: Arbeitsbereich der Kalibrierung mit wässrigen Pt-Standards (N=3, P=0,9).....	67
Abbildung 20: Arbeitsbereich der Kalibrierung mit wässrigen Rh-Standards (N=3, P=0,9).....	67
Abbildung 21: Atomisierungssignale einer synth. Kalibriersubstanz mit 20 ppm Platin, a) ohne HF, b) mit 10 μ L 20 % HF	69
Abbildung 22: Atomisierungssignale einer synth. Kalibriersubstanz mit 20 ppm Rhodium, a) ohne HF, b) mit 10 μ L 20 % HF.....	70

Abbildung 23: Atomisierungssignale einer synth. Kalibriersubstanz mit 15 ppm Palladium, a) ohne HF, b) mit 10 µL 20 % HF	70
Abbildung 24: Kalibriergeraden der Rhodium- und Palladiumbestimmungen (N=3), jeder Diagrammpunkt steht für einen Aufschluss.....	79
Abbildung 25: Vergleich von Kalibriergeraden mit Lösungen aus H ₂ PtCl ₆ und Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	80
Abbildung 26: Untersuchung Probe 5B (CRM No. 2532-83) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 244,791 nm, Fe- Linie: 244,771 nm.....	88
Abbildung 27: Untersuchung Probe 5B (CRM No. 2532-83) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 247,642 nm, Fe- Linien: 247,666 nm, 247,687 nm.....	89
Abbildung 28: Untersuchung Probe 6B (CRM No. 3616-87) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 244,791 nm, Fe- Linie: 244,771 nm.....	89
Abbildung 29: Untersuchung Probe 6B (CRM No. 3616-87) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 247,642 nm, Fe- Linien: 247,666 nm, 247,687 nm.....	90
Abbildung 30: Bildung des Pd-Dimethylglyoximkomplexes ersichtlich aus Anstieg der Stromstärke mit der Zeit bei gleichbleibender Analytkonzentration.....	93
Abbildung 31: Typisches Voltammogramm der Palladiumbestimmung, hier 2,4 ppb Pd, Halbstufenpotential -0,61 V	94
Abbildung 32: Mögliche Strukturen in der Reaktionslösung	98
Abbildung 33: Darstellung vicinaler und geminaler OH-Gruppen prädestiniert für Metallbindungen	99
Abbildung 34: Chelatbindung in Lösung schematisch dargestellt	100
Abbildung 35: Vergleich verschiedener Kalibriermethoden für Palladium	107

Abbildung 36: Vergleich verschiedener Kalibriermethoden für Platin	107
Abbildung 37: Vergleich verschiedener Kalibriermethoden für Rhodium	108

Tabellenverzeichnis

Tabelle I: Relevante Konzentrationen in den verwendeten Referenzmaterialien (jeweils aus den Zertifikaten der CRMs).....	6
Tabelle II: Nachweisgrenzen verschiedener spurenanalytischer Bestimmungsmethoden [ng/mL]	12
Tabelle III: Relative Standardabweichungen (RSD) für Bestimmungen in wässrigen Lösungen.....	21
Tabelle IV: Standardabweichungen der Intensitätsbestimmung für Wiederholmessungen von Feststoffen mit annähernd gleicher Einwaage	22
Tabelle V: Physikalische Eigenschaften der Platingruppenmetalle	26
Tabelle VI: Schritte im Sol-Gel-Prozess	30
Tabelle VII: Einflüsse von verschiedenen Herstellungsparametern auf die Kugelgröße des reinen SiO ₂ : Zentrifugiergeschwindigkeit, Trocknung in verschiedenen Öfen (R = Rohrofen, M = Muffelofen), Trocknungstemperatur	35
Tabelle VIII: Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten einiger Reaktionen, die im Stöberansatz ablaufen können	41
Tabelle IX: Konzentration binärer Komplexe im Stöberansatz.....	42
Tabelle X: Zusammenfassung der Rücktauschuntersuchungen	46
Tabelle XI: Auswertung der NMR-Messung „CP“	48
Tabelle XII: Ergebnisse der Stickstoff-Tieftemperaturmethode und der Quecksilber- Porosimetrie für undotierte SiO ₂ -Materialien.....	52

Tabelle XIII: Ergebnisse der Stickstoff-Tiefemperaturmethode für Feststoffstandards	54
Tabelle XIV: Mittelwerte der Durchmesser von TEM-vermessenen SiO ₂ -Kugeln	56
Tabelle XV: Ergebnisse der Elementaranalyse eines Feststoffstandards mit 17,2 ppm Pt	62
Tabelle XVI: Nomenklatur der Kalibrierstrategien	66
Tabelle XVII: Kenndaten der Kalibrierungen für Palladium, Platin und Rhodium	68
Tabelle XVIII: Homogenitätsergebnisse verschiedener Feststoffstandards	71
Tabelle XIX: Temperaturprogramm Mikrowelle	73
Tabelle XX: Zusammensetzungen von Proben- und Kalibrierlösungen nachfolgender Tabellen.....	77
Tabelle XXI: Wiederfindungen [%] für vier Konzentrationsstufen, 1. Durchlauf.....	78
Tabelle XXII: Wiederfindungen [%] für vier Konzentrationsstufen, 2. Durchlauf.....	81
Tabelle XXIII: Wiederfindungen [%] für vier Konzentrationsstufen, 3. Durchlauf	81
Tabelle XXIV: Zusammensetzung von Proben- und Kalibrierlösung bei Aufschluss von Feststoffstandards	83
Tabelle XXV: Wiederfindungsraten der Metalle in Feststoffstandards, 4. Durchlauf ...	84
Tabelle XXVI: Analytgehalte des zertifizierten Referenzmaterials CRM 2532-83 nach Aufschluss, in Klammern Prozentsatz vom zertifizierten Wert.....	87
Tabelle XXVII: Messbedingungen der voltammetrischen Palladiumbestimmung	92
Tabelle XXVIII: Wiederfindungsraten für Aufschlüsse von Pd-Feststoffstandards	95
Tabelle XXIX: Analytrückstände in Reaktionslösungen.....	96

Tabelle XXX: Ausbeuteermittlung bei verschiedenen Proben.....	97
Tabelle XXXI: Gegenüberstellung der gemessenen Intensitäten bei Proben mit Platindotierung.....	101
Tabelle XXXII: Die Reproduzierbarkeit der Platindotierung mit Hilfe von Wiederfindungsraten.....	104
Tabelle XXXIII: Die Reproduzierbarkeit der Palladiumdotierung mit Hilfe von Wiederfindungsraten.....	104
Tabelle XXXIV: Die Reproduzierbarkeit der Rhodiumdotierung mit Hilfe von Wiederfindungsraten.....	104
Tabelle XXXV: Kenndaten der Kalibrierungen für Palladium	107
Tabelle XXXVI: Kenndaten der Kalibrierungen für Platin.....	108
Tabelle XXXVII: Kenndaten der Kalibrierungen für Rhodium.....	108
Tabelle XXXVIII: Daten des F-Tests	110
Tabelle XXXIX: Daten des t-Tests für Palladium.....	111
Tabelle XL: Daten des t-Tests für Platin	111
Tabelle XLI: Daten des t-Tests für Rhodium	111

Abkürzungsverzeichnis

AdSV	– Adsorptive Stripping Voltammetrie
BAM	– Bundesanstalt für Materialforschung
BET	– Brunauer-Emmet-Teller (Messverfahren)
BG	– Bestimmungsgrenze
CRM	– Certified reference material (zertifiziertes Referenzmaterial)
DPCSV	– Differential pulse cathodic stripping voltammetry
ICP-MS	– Inductive coupled plasma mass spectrometry
IEP	– isoelektrischer Punkt
LA-ICP-MS	– Laser-ablation inductive coupled plasma mass spectrometry
NMR	– Nuklear-Magnetische Resonanz
NWG	– Nachweisgrenze
PGE	– Platingruppenelemente
RSD	– relative standard deviation (Standardabweichung)
SS-GF-AAS	– solid-sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry
STPF	– Stabilized Temperature Platform Furnace
TEM	– Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	– Tetraethoxysilan
TG-DTA	– Thermogravimetrie-Differentielle-Thermoanalyse
TMOS	– Tetramethoxysilan
TPR	– Temperatur-Programmierte Reduktion

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Eine wesentliche Richtung der Analytik mit ihren ganz eigenen Problemen ist die Spurenanalytik. Die moderne Spurenanalytik entwickelt sich zu immer niedrigeren Analytgehalten, im Extremfall bis in den ppq - Bereich, d.h. ein Spur-Matrix-Verhältnis von 1 zu 10^{15} (!) und zu kleineren Probemengen. Man unterscheidet in Makroproben (Grammbereich), Mikroproben (Mikrogrammbereich) und Ultramikroproben (Nanogrammbereich). Eine moderne und gut handhabbare Methode für die Analyse von festen Mikroproben ist die direkte Atomspektroskopie.

Ziel der Arbeit ist es, für die Bestimmung von Spuren der Platingruppenelemente (PGE, auch Platinmetalle) Platin, Palladium und Rhodium mittels direkter SS-GF-AAS (direkte Festkörper-Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie) feste synthetische Kalibrierstandards (Kalibriersubstanz, Feststoffstandard) zu entwickeln, zu charakterisieren und analytisch zu testen. Als Matrix für die Kalibriersubstanzen wurde SiO_2 gewählt, da feste natürliche Proben häufig silikatischen Ursprungs sind wie z.B. Stäube, Böden und Gesteine. In vorangegangenen Arbeiten wurden schon erfolgversprechende Ergebnisse für die Synthese des SiO_2 durch den Sol-Gel-Prozess erhalten. Die Synthesebedingungen sollen optimiert werden, um eine Matrix mit guten Eigenschaften hinsichtlich Geometrie, Homogenität, Stabilität und Reproduzierbarkeit als Ausgangsbasis für die Präparation von Kalibrierstandards zu entwickeln. Der Sol-Gel-Prozess (basisch katalysierte Hydrolyse von Tetraethoxysilan = TEOS) wurde physikalisch, festkörperanalytisch und chemisch-analytisch ausführlich untersucht und begleitet.

Die SiO_2 -Matrix wird mit Platinmetallspuren dotiert und das Endprodukt auf seine analytische Eignung als Kalibrierstandard untersucht. Die Platinmetalle wurden in dieser Arbeit als Dotanden (Dotierungsstoff, Dotiermittel) gewählt, da für die atomspektroskopischen Bestimmungen von Platinmetallspuren in Feststoffen kaum Referenzmaterialien bekannt sind. Notwendigkeiten von Platinspurenbestimmungen leiten sich einerseits vom technologischen Fortschritt ab (platinmetallhaltige Bauelemente als Katalysatoren in PKWs, Verwendung von platinmetallhaltigen Katalysatoren bei wichtigen

technologischen Prozessen), aber ebenso von einer verstärkten Nutzung von Platinverbindungen in der Medizin (Kanzerothek, Zahnfüllungen).

Die analytische Bewertung und Testung der synthetischen Standards hinsichtlich ihrer Eigenschaften und besonders ihrer analytischen Anwendbarkeit erfolgte mittels Atom-spektroskopie in unterschiedlichen methodischen Varianten (GF-AAS, SS-GF-AAS). Zur festkörperanalytischen Charakterisierung der SiO₂-Matrix und der chemischen Untersuchung des Sol-Gel-Prozesses wurde eine Vielzahl von Methoden eingesetzt, z.B. NMR, BET, TEM. Dies erforderte eine gut organisierte und abgestimmte Kooperation mit leistungsfähigen Instituten und wissenschaftlichen Einrichtungen.

Eine Zusammenführung der Daten und deren kritische Interpretation unter Einbeziehung statistischer Methoden und Algorithmen runden die Arbeit ab. Sie leistet damit einen Beitrag zur atomspektroskopischen Bestimmung von Platinspuren in Mikroobjekten. Sie ist in ihrem wissenschaftlichen Anliegen modern, aber insbesondere durch die ausführliche Untersuchung des Sol-Gel-Prozesses und der festkörperanalytischen Charakterisierung der SiO₂-Matrix sehr praxisrelevant.

2 Referenzmaterialien

2.1 *Definition, Nutzen, Arten*

Definitionsgemäß ist ein zertifiziertes Referenzmaterial (certified reference material, CRM) eine Substanz oder ein Material von ausreichender Homogenität, von der bzw. dem ein oder mehrere Merkmale so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden können. Ein Referenzmaterial kann aus einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem festen Stoff bestehen. Beispiele sind Wasser für die Kalibrierung von Viskosimetern, Saphir als Wärmekapazitätsnormal in der Kalorimetrie und Kalibrierlösungen in der chemischen Analytik. Referenzmaterialien können reine chemische Substanzen, natürliche oder synthetische Mischungen, angereicherte und nicht angereicherte „real-life“-Proben oder Referenzobjekte sein [1]. Die Kalibriersubstanz sollte dem Messobjekt so ähnlich wie möglich sein, wobei immer ein Kompromiss zu suchen ist zwischen „so real wie möglich“ und „stabil und homogen“, so dass die niedrigste mögliche Unsicherheit erreicht werden kann [2]. Der Einsatz von CRMs ist vielfältig und reicht von der Verwendung direkt zur Kalibrierung, der Kontrolle einer Kalibrierung, der Bewertung von Messverfahren bis zur Validierung analytischer Verfahren. Sie stellen damit in bestimmten Grenzen die Vergleichbarkeit und Richtigkeit einer Messung sicher. Referenzmaterialien sollten daher so oft wie möglich eingesetzt werden.

In dieser Arbeit soll zwischen Referenzmaterial und Standard (Feststoffstandard, Kalibriersubstanz) unterschieden werden. Aus einem selbst hergestellten, „hauseigenen“ Standard kann durch Zertifizierung ein Referenzmaterial werden. Es muss dann eine Validierung durchlaufen, die den Nachweis der Zuverlässigkeit einer Methode erbringt und dokumentiert. Die Validierung ist ein umfangreicher Prozess in verschiedenen Ebenen und führt von formalen Kriterien über interne und externe Methodenvergleiche und die Ringanalyse zu einem zertifizierten Referenzmaterial. Aufgrund der streng überwachten Zertifizierung sind CRMs relativ teuer; 50 g können bis zu 500 Euro kosten.

Ausgangspunkt für die Herstellung von Feststoffstandards können natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Substanzen sein. Natürliche Materialien können je nach Problemstellung anorganischer Herkunft sein, wie Gesteine, Stäube oder Böden, oder organischer Herkunft, wie Algen, Milchpulver oder Fischleber. Sie müssen gut aufbereitet werden, wobei Trocknung und intensives Mahlen zur Sicherung der Homogenität zählen [3]. Durch geeignete Methoden muss der Metallgehalt in den Referenzmaterialien genau bestimmt werden, um daraus ein CRM zu machen. Natürliche Referenzmaterialien haben den Vorteil, der realen Probe in Zusammensetzung, Analytgehalt und Bindungsform des Analyten sehr nahe zu kommen, wenn beispielsweise getrockneter Fisch zertifiziert wurde und die Realprobe eine Fischart ist. Eine solch optimale Matrixanpassung gelingt allerdings selten. Nachteilig bei natürlichen Referenzmaterialien kann der vorgegebene und unveränderliche Analytgehalt sein. Hat man für eine bestimmte Problemstellung nur ein passendes Material zur Verfügung, so muss eine Kalibrierung mit Feststoffstandards durch Einwaageabstufung erfolgen und zieht oft die in Abschnitt 3.6 beschriebenen Fehler nach sich. Auch kann in natürlichen Referenzmaterialien die Analytverteilung schwanken, d.h. die Homogenität für kleine Einwaagen (50 - 500 µg) schlecht sein.

Dem gegenüber stehen die synthetisch hergestellten Kalibriersubstanzen. Sie sind meist in der Herstellung kostengünstig und die Anpassung an die Probenmatrix durch Mischung verschiedener Verbindungen ist möglich. Zudem kann die Homogenität durch die Herstellung beeinflusst werden und der Metallgehalt für jede Realprobe angepasst werden. Allerdings muss der Metallgehalt in jeder hergestellten Substanz neu bestimmt werden, was bei begrenzter Anzahl von Analysemethoden im hauseigenen Labor schwierig ist. Zusätzlich kann die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses geringen Schwankungen ausgesetzt sein.

Interessant ist die Frage nach der Bindungsform bei Feststoffstandards. Für bestimmte Messmethoden ist es aufgrund der Wechselwirkung der Matrix mit dem Analyten wichtig, dass der Analyt in derselben Bindungsform wie die Probe vorliegt. Die natürlichen Materialien werden vor ihrer Zertifizierung stets bis zu einer bestimmten Korngröße gemahlen und gemischt, um eine bestimmte Homogenität zu erreichen. Während dieses

Vorgangs kann es insbesondere bei sehr geringen Analytkonzentrationen zu tribochemischen Reaktionen kommen, welche die Bindungsform und auch Matrixbestandteile verändern können. Dieser Problematik entgeht man mit der Herstellung synthetischer Kalibriersubstanzen, welche durch ihre Herstellung schon eine ausreichende Homogenität aufweisen und nicht gemahlen werden müssen. Methoden und Strategien zur Herstellung synthetischer Kalibriersubstanzen werden in Abschnitt 2.4 diskutiert.

2.2 Kriterien zur Wahl eines Referenzmaterials

Die Wahl eines zertifizierten Referenzmaterials zur Kalibrierung oder zur Überprüfung einer Kalibrierung sollte sehr sorgfältig erfolgen und das Material mit statistischen Methoden auf seine Eignung hin untersucht werden. Das Referenzmaterial sollte der Probe bzw. dem Standard in Zusammensetzung der Matrix und Konzentration der zu bestimmenden Analyten so ähnlich wie möglich sein. Die Homogenität des Referenzmaterials muss für die verwendeten Mengen der Analysenmethode ausreichend gut sein. Vorwiegend in älteren Zertifikaten fehlen häufig Aussagen zur Homogenität, oder es wird von einer mittleren Probemenge von 200 mg (für SS-GF-AAS werden aber höchstens 1 mg benötigt) ausgegangen, so dass die Homogenität für die zu überprüfende Methoden erst nach dem Kauf des Referenzmaterials bestimmt werden kann. Die Auswahl an Referenzmaterialien für einen bestimmten Analyten ist oft sehr begrenzt, so dass es nur die Wahl zwischen anorganischer oder organischer Matrix und einigen wenigen Konzentrationsstufen gibt. Durch Vergleich der Anstiege der Kalibriergeraden aus Referenzmaterial und Standard muss dann die Eignung des Referenzmaterials geprüft werden. Die Forderung nach Vergleichbarkeit der Vertrauensintervalle für die bestimmten Analytgehalte ist unter diesen Umständen nicht einzuhalten und muss bei der Auswertung der Validierung beachtet werden.

Im Fall der Platingruppenmetalle ist das Angebot an Referenzmaterialien stark begrenzt. Zudem sind die PGE-Konzentrationen entweder aufgrund ihres natürlichen Ursprungs sehr gering (30 - 500 ng/g) oder durch Zertifizierung industrieller Abfälle wie Autokatalysatoren sehr hoch (1000 - 4000 µg/g). Die benötigten PGE-Konzentrationen von über

1 ppm und unter 100 ppm waren nur in fünf verschiedenen kommerziell erhältlichen Referenzmaterialien zu finden. Da es sich bei diesen Materialien um natürlich vorkommende Erze handelt, mussten bei der Bestimmung mittels SS-GF-AAS zusätzliche Matrixeffekte durch hohe Eisen-, Nickel- und Schwefelgehalte hingenommen werden. Relevante Konzentrationen der erworbenen CRMs sind Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I: Relevante Konzentrationen in den verwendeten Referenzmaterialien (jeweils aus den Zertifikaten der CRMs)

Element	Konzentrationen der Analyten [$\mu\text{g/g}$]				
	CRM 2532-83	CRM 3616-87	SARM 7B	SARM 64	SARM 65
Platin	$16,6 \pm 1,50$	$3,1 \pm 0,3$	$3,74 \pm 0,045$	$0,475 \pm 0,013$	$2,64 \pm 0,0433$
Palladium	$51,5 \pm 2,60$	$17,6 \pm 0,6$	$1,54 \pm 0,032$	$0,210 \pm 0,014$	$1,28 \pm 0,0408$
Rhodium	$3,72 \pm 3,72$	$1,13 \pm 0,08$	$0,24 \pm 0,015$	$0,080 \pm 0,0048$	$0,522 \pm 0,0174$
	Zusammensetzung der Matrix [%]				
Fe	51,51	49,68			
S	23,15	34,00	0,4	0,0096	0,019
Al ₂ O ₃	0,30	0,31	8	15,1	13,3
SiO ₂	0,21	1,27	52	15,5	17,3
Cu	7,00	5,56	0,1		
Ni	12,87	4,74	0,2	0,097	0,13
MgO			20	11,0	13,9
FeO			9		
CaO			5	2,23	1,52
Fe ₂ O ₃			2	24,4	24,4
Cr ₂ O ₃				30,5	29,2

2.3 Herstellung von Feststoffstandards

Für die Herstellung von Feststoffstandards ist es wichtig zu wissen, welche analytischen Methoden damit validiert werden sollen. Diese Überlegung rührt zum einen aus der Tatsache, dass Matrixbestandteile nicht prinzipiell zu Störungen des Messsignals führen, sondern methodenspezifisch auftreten. Beispielsweise führen oberflächenaktive, organische Substanzen in der Voltammetrie zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen mit schlechten Nachweisgrenzen (NWG). Dieselben Stoffe stellen in der AAS kein

Problem dar, da sie sich leicht verdampfen lassen und zum Zeitpunkt der Messung bereits aus dem Absorptionsvolumen herausgetragen sind. Auch ist die Probenmenge für eine Einzelanalyse zu beachten, da hiermit Forderungen an die Homogenität der Analytverteilung verknüpft sind und die Probenmenge einen Einfluss auf das Analysensignal hat [4].

Um für die Feststoff-AAS Referenzsubstanzen herzustellen, ist es essentiell, die Matrixeinflüsse der Realprobe auf das Analytsignal genau zu kennen. Die Referenzsubstanz soll die Matrix, die Analytverteilung in den verschiedenen Probenkomponenten sowie die Analytkonzentration der Realprobe widerspiegeln. Zusätzlich ist die Kenntnis der Bindungsform der Analyten, also ihre Oxidationsstufe und Bindungspartner für die AAS von Bedeutung, denn der Matrixeffekt kann durch die unmittelbare Umgebung des Analyten bestimmt werden. Die bei der Atomisierung zu erreichende Temperatur hängt zwar vom Element ab, ist jedoch immer sehr hoch (1600-2400°C). Solch hohe Temperaturen lassen vermuten, dass Verbindungen in der Matrix zerfallen und neue thermisch stabilere Verbindungen bilden. Auch der Analyt wird die Bindungen zu seinen bei Raumtemperatur stabilen Partnern lösen und mit anderen Bindungspartnern neue Verbindungen bilden. Unter diesen komplizierten, schwer zu erfassenden Reaktionsbedingungen ist ein Konstanthalten aller Parameter zwischen Referenzsubstanz und Probe unbedingt erforderlich. Nur so kann die Vergleichbarkeit von Kalibrierung und Probenmessung erreicht und die Richtigkeit des Analyseergebnisses gewährleistet werden.

Nach der Herstellung der Feststoffstandards muss die Frage der Richtigkeit von Analyseergebnissen mit Kalibrierungen dieser Standards beantwortet werden. Die Richtigkeit eines Analyseergebnisses, also die Nähe zum wahren Wert, lässt sich über die Wiederfindung des Analyten in einem zertifizierten Referenzmaterial bestimmen. Man kann mit den zu testenden Materialien Kalibriergeraden erstellen und bereits zertifizierte Referenzmaterialien damit bestimmen gemäß Informationsschrift der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung): „Referenzmaterialien werden entweder direkt zur Kalibrierung eingesetzt oder dienen zur Kontrolle der Kalibrierung. Sie stellen damit in bestimmten Grenzen die Vergleichbarkeit und Richtigkeit einer Messung sicher.“[5] Bei Erreichen des zertifizierten Wertes, wird das selbst hergestellte Referenzmaterial als

tauglich für diese Art von Messungen angesehen. Steht kein Referenzmaterial zur Verfügung, so ist auch ein Vergleich des Ergebnisses durch Messungen mit weitgehend unabhängigen Methoden gleicher Unsicherheit möglich.

2.4 Anforderungen an Feststoffstandards für SS-GF-AAS

Aus den vorangegangenen Abschnitten lassen sich die folgenden Forderungen ableiten:

1. homogen verteilter Analyt im gesamten Material, auch bei kleinen Analysenmengen (50 - 200 µg),
2. sicher bestimmter wahrer Wert der Analytkonzentration,
3. Matrix des Feststoffstandards entspricht der Probenmatrix,
4. Analytkonzentration (Metallgehalt) entspricht in etwa dem der Probe (die in den Ofen eingebrachte Matrixmenge hat einen großen Einfluss auf das Analytsignal),
5. Bindungsform des Metalls gleicht der in der Probe,
6. Stabilität, luft- und feuchtigkeitsunempfindlich, lagerbar.

Konkrete Umsetzungen zum Erreichen der Anforderungen bei der Herstellung synthetischer Feststoffstandards:

1. monodisperse Partikelgrößenverteilung, Partikelgröße im unteren µm-Bereich bzw. kleine, kugelige Partikel, Zugabe des Analyten direkt bei chemischer Reaktion zum Matrixmaterial,
2. Herstellung einer anorganischen Matrix aus SiO₂ zur Analyse von Bodenproben, Katalysatoren, umweltrelevante Matrices,
3. Variation der Metallgehalte über einen großen Bereich, Herstellung je nach Wunsch,
4. Bestimmung der wahren Analytkonzentration mit möglichst mehreren unabhängigen Messverfahren in verschiedenen Labors,
5. Bindungsformanalyse, Testung über Atomisierungseigenschaften der Materialien (wenn gleich, ist anzunehmen, dass die Bindungsform gleich ist),
6. Testung der Materialien hinsichtlich Metallkonzentration, Homogenität und Stabilität nach längerem Lagern.

Die Partikelgröße und auch -form des Feststoffstandards ist entscheidend, da davon Metallgehalt und Homogenität abhängen. In der Regel haben feinere Teilchen einen höheren Gehalt als gröbere. Da die Probenahme zufällig erfolgen soll, müssen die Partikelgrößen monodispers verteilt sein. Es konnte gezeigt werden, dass ein natürliches Material mit extrem kleiner und schmaler Teilchengrößenverteilung die Möglichkeit bietet, dieses Material für die quantitative Analyse mit mikroanalytischen Techniken wie der LA-ICP-MS oder der SS-GF-AAS mit mg-Mengen oder weniger an Probenmaterial einzusetzen [6].

Zum Erreichen der gestellten Forderung werden im Wesentlichen folgende Strategien angewendet: Eine synthetisch hergestellte Matrix wird nach Zusatz und eventuellem Eintrocknen des (der) Dotanden in einem oder mehreren Schritt(en) durch Mahlen in einer Mühle zerkleinert und homogenisiert [7]. Im Falle metallischer Standards kann sich noch ein Schmelzen der Probe anschließen [8]. Außerdem sollen das Ionenimplantationsverfahren [9] und die Präparation von „dip standards“ erwähnt werden [10]. Eine Zwischenstellung nimmt das Konzept der feststoffverdünnten Standards ein. Hierbei wird eine hohe Analytkonzentration eines natürlichen oder synthetischen Referenzmaterials durch sorgfältiges Mischen mit einer synthetischen Matrix verdünnt. Oft wird für diese Aufgabe spektralreiner Kohlenstoff verwendet. Ein weiterer Weg ist der Einbau der Analyten während der Synthese der Matrix. Hier kommen der Sol-Gel-Prozess zur Synthese von anorganischen Polymeren wie Al_2O_3 , TiO_2 und SiO_2 sowie die Herstellung von organischen Polymeren in Frage.

3 Atom-Absorptions-Spektrometrie

3.1 Prinzip

Die Atomabsorptionsspektrometrie beruht auf der Absorption von elementspezifischer Strahlung durch Atome im Grundzustand desselben Elementes. Die Extinktion als negativer dekadischer Logarithmus von eingestrahelter Intensität und verbleibender Intensität nach Absorption durch die Probe ist das konzentrationsabhängige Messsignal. Dieses wird nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zur quantitativen Auswertung genutzt, da die Extinktion direkt proportional zur durchstrahlten Schichtdicke und der Anzahl der Analytatomatome im Atomisator ist.

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I_d} = k_{\lambda} \cdot N_0 \cdot l$$

Gleichung 1

A_{λ} - Extinktion

I_0 - Lichtintensität vor der Absorption

I_d - Lichtintensität nach der Absorption

k_{λ} - Extinktionskoeffizient

N_0 - Anzahl der Atome im Atomisator

l - durchstrahlte Schichtdicke

Die zur Messung benötigten Atome werden in einem Atomisator erzeugt. Dieser kann sowohl eine Gasflamme (Flammen-AAS) als auch ein Graphitrohr (Graphitefurnace-AAS, GF-AAS) sein. Ist das Graphitrohr für die Aufnahme von Graphitplattformen und damit zur Analyse von Feststoffen vorgesehen, spricht man von Solid-Sampling-Graphitefurnace-AAS, SS-GF-AAS, auch Feststoff-AAS). Gegenüber der Lösungsanalytik sind der geringe Zeitaufwand, die wenigen Kontaminationsmöglichkeiten und die Bestimmung aus kleinsten Probemengen ab ca. 20 µg bis ca. 20 mg (echte Mikromethode) als Vorteile zu nennen.

Nach Platzierung der Probe im Graphitrohr geht der Messung bei der GF-AAS ein proben- und elementspezifisches Temperaturprogramm voraus, das aus den Schritten Trocknen, Pyrolyse und Atomisierung besteht. Während des Trocknens und Pyrolysie-

rens (Veraschen) wird das Graphitrohr von Argongas durchströmt, um die Oxidation der Graphitteile des Ofens zu verhindern und Feuchtigkeit und Matrixbestandteile aus dem Absorptionsvolumen zu entfernen. Ziel des Temperaturprogramms ist die vollständige Trennung der Probenmatrix (Kationen, Anionen, Liganden, sonstige Probenbestandteile) vom Analyten. Im günstigsten Fall gelingt die vollständige Veraschung und Verdampfung der Matrix ohne Analytverlust vor der Atomisierung, und der Analyt liegt in einer bei der jeweiligen Temperatur stabilen Form vor. Im Atomisierungsschritt erfolgt die homolytische Dissoziation der Analytverbindung unter reduktiven Bedingungen idealerweise in der Gasphase, störungsfrei und vollständig, sodass der Analyt im nullwertigen Zustand vorliegt. Die nötigen Temperaturen von 1800 - 2500°C werden durch elektrothermische Widerstandsheizung im längs- oder querbeheizten Graphitrohr erreicht. Beste und vor allem reproduzierbare Atomisierungsergebnisse werden mit dem von Walter Slavin eingeführten Konzept des „Stabilized Temperature Platform Furnace“ (STPF) erreicht [63]. Damit sind vier Forderungen verknüpft:

1. schnelle Heizrate des Graphitrohrs (1500 - 2000 °C/s),
2. das Ausschalten erzwungener Gasströme während des Atomisierens,
3. Verwendung einer schnellen Elektronik zur Erfassung der Signale,
4. zeitintegrierte Extinktion des Signals.

Die Methode der AAS ist sehr selektiv, da die eingestrahlten Wellenlängen in einer elementspezifischen Hohlkathodenlampe erzeugt und auch nur von Atomen desselben Elements aufgenommen werden.

Die Empfindlichkeit der GF-AAS ist verglichen mit anderen Analysemethoden sehr gut (s. Tabelle II), jedoch gibt es zwischen den Elementen erhebliche Unterschiede. Die Elemente mit niedrigen Verdampfungstemperaturen haben in der Regel hohe Empfindlichkeiten und sehr niedrige Nachweisgrenzen bis in den unteren ppb-Bereich. Oft spielen sogenannte Modifier eine wichtige Rolle für das Erreichen niedriger Nachweisgrenzen, indem sie beispielsweise die Matrix verdampfen oder den Analyten in eine leichter flüchtige Verbindung umwandeln. Ausführliche Informationen über die Wirkungsweisen von Modifiern und ihre Aufgabe speziell in der Feststoff-AAS finden sich im Abschnitt 3.2.

Tabelle II: Nachweisgrenzen verschiedener spurenanalytischer Bestimmungsmethoden [ng/mL]

Element	SS-GF-AAS	GF-AAS	DPCSV	ICP-MS
Pd	0,3 ^a	1-3 ^b	50 ^{b,*}	0,0005 ^c
		0,09 ^c		0,03-0,2 ^b
Pt	1,2 ^a	2,0 ^c		0,002 ^c
		2-10 ^b	0,02-1,0 [pg/mL] ^b	0,01-0,1 ^b
Rh	0,24 ^a			0,0002 ^c
Cu	0,19 ^a	0,015 ^c		0,0002 ^c
Cd	0,007 ^a	0,002 ^c		0,00009 ^c
Pb	0,08 ^a	0,05 ^c		0,00004 ^c

a-NWG von Analytik Jena für AAS 5 bei flüssigen Proben von 20 µL, b-[11],

c- NWG von Perkin-Elmer [12], *- mit AdSV bestimmt

Die Vorteile der Feststoff-AAS liegen durch die nicht benötigte Aufschlusstechnik im geringen Kontaminations- und Analytverlustrisiko, dem geringen Verbrauch an Chemikalien, der schnellen Analysenzeit und der guten Automatisierbarkeit. Außerdem wird nur sehr wenig Probesubstanz (in dieser Arbeit 50 - 800 µg) pro Messung benötigt, und auch das Nachweisvermögen ist aufgrund der fehlenden Verdünnung durch Aufschlüsselung sehr gut. Die Feststoff-AAS bietet darüber hinaus wie kaum eine andere Methode die Möglichkeit, Homogenitätsprüfungen von Feststoffen bei kleinen Einwaagebereichen durchzuführen.

Störungen in der AAS werden in spektrale und nichtspektrale Störungen eingeteilt. Unter einer spektralen Störung versteht man

- das direkte Überlappen der Analysenlinie mit der Absorptionslinie eines anderen Atoms,
- die Absorption der Strahlung der Analysenlinie durch gasförmige Moleküle,
- die Absorption anderer, vom Monochromator nicht abgetrennter Strahlung aus der Strahlungsquelle durch Begleitsubstanzen,
- die Strahlungsstreuung durch Partikel im Absorptionsvolumen.

Die spektralen Störungen lassen sich durch die Wahl des Temperaturprogramms, die Beachtung des STPF-Konzeptes und mit Hilfe der Untergrundkorrektur minimieren

oder verhindern. Größere Schwierigkeiten bereiten Atomlinien, deren Absorptionslinie auf oder kurz neben der Analyselinie liegt. Die Deuteriumuntergrundkorrektur ist mit diesen spektralen Störungen häufig überfordert. Einen Ausweg bietet die neu entwickelte Continuum-Source-AAS, die durch ihre besonders hohe Auflösung von bis zu einem Tausendstel nm und der nachträglichen computerunterstützten Auswertung selbst schwierige spektrale Störungen abtrennen und die Analytbestimmung zuverlässig durchführen kann. Die entscheidenden Unterschiede sind in der Continuum-Source-AAS der Einsatz einer Xenon-Kurzbogenlampe als Kontinuumstrahler für den gesamten Spektralbereich vom nahen Vakuum-UV bis hin zum nahen Infrarot statt einer element-spezifischen Hohlkathodenlampe sowie die verfeinerte elektronische Signalerfassung mit computergesteuerter Auswertung, die auch die Untergrundkorrektur erfolgreich meistert [13].

3.2 *Matrixeffekt*

Unter den nichtspektralen Störungen ist der Matrixeffekt besonders signifikant. Der Matrixeffekt ist methodenspezifisch und soll hier nur für die Methode der SS-GF-AAS dargestellt werden. Unter einem Matrixeffekt in der GF-AAS versteht man die Einflüsse der Matrix auf das Atomisierungsverhalten und damit die Anzahl der zur Verfügung stehenden Analytotope im Absorptionsvolumen während des Messschritts. Die Effekte werden unterteilt in Gasphasen-, Verteilungs-, Ionisations-, Anregungs-, Dissoziations- und Verdampfungsstörungen und werden sichtbar in unterschiedlichen Peakformen (Erscheinungszeit, Anstieg, Breite, Struktur, Tailing) zweier Substanzen. Vor allem die beiden letztgenannten Störungen haben für die SS-GF-AAS Relevanz. Konkrete Auswirkungen haben die Störungen auf das Freisetzen eines Analyten aus dessen chemischer Umgebung. Dies kann aus einer sehr hohen Verdampfungstemperatur des Elements oder dessen starker Bindung in einem Komplex resultieren. Die Folge sind niedrige Atomisierungsraten (Anzahl der freigesetzten Atome pro Zeiteinheit), niedrige Atomisierungseffizienzen (Anteil der Analytotope im Messschritt von der Zahl der verfügbaren) und geringere Empfindlichkeiten. Während des Temperaturprogramms werden je nach Element und Matrix Pyrolysetemperaturen von bis zu 1500 °C nötig, die der

Veraschung und Verdampfung der Matrixbestandteile dienen sollen. Dabei können auch Verbindungen entstehen oder Liganden frei werden, die mit dem Analyten zu schwer verdampf- und atomisierbaren Komplexen reagieren, wie z.B. Carbide oder Silicide. Ein Matrixeffekt kann aber auch in die entgegengesetzte Richtung wirken, wenn ein Analyt aufgrund seines Bindungspartners zu vorzeitigem Verflüchtigen neigt, beispielsweise in der Pyrolysephase. Vom Fehlen eines Matrixeffekts kann man nur sprechen, wenn 100 % des Elements atomisiert werden und zur Bestimmung im Absorptionvolumen bereitstehen. Es ist selbst bei einer angesäuerten wässrigen Lösung von einem geringen Einfluss auf die Analytbestimmung auszugehen. Der Matrixeffekt eines stofflichen Systems ist nur in bezug zu einem anderen System quantifizierbar. In den Abschnitten 6.3 sowie 6.14 wird näher auf Matrixeffekte bei der Bestimmung von Platin, Palladium und Rhodium eingegangen.

Die Verringerung von Matrixeffekten und damit verbunden die bessere Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Bestimmungen kann in günstigen Fällen mit der sorgfältigen Optimierung des Temperaturprogramms oder durch das chemische Modifizieren der Matrix mit Hilfe sogenannter Modifier erreicht werden. Unterschiedlichste Modifier und deren Kombinationen sind seit ca. 25 Jahren in verschiedene Studien erprobt worden und sollen in zwei Richtungen wirken:

1. Das zu analysierende Element soll so gebunden werden, dass höhere Temperaturen zur Matrixentfernung (Pyrolyse) ermöglicht und damit Interferenzen vermieden werden. Gleichzeitig muss der Analyt jedoch bei der Atomisierung ebenso gut wieder freigegeben werden, damit das eigentliche Analysensignal nicht beeinträchtigt wird.
2. Die Vermeidung der Bildung von Carbiden im Graphitrohr soll durch die bevorzugte Bildung von Modifier-Graphit-Verbindungen erreicht werden, z.B. durch vorherige Beschichtung der Graphitoberfläche mit Wolfram, Tantal, Zirkonium oder Molybdän.

3.3 *Bestimmung niedriger Gehalte*

Die Bestimmung sehr niedriger Gehalte ist eine schwierige Aufgabe und bedarf der sorgfältigen Ausführung aller Analyseschritte. Eine Probe mit niedrigem Analytgehalt enthält außer den Analyten eine Matrix in großem Überschuss. Matrix ist jener Probenanteil, der den Analyten umgibt, aber selbst keine Analytsignale liefert. Die Matrix muss bei einer Messung möglichst abgetrennt werden, damit das Messsignal nur durch den Analyten erzeugt wird. Ist eine Trennung schwierig, kann die Matrix unspezifische Messsignale liefern, die Messung stören oder gar unmöglich machen. Für die Abtrennung von Matrixbestandteilen in festen Proben gibt es verschiedene Möglichkeiten, die auch die zwei Strategien in der Spurenanalytik aufzeigen - die Verbundverfahren und die instrumentellen Direktmethoden. Bei den Verbundverfahren erfolgt die Bestimmung des Analyten meist aus wässriger Lösung nach einer zum Teil aufwendigen Probenvorbereitung mit Aufschluss, Filtration, Einengen, selektiver Fällung oder Komplexbildung mittels hochempfindlicher Analysenmethoden. Verbundverfahren haben den Vorteil, dass störende Matrixbestandteile abgetrennt werden, der Analyt in einer Lösung vorliegt und eine große Anzahl von sehr empfindlichen Analysenmethoden zur Verfügung steht. Nachteilig wirken sich viele Vorbereitungsschritte aus, weil sie zur Verunreinigung der Probe mit zusätzlichen Störsubstanzen, zum Eintrag von Analyt aus eingesetzten Chemikalien oder zum Verlust von Analyt durch Wandadsorptionen oder durch Verflüchtigung beitragen können. Verbundverfahren können dann einen Beitrag zur Spurenanalytik liefern, wenn die Anzahl der Probenvorbereitungsschritte verringert werden kann, z.B. durch die Verwendung einer Mikrowelle für Aufschlüsse, und wenn der Eintrag oder Austrag von Analyt kontrolliert wird.

Den Verbundverfahren stehen die instrumentellen Direktmethoden gegenüber, deren Messungen auf physikalischen Prinzipien beruhen. Hier stehen für die Analyse von Feststoffen Messmethoden wie SS-GF-AAS im Vordergrund, die so gut wie keine Probenvorbereitungsschritte beinhalten bzw. bei denen die Matrixabtrennung durch elektrophoretisches Verdampfen im Messgerät der Analytbestimmung vorgeschaltet ist. Ein weiterer Vorteil ist die Verwendung von nur sehr geringen Probenmengen, wodurch

medizinische Fragestellungen, wie die Bestimmung von Platin in Zellproben, möglich werden.

3.4 Mikromethoden

Besonders schwierig - aber an Bedarf zunehmend - ist die Spurenbestimmung in Mikroproben (s. auch Horwitz-Diagramm Abbildung 17). Als Mikromethoden bezeichnet man die Analysenverfahren, bei denen ein Gehalt in einer sehr geringen Probenmenge ($< 1 \text{ mg} = \text{Mikroprobe}$) bestimmt werden soll. Es gibt nur wenige Methoden, die dieser Definition standhalten. Hier sind LA-ICP-MS und SS-GF-AAS zu nennen. Bei diesen Analysenverfahren entfällt auch eine Probenvorbereitung, die bei solch geringen Probenmengen und den niedrigen Analytgehalten zu noch niedrigeren Gehalten in der Analysenprobe führen würde. Daher sind die Feststoffmethoden besonders für die Spurenanalytik geeignet. Jedoch sind beim Einsatz von Probenmengen $< 1 \text{ mg}$ einige spezielle Anforderungen zu beachten. So muss die Substanz eine geeignete Körnung aufweisen (Partikelgrößen $< 100 \text{ }\mu\text{m}$) und eine Probe von einigen μg muss den Analytgehalt der Gesamtprobe repräsentieren. Da man solch niedrige Einwaagen nicht reproduzieren kann, muss der Analysenwert immer auf eine Standardeinwaage normiert werden (z.B. Intensität/mg).

Im Vergleich zur Lösungsanalytik sind die Standardabweichungen der Feststoffanalytik erheblich größer. Dies kommt dadurch zustande, dass vom Feststoff jeweils eine neue Probe untersucht wird, während für eine Aufschlusslösung eine größere Menge Feststoff aufgeschlossen wird und aus dieser Parallelproben genommen werden. Die Standardabweichungen sind also nicht direkt vergleichbar. Dennoch sind relativ große Standardabweichungen zu beobachten, die sich auf Probenahmefehler und speziell Homogenitätsprobleme zurückführen lassen.

3.5 Probenvorbereitung mittels Mikrowellenaufschluss

Die Probenvorbereitung nimmt in der Kette der Analysenschritte einen großen Raum ein. Mehr als 60 % der Analysenzeit einer Probe sowie große Mengen an Chemikalien werden für herkömmliche Aufschlussverfahren benötigt. Ziel des Probenaufschlusses ist es, die intensiven Wechselwirkungen von Matrix und Analyten aufzuheben, beide möglichst vollständig voneinander zu trennen und den Analyten in gelöste Form zu bringen. Analytverluste und Kontaminationen müssen ausgeschlossen werden. Vor allem bei komplexen Matrices wie Schlämmen, Aschen, Gesteinen, Böden oder Sedimenten ist die Probenvorbereitung nicht durch Mahlen, Waschen und einfaches Lösen zu bewältigen. Diese Materialien müssen einem Aufschluss unterzogen werden, in dem die schwerlöslichen Bestandteile wie Silikate aufgebrochen und die Analyten freigesetzt werden. Die sehr zeit- und chemikalienaufwendige Prozedur eines Aufschlusses kann mit Hilfe eines Mikrowellendrucksystems wesentlich verkürzt und vereinfacht werden. In geschlossenen Gefäßen (Quarz oder Teflon TFM) werden Probe und Aufschlusschemikalien direkter Mikrowellenstrahlung ausgesetzt, wodurch eine gleichmäßige Erhitzung von innen heraus erfolgen kann. Durch den resultierenden Druck sieden die Aufschlusssäuren weit oberhalb ihres „normalen“ Siedepunktes und erreichen so eine höhere Aufschlusseffizienz. Die damit verbundene Zeitersparnis ermöglicht einen höheren Probendurchsatz. Ein geschlossener Aufschlussbehälter verhindert außerdem den Verlust flüchtiger Analytverbindungen und eindringende Kontaminationen. Von großem Vorteil ist ein Mikrowellensystem, welches den Aufschluss mit einem nachfolgenden Abdampfschritt verbindet, wodurch die Probe zusätzlich aufkonzentriert werden kann.

3.6 Kalibriertechniken

Relative Analysenmethoden wie die AAS sind kalibrierbedürftig, d.h. in einer Kalibrierfunktion wird vor der Probenmessung der Zusammenhang zwischen Messgröße y und Gehalt x ermittelt [14]. Für eine Kalibrierung ist es unerheblich, ob die Methode wäh-

rend der Messung 100 % des Analyten erfasst oder nur 80 %, solange die Bedingungen für Kalibrierprobe und Analysenprobe konstant gehalten werden.

3.6.1 Kalibrierkurvenmodell

Prinzipiell ist eine Kalibrierung mit wässrigen Standards nach dem Kalibrierkurvenmodell durch Volumenabstufung oder durch Konzentrationsabstufung durchführbar. Bei der Volumenabstufung wird nur eine Kalibrierkonzentration eingesetzt, was den Fehler bei der Herstellung der Konzentration klein hält. Es treten jedoch größere Schwankungen bei der Dosierung der unterschiedlichen Volumina auf. Bei der Probe muss man sich für ein Volumen entscheiden und bekommt möglicherweise einen systematischen Fehler in der Bestimmung. Darüber hinaus bleibt bei der Volumenabstufung das Analyt-Matrixverhältnis für jeden Kalibrierpunkt gleich. Selbst wenn bei einer Probe durch das eingesetzte Volumen die Analytmenge innerhalb der Kalibrierung liegt, kann das Analyt-Matrixverhältnis verschieden sein und bei nicht vollständiger Matrixfreiheit bzw. -abtrennung ebenfalls zu systematischen Fehlern führen.

Die realen Verhältnisse in einer Probe lassen sich nur durch Kalibration mittels Konzentrationsabstufung erfassen. Dabei werden gleiche Volumina mit unterschiedlichen Konzentrationen pipettiert. Es können herstellungsbedingte Schwankungen bei den Konzentrationen auftreten, jedoch wird der immer gleiche Volumenfehler bei Kalibrierung und Probe automatisch korrigiert. Bei einer Kalibration durch Konzentrationsabstufung ist das Analyt-Matrixverhältnis bei jedem Kalibrierpunkt verschieden, d.h. bei höherem Analytgehalt ist im gleichen Volumen weniger Matrix enthalten. Hintergrund dieser Aussage ist die Tatsache, dass in der AAS die Matrixeinen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Analysensignal hat, sofern sie vor der Atomisierung nicht vollständig abgetrennt werden kann. Dies gilt insbesondere bei kleiner werdenden Analytgehalten und zunehmendem Matrixanteil.

Für die direkte Feststoff-AAS gilt in analoger Weise das für wässrige Lösungen geschriebene. Auch hier ist die Kalibration durch Konzentrationsabstufung der Kalibration durch Einwaageabstufung vorzuziehen. Da die Entfernung einer festen Matrix durch Verdampfung schwieriger ist als bei einer wässrigen Lösung und der Matrixeinfluss

damit größer sein sollte, kommt man durch die Anwendung der Konzentrationsabstufung den wahren Werten näher. Die praktische Durchführung einer Kalibration durch Konzentrationsabstufung ist aufgrund der schlechteren Reproduzierbarkeit von Einwaagen im Bereich von 50-500 µg aufwändiger. Dennoch sind auch im unteren Einwaagebereich Gewichtsschwankungen unterhalb von 15 % zu erreichen. Damit lässt sich ohne Schwierigkeiten kalibrieren. Probleme gibt es allerdings oft bei der Wahl von geeigneten festen Standards, die in ihrer stofflichen Zusammensetzung und in den Analytkonzentrationen die Probe repräsentieren. Die Auswahl an festen zertifizierten natürlichen Referenzmaterialien ist für eine bestimmte Problemstellung oft klein. Es muss daher vielfach ein Kompromiss gefunden werden, in dem verschiedene zertifizierte Referenzmaterialien ausgewählt werden, die durch ihre Analytkonzentration eine, wenn auch nicht äquidistante, Konzentrationsabstufung in der Kalibration ermöglichen. Synthetisch hergestellte Referenzsubstanzen bieten den Vorteil, in Matrixzusammensetzung und Konzentration der Probe angepasst zu werden. Universelle Verfahren zur Herstellung synthetischer Referenzmaterialien existieren derzeit noch nicht, daher muss bei Bedarf das jeweilige Labor selbst geeignete Materialien entwickeln.

3.6.2 *Standard-Additionsmethode*

Eine weitere Möglichkeit der Kalibration bietet die Analytadditionsmethode. Dabei wird die Probe vorgelegt und deren Analytgehalt mit wässrigen oder festen Standards bekannter Konzentration über mehrere Zugaben aufgestockt. Der Analytgehalt in der Probe wird anschließend über rückwärtige Verlängerung der Kalibriergeraden als Betrag des Schnittpunktes mit der X-Achse ermittelt. Diese Art der Kalibrierung bietet die Möglichkeit, die Kalibriermatrix der Probe anzupassen, da die Matrix durch die Probe vorgegeben wird und nur noch die zudotierten Konzentrationen variiert werden müssen. Andererseits wird der Analytgehalt außerhalb der Kalibriergeraden durch Extrapolation ermittelt, womit ein größerer Bestimmungsfehler verbunden ist.

3.6.3 *Kalibrierung mit modifiziert-wässrigen Standards*

Unter dem Begriff modifiziert-wässrige Standards soll hier im Gegensatz zur Standard-Additionsmethode der Zusatz von reiner Matrix zur Standardlösung verstanden werden.

Dabei wird die feste, analytfreie Matrix vorgelegt und der Analyt in Form einer wässrigen Standardlösung zugegeben. Auf diese Weise soll der Matrixeffekt auf die Bestimmung des Analyten simuliert und die Richtigkeit der Probenbestimmung erreicht werden. Diese Art der Kalibrierung ist nur selten anwendbar, da meist keine der Probenmatrix entsprechende analytfreie Matrix zur Verfügung steht.

3.7 Homogenität

Bei analytischen Bestimmungen werden durch fehlerbehaftete Messungen Ergebnisse erzielt, die ebenfalls Fehler beinhalten. Jeder Arbeitsschritt in der Analysenkette kann mit Fehlern behaftet sein, z.B. Wägefehler, Volumenfehler, Analysenfehler. Die Größe des Zufallsfehlers wird mit der relativen Standardabweichung erfasst. Die Unsicherheit, die sich aufgrund einer Ungleichverteilung des Analyten im festen Probenmaterial ergibt, nennt man Probenahmefehler. Er tritt auf bei Mischungen heterogen zusammengesetzter Materialien, wie z.B. bei erzhaltigen Gesteinen. Der Probenahmefehler ist von geringer Bedeutung, wenn eine große Probemenge (>100mg) zur Analyse verwendet wird oder die zu bestimmenden Elemente in hohen Konzentrationen vorliegen. Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode der Feststoff-AAS ermöglicht Spurenbestimmungen in Mikroproben. Ihre Stärken liegen gerade in der Bestimmung sehr niedriger Konzentrationen (0,2 -100 ppm) und dem Einsatz sehr geringer Probemengen mit 20 - 500 µg. Lassen sich Probemenge und Konzentration nicht mehr erhöhen, so ist der Probenahmefehler nur durch die Größe der Teilchen zu verringern.

Über den Zusammenhang des Probenahmefehlers mit der Binomialverteilung und der Homogenität sollen nachfolgend sinnvolle Teilchengrößen für die Feststoff-AAS abgeschätzt werden. Zunächst soll dazu der Probenahmefehler aus tatsächlich durchgeführten Messungen bestimmt werden. Für die Feststoff-AAS setzt sich die Varianz der Gesamtanalyse aus Probenahme, Analyse und Wägung wie folgt zusammen:

$$RSD^2_G = RSD^2_P + RSD^2_W + RSD^2_A$$

Gleichung 2

P - Probenahme, W - Wägung, A - Analyse

Der Analysenfehler ist ein auf zufälligen Messunsicherheiten beruhender Fehler bedingt durch Gerät und Methode. Er kann bestimmt werden durch Vermessung von wässrigen Lösungen. Der durch den Volumenfehler der Pipette oder des Autosamplers entstehende systematische Fehler sollte sehr klein sein. In Tabelle III sind typische Werte für die Standardabweichungen der mit wässrigen Lösungen durchgeführten Messungen aufgelistet.

Tabelle III: Relative Standardabweichungen (RSD) für Bestimmungen in wässrigen Lösungen

Analyt	Konzentration [ppm]	Volumen [μL]	Absolutfehler der Intensitätsbestimmung [IE]	Relativfehler der Intensitätsbestimmung [%]
Pt	0,1	10	0,00167	4,66
	0,2	10	0,00464	5,95
	0,3	10	0,00354	2,98
	0,4	10	0,0107	8,03
Pb	0,025	20	0,00130	1,00
	0,05	20	0,000958	0,39
	0,075	20	0,0187	5,45
	0,1	20	0,0136	3,19
Pd	0,05	10	0,0160	6,99
	0,075	10	0,00879	2,69
	0,1	10	0,00176	0,43
	0,25	10	0,00518	0,66
	0,5	10	0,0349	3,32
	0,75	10	0,0196	1,46
Cu	0,05	20	0,0111	2,87
	0,1	20	0,0292	4,04
	0,15	20	0,0534	5,04
	0,2	20	0,0496	3,76
	0,25	20	0,0550	3,46

Der Fehler bei Bestimmung der Konzentration einer wässrigen Lösung sollte keinen Probenahmefehler aufweisen, da von gelöstem Analyt ausgegangen wird, sondern nur vom zufälligen Fehler der Analyse und dem Volumenfehler von Pipette oder Autosampler abhängig sein.

Die mittlere Standardabweichung der wässrigen Bestimmungen wird aus Tabelle III mit höchstens 5 % geschätzt. Der Volumenfehler der verwendeten Pipette liegt bei 3 %.

$$RSD_{Bw}^2 = RSD_A^2 + RSD_V^2 \quad \text{Bw - Bestimmungen wässrig, V - Volumen}$$

$$RSD_A^2 = RSD_{Bw}^2 - RSD_V^2 = (5\%)^2 - (3\%)^2$$

$$RSD_A = 4 \%$$

Gleichung 3

Der Fehler der Analyse beträgt also ungefähr 4 %.

Nachfolgend sind Feststoffmessungen tabelliert, um den Unterschied der relativen Standardabweichung zwischen flüssigen und festen Proben zu zeigen.

Tabelle IV: Standardabweichungen der Intensitätsbestimmung für Wiederholmessungen von Feststoffen mit annähernd gleicher Einwaage

Analyt	Probe	Konzentration [ppm]	Einwaage [mg]	norm. Int. [IE/mg]	RSD-norm. Int. [%]
Pt	Pr. 101	3,4	0,2127 ± 3%	0,0741	11,6
	Pr. 99	14	0,2068 ± 1,4%	0,3106	3,8
	Pr. 111	3,5	0,2167 ± 4,5%	0,0760	15,2
	Pr. 96	11,6	0,2005 ± 12,3%	0,5213	15,6
	Pr. 93	3,3	0,1866 ± 7,2%	0,1635	10,9
	Pr. 95	6,6	0,1953 ± 5,7%	0,2728	14
Pd	Pr. 157	15,6	0,0474 ± 25,7%	3,0989	16,1
	Pr. 191	23,4	0,0499 ± 26,3%	4,2548	14,7
Cu	Pr. 27	8,2	0,0635 ± 23,3%	3,7052	15,1
	Pr. 40	14,2	0,0669 ± 18,7%	7,5104	7,8
	Pr. 28	18,6	0,0561 ± 22,3%	7,2164	11,1
	Pr. 32	32,4	0,0544 ± 22,2%	13,0782	5,1
	Pr. 193	7	0,0555 ± 15,8%	3,8348	37,0
	Pr. 194	14	0,00614 ± 21,6%	5,5959	15,4
	Pr. 196	21	0,0603 ± 17,0%	10,4978	8,7
Pb	Pr. 22	9,8	0,0446 ± 31,3%	2,0869	6,7
	Pr. 23	17,8	0,0491 ± 15,5%	3,8830	6,0
	Pr. 25	38,7	0,0491 ± 20,0%	6,7145	9,0
	Pr. 77	95	0,0493 ± 23,9 %	12,5513	15,9
	Pr. 193	9,5	0,0545 ± 23,9 %	1,8444	3,9
	Pr. 194	19	0,0548 ± 16,1 %	3,3887	10,1
	Pr. 196	38	0,0584 ± 21,7 %	7,3071	9,9

norm. Int. - normierte Intensität

Die Feststoffbestimmungen weisen einen Gesamtfehler von rund 15 % auf.

Mit den gewonnenen Daten lässt sich der auf den Probenahmefehler zurückzuführende Anteil an der Gesamtvarianz abschätzen. Der Wägefehler wurde mit 0,25 % einbezogen (s. a. Literatur [15]).

$$\begin{aligned} \text{RSD}_P^2 &= \text{RSD}_G^2 - \text{RSD}_W^2 - \text{RSD}_A^2 \\ &= (15\%)^2 - (0,25\%)^2 - (4\%)^2 \end{aligned}$$

$$\text{RSD}_P = 14,5 \%$$

Gleichung 4

Der Probenahmefehler hat bei den hier gezeigten Messungen die ungefähre Größe von 14,5 %. Über die von Kurfürst [16] aufgestellte Homogenitätskonstante (Gleichung 5) lässt sich damit die erforderliche Probemasse berechnen, die für eine bestimmte Homogenität notwendig ist.

$$H_E = \text{RSD}_E * \sqrt{m_P}$$

Gleichung 5

In Abbildung 1 ist der theoretische Zusammenhang von Probenahmefehler, Probemasse und Homogenitätskonstante dargestellt. Die Werte für RSD wurden mit Hilfe der Gleichung 5 berechnet, indem die Homogenität von 2 bis 10 und die mittleren Einwaagen von 0,05 bis 1000 mg vorgegeben wurden. Es ist erkennbar, dass für eine geforderte Homogenität entweder die Probemasse hoch oder der Probenahmefehler niedrig sein müssen.

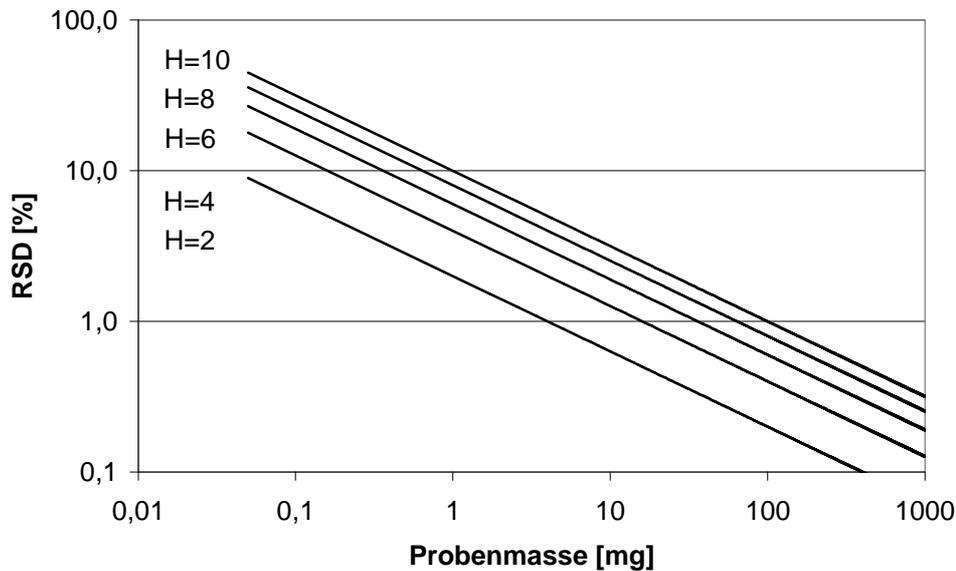


Abbildung 1: Doppelt-logarithmische Darstellung der Abhängigkeit des Probenahmefehlers von der Probenmasse bei vorgegebener Homogenität (theor. Berechnung)

Die Probenmasse hängt aber mit der Teilchengröße über folgende Beziehung zusammen.

$$\overline{m_p} = \rho \cdot n \cdot \overline{V} = \rho \cdot n \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \quad \text{Gleichung 6}$$

n - Anzahl der Teilchen, ρ - Dichte, V - Volumen

Damit ist die Verbindung von Teilchengröße und Homogenität gegeben [15]. Über die Binomialverteilung lässt sich der Probenahmefehler in Abhängigkeit vom Analytgehalt zeigen. Die Binomialverteilung ist eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung, die gültig ist für eine Folge gleichartiger Versuche, welche nur zwei Ergebnisse liefern können. Diese sind bei dem vorliegenden Fall entweder eine Probe, die Analyt enthält oder eine Probe, die keinen Analyten, sondern ausschließlich Matrix enthält. Folgende statistisch relevante Gleichungen und Parameter sind zu beachten (Ableitungen nachzulesen in statistischen Lehrbüchern):

$$\mu_A = n \cdot p$$

Erwartungswert der Analyse

p - Anteil des Analyten an der Probe, $q = 1 - p$ - Anteil der übrig bleibenden Matrix an der Probe, n - Teilchenanzahl

$$\sigma_p^2 = n \cdot p \cdot q$$

Varianz

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_p^2} = \sqrt{n \cdot p \cdot q}$$

Probenahmefehler, Standardabweichung

$$\sigma_{P,rel} = \frac{\sigma_p}{\mu_A} = \frac{\sqrt{n \cdot p \cdot q}}{n \cdot p} = \sqrt{\frac{q}{n \cdot p}}$$

relative Standardabweichung

$$\sigma_{P,rel,\%} = 100 \cdot \sqrt{\frac{q}{n \cdot p}}$$

relative Standardabweichung in % **Gleichung 7**

Fügt man nun die Gleichungen 5, 6 und 7 zusammen, so bekommt man eine mathematische Aussage über den Zusammenhang von Teilchengröße, Homogenität und Probenahmefehler. Für Spurenbestimmungen gilt $q \approx 1$,

$$H_E = 100 \sqrt{\frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho}{p}}$$

Gleichung 8

Umstellung nach d unter Beachtung der Einheiten:

$$d = \sqrt[3]{\frac{H_E^2 \cdot p}{100^2 \cdot \rho \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{1}{8} \cdot 1000 \cdot 1000}} \quad [\text{mm}]$$

Gleichung 9

Für die Abschätzung von sinnvollen Teilchengrößen für die Feststoff-AAS bei geforderter Homogenität $\leq 10 \text{ \% mg}^{1/2}$ bezogen auf die Matrix SiO_2 liegen folgende Daten vor: Matrix SiO_2 -Kügelchen, Dichte $2,2 \text{ g/cm}^3$, Analytkonzentration $20 \text{ }\mu\text{g/g}$.

Es ergibt sich eine Teilchengröße von maximal $5,6 \text{ }\mu\text{m}$. Die mit dem Stöberprozess hergestellten SiO_2 -Kugeln haben eine Größenverteilung analytspezifisch von $140 - 210 \text{ nm} \pm 20 \text{ \%}$. Der zuvor errechnete Wert ist lediglich der 27te Bruchteil davon. Damit sollte die Homogenität unterhalb der geforderten $10 \text{ \% mg}^{1/2}$ liegen.

4 Platingruppenmetalle

4.1 Eigenschaften der Platingruppenmetalle

Platingruppenmetalle (PGE), das sind Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, gehören zu den seltenen Elementen in der Erdkruste. Sie kommen in ihren natürlichen Formen in einigen wenigen Lagerstätten (Kanada, Südafrika, am Ural) in Konzentrationen von rund 10-15 ppb vor. Die Allgegenwartskonzentration beträgt demgegenüber für Pd und Pt 0,4 ppb, für Rhodium 0,06 ppb [17]. Einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle V aufgelistet.

Tabelle V: Physikalische Eigenschaften der Platingruppenmetalle

Element	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dichte [g/cm ³]
Ru	2546	4150	12,45
Os	ca. 3050	5020	22,61
Rh	1960	3670	12,41
Ir	2443	4530	22,65
Pd	1552	2930	12,02
Pt	1769	3830	21,45

Die Platingruppenmetalle haben sehr charakteristische Eigenschaften, die ihre Verwendung als Katalysatoren begründen. Palladium und Platin sind chemisch leichter zu aktivieren als die übrigen PGE. Palladium kann ein Vielfaches seines Volumens an Wasserstoff aufnehmen. Dadurch ist der Wasserstoff sehr reaktiv und kann z.B. für Hydrierungen eingesetzt werden.

In der metallorganischen Komplexkatalyse spielen PGE eine große Rolle. Als Beispiel seien die oxidativen Additionen/reduktiven Eliminierungen genannt, wofür das Metallion (Zentralion des Komplexes) koordinativ und elektronisch ungesättigt sein, über ein nichtbindendes Elektronenpaar verfügen sowie seine Oxidationsstufe um eine oder zwei Einheiten erhöhen können muss. Diese Voraussetzungen erfüllen Pd und Pt, indem sie von Pd^{II}, Pt^{II} in Pd^{IV}, Pt^{IV} übergehen. Dabei können sie ihre Koordinationsgeometrie von quadratisch-planar in oktaedrisch wechseln [18].

Platingruppenelemente werden in vielen Bereichen von Technik, Wissenschaft und Medizin eingesetzt und sind unentbehrlich für den heutigen Lebensstandard. Schon seit 1970 werden die Verbindungen cis-Platin und Carboplatin als Medikamente in der Therapie bestimmter Krebserkrankungen eingesetzt. In der chemischen Industrie werden die Platingruppenelemente als Katalysatoren unter anderem für Hydrierungen, Oxidationen und Hydroformylierungen genutzt. In Kraftfahrzeugen dient ein mit PGE beschichteter Katalysator der Konvertierung der Abgase NO_x , C_nH_m und CO zu N_2 , CO_2 und H_2O .

4.2 Anthropogener Eintrag

Den zahlreichen Vorteilen der gezielten Verwendung der PGE steht als der Nachteil der vom Menschen verursachte unkontrollierte (anthropoge) Eintrag gegenüber. Durch die vielfältigen Verwendungen der PGE nehmen die Konzentrationen in Luft, Boden und Wasser zu. Durch platinhaltige Antitumormedikamente, die aufgrund ihrer geringen Selektivität für das befallene Organ im Körper in hohen Dosen verabreicht werden, emittieren deutsche Krankenhäuser jährlich 30-100 kg Platin in das Abwasser [19]. Aus Autokatalysatoren werden durch mechanischen und thermischen Abrieb in Deutschland jährlich bis zu 300 kg Platin freigesetzt. Daraufhin behaupten Helmers et.al. [20] sogar, die Konzentrationen an vielbefahrenen Strassen haben die Höhe der zum Abbau geeigneten Gesteine erreicht.

Ein solches Problem stellte sich mit der Einführung der Abgaskatalysatoren in allen neu hergestellten Fahrzeugen seit 1993. Zur Konvertierung der nicht vollständig umgesetzten Abgase NO_x und CO werden Platin, Palladium und Rhodium in je nach Weltmarktpreis wechselnden Verhältnissen eingesetzt. Ein Katalysator enthält pro Liter 1-2 g Schwermetall [21]. Das in der Katalysatorbranche bekannte „leaching“, also das Ablösen der Katalysatormetalle während der Reaktion, tritt im Falle des Autokatalysators in der Form auf, dass ganze Teile des Trägermaterials mit noch anhaftenden Metallen mit den Abgasen herausgetragen werden.

Zwar beträgt die Menge an ausgetragenem Metall nur einige ng pro gefahrenem Kilometer (nach 30000 Fahrkilometern 6-12 ng Pt/km [22]), jedoch sind an Autobahnen mit sehr hohem Verkehrsaufkommen bis zu 31,7 ng/g Pt im Straßenstaub nachgewiesen worden [22]. Das Problem des Eintrags von Schwermetallen in die verschiedenen Umweltkompartimente besteht unter anderem in der Bioverfügbarkeit der Partikel und damit in der möglichen Aufnahme und Anreicherung im menschlichen Organismus. Diese werden unter anderem für die Sensibilisierung der Menschen für Allergien verantwortlich gemacht.

5 Herstellung und Charakterisierung der Matrix

5.1 Herstellung der Matrix nach dem Stöber-Verfahren

Zur Herstellung metallhaltiger anorganischer Kalibriersubstanzen mit den in Abschnitt 2 geforderten Merkmalen wurde die SiO₂-Matrix ausgewählt, die nach dem Stöber-Verfahren [23] - einer alkalischen Hydrolyse unter vorgegebenen Bedingungen - hergestellt werden kann. Die Vorteile dieser Matrix sind:

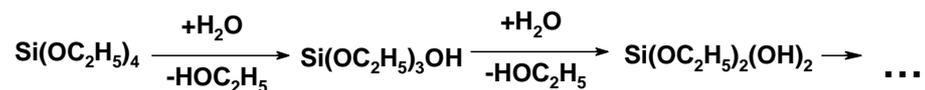
- chemische Inertness und thermische Stabilität,
- Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung der Matrix und seiner Oberfläche,
- kontrollierbare strukturelle Eigenschaften der Matrix,
- erhöhte Stabilität von eingeschlossenen Molekülen,
- Einfachheit der Herstellung und des Einbaus von Metallen.

Das Stöber-Verfahren ist ein Sol-Gel-Prozess und läuft in mehreren durch bestimmte Parameter beeinflussbaren Schritten ab, die in Tabelle VI dargestellt sind. Die Ausgangsstoffe für das Stöber-Verfahren umfassen den Matrixbildner, einen Katalysator und das Lösungsmittel. Matrixbildner können Orthosilane sein, wie Tetraethoxysilan (Si(OC₂H₅)₄, TEOS) oder Tetramethoxysilan (Si(OCH₃)₄, TMOS). Als Lösungsmittel eignen sich entsprechend Ethanol und Methanol. Da die Hydrolyse des Matrixbildners sowohl sauer als auch basisch katalysiert wird, bieten sich HCl und NH₃ als Katalysatoren an. Basenkatalysierte Hydrolyse (k_H) und Kondensation (k_K) laufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ab. Es gilt: $k_K > k_H$ [24], d.h. die Hydrolyse stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar.

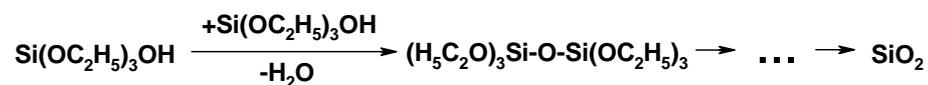
Tabelle VI: Schritte im Sol-Gel-Prozess

Prozessschritt	Operation /chem. Reaktion	variable Parameter
1	Mischen der Ausgangsstoffe ↓ Beginn von Hydrolyse und Kondensation ↓	Konzentration, stöchiometrische Verhältnisse und Art der Ausgangsstoffe, Lösungsmittel, pH-Wert, Rührgeschwindigkeit, Temperatur
2	Start der Solbildung ↓ Kondensation der Solpartikel ↓	Rührgeschwindigkeit, Temperatur
3	Gelierung ↓	Temperatur, Zeit
4	Alterung ↓	Temperatur, Zeit, Wassergehalt, Lösungsmittel, Druck
5	Trocknung	Temperatur, Methode

Die ablaufenden Reaktionen der Hydrolyse (Gleichung 10) und der Kondensation (Gleichung 11) zeigen nachstehende Gleichungen bei Einsatz von TEOS, Ethanol und NH_3 :



Gleichung 10



Gleichung 11

Die Kondensation erfolgt stufenweise zunächst über Ketten und Verzweigungen, dann über Bänder und Netze und über dreidimensionale Verknüpfungen. Dabei lagern sich je zwei Silanolgruppen zusammen und bilden unter Wasserabspaltung eine Siloxangruppe. Mit voranschreitender Hydrolyse ändert sich der Vernetzungsgrad der silikatischen Strukturen. Diese Strukturen werden in der Silikatchemie mit Q_n ($n = 0-4$) bezeichnet; n gibt die Anzahl der $-\text{OSi}$ - Gruppen am betrachteten Si-Atom an. In Abbildung 2 sind diese schematisch dargestellt. Mit Hilfe der Festkörper- ^{29}Si -NMR lassen sich diese

Strukturen nachweisen und ihre Quantität in einem Feststoff abschätzen (s. dazu Abschnitt 5.6).

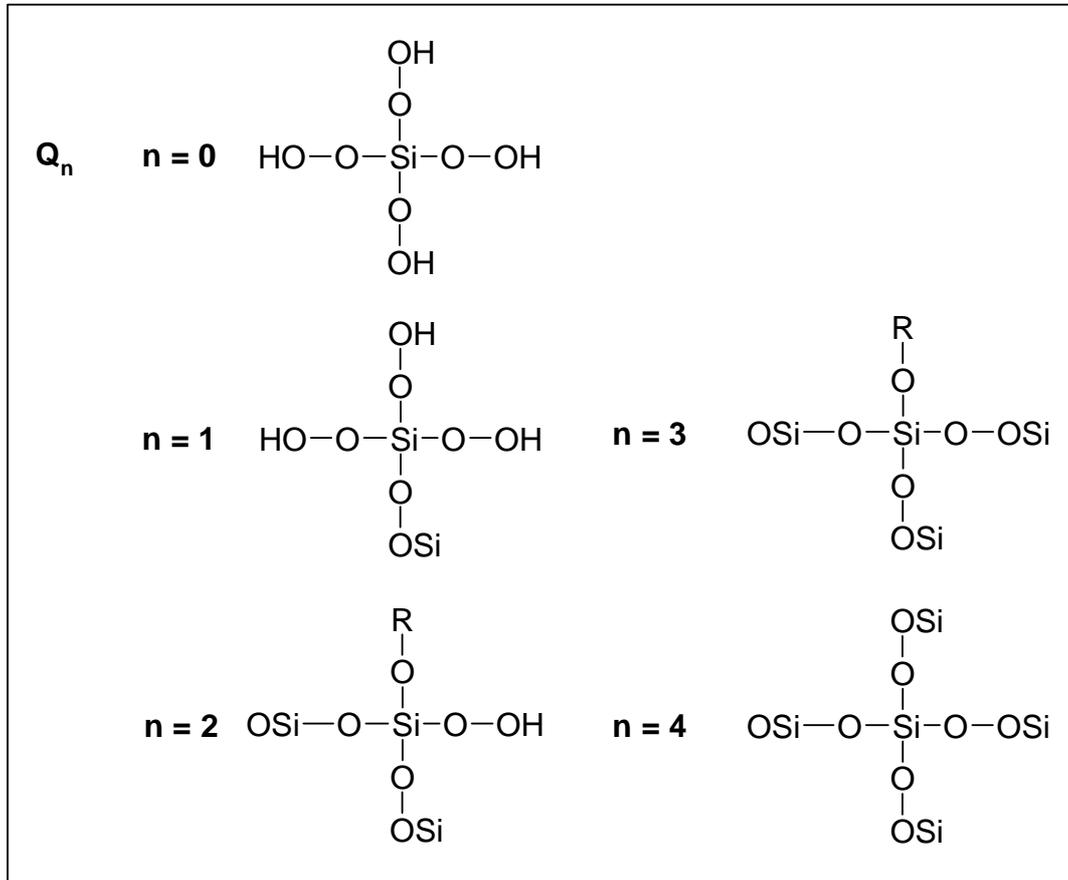


Abbildung 2: Schematische Darstellung der silikatischen Strukturelemente Q_0 bis Q_4

Das Stöber-Verfahren bietet die Möglichkeit, monodisperse Oxidteilchen mit Durchmessern im Nanometerbereich zu synthetisieren. Intensive Untersuchungen [25], die auf experimentellen Bedingungen zur Synthese von monodispersen Siliciumdioxid aufbauen [23], führten zu folgenden Bedingungen für die erfolgreiche und reproduzierbare Herstellung spherischer Nanopartikel:

- Reagenzienkonzentration und das Alkoxid-Wasser-Verhältnis müssen so gewählt werden, dass eine homogene Keimbildung begünstigt wird,
- vollständige Mischung der Reagenzien vor Beginn der Reaktion,
- Entfernung unlöslicher Verunreinigungen, um heterogene Keimbildung zu verhindern,

- Erhalt der Kolloidstabilität in der Lösung besonders im Anfangsstadium der Reaktion unter Verwendung sterischer oder elektrostatischer Wechselwirkungen.

Das Wachstum der Nanoteilchen findet in zwei Schritten statt: Keimbildung (Nukleation) und Wachstum (Kondensation). Mit der Kondensationsgeschwindigkeit steigt bei pH-Wert > 7 auch die Menge der gelösten Silikate [27]. Die Wiederauflösung von Teilen der Kondensationsprodukte hat zur Folge, dass im Basischen eine ausreichende Menge von Monomeren mit hoher Mobilität zur Verfügung steht und die kritische Keimbildungskonzentration ständig überschritten wird [28]. Keimbildung und Kondensation laufen also gleichzeitig ab. Durch die Vorgänge ist auch eine gewisse Freiheit in der Wahl der TEOS-Konzentration möglich.

Die Stabilisation dreidimensionaler Teilchen mit $d < 10$ nm erfolgt durch Aggregation, d. h. durch Anlagerung weiterer Monomere oder kleiner Polymerer findet das Teilchenwachstum auf dem Weg durch das Reaktionsgefäß statt. Dabei ist die Aggregationsgeschwindigkeit größenabhängig und daher verantwortlich für die Monodispersität der durch den Stöberprozess synthetisierten Nanopartikel. Dieses Modell von Nukleation und Kondensation wurde durch Kryo-TEM Untersuchungen [29] und ^{29}Si -NMR Messungen bestätigt, wobei in der Lösung überwiegend Q_1 - und Q_4 -Spezies nach fünf Stunden Reaktionszeit gefunden wurden [27]. Das Wachstum einer SiO_2 -Kugel endet, wenn die Monomerkonzentration das Löslichkeitsprodukt unterschreitet. Abbildung 3 zeigt schematisch die Oberfläche einer SiO_2 -Kugel mit den verschiedenen Strukturen.

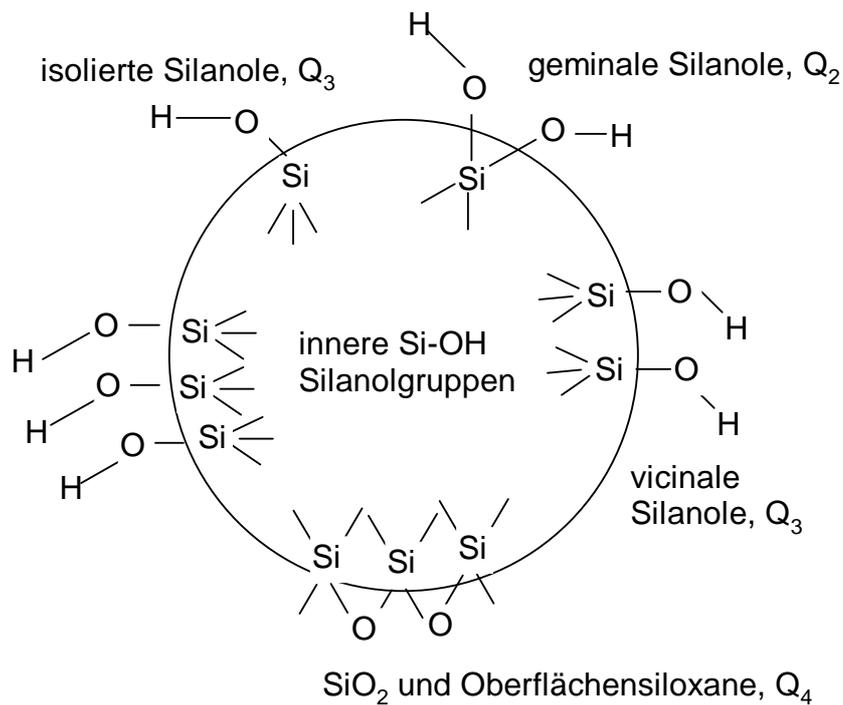


Abbildung 3: Typen von Silanolgruppen und Siloxanbrücken auf der Oberfläche von amorphem SiO_2

Experimentelle Beobachtungen bestätigen die Bildung von Nanoteilchen in einem engen Größenbereich (s. Abbildung 4):

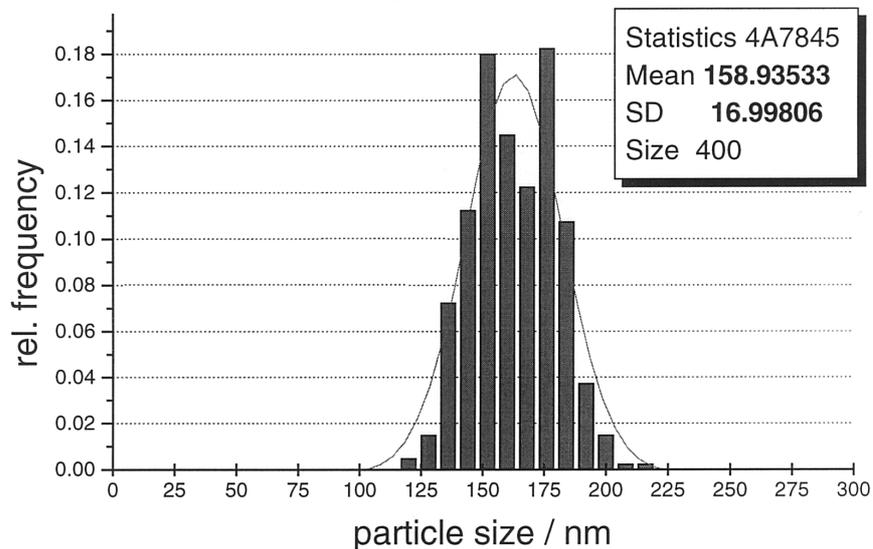


Abbildung 4: Teilchengrößenverteilung einer SiO_2 -Probe: 400 Teilchen gemessen, Mittelwert des Durchmessers 159 nm, Standardabweichung 17 %

Da der Stöber-Prozess unter definierten Reaktionsbedingungen abläuft, daraus definierte Werte für k_H und k_K folgen und somit die entstehenden Teilchengrößen kontrollieren, lassen sich durch mathematische Berechnungen die zu erwartenden Teilchengrößen des SiO_2 bei bekannten Konzentrationen von Wasser, Ammoniak und TEOS vorhersagen [30]:

$$d = A[H_2O]^2 \exp(-B[H_2O]^{1/2})$$
$$A = [TEOS]^{1/2} (82 - 151[NH_3] + 1200[NH_3]^2 - 366[NH_3]^3)$$
$$B = 1,05 + 0,523[NH_3] - 0,128[NH_3]^2$$

Gleichung 12

Die Konzentrationen können in folgenden Bereichen liegen: 0,1 - 0,5 M TEOS, 0,5 - 17,0 M H_2O , 0,5 - 3 M NH_3 . Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz enthielt eine Zusammensetzung von 2,457 mol/L H_2O , 1 mol/L NH_3 , 0,2 mol/L TEOS sowie Ethanol und wurde entsprechend der Vorschrift zur Reaktion gebracht. Mit diesen stöchiometrischen Verhältnissen wird laut Gleichung 12 eine Kugelgröße von 214 nm vorausgesagt, was mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt (s. auch Abschnitt 5.6).

Die Reaktionsvorschrift nach Stöber lautet:

Lösung A: 13,5 mL 28 % ige NH_3 -Lösung, mit Ethanol bis 100 mL auffüllen

Lösung B: 8,9 mL TEOS, mit Ethanol bis 100 mL auffüllen

Lösung A wird bei Raumtemperatur in einem 500 mL Einhalskolben bei 1000 U/min gerührt, wobei Lösung B schnell zugegeben wird. Nach weiteren 15 s wird das Rühren gestoppt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung bekommt zunächst ein opakes Aussehen und trübt sich nach ca. 1 h merklich ein. Am nächsten Tag wird die weiße Suspension in Teflongefäße überführt und bei 8000 U/min für 10 min zentrifugiert. Das Zentrifugat wird abgegossen und die noch gallertartige Substanz bei 120°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Das Mörsern im Achatmörser hat sich zur besseren Handhabbarkeit bei anschließenden Untersuchungen bewährt.

5.2 Beeinflussung und Reproduzierbarkeit der Matrixherstellung

Die Reproduzierbarkeit der Matrixherstellung in bezug auf Teilchenform und -größe wurde durch Variation der Zentrifugiergeschwindigkeit, Trocknungstemperatur und Art der Trockenöfen getestet. Die Reaktionsprodukte wurden mittels TEM vermessen. In Tabelle VII sind die variierten Parameter und Ergebnisse zusammengefasst. Die mittleren Durchmesser der kugligen Teilchen schwanken in einem engen Größenbereich von 155 bis 176 nm. Es lassen sich keine signifikanten Einflüsse der variierten Parameter auf die Teilchengröße erkennen, das heißt, das gewählte Herstellungsverfahren ist sehr gut zur Produktion der SiO₂-Matrix geeignet.

Tabelle VII: Einflüsse von verschiedenen Herstellungsparametern auf die Kugelgröße des reinen SiO₂: Zentrifugiergeschwindigkeit, Trocknung in verschiedenen Öfen (R = Rohrofen, M = Muffelofen), Trocknungstemperatur

Probe	geänderter Parameter	Zentrifugiergeschwindigkeit [U/min]	Trocknungstemperatur [°C]	mittlerer Durchmesser [nm]	Standardabweichung [nm]	relative Standardabweichung [%]
1	gleiche Bedingungen	8000	100	163,50	19,65	12
3		8000	100	170,85	21,96	13
10		8000	100	168,67	19,96	12
4		8000	100	170,60	21,56	13
11	Zentrifugiergeschwindigkeit	5000	120	171,72	18,96	11
12		7000	120	172,11	19,58	11
7		8000	120	163,35	19,47	12
13		10000	120	166,92	18,87	11
14		12000	120	170,74	20,15	12
101	Trocknungstemperatur/Glüh-temperatur	8000	100	154,81	14,48	9
7		8000	120	163,35	19,47	12
8		8000	150	175,91	20,43	12
34a		8000	200	170,13	16,86	10
34x(R)		8000	400	173,14	19,95	12
37		8000	650	168,58	19,18	11
38		8000	800	169,56	20,21	12
39		8000	900	165,61	17,98	11
35a(R)	Öfen	8000	400	170,15	19,27	11
35a(M)		8000	400	164,75	18,83	11

5.3 Einbau von Dotanden (Metallen) in die SiO₂-Matrix

Der Einbau von Metallen in die SiO₂-Matrix kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Ein viel genutztes Verfahren ist die so genannte Incipient-Wetness-Imprägnierung. Dabei wird das bereits hergestellte Trägermaterial mit einer Metallsalzlösung getränkt, getrocknet und calciniert (ca. 800 °C). Daran schließt sich ein Reduktionsschritt meist in Wasserstoffatmosphäre an, so dass sich die Metalle als nullwertige Elemente auf den Trägeroberflächen befinden. Durch die Reduktion kommt es zu Wanderung und Aggregation von Atomen und damit zur Inhomogenität der Verteilung der Analyten. Die so hergestellten Materialien sind für die Verwendung als Feststoffstandards für die direkte Feststoff-AAS weniger geeignet.

Möchte man die Metalle durch chemische Bindung homogen verteilt in eine Matrix einbauen, so eignen sich Liganden, die Träger und Metall verbrücken und das Metall hydrolysestabil innerhalb der Schritte 1-5 (s. Tabelle VI Abschnitt 5.1) fixieren. Das bifunktionelle Komplexogen 3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilan (DIAMO) mit der Struktur



erfüllt diese Forderungen. Es wurde bereits erfolgreich angewendet, indem es während der Herstellung der Matrix zur Reaktionslösung zugegeben wurde [31]. Dieses substituierte Ethylendiamin besitzt an jedem Stickstoff ein freies Elektronenpaar, welches sich hervorragend für die Koordination von positiven Metallionen eignet. Allerdings traten Probleme mit der damit eingetragenen Kohlenstoffmatrix auf, die durch den pH-Wert auf eine andere Weise beeinflusst wird als der Matrixbildner TEOS. Dadurch werden der homogene Einbau der Metallionen erschwert und die Größenverteilung der Nanoteilchen hin zu Polydispersität verschoben. Folglich wird die Analytverteilung zu nicht akzeptablen Inhomogenitäten führen. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Forderung einer chemisch inerten Matrix zur Verwendung als Referenzmaterial dar. Die Inertheit kann nur durch oxidischen Abbau der Kohlenstoffmatrix des Komplexogens erfüllt werden. Dies führt jedoch zu Verglasungen und neuen, unerforschten Bindungszustän-

den des Analyten. Aufgrund der genannten Unwägbarkeiten wurde eine neue Strategie des Einbaus von Analyten notwendig.

Im Laufe der Forschungsarbeiten wurden zunächst das Komplexogen weggelassen und die Metalle einfach in die Reaktionslösung gegeben. Verschiedene Vorüberlegungen führten zu diesen Versuchen. Man kann zunächst davon ausgehen, dass ein Analytmolekül ohne Bindung zur Matrix im Laufe des Herstellungsprozesses durch Mitfällung umschlossen wird. Soll eine chemische Bindung geknüpft werden, stehen die Silanolgruppen als „Anker“ zur Verfügung. Die Oberfläche der basenkatalysiert synthetisierten SiO₂-Matrix ist nach der Herstellung negativ geladen. Dies lässt sich mit der amphoteren Dissoziation der Oberflächen-OH-Gruppen erklären. Wie auch andere Oxide in wässrigen Suspensionen unterliegt das SiO₂ einer amphoteren Dissoziation gemäß Gleichungen 13 und 14



K₁ und K₂ sind Gleichgewichtskonstanten der jeweils ablaufenden Reaktion. Bei einem charakteristischen pH-Wert

$$pH = (pK_1 + pK_2) / 2 \quad \text{Gleichung 15}$$

isoelektrischer Punkt (IEP) genannt, hat die oxidische Oberfläche eine gemittelte Ladung von Null. Die Oberfläche wird positiv geladen bei einem pH-Wert niedriger als der IEP und negativ geladen bei einem pH-Wert höher als der IEP. Der isoelektrische Punkt wird in der Literatur für SiO₂ mit ca. 2 angegeben [32]. Die Herstellung der SiO₂-Matrix findet in stark basischer Lösung bei pH 11 statt, d.h. die Oberfläche ist negativ geladen und kann Kationen aus der Lösung adsorbieren. Diese Eigenschaft ist zum Einbau von kationischen Analyten in die SiO₂-Matrix genutzt worden, indem bei der Herstellung der Matrix der Metallstandard in Lösung B zugegeben wurde (s. Abschnitt 5.1).

Die Fähigkeit einer reinen SiO₂-Matrix als Bindungspartner zu fungieren hängt wesentlich von der chemischen Aktivität der Oberfläche ab, bestimmt durch Konzentration und Verteilung der verschiedenen Silanolgruppentypen und der porösen Struktur der

Matrix. Die Anzahl der bindungsfähigen Silanolgruppen bei maximaler Hydroxylierung, d.h. bei thermischer Vorbehandlung zwischen 180 und 200 °C, wird nach dem Zhuravlev-Model [33] unabhängig von der Herstellungsweise der SiO₂-Matrix gemittelt mit 4,9 OH/nm² angegeben. An anderer Stelle sind ca. 6 OH/nm² [32] genannt bzw. experimentell ermittelt an kommerziell erhältlichem SiO₂ mit 0,6 mol OH/kg (dem entsprechen bei einer spezifischen Oberfläche von 10 m²/g 36 OH/nm²)[34]. In Abschnitt 5.6.1 sind für die nach Stöber hergestellten Kügelchen die Anteile der verschiedenen Silanolgruppen und die Anzahl der OH-Gruppen pro nm² nach NMR-Messungen berechnet.

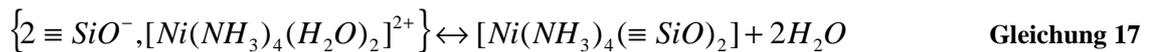
Die Analytbindung durch die Silanolgruppe wird durch einen starken Entropieeffekt begünstigt. Bei der Reaktion eines zunächst durch Wasser oder Ammoniak koordinierten Metallkations mit den OH-Gruppen eines Matrixteilchens werden genauso viele Wassermoleküle frei wie oxidische Bindungen geknüpft werden. Da ein und dasselbe Matrixteilchen aber sehr viele OH-Gruppen aufweist, können sehr viele Analytionen daran gebunden und dementsprechend viele Wassermoleküle ersetzt werden. Dieser Entropieeffekt ist unabhängig von der Art der tatsächlich geknüpften Bindung von großer Bedeutung.

Die chemische Bindung der Metalle an die SiO₂-Matrix kann aus unterschiedlichen Blickwinkeln betrachtet werden. Dabei kann die oxidische Oberfläche als Lösungsmittel, Ion oder Ligand angesehen werden [35]. Die Liganden in unmittelbarer Umgebung eines Übergangsmetallions werden als „Inner Sphere“ (1. Koordinationssphäre), das sich daran anlagernde Wasser oder das jeweilige Lösungsmittel als „Outer Sphere“ (2. Koordinationssphäre) bezeichnet. Durch Wasserstoffbrücken kann die oxidische Oberfläche die „Outer Sphere“ eines Analytions okkupieren und dabei die zuvor gebundenen Moleküle verdrängen. Wenn am Analyten kein Ligandenaustausch stattfindet, kann ein so genanntes Oberflächen-Ionenpaar [35] gebildet werden:



Ein ebensolches Gleichgewicht lässt sich auch für die Adsorption von NH₄⁺ formulieren. Fungiert die oxidische Oberfläche als ionischer oder neutraler Ligand durch Eintritt

in die Koordinationssphäre (Inner Sphere), entstehen Bindungen, die stärker sind als Wasserstoffbrücken oder elektrostatische Bindungen. Die oxidische Oberfläche agiert als starrer, ein- oder mehrzähliger Makroligand, der die Umgebung des Analyten verzerrt und eine niedrige Koordination bewirkt. Diese Art der Analytbindung entsteht z.B., wenn beim Trocknungsschritt die NH_3 -Konzentration soweit abnimmt, dass der Stabilitätsbereich des Tetramminkomplexes erreicht wird.



Betrachtet man die möglichen Arten von Silanolgruppen (benachbart, vicinal oder geminal), so kommen aufgrund der Abstände zweier Silanolgruppen nur die vicinal- und geminalständigen für die Analytbindung in Frage. Eine solche Bindung minimiert Verzerrungen an oktaedrischen und quadratisch-planaren Komplexen.

Ergänzend zu diesen Vorstellungen können wir davon ausgehen, dass sich der Analyt prinzipiell auch an lösliche Silikatverbindungen anlagert [36]. Diese sind Ausgangsstoffe für das Wachstum der SiO_2 -Kugel. Es wird angenommen, dass die Konkurrenz von Silikationen in der Lösung mit der Silikatoberfläche um die Metallkationen eine Konsequenz der ähnlichen chemischen Natur von Liganden in Lösung und auf der Oberfläche ist und demnach die jeweiligen Komplexe ähnliche Stabilitätskonstanten aufweisen.

Zur Veranschaulichung der Wechselwirkung des Analyten mit den Silanolgruppen (1. Koordinationssphäre) sollen folgende Gleichungen dienen [36]:

a) Einbau als Metallhydroxid



b) Einbau als zweizähliger Oberflächenkomplex



c) Einbau als Metallion



5.4 Speziation der Übergangsmetallionen im Stöber-Prozess

Für die Einschätzung der Bindungsfähigkeit von Platin, Palladium und Rhodium an die SiO₂-Matrix ist das Wissen über die in der Reaktionslösung des Stöber-Prozesses vorhandenen Metallverbindungen von großer Bedeutung. Mit den im Abschnitt 5.1 angegebenen Konzentrationen der Ausgangsstoffe sollen die Anteile verschiedener denkbarer Verbindungen theoretisch berechnet werden. Die Konzentration eines zuzugebenden Metalls bei einer nominellen Konzentration im Feststoff von 100 ppm (µg/g) beträgt in der Reaktionslösung $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L, der pH-Wert liegt aufgrund der Ammoniakkonzentration bei ca. 11 und die Konzentration der Silanolgruppen beträgt ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mol/g SiO₂ [32]. Für die Konzentration des Wassers wurde die der reinen Phase angenommen. Die in Tabelle VIII angegebenen Gleichgewichte sind der Ausgangspunkt für die Berechnung [37].

Zur Abschätzung der Stabilitätskonstanten der Oberflächenkomplexe, s. Reaktionen 9 und 10 in Tabelle VIII, wurde Gleichung 21 verwendet, die die Korrelation dieser Größe mit der Hydrolysekonstante (Reaktion 1 und 2, jeweils $\log K_{ib}$) beschreibt [38]:

$$\log K_{\equiv SiOM} = -0,09 + 0,62 * \log K_{Hydrolyse} \quad \text{Gleichung 21}$$

Die Materialbilanzen führen zu folgenden Gleichungen [39]:

$$\begin{aligned} [M^{n+}_{TOT}] = & [M^{n+}_{frei}] + [M(OH)^{(n-1)+}] + [M(OH)_2^{(n-2)+}] + [M(OH)_3^{(n-3)+}] + [M(OH)_4^{(n-4)+}] + \\ & [M(NH_3)]^{n+} + [M(NH_3)_2]^{n+} + [M(NH_3)_3]^{n+} + [M(NH_3)_4]^{n+} + \{\equiv SiOM^{(n-1)+}\} + \{\equiv SiO_2M^{(n-2)+}\} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 22}$$

$$[NH_{3TOT}] = [NH_3] + [NH_4^+] + [CuNH_3^{2+}] + \dots \quad \text{Gleichung 23}$$

Wegen der großen Differenz zwischen der Metallionenkonzentration und der des Ammoniaks, werden in Gleichung 22 alle Glieder vernachlässigt, in denen NH₃ an Mⁿ⁺ gebunden ist.

Tabelle VIII: Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten einiger Reaktionen, die im Stöberansatz ablaufen können

Reaktion	i	$\log K_i^{\text{Cu}}$	$\log K_i^{\text{Pb}}$	$\log K_i^{\text{Cd}}$	$\log K_i^{\text{Ni}}$	$\log K_i^{\text{Pd}}$	$\log K_i^{\text{Pt}}$
$M^{n+} + H_2O \rightarrow M(OH)^{(n-1)+} + H^+$	1 a	6	6	3,4	3,8	12	kA
	b	-8	-8	-10,6	-10,2	-2	
$M^{n+} + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2^{(n-2)+} + 2H^+$	2 a	12,8	10,4	6,8	9	23,6	kA
	b	-15,2	-17,6	-21,2	-19	-4,4	
$M^{n+} + 3H_2O \rightarrow M(OH)_3^{(n-3)+} + 3H^+$	3 a	14,5	13,4	8	11,2	29,4	kA
	b	-27,5	-28,6	-34	-30,8	-12,6	
$M^{n+} + 4H_2O \rightarrow M(OH)_4^{(n-4)+} + 4H^+$	4 a	16,4	kA	8,3	11,9	42,2	kA
	b	-39,6		-47,7	-44,1	-13,8	
$M^{n+} + NH_3 \rightarrow M(NH_3)^{n+}$	5	4,1	kA	2,6	2,8	9,6	kA
$M^{n+} + 2NH_3 \rightarrow M(NH_3)_2^{n+}$	6	7,6	kA	4,8	5	18,5	kA
$M^{n+} + 3NH_3 \rightarrow M(NH_3)_3^{n+}$	7	10,5	kA	7,1	6,8	26	kA
$M^{n+} + 4NH_3 \rightarrow M(NH_3)_4^{n+}$	8	12,6	kA	9,3	8,1	32,8	35,3
$M^{n+} + \{ \equiv SiOH \} \rightarrow \{ \equiv SiOM \}^{(n-1)+} + H^+$	9	-5,1 -5,2*	-5,1	-6,4	-6,4	-1,3	
$M^{n+} + 2\{ \equiv SiOH \} \rightarrow \{ (\equiv SiO)_2 M \}^{(n-2)+} + 2H^+$	10	-9,5 -9,7*	-11	-13,2	-11,9	-2,8	

k.A. – keine Angaben, * experimentell bestimmte Werte an kommerziell erhältlichem SiO_2 [34]

Die Konzentration der in Tabelle IX angegebenen Verbindungen ergibt sich aus folgender Gleichung [39]:

$$[M_{TOT}] = [M_{frei}] (1 + K_1[H^+]^{-1} + K_2[H^+]^{-2} + K_3[H^+]^{-3} + K_4[H^+]^{-4} + K_5[NH_3] + K_6[NH_3]^2 + K_7[NH_3]^3 + K_8[NH_3]^4 + K_9\{\equiv SiOH\}[H^+]^{-1} + K_{10}\{\equiv SiOH\}^2[H^+]^{-2})$$

Gleichung 24

Tabelle IX: Konzentration binärer Komplexe im Stöberansatz

Verbindung/ Bindungsform	Konzentration [%]				
	Cu	Pb	Cd	Ni	Pd
M^{n+}	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-31}$
$M(OH)^{(n-1)+}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	1,9	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	vernachl.
$M(OH)_2^{(n-2)+}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	48	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	vernachl.
$M(OH)_3^{(n-3)+}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	48	$5 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$
$M(OH)_4^{(n-4)+}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$		10^{-11}	$6 \cdot 10^{-7}$	0,25
$M(NH_3)^{n+}$	$3 \cdot 10^{-7}$		$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	vernachl.
$M(NH_3)_2^{n+}$	10^{-3}		$3 \cdot 10^{-3}$	0,076	vernachl.
$M(NH_3)_3^{n+}$	0,79		0,626	4,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$M(NH_3)_4^{n+}$	99		99,3	95	99
$\{\equiv SiOM\}^{(n-1)+}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	0,15	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	vernachl.
$\{\equiv SiO\}_2M^{(n-2)+}$	$5 \cdot 10^{-7}$	1,9	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0076	$2,5 \cdot 10^{-18}$

vernachl. - vernachlässigbar

Der Tetramminkomplex $M(NH_3)_4^{n+}$ ist mit 95 - 99 % für die Elemente Cu, Cd, Ni und Pd die wahrscheinlichste Bindungsform in der Reaktionslösung. Aus diesen Abschätzungen ergeben sich also kaum Unterschiede bezüglich der Speziation der verwendeten Übergangsmetallionen. Lediglich für Pb ergibt sich aufgrund der eingeschränkten Datenbasis die erwartete Formierung von Hydroxokomplexen in der Suspension. Wenn der einzige Wert, der in Tabelle VIII für Pt angegeben ist, berücksichtigt und mit Pd verglichen wird, sollte dessen Tetramminkomplex auch der stabilste sein. Insgesamt werden im ersten Schritt überwiegend positiv geladene Komplexe gebildet. Diese werden im Prozess der Formierung der SiO_2 -Matrix wegen ihrer negativen Oberflächenladung an oder im Festkörper gehalten.

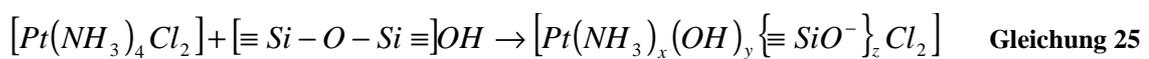
Wie aus Tabelle VIII zu ersehen ist, unterscheiden sich die Bildungskonstanten für die Hydroxokomplexe erheblich. Die Stabilitätskonstanten der Pd - OH-Verbindungen ü-

bertreffen die Größe der Komplexbildungskonstanten der anderen Metalle um ca. 6, 10, 15 und 25 Größenordnungen für Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydroxokomplexe. Auch die Bildungskonstanten der Oberflächenkomplexe (Reaktionen 9 und 10) zwischen den einzelnen Metallen unterscheiden sich gravierend. Berücksichtigt man noch die Größe der Säurekonstante der Silanolgruppen von ca. 10^{-7} [34, 40], die in diesen Angaben enthalten sind, sind Werte zwischen $10^{5,7}$ und $10^{0,6}$ für einzähnige Liganden bzw. $10^{11,2}$ und $10^{0,8}$ für zweizähnige Silanolgruppen zu erwarten. Die größten Werte werden immer bei den Pd Komplexen gefunden. In der Literatur [41, 42] werden außer den in Tabelle VIII angegebenen Bindungsformen weitere Komplexe aus der Wechselwirkung mit Silanolgruppen und Restwasser (OH) angegeben, die mittels spektroskopischer Methoden nachgewiesen wurden. Diese sind $\{(\equiv\text{SiO})_3\text{M}\}^-$ und $\{(\equiv\text{SiO})_4\text{M}\}^{2-}$. In der Berechnung wurden sie vernachlässigt, weil die Gleichgewichtskonstanten nicht über denjenigen der Komplexe mit zwei Silanolgruppen liegen und weil die hohen sterischen Anforderungen ihre Ausbildung eher unwahrscheinlich machen.

Natürlich ist die Bildung ternärer Komplexe (bspw. $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_y]^{(n-x)+}$, $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})]^{(n-z)+}$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_p(\text{H}_2\text{O})_q]^{n+}$) in diesen Suspensionen nicht ausgeschlossen. Die Existenz solcher Komplexe sollte aber nur von relativ kurzer Dauer sein, da durch die anschließende thermische Behandlung bei 120 °C Ammoniak und ein großer Teil des Wassers aus der Probe ausgetrieben werden.

Ternäre Komplexe des Pd mit NH_3 und H_2O in wässriger SiO_2 -Suspension werden aus dem Tetramminkomplex bereits bei 60 °C gebildet und bleiben bis ca. 100 °C bestehen [43]. Die schwache Bindung dieses Komplexes an die Oberfläche soll eine größere Mobilität auf der Oberfläche und damit die Bildung größerer Aggregate (schlechte Dispersität) zur Folge haben. Demgegenüber wird der Tetramminkomplex von Pt(II) unter gleichen Bedingungen zwischen 40 und 60 °C vollständig zersetzt und das Pt über Silanolgruppen so fixiert, dass es stabil gegen Sinterung bleibt. Es ist abzusehen, dass die Bildung gemischter OH- und silanolgruppenhaltiger Komplexe im Verlauf der Temperaturbehandlung der SiO_2 -Matrix überwiegt. Sie werden zur entscheidenden Bindungsform für die Analytionen.

Unter den Präparationsbedingungen dieser Arbeit wurde der ternäre Komplex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ als Dotand eingesetzt, der sich während der Reaktion mit der Matrix und nach anschließender Trocknung bei 120 °C zu $[\text{SiO}_2]\text{-O-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z]$ ($x+y+z=4$) umgesetzt hat, wie UV-Vis-Messungen bestätigen [44]. Analog wurde für den Einbau von Palladium die Verbindung $-\text{[Pd}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y(\text{SiO})_z]$ ($x+y+z=4$) mittels UV-Vis nachgewiesen [45]. Im alkalischen Medium sollte aus diesen Komplexen mit steigender Trocknungstemperatur sukzessive NH_3 durch OH^- ersetzt werden, wie für Platin beschrieben und in Gleichung 25 zusammengefaßt [44].



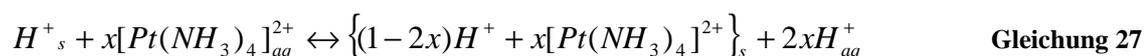
Die zwischenzeitlich gebildeten $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ -Verbindungen wurden bereits mittels Temperatur-Programmierter Reduktion (TPR) charakterisiert und durch UV-Vis-Bestimmungen nachgewiesen (s. Gleichung 26) [46].



Unter ähnlichen Bedingungen wird auch über die Bildung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ -Neutralkomplexen berichtet [47], die relativ beweglich auf der Oberfläche sind und damit leicht aggregieren und an Luft bei 570 °C Pt(IV) bilden können. Isoliertes Pt(II) ist jedoch gegenüber oxidierenden Bedingungen stabiler als Aggregate von Pt(II). Als Nitrat liegt Platin immer als Pt(IV) vor und geht bei ca. 600 °C in Pt(0) über [48]. Da unter den experimentellen Bedingungen in dieser Arbeit isoliertes Pt(II) überwiegen sollte, gehen wir davon aus, dass die Bildung von Pt(IV) Aggregaten vernachlässigt werden kann. Pt(II) könnte also im Verlauf des Temperaturprogramms für die SS-GF-AAS aus $[\text{Pt}(\equiv \text{SiO}^-)(\text{Restwasser})]$ (Restwasser kann H_2O oder OH^- sein, mehrere OH-Gruppen sind möglich) in $[\text{Pt}(\equiv \text{SiO}^-)_2]$ und schließlich infolge der reduzierenden Atmosphäre in eine Pt-Si ähnliche Legierung übergehen, die selbst bei Temperaturen bis 2500 °C sehr schwer in die Gasphase zu überführen und zu atomisieren ist.

5.5 Experimentelle Hinweise auf den Bindungszustand

Lässt man das Platin(II)-tetramminion $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ mit einem Silicagel reagieren, so kann eine Adsorption durch Ionenaustausch resultieren, wobei der Komplex zwei Wasserstoffionen der Oberfläche ersetzt. Der Prozess ist pH-Wert abhängig, d.h. umso basischer die Lösung, desto effektiver der Ionenaustausch [36]. Der Adsorptionsprozess kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Demnach sollten unter den in dieser Arbeit herrschenden Bedingungen bei pH 11 alle Analytkationen durch Ionenaustausch an der Matrixoberfläche gebunden sein. Eine durch Ionenaustausch erfolgte Bindung müsste durch Waschen mit stark saurer Lösung umkehrbar sein. An dotierten Stöbermaterialien durchgeführte Rücktauschuntersuchungen bei verschiedenen pH-Werten sind in Tabelle X zusammengefasst. Mit diesen Ergebnissen wird belegt, dass ein Rücktausch der Analytionen gegen Wasserstoffionen nur schwer möglich ist. Insbesondere der Rücktausch der Platinverbindung ist erschwert, was sich aus den besonders niedrigen Menge an Platin in der Lösung ableiten lässt. Es wird geschlussfolgert, dass die Analyten stärker und auf eine andere Weise als ionisch/elektrostatisch gebunden sind. Vor allem für Platin ist die Bildung von $\text{Pt}(\text{OH})_x\{\equiv\text{SiO}^-\}$ [46] wahrscheinlich, bei Verwendung von $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\}\text{Cl}_2$ kann auch $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y\{\equiv\text{SiO}^-\}$ gebildet werden. Eine solche Verbindung ist sehr fest mit der Matrix verbunden, wenig flüchtig und würde die Bestimmung des Platins aus dem Feststoff mittels direkter Feststoff-AAS erheblich erschweren. Bestätigung findet diese Annahme in den vielfältigen Versuchen, Platin aus der Stöbermatrix über Variation des Temperaturprogramms oder säurehaltige Modifier zu atomisieren. Als einzig erfolgreicher Modifier erwies sich Flußsäure. Diese vermag die SiO_2 -Matrix bereits bei Raumtemperatur zu zersetzen und die Bestimmung des Platins nach Zugabe von 10 μL einer 20 %igen HF-Lösung zu ermöglichen. Ähnliche Erfahrungen wurden mit der Bestimmung von Rhodium aus dem Feststoff gemacht, eine dem Platin analoge Bindung an die SiO_2 -Matrix wird geschlussfolgert. Weitere Bedingungen der Feststoffbestimmung sind in Abschnitt 6.3 aufgeführt.

Tabelle X: Zusammenfassung der Rücktauschuntersuchungen

Element	Probe	Metallkonzentration [ppm]	pH-Wert	abgelöst [%]
Pd	78	100	0	4,26
	78	100	3	0,17
	78	100	7	0,53
	59	50	0	0,78
	59	50	3	0,04
	59	50	7	0,13
Pt	90	100	0	0,44
	90	100	2	0,47
	90	100	4	0,2
	90	100	7	0,24
	91	100	0	0,35
	91	100	2	0,16
	91	100	4	0,17
	91	100	7	0,14
Cu	75	100	0	5,0
	75	100	3	4,3
	75	100	7	1,2
Pb	77	100	0	1,1
	77	100	3	1,3
	77	100	7	0,9
Cd	74	100	0	2,5
	74	100	3	1,5
	74	100	7	0,6

5.6 Charakterisierung der Matrix mittels NMR, BET und TEM

5.6.1 NMR-Messungen

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung der Feststoffstandards wurden ^{29}Si -Festkörper-NMR-Messungen herangezogen. Sie sollten Aufschluss geben über die Anzahl und die Häufigkeit der verschiedenen Silanolgruppen.

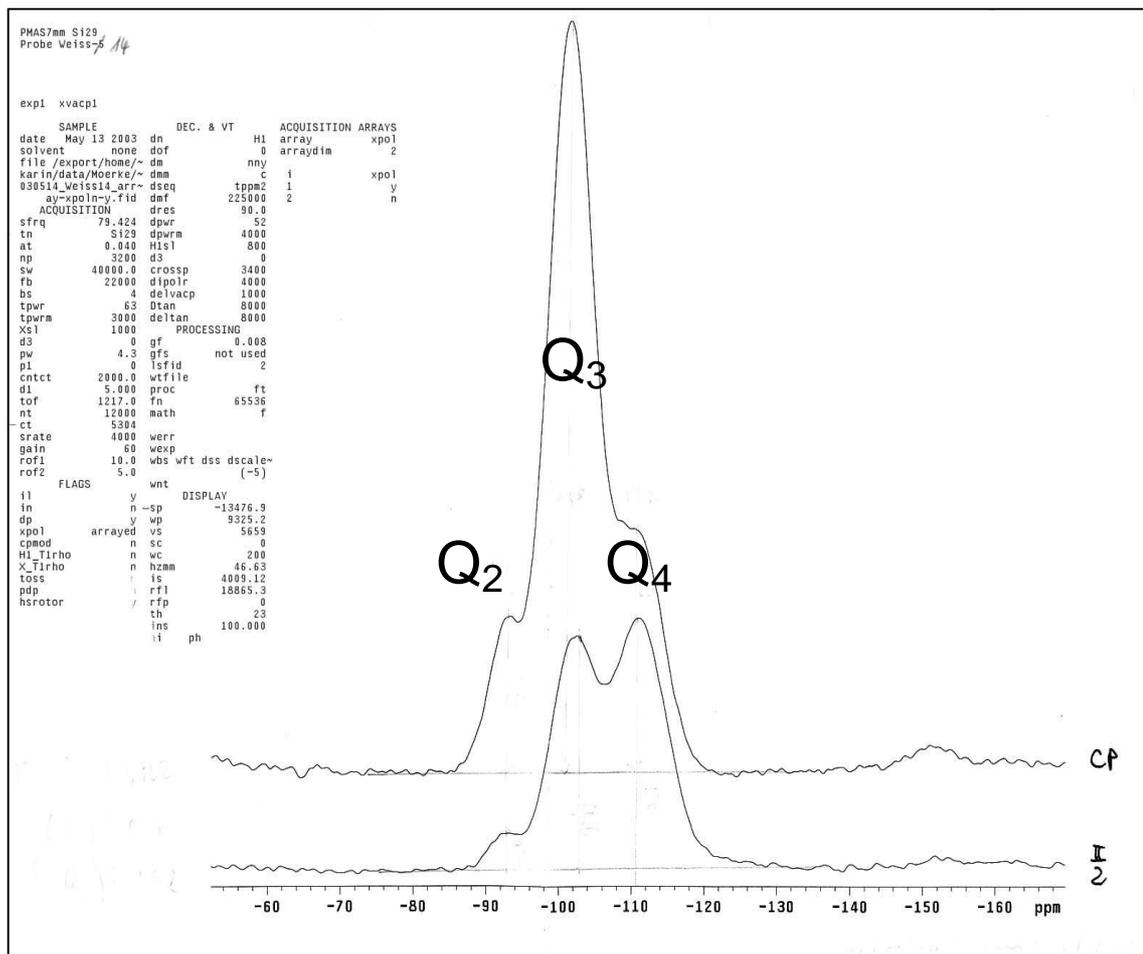


Abbildung 5: Übereinandergelegte CP-MAS und $\pi/2$ -Diagramme zur Bestimmung der Konzentrationen verschiedener Silanolgruppen

Das hier abgebildete NMR-Diagramm zeigt zwei ^{29}Si -Messungen derselben SiO_2 -Matrix aufgenommen mit unterschiedlichen Geräteeinstellungen. Die Aufnahme gekennzeichnet mit „cp“ ist die allgemein übliche Einstellung und lässt drei unterschiedliche Umgebungen der ^{29}Si -Kerne erkennen. Anhand der chemischen Verschiebungen lassen sich diese als Q_2 -, Q_3 - und Q_4 -Strukturen bestimmen (jeweils in ppm: Q_0 -60 bis -82, Q_1 -68 bis -85 und -88 bis -98 für lineare Si-O-Si, Q_2 -75 bis -95, Q_3 -90 bis -102, Q_4 -106 bis -120 [49]). Deren relativer Anteil im vermessenen Material ist jedoch nicht abzulesen. Das liegt unter anderem daran, dass Spindichte von in der näheren chemischen Umgebung liegenden Protonen auf die Si-Kerne übertragen wird. Dieser Effekt kann durch die Einstellung „ $\pi/2$ “ unterdrückt werden, so dass sich mit Hilfe der Peakhöhen die ungefähren Anteile berechnen lassen. Die unter diesen Bedingungen

entstandene Aufnahme ist mit „ $\pi/2$ “ gekennzeichnet und ergibt die in Tabelle XI eingetragenen Anteile an Q₂-, Q₃- und Q₄-Silanolgruppen.

Tabelle XI: Auswertung der NMR-Messung „ $\pi/2$ “

Strukturelement	chem. Verschiebung [ppm]	Anteil
Q4	-110	50 %
Q3	-101	40 %
Q2	-93	10 %

Die nach den NMR- und BET-Messungen bestimmte Anzahl von OH-Gruppen auf der Kugeloberfläche beträgt ca. 200 OH/nm² (berechnet mit 30,3 m²/g, Kugeldurchmesser 200 nm, Dichte 2,2 g/cm³). Dieser Wert weicht stark von der vorhergesagten Anzahl von 4,9 OH-Gruppen pro nm² ab (s. Abschnitt 5.3), da für die NMR-Messungen SiO₂ Verwendung fand, das lediglich bei 120 °C getrocknet wurde und gemäß TG-DTA-Untersuchungen noch Ethanol und Wasser enthielt.

5.6.2 BET-Bestimmungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Feststoffstandards erfolgte durch Auswertung der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption, aufgenommen mit einem Gerät vom Typ Sorptomatic 1990 der Firma ThermoFinnigan, im linearen Teil nach der Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Gleichung) [50]:

$$V = \frac{V_m \cdot c \cdot p}{p_0 \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + c \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Gleichung 28}$$

V - insgesamt adsorbiertes Gasvolumen

p - Druck

p₀ - Dampfdruck des Adsorbats

$c \sim e^{\frac{E_{ad} - E_v}{RT}}$, E_{ad} - Adsorptionswärme für die erste Molekülschicht,

E_v - Kondensationswärme, R - universelle Gaskonstante, T - Temperatur

V_m - Gasvolumen der Monoschicht

Die BET-Gleichung lässt sich für die Bestimmung der Größe von Oberflächen fester Körper einsetzen, wenn eine homogene Oberfläche vorliegt, alle Moleküle der ersten Schicht durch die gleichen Kräfte gebunden werden, also die Oberfläche an allen Stellen das gleiche Adsorptionspotential aufweist, und wenn alle in den weiteren Schichten adsorbierten Moleküle durch Kräfte gebunden werden, die auch für die Kondensation maßgeblich sind.

Mit Hilfe der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption wird die Beladung der Feststoffoberfläche verfolgt. Dazu wird in einem ersten Schritt die adsorbierte Menge an Stickstoff an der Oberfläche des Feststoffes bei steigendem Gasdruck ermittelt. Im zweiten Schritt kann mit Hilfe der Desorption des Gases eine Aussage über die Porosität des untersuchten Materials getroffen werden. Enthält ein Material Poren, so kommt es während des ersten Schrittes zur Kapillarkondensation, das heißt bei gleichbleibendem Druck wird eine große Menge an Gas aufgenommen, die Kurve hat einen steilen Anstieg. Im Desorptionsschritt erfolgt die Abgabe des kondensierten Gases aus den Poren verzögert. Man erhält typische Hystereseschleifen.

Die Daten aus dem Adsorptionsdiagramm werden mit Hilfe der linearisierten BET-Gleichung graphisch oder rechnerisch ausgewertet:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \frac{p}{p_0} \quad \text{Gleichung 29}$$

Zur Bestimmung von Porenvolumina wurden Quecksilber-Intrusions-Messungen mit einem Gerät vom Typ PASCAL 440 der Firma ThermoFinnigan durchgeführt. Grundprinzip dieses Verfahrens ist das Einpressen von Quecksilber unter zunehmendem Druck in immer kleiner werdende Poren. Über das bei einem bestimmten Druck eingepresste Volumen an Quecksilber können mit Hilfe der Washburn-Gleichung (s. Gleichung 30) Porenradien und Poren-Volumen-Verteilungen errechnet werden.

$$r_p = (2\sigma / p) \cdot \cos \theta \quad \text{Gleichung 30}$$

r_p - Radius der Poren

σ - Oberflächenspannung (Hg meist 484 mN/m)

p - auf Quecksilber wirkender Druck (max. 4000 bar)

θ - Kontaktwinkel (meist 141 °)

Zunächst wurden Messungen an undotierten SiO_2 -Materialien durchgeführt. Abbildung 6 zeigt die Adsorptions- und Desorptionsprofile für reines SiO_2 nach Vorbehandlung bei 120 °C, 600 °C und 800 °C. Die Hysterese verläuft in allen drei Fällen ähnlich und weist ein Profil des Typs III nach Brunauer auf, was typisch für SiO_2 ist [51]. Die Größe der aus einem linearisierten Kurvenabschnitt berechneten spezifischen Oberfläche verändert sich im untersuchten Temperaturbereich kontinuierlich. Sie sinkt von 30 m^2/g (120 °C) über 23 m^2/g (600 °C) auf 17 m^2/g (800 °C). Die theoretische Oberfläche des SiO_2 -Materials bei einer Kugelgröße von 170 nm und einer Dichte von 2,2 g/cm^3 ohne Berücksichtigung eventueller Poren berechnete sich zu 16 m^2/g und entspricht damit in etwa der experimentell bestimmten Oberfläche bei 800 °C. Die größeren Oberflächenwerte bei Trocknungstemperaturen unter 800 °C zeugen von der Existenz von Mikroporen.

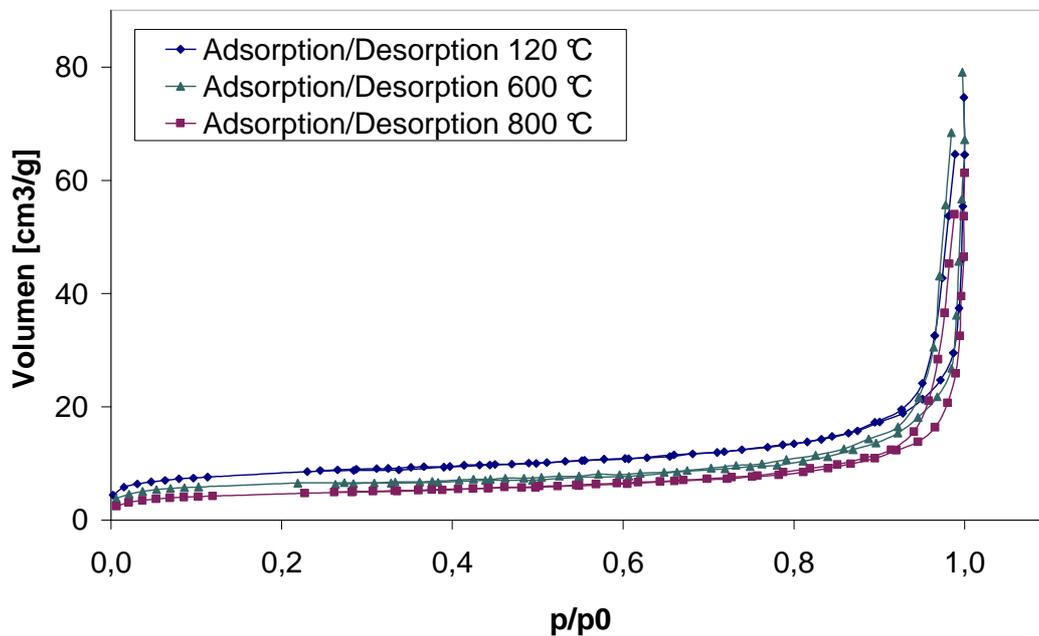


Abbildung 6: Adsorptions-/Desorptionsprofile reiner SiO_2 -Materialien nach unterschiedlichen Vorbehandlungstemperaturen

Wird die Trocknungstemperatur erhöht, verringert sich die Anzahl der Mikroporen und damit die Adsorptionsfläche. Es wird davon ausgegangen, dass bei höheren Temperaturen die Kondensation von Silanolgruppen weiter abläuft und es so zur Nachvernetzung und einem partiellen Verschluss der Mikroporen kommt. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung erhöht sich der durchschnittliche Porenradius von 21,6 nm bei 120 °C auf 23,8 nm bei 800 °C, wie aus Quecksilber-Instrusionsmessungen abzulesen ist. Der größere durchschnittliche Porenradius kommt dabei nur durch die Verringerung der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Mikroporen zustande.

Dennoch sind die Porenverteilungen im gesamten Temperaturbereich ähnlich, exemplarisch wird dies in Abbildung 7 anhand der Porenverteilung der bei 800 °C vorbehandelten Probe gezeigt. Für die untersuchte SiO₂-Matrix zeigt die Porenverteilung zwei Maxima, die im Temperaturbereich von 120 °C bis 800 °C erhalten bleiben. Das Maximum bei ca. 50 nm ist das Zwischenkornvolumen, also das freie Volumen bei einer kubisch-dichtesten Packung aus kugelförmigen Teilchen. Mit Hilfe einer graphischen Darstellung konnte die Porengröße des Zwischenkornvolumens als freie Strecke zwischen den Kugeln mit 62 nm berechnet werden (s. Abbildung 8).

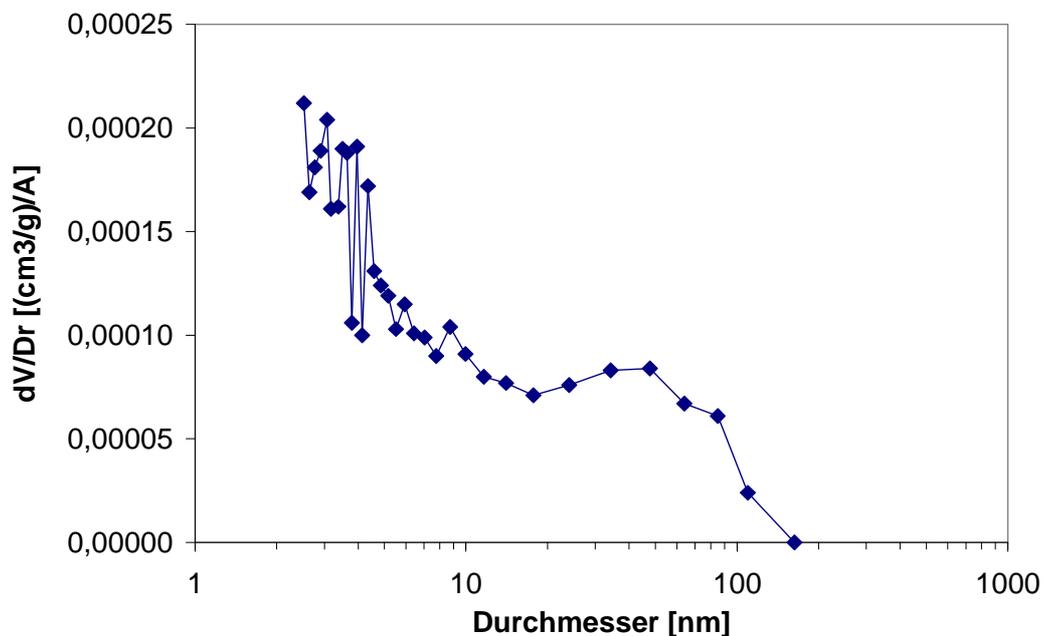
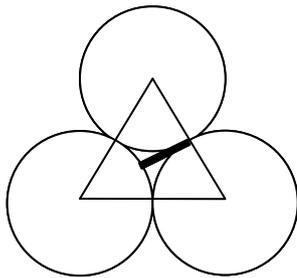


Abbildung 7: Porenverteilung der SiO₂-Matrix nach Trocknung bei 800 °C, Daten aus Stickstoff-tiefemperaturmessung



gleichseitiges Dreieck, Seitenlänge $a = 170 \text{ nm}$ (Durchmesser einer Kugel), zu berechnender „Porendurchmesser“ ist als dicke Linie dargestellt, Linie ist Teil der Höhe im gleichseitigen Dreieck $h = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{3} = 147 \text{ nm}$, abzüglich Radius einer Kugel $r = 85 \text{ nm}$ ergibt „Porendurchmesser“ von 62 nm

Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Schüttung kugelförmiger Teilchen, freie Strecke von 62 nm

Das Gleichbleiben des Zwischenkornvolumens deutet auf die Beständigkeit der Kugelgröße auch bei höheren Temperaturen hin. Die TEM-Aufnahmen bestätigen diese Schlussfolgerung (s. Abschnitt 5.6.3). Das Maximum bei ca. 3 nm wird durch echte Poren (Mikroporen) in der Matrix hervorgerufen. Im Gegensatz zum Zwischenkornvolumen nimmt mit höherer Temperatur das Porenvolumen der Mikroporen bei gleichbleibender Porengröße stark ab. Dadurch verringert sich die spezifische Oberfläche. Die Werte der spezifischen Oberflächen und der Porengrößen sind in Tabelle XII zusammengefasst.

Tabelle XII: Ergebnisse der Stickstoff-Tieftemperaturmethode und der Quecksilber-Pososimetrie für undotierte SiO_2 -Materialien

Vorbehandlungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Oberfläche [m^2/g]	mittlere Porengröße [nm]
120	30,3	21,6
600	23,4	24,0
800	17,0	23,8
theoretische Berechnung	16	-

Stickstoff-Tieftemperatur-Messungen wurden auch an metalldotierten SiO_2 -Materialien (Feststoffstandards) durchgeführt. Die Vorbehandlungstemperatur betrug in allen Fällen $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$. In Abbildung 9 werden Adsorptions-/Desorptionsisothermen von Feststoffstandards mit Dotierungen von 20 ppm Pt , 20 ppm Rh , 20 ppm Pd und mit mehreren Elementen (20 ppm von Pt , Pd , Rh , Cu , Ni , Pb , $0,5 \text{ ppm Cd} = \text{Multi}$) gezeigt.

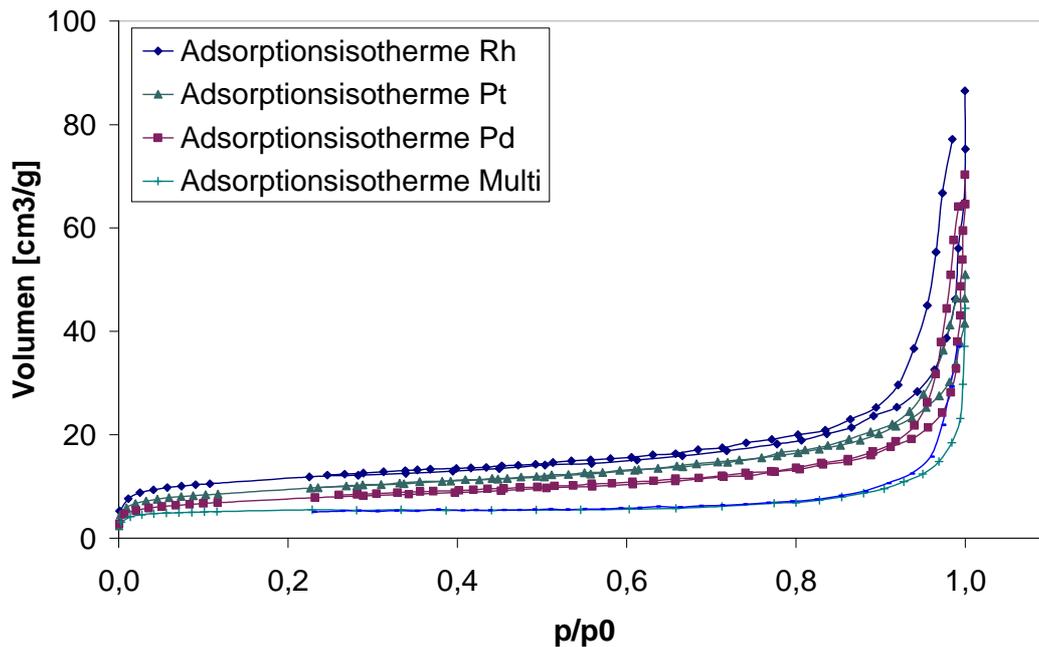


Abbildung 9: Adsorptions-/Desorptionsisothermen von Feststoffstandards mit Metalldotierung

Die Isothermen ähneln sich auch hier in ihrem Profil. Die daraus berechneten Oberflächen und eine Zusammenfassung aller Ergebnisse der Stickstoff-Tieftemperatur-Messungen sind in Tabelle XIII dargestellt. Die spezifischen Oberflächen der metalldotierten Materialien ähneln sich bis auf eine Ausnahme und nehmen im Vergleich zu reinem SiO₂ eine Stellung zwischen den bei 120 °C und bei 600 °C vorbehandelten Materialien ein. Das heißt, die dotierten Metalle greifen nicht in die Ausbildung der Materialstruktur des SiO₂ ein. Hydrolyse und Kondensation des Herstellungsprozesses bleiben im Wesentlichen unbeeinflusst, wenn das molare Verhältnis von Si/Me in der von uns verwendeten Größenordnung von 0,2 mol/L Si und $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol/L Me bleibt. Bei höheren Metallionengehalten versagt der Stöberprozess und die ausgebildeten Teilchen haben eine unregelmäßige Form. Die Adsorptionseigenschaften des SiO₂ werden erst beeinflusst, wenn die Konzentration der zugegebenen Metalle in der Größenordnung der Konzentration der Silanolgruppen liegt [36]. Von verschiedenen SiO₂-Nano-Materialien hat das nach Stöber hergestellte die höchste Silanolgruppen-Konzentration und scheint deshalb am besten zur Dotierung der Oberfläche mit Metallkationen geeignet zu sein.

Tabelle XIII: Ergebnisse der Stickstoff-Tiefemperaturmethode für Feststoffstandards

Probe/ Vorbehandlungs- temperatur	Oberflä- che [m ² /g]	Bereich der Relativdrücke p/p ₀	Konstante C	Porenspezifi- sches Volumen [cm ³ /g]
Dotierung 20 ppm Platin - 120 °C	32,9	0,057-0,25	1619	0,058
Dotierung 20 ppm Rho- dium - 120 °C	41,6	0,05-0,11	574	0,0866
Dotierung 20 ppm Pal- ladium - 120 °C	26,5	0,05-0,28	-46	0,075
Dotierung 120,5 ppm Multielemente - 120 °C	19,8	0,05-0,11	-1266	0,0358
SiO ₂ 120 °C	30,3	0,04-0,18	254	0,0578
SiO ₂ 600 °C	23,4	0,04-0,18	362	0,071
SiO ₂ 800 °C	17,0	0,04-0,18	193	0,05

Interessant ist die geringe Größe der spezifischen Oberfläche der Probe mit Multielementdotierung von 19,8 m²/g. Wie bereits erwähnt ist nicht anzunehmen, dass die Metallkonzentration von insgesamt 120,5 ppm zu diesem Effekt führte. Es gibt vielmehr einen Hinweis darauf, dass das Element Cadmium in Hydrolyse und Kondensation des Stöber-Prozesses derart eingreift, dass „geglättete“ Oberflächen resultieren. Dieses Phänomen wurde in der Katalysatorforschung beobachtet [52].

Eine dem Cadmium entgegengesetzte Wirkung scheint das Rhodium in diesem System zu besitzen. Die spezifische Oberfläche von 41,6 m²/g lässt vermuten, dass die Porosität erhöht wird bei gleichzeitiger Beibehaltung des äußeren Habitus der Kugeln.

5.6.3 TEM-Aufnahmen

Die Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten SiO₂-Matrix hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie Morphologie, Struktur und Partikelgröße, wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM, auch Transmissionselektronenmikroskopie) des Typs JEM 1010 mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messmethode werden aus 3-dimensionalen Teilchen 2-dimensionale Abbildungen auf einem Schirm erzeugt.

Probenpräparation: Das gemörserte SiO₂-Pulver wird zunächst in Isopropanol (2-Propanol) im Ultraschallbad dispergiert und durch Eintauchen auf kohlenstoffbeschichtete Kupfernetzchen (Firma Plano) aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleiben die SiO₂-Teilchen stark vereinzelt auf dem Träger zurück und können mit dem TEM betrachtet werden. Die auf dem Schirm erzeugten Abbildungen werden mit einer Kamera fotografiert und mit einem spezialisierten Computerprogramm ausgewertet. Von den in dieser Arbeit charakterisierten Proben wurden jeweils mindestens 150 Teilchen vermessen und eine Größenverteilung ermittelt. Abbildung 10 zeigt das Aussehen und die Größenverteilung der reinen SiO₂-Matrix.

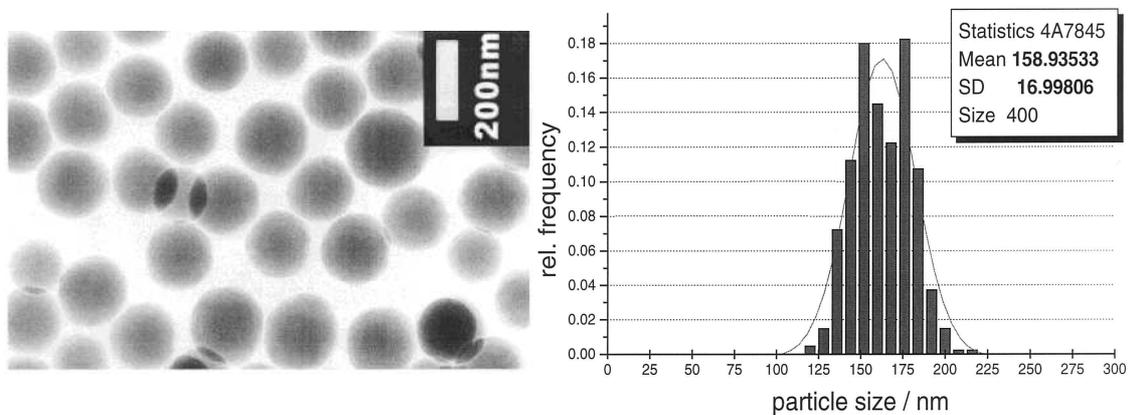


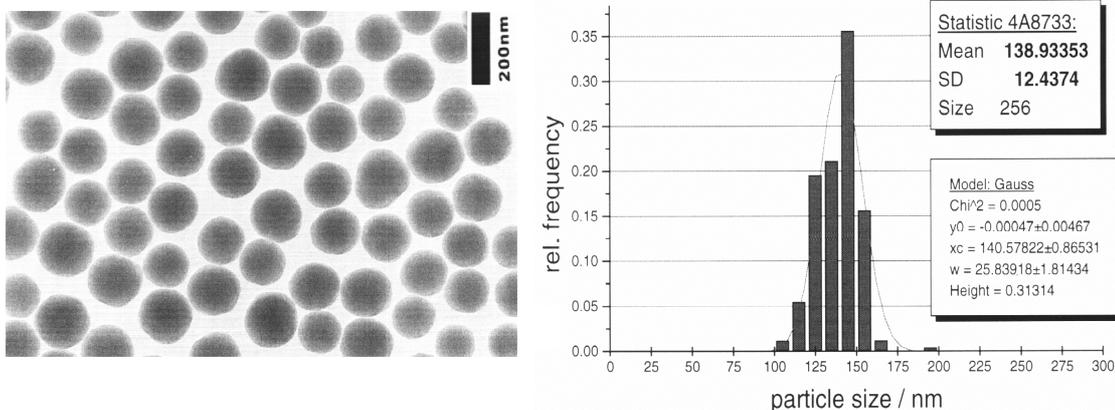
Abbildung 10: TEM-Aufnahme von reinem SiO₂ nach Stöber hergestellt

Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben wird, lassen sich Metallionen in die Matrix einbauen. Bei Metallionenzusatz im ppm-Bereich bleibt die Kugelform der Matrix erhalten, lediglich die mittleren Durchmesser ändern sich je nach Metall. Die hergestellten SiO₂-Kugeln haben eine Größenverteilung analytisch spezifisch zwischen 140 und 200 nm \pm 20 %. Sie sind kugelig mit maximal 4 % nichtkugeligem Anteil. Zur Verdeutlichung der Teilchendurchmesser in Abhängigkeit vom zugegebenen Metall sind in Tabelle XIV die Daten einiger Proben aufgelistet. Anhand der durchschnittlichen Mittelwerte lässt sich die sehr gute Reproduzierbarkeit der Teilchengröße erkennen, die bei Einhaltung der Herstellungsparameter nur vom Metallzusatz abhängt und sich selbst dann in einem engen Bereich zwischen 140 nm und 206 nm befindet.

Tabelle XIV: Mittelwerte der Durchmesser von TEM-vermessenen SiO₂-Kugeln

Probe	Metallgehalt [ppm]	Mittelwert Durchmesser [nm]	Anzahl vermessener Kugeln
7	0	163,35	400
11	0	171,72	633
12	0	172,11	402
13	0	166,92	412
14	0	170,74	400
Pt 88	50	142,18	219
Pt 91	100	156,72	158
Pt 92	5	149,53	202
Pt 94	10	150,79	208
Pt 97	20	139,99	221
Pd 59	50	161,54	256
Pd 78	100	205,78	256
Rh 102	20	150,37	400

Die folgenden Abbildungen zeigen TEM-Aufnahmen von Feststoffstandards mit unterschiedlichen Metallzusätzen.

Abbildung 11: TEM-Aufnahme einer Probe mit 20 ppm Platin, Teilchengröße \varnothing 139 nm

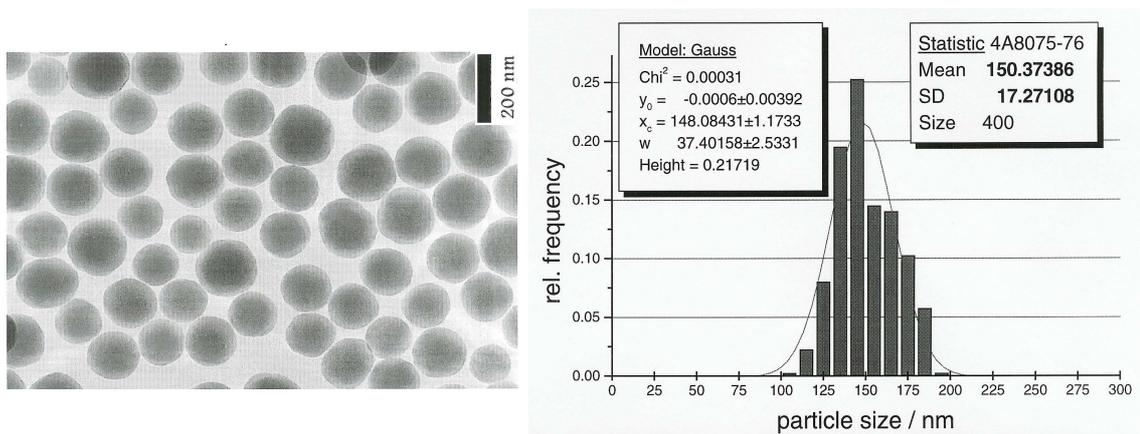


Abbildung 12: TEM-Aufnahme einer Probe mit 20 ppm Rhodium, Teilchengröße \varnothing 150 nm

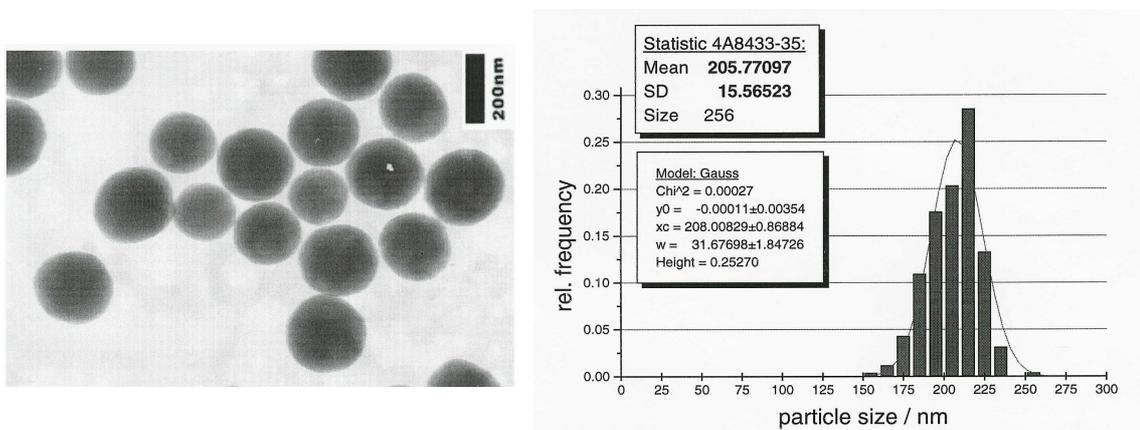


Abbildung 13: TEM-Aufnahme einer Probe mit 100 ppm Palladium, Teilchengröße \varnothing 206 nm

Mit Hilfe der TEM konnte die SiO_2 -Matrix in bezug auf Partikelgröße, Reproduzierbarkeit der Partikelgröße und Morphologie (Kugeligkeit) charakterisiert werden. Die geringen Teilchendurchmesser und die relativ engen Schwankungen der Größenverteilung mit einer Breite von ca. 66 % bis ca. 133 % stellen wesentliche Voraussetzungen für die in der Feststoff-AAS geforderte Homogenität dar. Durch die geringe Größe der Teilchen sind in einer für die Feststoff-AAS typischen Probemenge von 100 μg ca. $2 \cdot 10^7$ Teilchen enthalten¹. Diese hohe Teilchenanzahl garantiert selbst in dem unwahrscheinlichen Fall, dass metallfreie Matrix neben reinem Metall (Nuggets) (gleiche Teil-

¹ Frage: Wieviele Kügelchen sind in 100 μg Probe enthalten? Gegeben: Durchmesser Kugel 165 nm, Dichte SiO_2 2,2 g/cm^3 . Lösung: Volumen einer Kugel $2,35 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$, Gewicht einer Kugel $5,17 \cdot 10^{-15} \text{ g}$. Antwort: $2 \cdot 10^7$ Kügelchen in 100 μg Probe.

chengrößen vorausgesetzt) vorliegt, eine zufriedenstellend gleichbleibende Analytmenge bei jeder Probenahme.

5.7 TG- und DTA-Untersuchungen

Die Thermogravimetrie (TG) und die Differentielle Thermoanalyse (DTA) sind Untersuchungen aus Messdaten derselben Methode. Bei dieser Methode wird Probe und Referenzprobe gleichzeitig dieselbe Wärmemenge zugeführt. In der TG wird der Masseverlust mit Erhöhung der Temperatur in der Probe aufgezeichnet. Für die DTA werden die in Probe und Referenzprobe erreichten Temperaturen registriert. Erwärmt sich die Probe langsamer als die Referenzprobe, so läuft in der Probe ein endothermer, bei umgekehrtem Verhalten ein exothermer Vorgang ab. Reine SiO₂-Materialien und Feststoffstandards wurden mit Hilfe der TG hinsichtlich ihres Masseverlustes und mit Hilfe der DTA hinsichtlich der bei Temperaturerhöhung ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse (Adsorption/Desorption, Umlagerung, Kondensation, Polymerisation, Änderung des Aggregatzustands, Zersetzung) untersucht. Es wurde ein Gerät vom Typ STA 409 der Firma Netzsch eingesetzt. In die Platintiegel wurden ca. 50 mg der Substanzen eingewogen und das System mit 3 L Luft/h gespült.

Die TG-Messungen lassen für die untersuchten reinen SiO₂-Materialien einen Masseverlust von ca. 11 % bis ca. 1000 °C erkennen (s. Abbildung 14a), der auf die Desorption von Ammoniak, Ethanol und Wasser zurückzuführen ist. Der Masseverlust ist in dieser Probe ein im Wesentlichen endothermer Vorgang. Da der deutliche Masseverlust eine Änderung der Wärmekapazität zur Folge hat, driftet die Basislinie mit steigender Temperatur in Richtung negativer Mikrovolt (μV), ungeachtet der Ziffern auf der y-Achse in Abbildung 14b. Beide Prozesse bedingen, dass die Basislinie bei tiefen Temperaturen nicht erkennbar ist, da konstantes Glied und Anstieg mit der Temperatur variieren und so die experimentelle Kurve ins Exotherme verschiebt. Erst bei kleinen Masse- und Wärmekapazitätsänderungen (ab ca. 600 °C) ist diese lineare Drift der Basislinie eindeutig auszumachen (s. Abbildung 14b). Die stetige Endothermie des Gesamt-

vorgangs wird durch einen kleinen (bei ca. 200 °C) und einen großen scharfen endothermen Peak (bei ca. 400 °C) unterbrochen.

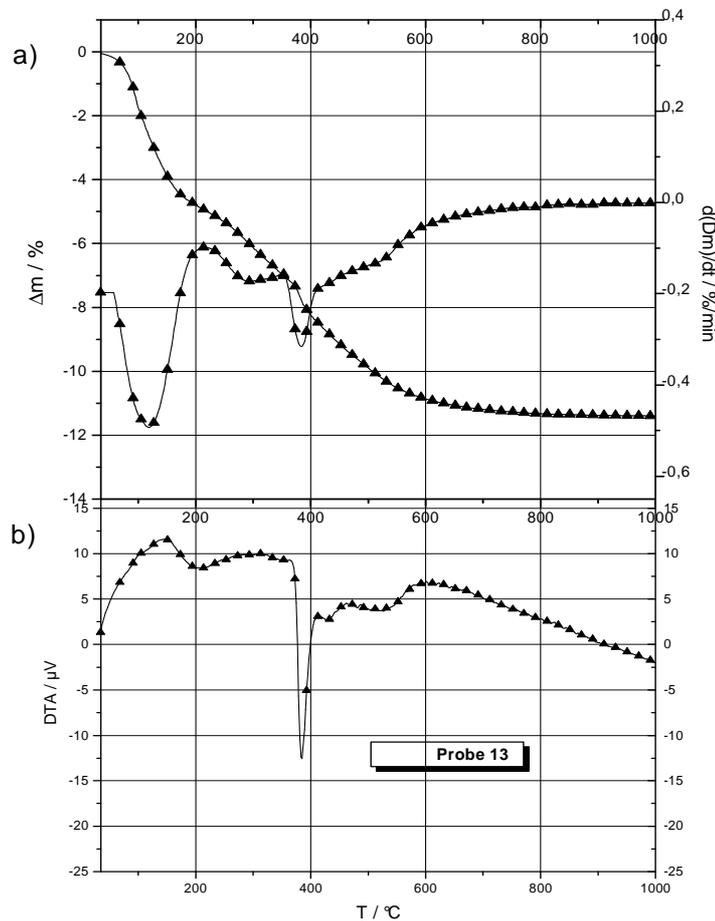
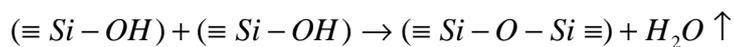


Abbildung 14: DTA-Analyse eines reinen SiO₂-Materials nach Stöber hergestellt, Vortrocknung bei 120 °C

Diese Beobachtungen lassen sich leicht mit Untersuchungen von Zhuravlev [33] erklären, der nach Deuterium-Austausch-Versuchen und IR-Messungen die bei Temperaturen bis 1200 °C im SiO₂ ablaufenden Vorgänge beschreibt. Zwar wurden dort alle Messungen unter Vakuumbedingungen durchgeführt, dies ist jedoch insofern mit den unsrigen Messungen vergleichbar, als dass in beiden Fällen die Reaktionsprodukte schnell abtransportiert werden und es nicht zu einer Gleichgewichtseinstellung kommen kann. Demnach ist der erste endotherme Peak bei ca. 200 °C auf die Dehydratation (s. Abbildung 15), d.h. der Desorption von adsorbiertem Wasser, zurückzuführen. Danach erfolgt bis 1200 °C die Dehydroxylierung (s. Gleichung 31). Die vicinalen OH-Gruppen

desorbieren bis ca. 400 °C nach Kondensation. Daraus entstehen zunächst gespannte und nach Relaxation ab 400 °C stabile Siloxangruppen, die den Anteil an Q₃- und Q₄-vernetztem SiO₂ erhöhen. Bei ca. 400 °C steigt die Aktivierungsenergie der Dehydroxylierung von 25 kcal/mol auf mindestens 50 kcal/mol an, was durch den stark endothermen Peak angezeigt wird. Zu diesem Zeitpunkt läuft die Desorption der geminalen und eines Großteils der freien OH-Gruppen ab (s. Abbildung 15).



Gleichung 31

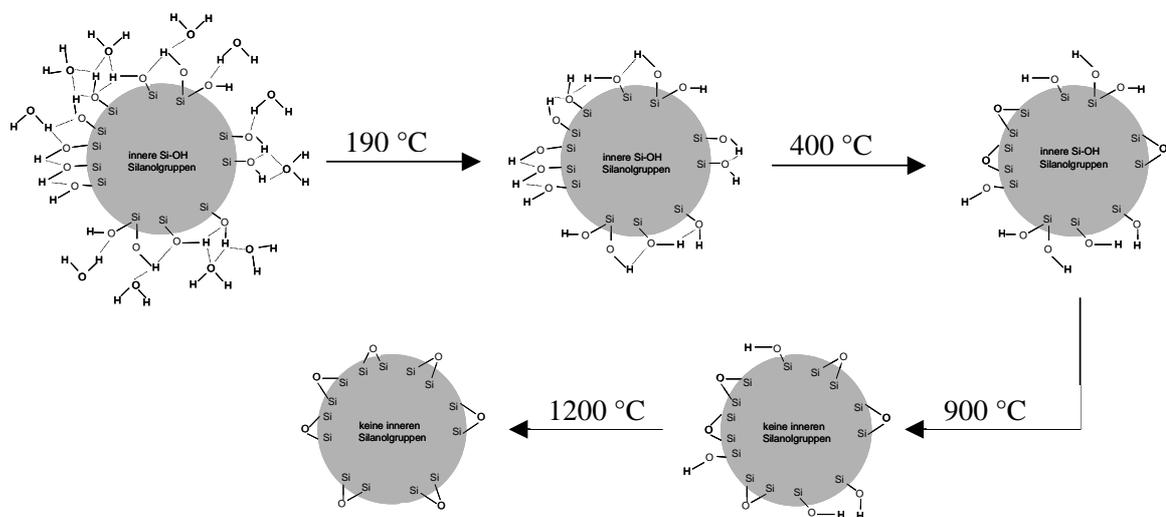


Abbildung 15: Dehydratations- und Dehydroxylierungsvorgänge mit Abnahme der vicinalen und geminalen Silanolgruppen zur Veranschaulichung nach Zhuravlev [33] bei Calcinierung von SiO₂

Die Untersuchung der Feststoffstandards führte zu modifizierten TG-DTA-Ergebnissen, beispielhaft in Abbildung 16 für ein mit 50 ppm Pd dotiertes Material. Darin ist nicht primär eine Reaktion des Metalls mit dem Trägermaterial zu sehen, da die Metallmenge zur direkten Detektion mit dieser Methode zu gering ist. Vielmehr ist die Auswirkung der Metalldotierung auf die Kondensation und die Vernetzung des SiO₂ zu erkennen. Im Temperaturbereich bis 1000 °C ist ein Masseverlust bis ca. 9 % auszumachen. Dieser deutlich geringere Wert im Vergleich zu undotiertem SiO₂ weist auf eine Wirkung der dotierten Analyten im Kondensationsprozess hin (s. Abbildung 16a), die sich in einer weiter fortgeschrittenen Vernetzung zeigt. Diese Wirkung manifestiert sich auch in der gleichmäßiger ablaufenden Dehydroxylierung. Die bei reinem SiO₂ auftretende, plötzlich einsetzende stark endotherme Reaktion ist bei den metalldotierten Materialien sehr

viel schwächer ausgeprägt, beginnt bereits bei ca. 100 °C, läuft über einen größeren Temperaturbereich ab und hat einen Peak bei ca. 500 °C. Das Sichtbarwerden von Auswirkungen der Metalldotierung auf das Verhalten des SiO₂ ist ein starkes Indiz dafür, dass die dotierten Metalle mit der SiO₂-Matrix fest verbunden sind und keinesfalls als bloße Mitfällung eingeschlossen wurden.

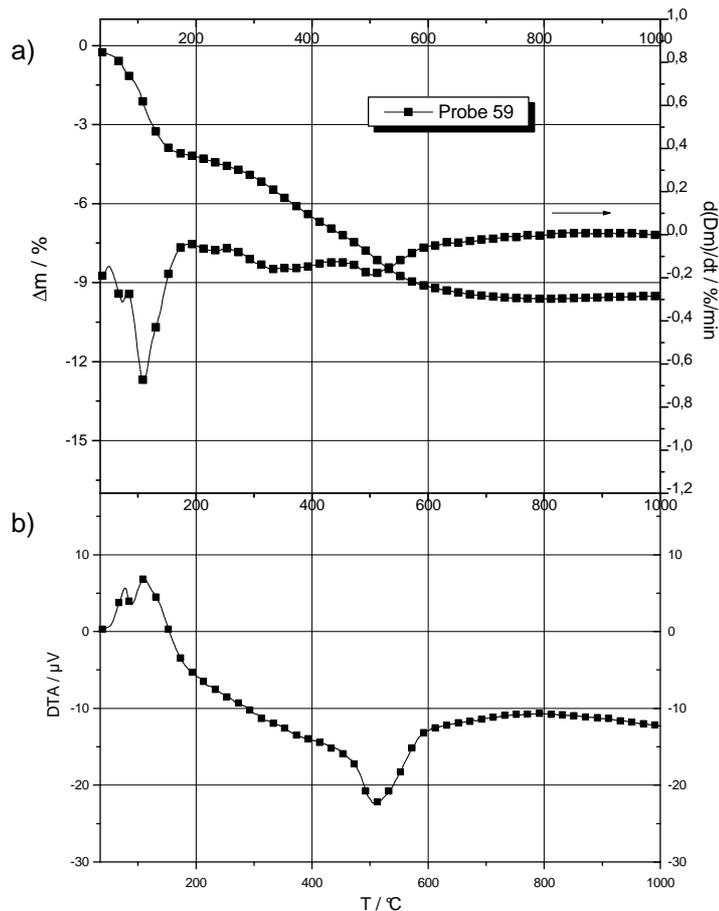


Abbildung 16: DTA-Messung eines mit 50 ppm Pd dotierten Feststoffstandards, Vortrocknung bei 120 °C

5.8 Elementaranalyse

Die genaue Zusammensetzung einer Probe ist für die Nutzer von Feststoffstandards von großer Relevanz, da darüber Matrixeinflüsse abgeschätzt und z.B. entsprechende Modifizier gesucht werden können. Aus diesem Grund wurde ein 17,2 ppm Pt enthaltender

Feststoffstandard der Elementaranalyse unterzogen. Sie sollte Aufschluss geben über Herstellungsrückstände, wie möglicherweise nicht umgesetztes TEOS, Ethanol, NH_3 und Metallliganden. Es ist davon auszugehen, dass durch eine erhöhte Vorbehandlungstemperatur diese Rückstände geringer werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle XV festgehalten.

Tabelle XV: Ergebnisse der Elementaranalyse eines Feststoffstandards mit 17,2 ppm Pt

Vorbehandlungstemperatur [°C]	Gehalte [%] jeweils Mittelwert aus Doppelbestimmungen			
	C	H	N	Cl
120	1,15	1,94	0,0035	0,31
400	-	0,725	-	0,31
600	-	-	-	0,275
900	-	-	-	0,33

Wie erwartet sinkt mit höherer Vorbehandlungstemperatur die noch in der Matrix vorhandene Menge an Kohlenstoff und Wasserstoff. Lediglich die Menge an Chlor bleibt nahezu konstant. Dies lässt vermuten, dass der bei der Herstellung gebildete Komplex $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y\{\equiv\text{SiO}^-\}$ (s. Abschnitt 5.5) bis zu einer Temperatur von 900 °C bestehen bleibt.

6 Analytische Bestimmungen, Ergebnisse, Diskussion

6.1 Spurenanalytik

Die Spurenanalytik nimmt an Bedeutung zu. Sie hat ganz spezifische Probleme zu lösen. Mit dem Ausdruck der Spur bezeichnet man ganz allgemein eine sehr geringe Menge eines Stoffes, der sich neben einem großen Überschuss an anderen Stoffen befindet. Gehalte unter 10^{-2} Masse-% betrachtet man als Spurengehalte. Das Verhältnis Spur zu Hauptbestandteil (Matrix) ist dann mindestens $1 : 10^4$, in extremen Fällen aber $1 : 10^{15}$. Daraus ergeben sich besondere Anforderungen an Geräte, Chemikalien, Laboratorien und an die Fähigkeit der Bearbeiter.

Die moderne Spurenanalytik entwickelt sich hin zu Messungen immer niedrigerer Analytgehalte wenn z.B. die Komplexierung von Metallspezies in Pflanzen und darüber hinaus der Verbleib einzelner Spezies in den Zellen erforscht werden sollen [53].

Die Messergebnisse werden in der Spurenanalytik durch zwei unterschiedliche Strategien erzielt, die sich stärker physikalisch oder chemisch orientieren: die instrumentellen Direktmethoden oder die chemisch-analytischen Verbundverfahren. Bei den Direktmethoden wird die Probe nach einer minimalen Probenvorbereitung (sortieren, mahlen, trocknen) direkt analysiert. Aufgrund des komplexen Charakters der physikalischen Wechselwirkungen, die nicht nur mit dem Analyten, sondern auch mit der Matrix stattfinden, treten in der Regel keine einfachen Beziehungen zwischen Messsignalen und den Analytgehalten auf. Die Erkennung und Kompensation der damit verbundenen Fehler ist mit Hilfe zertifizierter Referenzmaterialien mit ähnlicher Matrixzusammensetzung und Analytkonzentration wie die zu analysierende Probe möglich. Die Wahl eines geeigneten Referenzmaterials und deren Zertifizierung gestalten sich oft schwierig, da es zahlreiche Problemstellungen hinsichtlich der Matrix, der Gehalte an Analyten und der Handhabbarkeit gibt.

In dieser Arbeit wurde das Problem der matrix- und konzentrationsangepassten festen Referenzmaterialien von einem prinzipiellen Standpunkt aus betrachtet, ein Feststoffstandard hergestellt und auf seine Eignung untersucht. Mit der Herstellung neuartiger synthetischer Kalibriersubstanzen definierter Dotandgehalte an Platinmetallen in Konzentrationsbereichen von 1 ppm bis 100 ppm soll die Lücke der fehlenden festen anorganischen Referenzmaterialien beladen mit den Platingruppenmetallen Palladium, Platin und Rhodium geschlossen werden. Die Feststoffstandards sollen in erster Linie für die Feststoff-AAS nutzbar sein.

6.2 Messdatenerzeugung und -bewertung

Eine spezielle Richtung der Spurenanalytik ist die Analytik von Mikroobjekten. In dieser Arbeit wurden Mikroproben untersucht, d.h. die Einwaagen der Feststoffe befanden sich im Mikrogrammbereich. Üblicherweise wurden 50 - 500 µg Feststoff pro Messung eingewogen.

Wichtiger Bestandteil der Spurenanalyse ist die statistische Bewertung der Messdaten. Chemische Analysen sind nie perfekt, und jede Messung hat eine bestimmte Messunsicherheit. Dies gilt auch in der Spurenanalyse, besonders ausgeprägt in der extremen Spurenanalyse. Erwartungsgemäß nimmt die Streuung der Analysenwerte mit abnehmenden Analytgehalten zu. Einen vereinfachten Zusammenhang hat der amerikanische Analytiker Horwitz aus Daten vieler Ergebnisse von Ringanalysen abgeleitet [54]:

$$\%RSD = 2^{\log 1-0,5 \log C} \quad C - \text{Konzentration in g Analyt je g Probe} \quad \text{Gleichung 32}$$

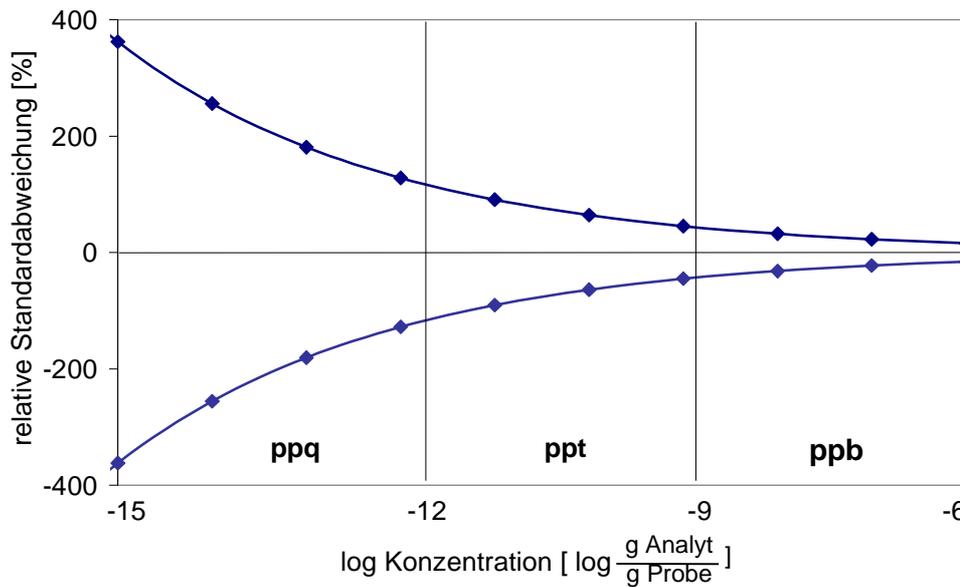


Abbildung 17: Zunahme der Unsicherheiten (Fehler) von spurenanalytischen Daten mit kleiner werdenden Gehalten, Trichterfunktion nach Horwitz

Diese von Horwitz vorgestellten Zusammenhänge gelten für alle analytischen Daten, wenn sehr niedrige Konzentrationen (extreme Spurenanalyse) bestimmt werden müssen. Ursache ist das Auftreten von systematischen Fehlern, die in der herkömmlichen Analytik nur eine untergeordnete Rolle spielen, jedoch mit der Bestimmung immer niedriger werdender Elementgehalte rapid anwachsen [55].

Im vorliegenden Kapitel 6 werden die analytischen Bestimmungen dargestellt und bewertet. Jeder hier besprochene Messpunkt, ob wässriger Standard oder Feststoffstandard, ist ein Mittelwert aus mindestens drei Messungen. Die oft erwähnten „nominalen“ Konzentrationen oder Gehalte sind die Bezeichnung für die angestrebten, bei 100% Dotandeinbau zu erreichenden Metallkonzentrationen. Die Abkürzung NWG steht für Nachweisgrenze, BG für Bestimmungsgrenze.

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Kalibrierstrategien dargestellt. Tabelle XVI listet Namen und Zusammensetzung der Kalibrieransätze auf. Die Auswertung des Analytsignals erfolgte in der gesamten Arbeit über die Integration der Signalfläche. Die prinzipiellen analytischen Bestimmungen und Charakteristika für die Elemente Palladium, Platin und Rhodium werden dargestellt.

Tabelle XVI: Nomenklatur der Kalibrierstrategien

Name der Kalibrierung	Zusammensetzung		
	Feste Matrix	Flüssige Matrix	Analyt
Kalibrierung mit wässrigen Standards	keine	wässrig, sauer	in Lösung
Kalibrierung mit modifiziert-wässrigen Standards	undotiertes SiO ₂	wässrig, sauer	in Lösung
Kalibrierung mit festen Standards	dotiertes SiO ₂ (Feststoffstandard)	keine	fest in Matrix

Palladium

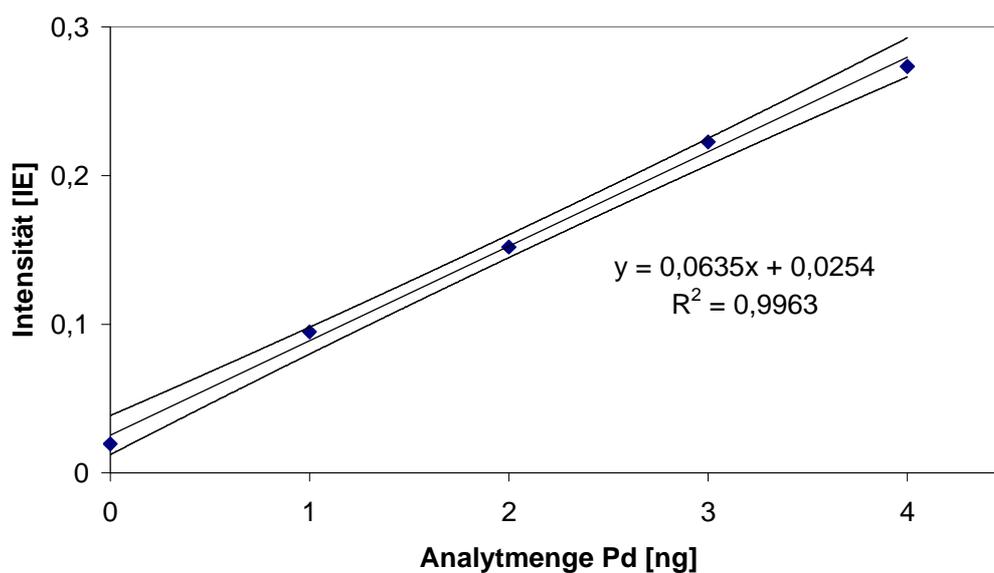


Abbildung 18: Arbeitsbereich der Kalibrierung mit wässrigen Pd-Standards (N=5, P=0,9)

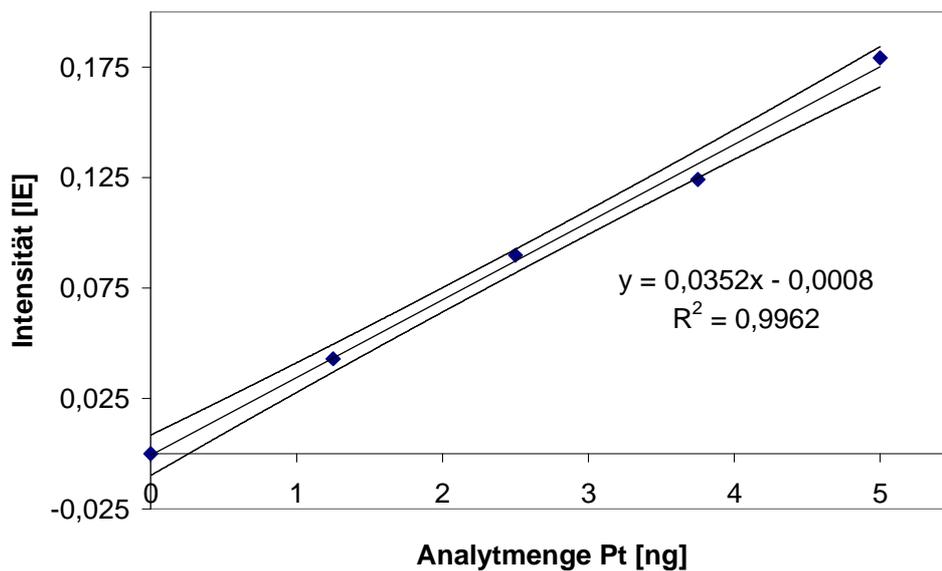
Platin

Abbildung 19: Arbeitsbereich der Kalibrierung mit wässrigen Pt-Standards (N=3, P=0,9)

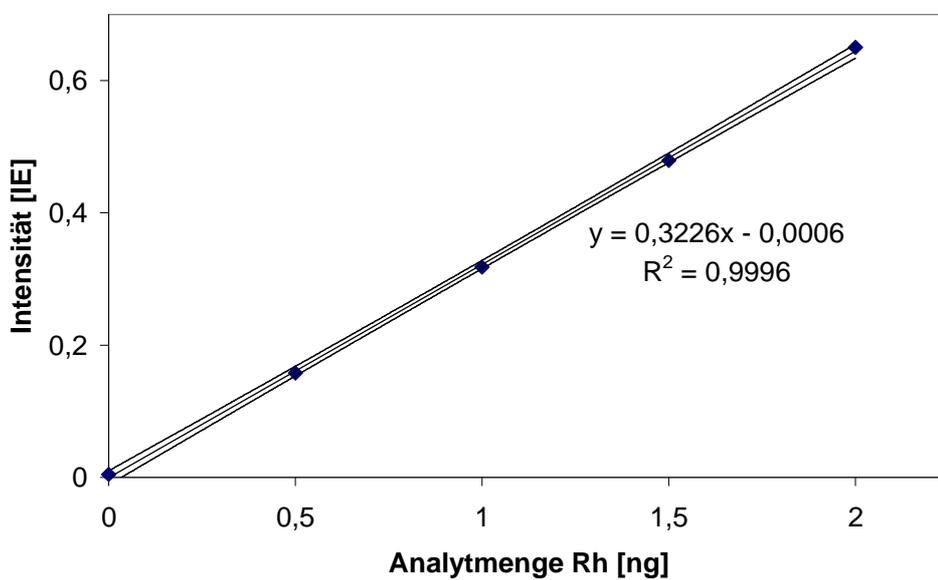
Rhodium

Abbildung 20: Arbeitsbereich der Kalibrierung mit wässrigen Rh-Standards (N=3, P=0,9)

Zusammengefasst die Daten der Kalibrierungen mit wässrigen Standards:

Tabelle XVII: Kenndaten der Kalibrierungen für Palladium, Platin und Rhodium

Element	Pd	Pt	Rh
Standards	wässrig	wässrig	wässrig
Anstieg [IE/ng]	$6,35 * 10^{-2}$	$3,52 * 10^{-2}$	$3,23 * 10^{-2}$
Reststandardabweichung [IE]	$7,112 * 10^{-3}$	$4,96 * 10^{-3}$	$5,758 * 10^{-3}$
NWG (in dieser Arbeit) [ng]	0,34	0,42	0,053
charakteristische Masse [ng]	0,069	0,13	0,014
NWG Analytik Jena [ng]	0,006	0,024	0,0048
charakteristische Masse [ng] [63]	0,050	0,200	0,024

Die NWG von Analytik Jena unterscheiden sich von den in dieser Arbeit berechneten NWG. Das weist zum einen auf die Möglichkeiten hin, die mit einer auf dem modernsten Stand befindlichen Ausrüstung zu erhalten sind. Zum anderen sind Unterschiede möglich, da die Nachweisgrenze im Gegensatz zum Nachweisvermögen abhängig ist von vielen Parametern wie Reinheit der Chemikalien, Graphitteile, Lampenqualität u.a. Die NWG in dieser Arbeit sind auch deshalb verhältnismäßig hoch, weil nicht, wie für den Hersteller wichtig, der Schwerpunkt auf die Ermittlung möglichst niedriger NWG gesetzt wurde. Somit ist ein Vergleich nur bedingt möglich.

Bei der Berechnung der charakteristischen Masse ergeben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen Werte, die niedriger sind als die von Welz [63] aufgelisteten. Leider sind in der Literatur charakteristische Massen nur für wässrige Standards vorhanden, so dass weitere Vergleiche nicht möglich sind.

6.3 Praxis der Feststoffanalytik mittels SS-GF-AAS

Die in Abschnitt 6.14 aufgezeigten starken Wechselwirkungen des Platins mit der SiO₂-Matrix führten in der Praxis bei Messungen von Feststoffen zu schwierigen Atomisierungsbedingungen. So konnte selbst nach sorgfältiger Anpassung des Temperaturprogramms und Atomisierungstemperaturen von über 2500 °C Platin im Feststoff nicht gemessen werden. Erst durch die Zugabe von HF wurden Platinsignale sichtbar (s.

Abbildung 21a). HF hebt die starke Platin-SiO₂-Wechselwirkung auf, indem es das Silicium der Matrix in flüchtige Fluoride überführt und auch die Silicidbildung nicht mehr stattfinden kann. Ebenso wird der zur Oxidbildung notwendige Sauerstoff durch HF in Form von Wasser gebunden und kann das Platin nicht mehr oxidieren. Das schwerflüchtige Platin bleibt fein verteilt auf der Plattform zurück. Dieses kann bei 2500 °C atomisiert und mit guten Signalen gemessen werden (s. Abbildung 21b). Alle Platin-Feststoffmessungen sind deshalb mit HF durchgeführt worden.

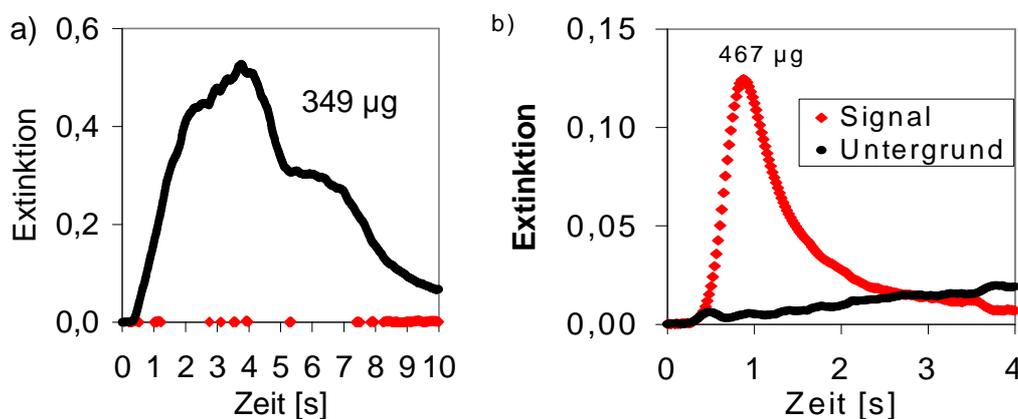


Abbildung 21: Atomisierungssignale einer synth. Kalibriersubstanz mit 20 ppm Platin, a) ohne HF, b) mit 10 µL 20 % HF

Das Signal des Elementes Rhodium ist ohne HF-Zugabe zwar erkennbar (s. Abbildung 22a), jedoch unterliegt das Messsignal starken Schwankungen, die durch die Verdampfung der Matrix hervorgerufen werden. Durch die Zugabe von HF wird auch hier die Matrix vor der Rhodiumbestimmung vollständig abgetrennt und das Messsignal ist gut auswertbar (s. Abbildung 22b).

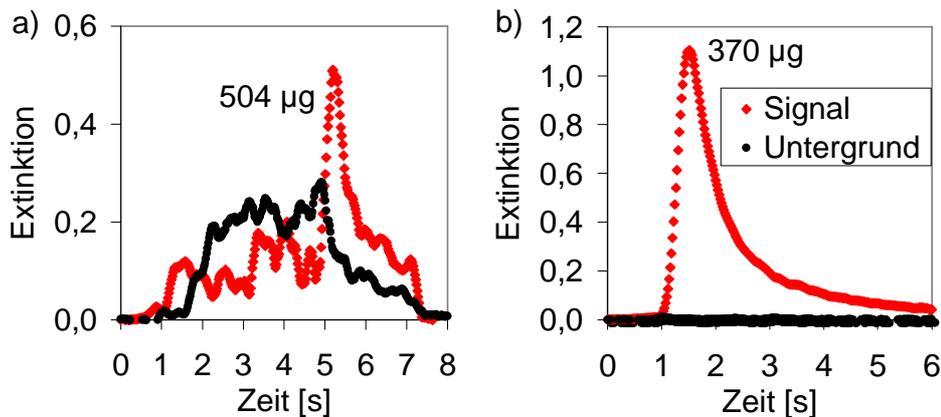


Abbildung 22: Atomisierungssignale einer synth. Kalibriersubstanz mit 20 ppm Rhodium, a) ohne HF, b) mit 10 µL 20 % HF

Für die Pd-Feststoff-Bestimmungen war der Einsatz von HF nicht zwingend notwendig, wurde aber meist bei Feststoffbestimmungen zur Schonung der Plattformen angewandt. Abbildung 23a und Abbildung 23b zeigen die Pd-Signale mit und ohne Modifier. Durch einen t-Test konnte gezeigt werden, dass erst bei hohen Einwaagen ($> 300 \mu\text{g}$) ein signifikanter Einfluss auf die Empfindlichkeit der Messung besteht.

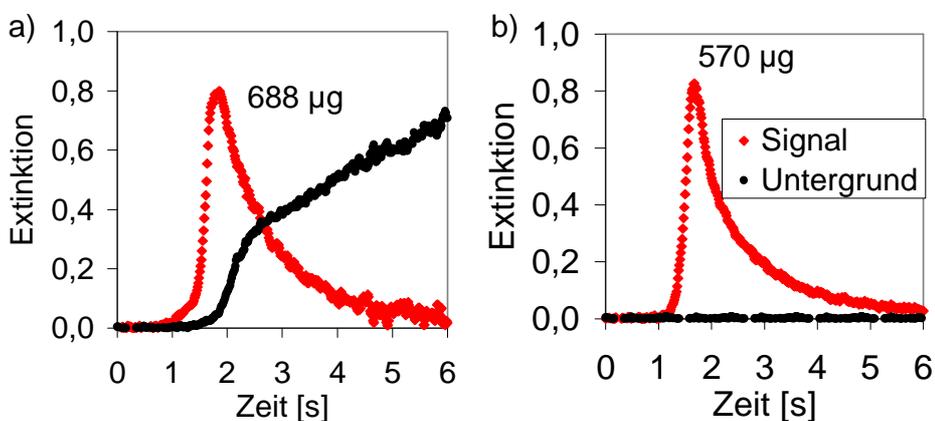


Abbildung 23: Atomisierungssignale einer synth. Kalibriersubstanz mit 15 ppm Palladium, a) ohne HF, b) mit 10 µL 20 % HF

6.4 Ergebnisse der Homogenitätsbestimmungen

Die in Abschnitt 3.7 berechneten Teilchengrößen zur Erzielung niedriger Homogenitätskonstanten wurden durch den in dieser Arbeit angewandten Herstellungsprozess deutlich unterschritten und sollten zu Homogenitätskonstanten unter $10 \text{ mg}^{1/2}$ führen. Die Feststoffstandards wurden getestet, indem jeweils eine größere Anzahl von Messungen mit einem Material durchgeführt wurde, wobei die Einwaagen um bis zu 15 % schwanken. Das tatsächliche Erreichen niedriger Homogenitäten mit den hergestellten Teilchengrößen zeigen die in Tabelle XVIII aufgelisteten Homogenitätsergebnisse verschiedener in dieser Arbeit synthetisierter Feststoffstandards.

Tabelle XVIII: Homogenitätsergebnisse verschiedener Feststoffstandards

Element	Feststoffstandard	Gehalt (nominal) [ppm]	Mittelwert Einwaage [mg]	Homogenitätskonstante [% $\text{mg}^{1/2}$]	Anzahl Messungen
Pd	M 111	5	0,202	7,1	30
	M 112	5	0,21	4,0	30
	M 110	1	0,365	5,9	40
	S 118	1	0,364	6,8	16
	S 117	5	0,3154	5,0	40
	S 117	5	0,18	3,2	32
	S 139	20	0,138	6,4	43
	S 138	20	0,072	3,4	40
Pt	M 101	5	0,5	5,6	45
	M 100	5	0,545	6,7	25
	S 97	20	0,176	7,7	60
	S 96	20	0,148	6,7	38
	S 92	5	0,436	8,6	35
	S 152	5	0,525	7,7	45
	S 151	5	0,454	5,0	45
	M 112	5	0,216	3,0	40
Rh	M 102	20	0,198	4,6	20
	S 168	1	0,612	4,3	40

Die Homogenitätskonstante liegt für fast alle Proben unter den von Kurfürst geforderten $10 \text{ mg}^{1/2}$, oft sogar unter $5 \text{ mg}^{1/2}$. Selbst bei einer mittleren Einwaage von unter 100

μg sind die Homogenitätskonstanten nicht erhöht. Diese sehr guten Werte sind das Ergebnis einer gut durchdachten Synthesestrategie, die unter optimalen Bedingungen Nanokugeln von Durchmessern unter 210 nm erzeugen lässt und die Dotanden während der Kugelbildung durch Anlagerung von Monomeren sukzessive einbaut. Mit den so erreichten Homogenitätswerten ist eine wesentliche Voraussetzung für die Möglichkeit der Nutzung dieser Nanokugeln als Feststoffstandards für die SS-GF-AAS geschaffen.

6.5 Vorbereitung der Proben und Mikrowellenaufschluss

Die Überprüfung der in SiO_2 eingebauten Analytmenge kann mangels fester Standards für diese Analyt-Matrix-Kombination nur über eine Lösungsanalyse realisiert werden. Dafür wurden die Proben mit einem mikrowellenunterstützten Säureaufschluss nach vorheriger Methodenoptimierung der Lösungsanalytik zugänglich gemacht. Nach dem Aufschlussschritt und der Entnahme von Lösung (Probe A, s. Abschnitt 6.7) wurden die verbleibende Lösung mit Hilfe der Mikrowellenheizung und einer Vakuumeinheit abgedampft und die Analyten in verdünnter Salzsäure aufgenommen (Probe B). Die verwendete Vorschrift ist an die Prozedur von K. Boch [56] angelehnt und verdeutlicht die Prozesse und die Zusammensetzung der jeweiligen Lösung.

Vorschrift des Aufschlussverfahrens

- a) Einwaage von 0,1 g Probe
- b) Mikrowellenaufschluss mit 2,5 mL HF, 1,5 mL H_2O_2 , 5 mL HNO_3
- c) nur Proben s. Abschnitt 6.7: Entnahme von 3 mL Aufschlusslösung - Bezeichnung als A-Proben
- d) Abdampfen der (restlichen) Lösung unter leichtem Vakuum und Mikrowellenheizung bis zu einem Volumen von ca. 50 μL (Dauer ca. 60 min)
- e) Zugabe von 2 mL HNO_3
- f) erneutes Abdampfen bis ca. 20 μL
- g) Aufnahme mit 3 mL HCl (32%), in Maßkolben überführt und bis 10 mL mit bidest. Wasser aufgefüllt
- h) umgefüllt in Zentrifugenröhrchen - Bezeichnung als B-Proben

Tabelle XIX: Temperaturprogramm Mikrowelle

Stufe	Temperatur Start [°C]	Temperatur Ende [°C]	Leistung maximal [W]	Rampe/Haltezeit [min]
1	20	120	800	20
2	120	185	1000	20
3	185	185	1000	10

6.6 Beurteilung des Aufschlussverfahrens

6.6.1 Vorgehensweise

Bevor die mit Metallen dotierten SiO₂-Materialien als Standards für die direkte Feststoff-Atomabsorptionsspektrometrie genutzt werden konnten, musste für jede Substanz der Metallgehalt bestimmt werden. Dies konnte nur auf nasschemischem Weg erfolgen, da eine Feststoffmethode, wie z.B. die LA-ICP-MS, nicht zur Verfügung stand und bei dieser Methode auch feste Referenzmaterialien benötigt werden. Für eine Metallbestimmung in flüssiger Phase wurde die Graphitrohr-AAS als naheliegende Methode gewählt. Die Überführung der festen Proben in die flüssige Phase ist bei einer Matrix aus SiO₂ nur durch Aufschluss mit Flusssäure möglich. Der Aufschluss in einer temperaturgesteuerten Mikrowelle bot sich an und schien aufgrund der in Abschnitt 3.5 genannten Möglichkeiten vorteilhaft. Bevor die metalledotierten Substanzen aber aufgeschlossen werden konnten, musste das Verfahren hinsichtlich Anwendbarkeit, Vollständigkeit sowie kontaminations- und verlustfreiem Umsatz evaluiert werden.

Üblicherweise wird in der Analytik ein Verfahren mit zertifizierten Referenzsubstanzen validiert, das heißt, eine in Zusammensetzung und Metallgehalt der Realprobe sehr ähnliche Probesubstanz durchläuft das Aufschlussverfahren und wird einer Metallbestimmung unterzogen. Das Verfahren gilt als optimiert, wenn ein Metallgehalt ermittelt wird, der mit dem zertifizierten Gehalt im Rahmen der statistischen Sicherheit übereinstimmt. Da geeignete zertifizierte Referenzmaterialien mit einer SiO₂-Matrix und Gehalten an Platin, Palladium und Rhodium im ppm-Bereich nicht zur Verfügung standen, konnte die Evaluierung des Mikrowellenverfahrens in dieser Arbeit nur mit simulierten Feststoffstandards vorgenommen werden.

Zur Simulation wurde zu 0,4 g undotiertem SiO_2 wässrige Standardlösung mit H_2PtCl_6 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und RhCl_3 zugegeben. Somit war die exakte Menge an Metall in der Probe bekannt. Nach Zugabe der Aufschlusssäuren durchliefen die Substanzen das Mikrowellenaufschlussprogramm, wurden abgedampft und in wässriger Salzsäure aufgenommen (Messprobe enthält dann 9,6 % HCl). Die Konzentrationen der Analyten in den so erhaltenen Lösungen wurden mittels Graphitrohr-AAS bestimmt.

Bei der Bestimmung der Metallgehalte stellte sich die Frage nach der zu verwendenden Metallverbindung in der Kalibrierlösung, da die gewählte Bindungsform, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, einen Effekt auf die Atomisierbarkeit, den Anstieg der Kalibriergeraden und die Richtigkeit der Bestimmung hat. Die Elemente Rhodium und Palladium sind nur als RhCl_3 bzw. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in kommerziell verfügbaren Standardlösungen erhältlich, so dass diese auch zum Einsatz kamen. Für Platin hingegen wurden sowohl die kommerziell erhältliche Standardlösung mit H_2PtCl_6 als auch eine Lösung mit $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ nach Einwaage der festen Substanz und Auflösung in wässriger Salzsäure verwendet. Das $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ wurde eingesetzt, da man so näher an die Bindungsform des im Stöberprozess eingesetzten Platins kommen kann. Es sollte geprüft werden, in wie weit das Aufschlussverfahren die eingesetzten Platinmetallverbindungen der Lösungsanalytik verfügbar machen kann. Stellt sich eine Platinverbindung als unpassend heraus, führen die Konzentrationsberechnungen zu systematischen Fehlern, was sich z.B. in Wiederfindungsraten von über 100 % äußern kann, wenn die Platinverbindung der Kalibrierlösung schwerer atomisierbar ist als die der Aufschlusslösung. Der Aufbau der Evaluierungsexperimente und die Ergebnisse der Evaluierung des Aufschlussverfahrens finden sich im folgenden Abschnitt.

6.6.2 *Ergebnisse und Diskussion*

Das Mikrowellenaufschlussverfahren und das nachfolgende Abdampfen der Säuren wurden durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten auf ihre Anwendbarkeit als Probenvorbereitungsmethode getestet. Die Wiederfindungsrate ist das Verhältnis des unter Wiederholbedingungen gemessenen Mittelwertes zum richtigen Wert des Analyten in der Probe und wird nach folgender Gleichung berechnet [57]:

$$W = \frac{\bar{x}}{x_R} \cdot 100$$

Gleichung 33

W = Wiederfindungsrate in %

\bar{x} = gemessener Mittelwert

x_R = richtiger Wert, nomineller Gehalt

In der hier beschriebenen Prozedur ist der gemessene Mittelwert der gefundene Metallgehalt nach Aufschluss und Abdampfen und der richtige Wert der (nominelle) Metallgehalt vor Aufschluss. Demnach sind bei einer Wiederfindungsrate von 80 % im Laufe des Verfahrens 20 % des Analyten verloren gegangen. Bei der Bestimmung der Wiederfindungsraten wurden durch Variation der Kalibrierbedingungen interessante Effekte zumeist für das Element Platin beobachtet, die eine nähere Betrachtung der Atomisierungsvorgänge bei der Analytbestimmung im Graphitrohr-AAS erfordern.

Verschiedene Verbindungen ein und desselben Elements entstehen durch unterschiedliche Bindungsformen, das heißt u. a. durch Oxidationsstufen, das Vorliegen als Polymer (z.B. SiO_2) oder Monomer (Halogene), den Verteilungsgrad von Analyt und Gegenion in der Matrix und von den Konzentrationsverhältnissen in der Matrix. Sie durchlaufen bis zur Atomisierung (ca. 2500 K) sehr komplexe Reaktionsfolgen, in denen auch die chemischen Eigenschaften der Plattform- und Graphitrohrmaterialien eingeschlossen werden müssen. Die Atomisierung der Analyten kann einerseits durch Bildung schwer zersetz- oder verdampfbarer Verbindungen behindert und andererseits durch Bildung leichtflüchtiger oder leicht zersetzbarer Verbindungen begünstigt werden. Im ersten Fall ist es die geringe Atomisierungsrate und im zweiten das Austragen des (oder von Anteilen des) Analyten aus dem Graphitrohr vor dem eigentlichen Atomisierungsschritt, die das Analytsignal verkleinern. Während die schwerer zu atomisierenden Verbindungen sich im geringeren Anstieg des Konzentrations-Intensitäts-Graphen zeigen, verglichen mit einer Referenz, muss sich das im zweiten Fall nicht in dieser Weise äußern. Im Idealfall erkennt man zwei Verbindungen während der Messung durch basisliniengetrennte Peaks oder kann sehr verschiedene Temperaturprogramme zur Bestimmung heranziehen. Die AAS ist also in der Lage, sehr sensibel auf unterschiedliche Bindungsformen zu reagieren. Dies lässt sich einerseits bei gut unterscheidbaren Verbindungen für die

Bestimmung nutzen, andererseits ist bei Nichtbeachtung der Verschiedenartigkeit der Atomisierungsraten mit Fehlern bei der Analytbestimmung zu rechnen (s. auch Abschnitt 3.2 zum Matrixeffekt). Bei den hier beschriebenen Experimenten wird ausschließlich ein Temperaturprogramm je Element verwendet.

Kalibrierungen führen nur dann zu fehlerfreien Analytbestimmungen und bekannten wahren Werten, wenn die Anstiege von zwei Kalibriergeraden gleich sind, wobei die Anstiege der „Proben“-Kalibriergeraden in der Regel nicht bekannt sind. Gleiche Anstiege wiederum lassen sich nur bei gleichen die Atomisierung beeinflussenden Bindungsformen realisieren.

Die Einflüsse verschiedener Bindungsformen und der Matrix bei der Bestimmung von Platin, Palladium und Rhodium in simulierten und realen Feststoffstandards sollen nachfolgend erläutert werden. Dabei können die genauen Vorgänge im Graphitrohr durch die hohen Temperaturen und die Schnelligkeit einer Messung nicht herkömmlichen Gleichgewichtsreaktionen gegenübergestellt werden. Es kann jedoch an bekannte chemische Reaktionen, beispielsweise aus der Katalysatorforschung, angeknüpft werden, und es ist möglich, prinzipielle Schlussfolgerungen zu ziehen. Es ist bekannt und logisch, dass ungeladene Analytverbindungen eher aus dem Absorptionsvolumen herausgetragen werden als geladene. Speziell die leicht flüchtigen Platin-Oxychloride können schon bei Temperaturen von unter 400 °C gebildet werden [64] und sich bei ca. 700 °C in das nullwertige Platin zersetzen [46]. Bei diesen niedrigen Temperaturen ist jedoch eine Bestimmung mittels GF-AAS unmöglich [65].

Die Überprüfung der beschriebenen Effekte für Palladium, Platin und Rhodium wurde an den für den Mikrowellenaufschluss hergestellten simulierten Proben vorgenommen, wie im Abschnitt 6.6.1 erläutert wurde. Zusammenfassend sind alle durchgeführten Experimente und die relevanten Bestandteile von Probe und Kalibrierlösung in

Tabelle XX dargestellt. Für die Beurteilung der Ergebnisse gilt prinzipiell, dass Kontaminationen aus Raumluft, Arbeitsplatz und Chemikalien für die gewählten Elemente keine Rolle spielen. Das Auftreten unterschiedlicher Anstiege zwischen einer Kalibriergeraden aus aufgeschlossenen Feststoffen und einer Kalibriergeraden aus wässrigen Stan-

dards wird als Hinweis auf unterschiedliche Atomisierungsraten als Folge unterschiedlicher Bindungsformen gedeutet bzw. auf nicht in gleichem Umfang vorkommende verschiedene Bindungsformen.

Tabelle XX: Zusammensetzungen von Proben- und Kalibrierlösungen nachfolgender Tabellen

		Ergebnisse der Wiederfindung in		
		Tabelle XXI, 1. Durchlauf	Tabelle XXII 2. Durchlauf	Tabelle XXIII 3. Durchlauf
Zusammensetzung Probe	Analyt	H ₂ PtCl ₆ , Pd(NO ₃) ₂ , RhCl ₃	H ₂ PtCl ₆ , Pd(NO ₃) ₂ , RhCl ₃	H ₂ PtCl ₆ , Pd(NO ₃) ₂ , RhCl ₃
	Matrix	reines SiO ₂	reines SiO ₂	reines SiO ₂
	Matrix	Aufschlusslö- sung, HCl 9,6%	Aufschlusslö- sung, HCl 9,6%	Aufschlusslö- sung, HCl 9,6%
Aufschluss, Abdampfen, Aufnehmen				
Kalibrierlösung der Zusammenset- zung	Analyt	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ , Pd(NO ₃) ₂ , RhCl ₃	H ₂ PtCl ₆ , Pd(NO ₃) ₂ , RhCl ₃	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ , Pd(NO ₃) ₂ , RhCl ₃
	Matrix	wässrig, HCl 9,6%	wässrig, ohne HCl	HCl 9,6 %, Lö- sung von aufge- schlossenem SiO ₂

Zunächst erfolgt die Interpretation der in Tabelle XXI dargestellten Ergebnisse.

Tabelle XXI: Wiederfindungen [%] für vier Konzentrationsstufen, 1. Durchlauf

Konzentration [ppm]*	Pd	Pt	Rh
0 (Blindwert)	-	-	-
0 (Blindwert)	-	-	-
0,2	97,5	89,8	100,4
0,2	98,3	81,6	103,4
0,4	99,6	95,5	103,2
0,4	104,0	89,2	111,6
0,6	104,5	90,1	101,0
0,6	102,3	92,9	102,2
0,8	101,0	92,7	102,9
0,8	97,6	94,1	100,9

*theoretisch zu erwartende Konzentration in 10 mL Lösung nach Aufschluss
pro Lösung Dreifachbestimmung, Kalibrierung durch Volumenabstufung

Es wurden Wiederfindungsraten bei Palladium und Rhodium um 100 % bestimmt. Ein geringer, wiederkehrender Mehrbefund bei Rh von durchschnittlich 3,2 % war trotz identischer Bindungsform nicht zu beheben. Diese Ergebnisse resultieren aus den identischen Atomisierungseigenschaften von Kalibrierlösung aus wässrigen Standards und Kalibrierlösung aus aufgeschlossenen, simulierten Feststoffen. Dies lässt sich in Abbildung 24 anhand der Anstiege dieser beiden Kalibriergeraden feststellen, die nach statistischen Tests als nicht signifikant verschieden anzusehen sind.

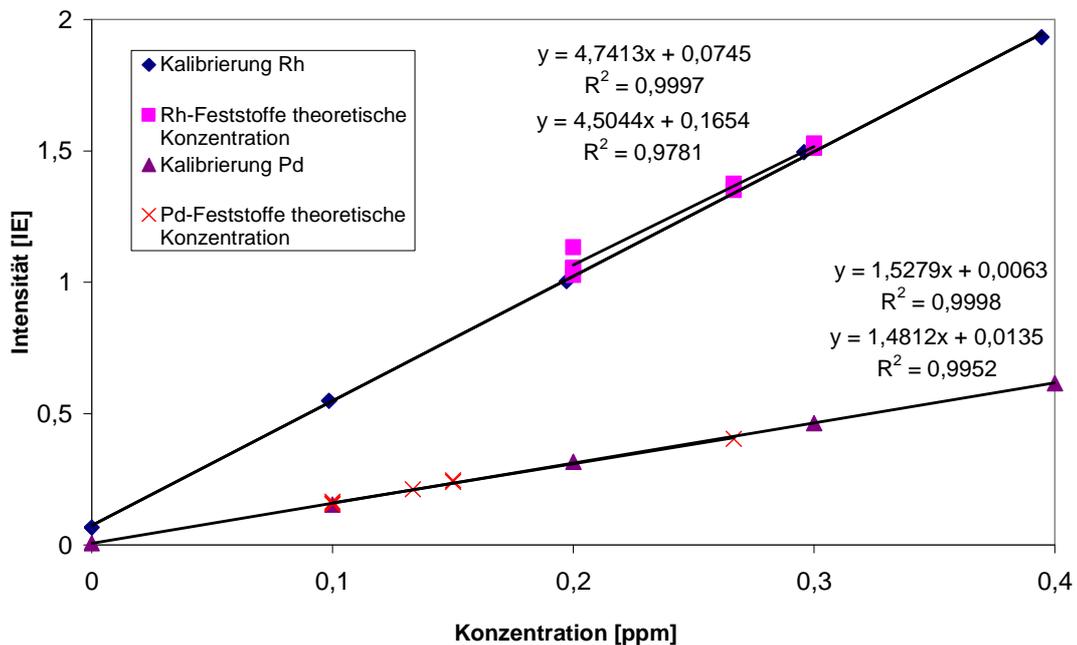


Abbildung 24: Kalibriergeraden der Rhodium- und Palladiumbestimmungen (N=3), jeder Diagrammpunkt steht für einen Aufschluss

Somit ist der Mikrowellenaufschluss des Palladiums und angenähert auch der des Rhodiums als verlust- und kontaminationsfrei zu betrachten.

Bei Platin deuten Wiederfindungsraten im Mittel von 87 % auf Platinverluste beim Aufschluss oder auf Unterschiede in den Atomisierungsraten der Platinverbindungen aus Aufschlusslösung und Kalibrierstandards hin. Letzteres wäre auf unterschiedlich stark oxidierte Platinspezies zurückzuführen. In der oxidierenden Aufschlusslösung liegt das Platin als vierwertiges, sechsfach koordiniertes Kation Pt^{4+} vor, während in der Kalibrierung das zweiwertige Pt^{2+} eingesetzt wurde. Die unterschiedlichen Atomisierungsraten der beiden Spezies in wässrigen Standards aus H_2PtCl_6 und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ im gewählten Zeit-/Temperaturfenster sind geprüft worden. Abbildung 25 zeigt die beiden Kalibriergeraden, die auf höhere Atomisierungsraten des Pt^{4+} hinweisen. Die niedrigeren Wiederfindungsraten können demnach nicht mit unterschiedlichen Atomisierungsraten der Platin-Spezies erklärt werden.

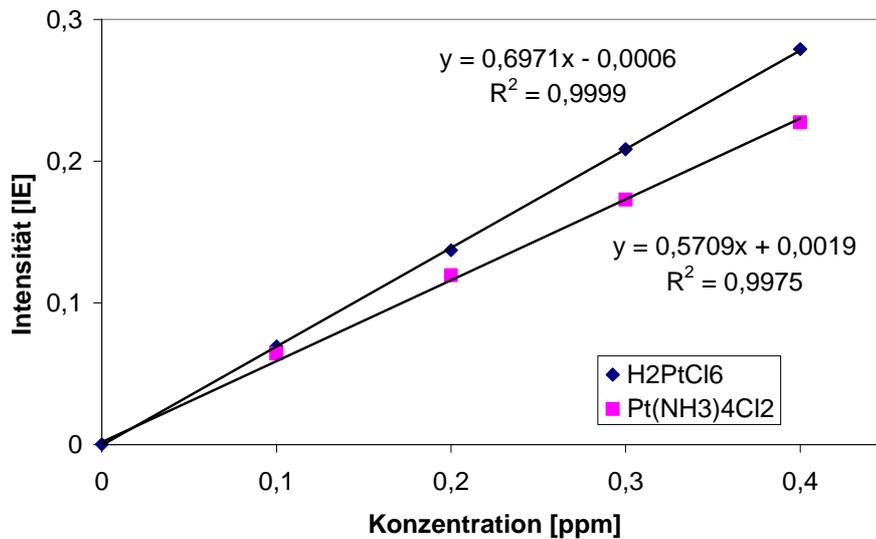


Abbildung 25: Vergleich von Kalibriergeraden mit Lösungen aus H_2PtCl_6 und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$

In Tabelle XXII liegen die Wiederfindungsraten systematisch über 100 %, d.h. die Analyten in den Probelösungen zeigen höhere Atomisierungsraten als die verwendeten Kalibrierlösungen (Kontaminationen sind bei den gewählten Analyten unwahrscheinlich). Dies ist zurückzuführen auf die höhere HCl-Konzentration der Probenmatrizes, d. h. hohe HCl-Konzentrationen begünstigen die Atomisierungsraten aller drei Elemente in den eingestellten Temperaturbereichen. Diese Interpretation ist auch für das Element Platin gültig, denn in Kalibrierung und Probelösung ist Pt^{4+} enthalten, so dass der einzige Unterschied in der HCl-Konzentration liegt.

Tabelle XXII: Wiederfindungen [%] für vier Konzentrationsstufen, 2. Durchlauf

Konzentration [ppm]*	Pd	Pt	Rh
0 (Blindwert)	-	-	-
0 (Blindwert)	-	-	-
0,2	111,8	99,5	109,9
0,2	111,8	100,4	115,4
0,4		101,8	110,0
0,4		106,4	113,7
0,6		104,3	108,8
0,6		102,6	113,7
0,8		108,9	109,6
0,8		101,5	108,2

*theoretisch zu erwartende Konzentration in 10 mL Lösung nach Aufschluss
pro Lösung Dreifachbestimmung, Kalibrierung durch Volumenabstufung

Auch die in Tabelle XXIII gewählte Zusammensetzung der Kalibrierlösung auf Grundlage einer Lösung aus aufgeschlossenem SiO₂ und Pt(NH₃)₄Cl₂ ergab Wiederfindungsraten von über 100 % für Platin.

Tabelle XXIII: Wiederfindungen [%] für vier Konzentrationsstufen, 3. Durchlauf

Konzentration [ppm]*	Pd	Pt	Rh
0 (Blindwert)	-	-	-
0 (Blindwert)	-	-	-
0,2	90,4	105,1	104,8
0,2	91,2	92,6	108,0
0,4	92,7	113,9	107,7
0,4	97,6	104,2	116,7
0,6	103,8	116,6	105,9
0,6	101,3	120,7	107,2
0,8	98,5	117,7	107,8
0,8	101,1	119,9	105,7

*theoretisch zu erwartende Konzentration in 10 mL Lösung nach Aufschluss
pro Lösung Dreifachbestimmung, Kalibrierung durch Volumenabstufung

Es wurde keine Möglichkeit gefunden, die Kalibrierlösung in ihrer Matrix und der Bindungsform des Analyten der Probenlösung für das Element Platin anzupassen. Die vielfältigen hier gezeigten Möglichkeiten der Matrixmodifizierung führten nicht zur Über-

einstimmung der Atomisierungseigenschaften. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass Besonderheiten, die eine Probe in bezug auf die Bindungsform hat, durch keine Variation der Matrixzusammensetzung wettzumachen sind. Für bestimmte Analyten ist es nicht ausreichend, die Matrix und die Konzentration des Standards der Probe anzupassen. Vielmehr folgt als Konsequenz, dass zusätzlich auf „bindungsformangepasste“ Standards hingearbeitet werden muss.

Die Vollständigkeit des Aufschlusses für die Elemente Palladium und Rhodium ist gezeigt worden. Die Bindungsformen dieser Elemente ändern sich durch den Aufschluss nicht. Daher ist die Bestimmung mit Kalibrierlösungen aus diesen Bindungsformen und nach HCl-Anpassung möglich. Für Platin ist bei Wiederfindungsraten von über 100 % ebenfalls anzunehmen, dass der Aufschluss vollständig und das Abdampfen verlustfrei erfolgt. Aus den Evaluierungsversuchen ist der positive Einfluss von HCl auf die Atomisierungsraten von Palladium, Rhodium und Platin festzuhalten.

6.7 Wiederfindungsraten von Metallen in Feststoffstandards mittels AAS

Die Ermittlung der Wiederfindungsraten in den Feststoffstandards und damit die Bestimmung der konkreten Metallkonzentrationen ist ein entscheidender Schritt auf dem Weg zur Nutzung der metallhaltigen SiO₂-Materialien als Feststoffstandards für die SS-GF-AAS. Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, erfolgte die Bestimmung der Metallkonzentrationen nach Mikrowellenaufschluss durch GF-AAS. Analog der Evaluierungsversuche von Abschnitt 6.6 zeigt Tabelle XXIV die Zusammensetzung der metallocdotierten Feststoffe und der Kalibrierlösung.

Man beachte die Zusammensetzung der Standards: Die Matrix liegt in einer sehr komplexen Form vor. Die dotierten Metalle sind chemisch im SiO₂-Netzwerk eingebaut. Es handelt sich um Multielementproben, welche die fünf gelisteten Analyten enthalten (zwei weitere enthaltene Metalle wurden nicht bestimmt). Über die aktuelle Bindungsform der Analyten liegen nur angenäherte Vorstellungen vor. Wie aus Abschnitt 5.4

über Metalle im stark alkalischen NH_3/EtOH -haltigen Reaktionsgemisch hervorgeht, wird in die Matrix während der Herstellung überwiegend eine einzige Bindungsform, nämlich der Tetramminkomplex jedes Metalls eingebaut. Die wirkliche Zusammensetzung der Feststoffstandards lässt sich nach Vorbehandlung bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ nicht feststellen, jedoch deutet die Elementaranalyse (s. Abschnitt 5.8) auf summierte C-, H- und N-Gehalte von ca. 3 % und die TG/DTA (s. Abschnitt 5.7) auf Wasser-, Ethanol- und Ammoniakgehalte von ca 7 % (Masseverlust der Feststoffstandards von $120 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$) hin. Die Feststoffstandards sind demnach nicht rein, sondern enthalten verdampfbare Komponenten, d. h. die Einwaage der Feststoffe für die Aufschlüsse wurde um 7 % korrigiert. Um dieses Vorgehen zu vermeiden, sollten Feststoffstandards eine definierte stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen. Diese wird häufig erst bei Vorbehandlungstemperaturen ab $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht, die es wegen des möglichen Verlusts von Analyten durch Verdampfung jedoch zu vermeiden galt.

Tabelle XXIV: Zusammensetzung von Proben- und Kalibrierlösung bei Aufschluss von Feststoffstandards

		Ergebnisse der Wiederfindung Tabelle XXV 4. Durchlauf
Zusammensetzung Probe	Dotand	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, RhCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
	Matrix	Analyten im SiO_2 eingebaut
	Matrix	Aufschlusslösung, HCl 9,6%
Zusammensetzung Kalibrierlösung	Dotand	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, RhCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
	Matrix	wässrig, HCl 9,6%

In Tabelle XXV sind die Wiederfindungsraten der Feststoffstandards mit Analytkonzentrationen von 0,2 - 40 ppm dargestellt. Dabei sind mit A-Proben die Lösungen direkt nach dem Aufschluss bezeichnet, die B-Proben sind nach zwei Abdampfschritten in HCl aufgenommene Lösungen. Durch dieses schrittweise Vorgehen sollten durch das Abdampfen verursachte Verluste erkennbar werden.

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Untersuchungen sind vergleichbar mit den hier beschriebenen B-Proben. Die gleichzeitige Bestimmung der Wiederfindungsraten für die Elemente Cu und Cd diente der Überprüfung der Anwendbarkeit dieses Aufschlusses durch Vergleich mit einer früheren Arbeit.

Die untersuchten Feststoffstandards enthielten nominell:

Nr. 193: je 10 ppm Pt, Rh, Pd, Cu sowie 0,2 ppm Cd

Nr. 194: je 20 ppm Pt, Rh, Pd, Cu sowie 0,5 ppm Cd

Nr. 195: je 30 ppm Pt, Rh, Pd, Cu sowie 0,75 ppm Cd

Nr. 196: je 40 ppm Pt, Rh, Pd, Cu sowie 1 ppm Cd

Der angestrebte, nominelle Metallgehalt ist der Ausgangswert mit 100 % Metallgehalt (vgl. auch Abschnitt 6.6.2).

Tabelle XXV: Wiederfindungsraten der Metalle in Feststoffstandards, 4. Durchlauf

Aufschlussprobe	Feststoffstandard	Wiederfindungen [%]				
		Pt	Rh	Pd	Cu	Cd
1A	193	87	99	95	103	112
2A	194	89	80	97	99	98
3A	195	77	70	79	102	105
4A	196	92	85	85	95	109
1B	193	35	-	77	116	-
2B	194	33	78	75	83	119
3B	195	25	66	74	83	-
4B	196	32	82	84	83	102

Die in Tabelle XXV für die A-Proben bestimmten Wiederfindungsraten für Cu und Cd von im Mittel 100 % stimmen mit den in einer früheren Arbeit ermittelten Werten überein [31] und lassen prinzipielle Fehler beim Aufschlussverfahren ausschließen. Die Schwankungen der Wiederfindungsraten innerhalb der Proben eines Elementes zeigen die Schwierigkeiten in der Handhabung von Proben mit Platin, Palladium und Rhodium. Die Konzentrationsschwankungen können zum einen aus dem Herstellungsprozess resultieren und zum anderen durch das Entnehmen von Aufschlusslösung vor dem Abdampfen und dem damit verbundenen mehrmaligen Umfüllen.

Die mittleren Wiederfindungsraten der A-Proben von 86 % für Platin, 89 % für Palladium und 84 % für Rhodium sind ein akzeptables Ergebnis. Die Werte sind vergleichbar mit der Literatur, die für bimetallische SiO₂-Träger Wiederfindungsraten für Pd zwischen 80 % und 90 % angibt [58]. Ein nahezu vollständiger Analyteinbau in die SiO₂-

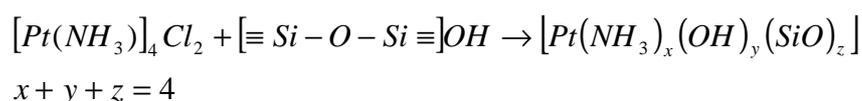
Matrix war zu erwarten, da in Übereinstimmung mit Kosmulski [36] Konkurrenz- und Sättigungseffekte nicht auftreten sollten. Denn dort wird erst ab einer Gesamtanalytkonzentration in Größenordnung der OH-Gruppen, d.h. von 10^{-3} mol OH/g SiO₂ [59] bis 10^{-4} mol OH/g SiO₂ [39] eine Beeinflussung der Aufnahmefähigkeit von Analyten vorhergesagt. Selbst bei einer Dotierung der Probe mit sieben Metallen zu je 100 ppm würden erst rund $2 \cdot 10^{-5}$ mol Analyt eingebracht. Diese kritische Metallkonzentration wird in den hier beurteilten Standards nicht überschritten.

Die Minderbefunde der A-Proben lassen sich nachvollziehen, wenn man die Analytrückstände in den Reaktionslösungen (s. Abschnitt 6.11) beachtet und die Annahme, dass die Analyten im Graphitrohr des AAS teilweise vor Erreichen der Analysentemperatur verdampfen. Am stärksten ist dies bei den Pt-Bestimmungen (durch Vergleich mit den B-Proben: nach zweimaligem Abdampfen Verlust bis ca. 50 %) zu beobachten. Es wird vermutet, dass das in den A-Proben vorhandene HF den Transport der Metalle über die Gasphase während des Trocken- und Pyrolyseschrittes begünstigt und damit die Wiederfindungsraten mindert.

Für Pd und Rh ist diese deutliche Abhängigkeit nicht in derselben Art zeigbar wie bei Pt. Anhaltspunkte für einen geringen Pd-Verlust durch vorzeitige Verdampfung gibt die Bestimmung von Pd in den B-Proben mittels Voltammetrie. Die in Abschnitt 6.10 untersuchten B-Proben enthielten Pd mit etwas höheren Wiederfindungsraten von 82 %.

Die Wiederfindungsraten der B-Proben aus Tabelle XXV betragen nach dem Abdampfen für Palladium ca. 77 %, für Rhodium zwischen 66 % und 82 % und für Platin ca. 31 %. Im Vergleich mit den A-Proben wird deutlich, dass das zweimalige Abdampfen in der Mikrowelle hauptsächlich beim Element Platin zu erheblichen Verlusten führt.

Die Minderbefunde müssen mit Besonderheiten des Aufschlusses von Feststoffstandards und der Bestimmung der Analyten im AAS zu begründen sein. Beispielhaft sollen daher Besonderheiten der Platindotierung, des Aufschlusses und der Bestimmung erläutert werden. Zur Platindotierung wird während des Herstellungsprozesses $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ eingesetzt, welches mit dem Matrixbildner TEOS reagiert und Verbindungen nach folgender Gleichung [44] bilden kann:



Gleichung 34

Das Reaktionsprodukt wurde von den genannten Autoren IR-spektroskopisch nachgewiesen und eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung geschlussfolgert. Dieser Befund ist Grundlage für die Verschiebung des Gleichgewichts auf die Feststoffseite und bewirkt den vollständigen Einbau des zur Verfügung stehenden Platins. Unter den oxidativen Bedingungen eines Mikrowellenaufschlusses wird Platin als Pt^{4+} vorliegen, das leicht in das verdampfbare $Pt^{IV}O_xCl_y$ umgesetzt werden kann [46]. Diese Verbindung kann nun, wie in den A-Proben, bei der Bestimmung im AAS bei niedrigen Temperaturen leicht verflüchtigt werden und zu überschaubaren Minderbefunden mit Wiederfindungsraten um 86 % führen. Wird die Lösung einem 120 min dauernden Abdampfen unterzogen, kann die Platinmenge auf ein Drittel reduziert sein, wie durch die B-Proben erkennbar (s. auch Erklärungen zur Pt-Atomisierung in Abschnitt 6.12). Um diese Verflüchtigung nachzuvollziehen, und um sicher sagen zu können, dass der Platingehalt des Feststoffstandards dem nominellen Gehalt sehr nahe kommt, müsste der Aufschlussprozess mit einem bekannten, zertifizierten Referenzmaterial schrittweise nachvollzogen werden. Alle Versuche, dieses kommerziell nicht erhältliche Referenzmaterial nachzuempfinden, scheitern schon zu Beginn an der Unmöglichkeit, die Bindungsform des simulierten Referenzmaterials derer der Feststoffstandards anzupassen und durch simples Zugeben des Metalls die starken Metall-Träger-Wechselwirkungen zu erreichen. Wäre selbst diese Hürde genommen, so bliebe immer noch die Frage nach der Kalibrierlösung, bei der ebenso die Bindungsform des Analyten der Probenlösung anzupassen wäre. Genau wie im Abschnitt 6.6.2 über die Bewertung der Mikrowellenversuche muss geschlussfolgert werden, dass bei der Wahl einer Kalibriersubstanz außer auf die Matrix- und Analytzusammensetzung auch auf die Bindungsform des Analyten zu achten ist.

Für die weiteren Auswertungen sollen, basierend auf den hier diskutierten Bestimmungen, die Gehalte der Feststoffstandards auf 86% für Platin, 89% für Palladium und 84% für Rhodium herabgesetzt werden, ausgehend von den nominellen Gehalten.

6.8 Aufschluss zertifizierter Referenzmaterialien

Im Anschluss an die Untersuchungen der Feststoffstandards auf SiO₂ Basis wurden die zertifizierten Referenzmaterialien CRM 3616-87 und CRM 2532-83 dem Aufschlussverfahren unterzogen, die Analytkonzentrationen bestimmt und ins Verhältnis zu den zertifizierten Werten gesetzt. Die Matrixbestandteile sind in Abschnitt 2.2 nachzulesen. Analog der Aufschlüsse von Feststoffstandards wurde auch hier in A- und B-Proben unterschieden. Es zeigte sich, dass Referenzmaterial CRM 3616-87 ungeeignet das Mikrowellenverfahren ist, da die Analytgehalte nach Aufschluss für Pt und Rh unterhalb der NWG lagen und für Pd aus den in Abschnitt 6.9 genannten Gründen Überbefunde aufwiesen.

Tabelle XXVI: Analytgehalte des zertifizierten Referenzmaterials CRM 2532-83 nach Aufschluss, in Klammern Prozentsatz vom zertifizierten Wert

Element	Gehalt [µg/g]	Analytgehalt nach Aufschluss [µg/g]	Analytgehalt nach Aufschluss und Abdampfen [µg/g]	NWG (zurückgerechnet auf Feststoff) [µg/g]
		Probe 5A	Probe 5B	Kalibrierung mit wässrigen Standards
Pt	16,6	10,5 (63 %)	< NWG	1,8
Rh	3,72	3,1 (84 %)	< NWG	2,5
Pd	51,5	317 (616 %)	776 (1854 %)	7,2

Die in Tabelle XXVI dargestellten Wiederfindungsraten für Aufschlüsse des zertifizierten Referenzmaterials CRM 2532-83 sind nur bedingt aussagekräftig, da die Wiederfindungsraten stark variieren, Überbefunde aufweisen oder unterhalb der Nachweisgrenze liegen (s. letzte Spalte). Die Ergebnisse zeigen deutlich die Schwierigkeiten bei der Auswahl eines geeigneten Referenzmaterials zur Validierung eines Messverfahrens. Wird das gesamte Messverfahren mit Hilfe dieser Referenzmaterialien vollzogen, so kann nicht auf Vollständigkeit des Aufschlusses oder auf eine verlustfreie Bestimmung geschlossen werden. Besonders auffällig sind die massiven Überbefunde für Palladium. Die Erklärung dieser Ergebnisse findet sich im folgenden Abschnitt 6.9.

6.9 Palladium in ausgewählten CRMs

In den zwei ausgewählten zertifizierten Referenzmaterialien CRM 2532-83 sowie CRM 3616-87 wurden nach Mikrowellenaufschluss Überbefunde von Palladium (s. Abschnitt 6.8) von bis zu 1850 % berechnet. Es wurde eine spektrale Störung vermutet, so dass zunächst von der bisher für Palladium verwendeten Wellenlänge 247,6 nm auf die Wellenlänge 244,8 nm gewechselt wurde. Zusätzlich wurden Temperaturprogramm und Matrixmodifier variiert, um die störende Matrix vom Palladium unabhängig zu verdampfen. Alle diese Versuche, die auf der Palladium-Wellenlänge absorbierende Matrix abzutrennen, schlugen fehl und die Deuterium-Untergrundkorrektur des verwendeten AAS 5 war mit der Kompensation der Matrixeffekte überfordert.

Die Aufschlusslösungen wurden daraufhin von der Firma Analytik Jena mit dem neu entwickelten Flammen-AAS **contraAA** (Prinzip s. Abschnitt 3.1) untersucht. Es stellte sich heraus, dass das in den Proben zu ca. 50 % enthaltene Eisen stark auf den für die Bestimmung von Palladium verwendeten Wellenlängen absorbierte. In Abbildung 26 bis Abbildung 29 sind die Screenshots der jeweiligen Messungen abgebildet.

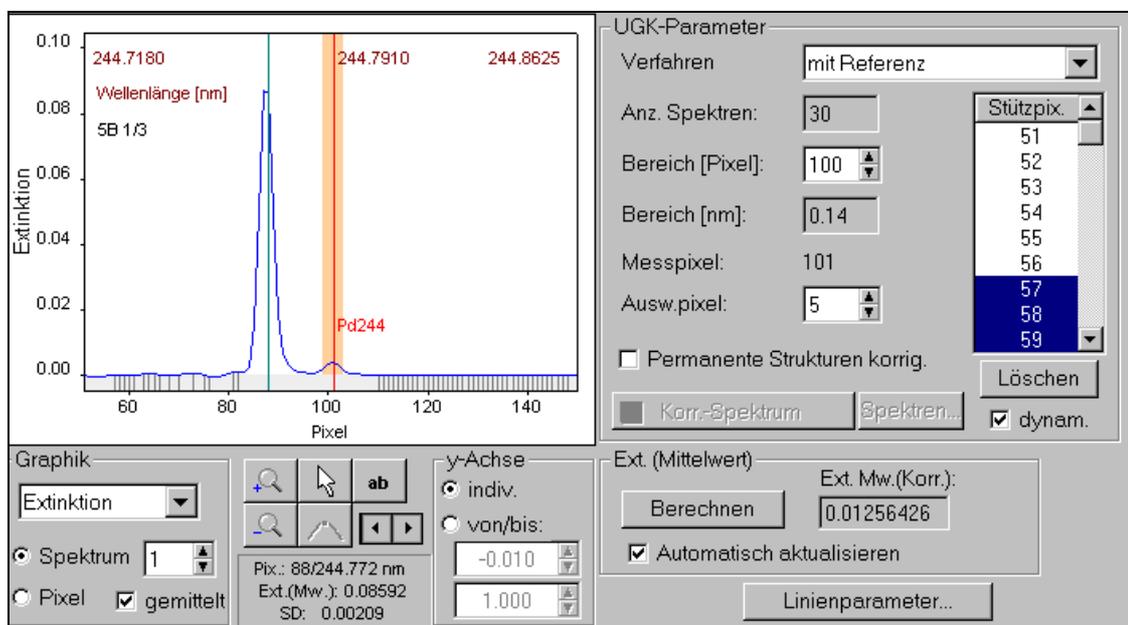


Abbildung 26: Untersuchung Probe 5B (CRM No. 2532-83) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 244,791 nm, Fe- Linie: 244,771 nm

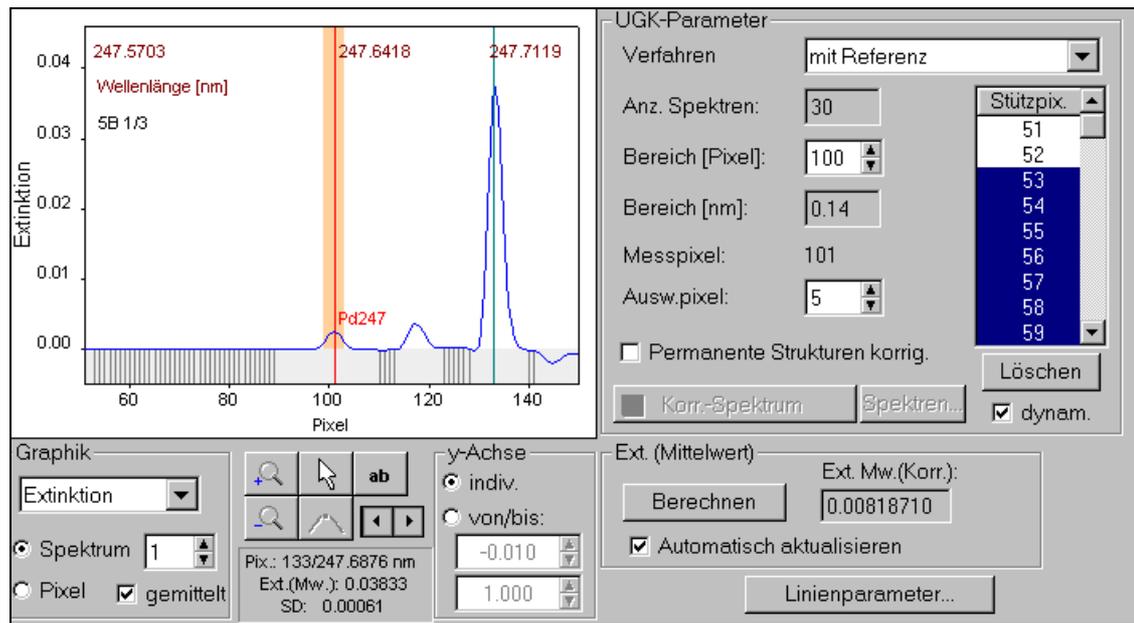


Abbildung 27: Untersuchung Probe 5B (CRM No. 2532-83) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 247,642 nm, Fe- Linien: 247,666 nm, 247,687 nm

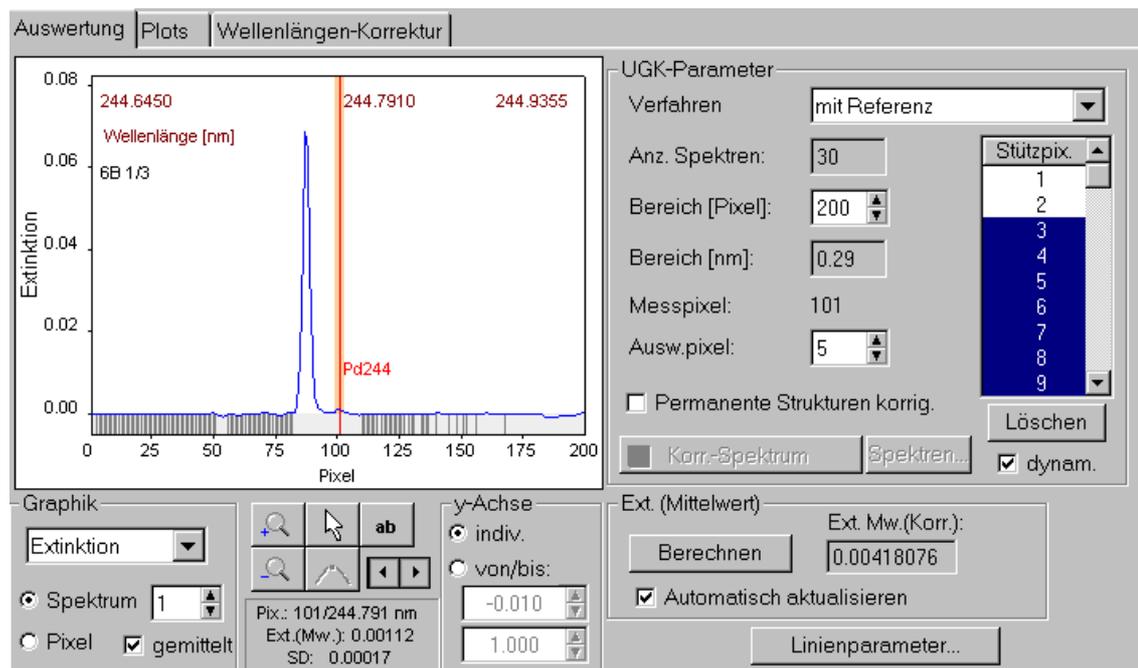


Abbildung 28: Untersuchung Probe 6B (CRM No. 3616-87) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 244,791 nm, Fe- Linie: 244,771 nm

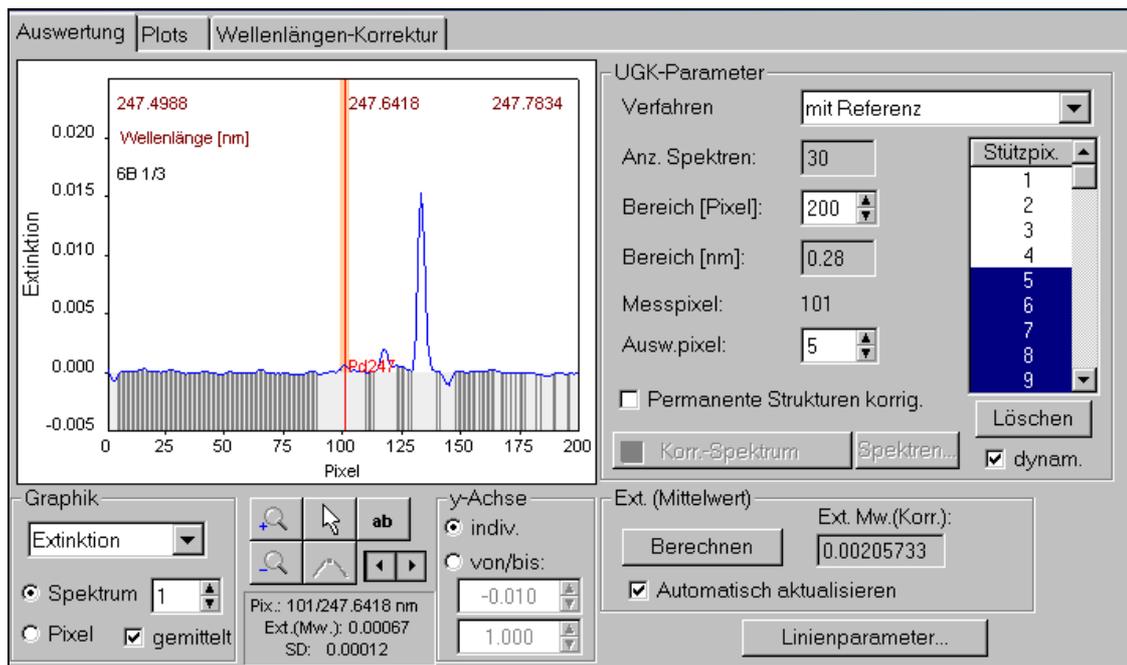


Abbildung 29: Untersuchung Probe 6B (CRM No. 3616-87) auf spektrale Störungen, Pd- Linie: 247,642 nm, Fe- Linien: 247,666 nm, 247,687 nm

Die Wellenlängen des Eisens liegen so dicht neben den Wellenlängen des Palladiums, dass die minimale Spaltbreite von 0,2 nm des AAS 5 viel zu grob ist und daher zwischen den Absorptionen nicht unterscheiden kann. Im Gegensatz zur Deuterium-Untergrundkorrektur des von uns verwendeten AAS 5 war das mit einem Kontinuumsstrahler ausgestattete **contraAA** in der Lage, Wellenlängenunterschiede von nur 0,02 nm zu differenzieren. Die mit Hilfe einer Lösung bekannter Konzentration abgeschätzten Pd-Konzentrationen für die Referenzmaterialien entsprechen in etwa den zertifizierten Werten.

Aufgrund dieser Erfahrungen wird noch einmal deutlich, dass die Matrix für die Bestimmung mittels AAS mit Eielement-Hohlkathodenlampen (HKL) frei von Elementen sein muss, die auf derselben Wellenlänge wie das zu untersuchende Element absorbieren und so die Bestimmung behindern. In anschaulicher Weise wurde gezeigt, dass das Konzept des Continuum Source AAS im Gegensatz zum herkömmlichen AAS in der Lage ist, selbst geringe Wellenlängenunterschiede in der Absorption zweier Elemente von wenigen Hundertstel Nanometer zu detektieren.

6.10 Pd-Wiederfindungsraten mittels Voltammetrie

Zur Bestimmung der Konzentrationen der Pd-enthaltenden Aufschlusslösungen wurde die Voltammetrie als unabhängige Methode ausgewählt. Die Voltammetrie gehört zu den nachweisstärksten Analysemethoden für Metalle. Das Verfahren beruht auf der Messung elektrischer Ströme (Antwortsignal), welche in einer elektrochemischen Zelle, in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (Anregungssignal), durch die elektrochemische Reaktion von reduzierbaren und oxidierbaren Analyten fließen. Die elektrochemische Zelle beinhaltet außer der Analytlösung mit Leitelektrolyt und Pufferlösung die Referenz-, Arbeits- und Hilfselektrode. Die Arbeitselektrode besteht bei dem verwendeten VA-Stand 663 der Firma Metrohm aus einer Quecksilberkapillare, an deren Ende die elektrochemische Reaktion an einem nur wenige Mikroliter fassenden, hängenden Quecksilbertropfen abläuft und die Reaktionsströme registriert werden. Die erhaltenen Strom-Spannungskurven (Voltammogramme) beinhalten sowohl quantitative als auch qualitative Informationen. Eine Empfindlichkeitssteigerung kann durch gezielte Führung der Spannungsänderung erreicht werden. Zusätzlich können die Nachweisgrenzen durch die Anreicherung des Analyten am Quecksilbertropfen erniedrigt werden.

Das Element Palladium wurde mittels Differenz-Puls-Voltammetrie durch adsorptives Stripping gemessen, d. h. die Spannungsführung während der Messphase erfolgt durch Überlagerung einer sich kontinuierlich erhöhenden Spannung mit einem Spannungsimpuls. Das Signal wird durch Differenzbildung der Ströme vor dem Impuls und am Ende des Impulses errechnet. Das adsorptive Stripping bezieht sich auf die Anreicherung durch Adsorption des Pd^{2+} , welches nicht direkt am Quecksilber reduziert werden kann, als Dimethylglyoximkomplex bei einem negativen Potential und die nachfolgende Desorption (Stripping) bei Reduktion des Komplexes. Zwischen der Größe der reduktiven Ströme und der Konzentration des Analyten in der Messlösung besteht ein direkter Zusammenhang.

Für die voltammetrische Bestimmung mittels Dimethylglyoximkomplex ist der pH-Wert der Messlösung genau einzuhalten, da es sonst zu Protonierungen bzw. Deproto-

nierungen kommt. Die Messlösung (25 mL) enthielt also neben 40 μL 0,01 M ethanoli-scher Dimethylglyoximlösung auch 2 mL Essigsäure-Acetatpuffer pH 5,1 $[\text{Ac}^-] = 1,2 \text{ M}$ [60, 61]. In Tabelle XXVII sind weitere, empirisch optimierte Messbedingungen zu-sammengefasst.

Tabelle XXVII: Messbedingungen der voltammetrischen Palladiumbestimmung

Parameter	Wert
Entgasung	300 s
Anreicherungspotential	-0,2 V
Dauer der Anreicherung	120 s
Ruhezeit	3 s
Modulationszeit	0,4 s
Modulationsintervall	0,2 s
Startpotential	-0,2 V
Endpotential	-0,85
Potentialschritt	0,01995 V
Modulationsamplitude	0,04995 V

Bei der voltammetrischen Bestimmung von Pd mit Hilfe des Dimethylglyoximkomple-xes ist die Einhaltung einer gewissen Wartezeit zu beachten, in der sich der Pd-DMG-Komplex bildet. In einem Vorversuch wurde die Komplexbildung verfolgt, indem in einer einzelnen Lösung die Stromstärke der Komplexreduktion über einen längeren Zeitraum gemessen wurde.

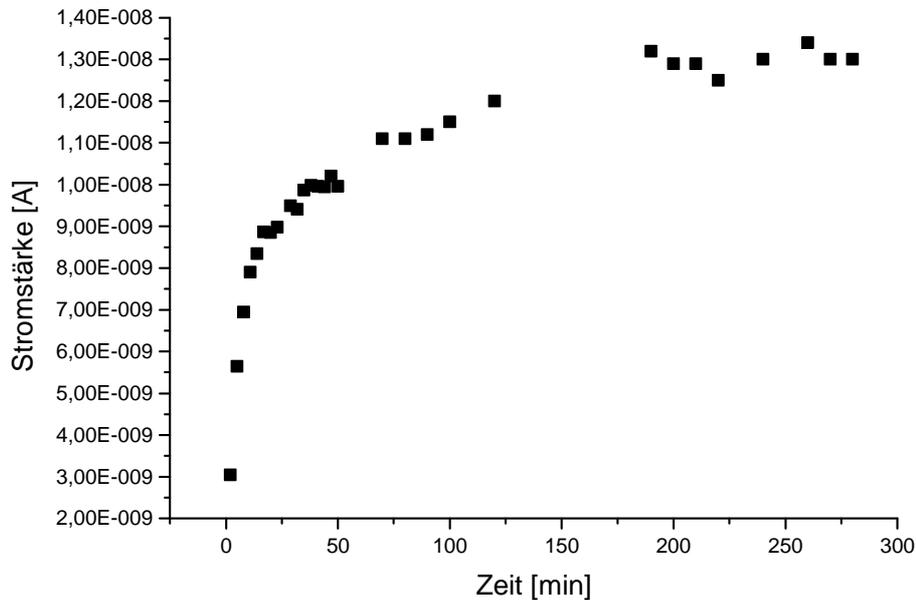


Abbildung 30: Bildung des Pd-Dimethylglyoximkomplexes ersichtlich aus Anstieg der Stromstärke mit der Zeit bei gleichbleibender Analytkonzentration

Abbildung 31 zeigt die ansteigende Stromstärke der Pd-Bestimmungen nach Wartezeiten bis zu 280 Minuten. Es ist ersichtlich, dass die Komplexbildung frühestens nach 200 Minuten ein Plateau erreicht und erst ab diesem Zeitpunkt reproduzierbare Messungen möglich sind. Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich die Stromstärke der Komplexbildung nur noch geringfügig erhöht. Daher war es möglich und aus Gründen des Zeitmanagements im Labor von Vorteil, die Palladiumbestimmungen am darauffolgenden Tag durchzuführen. Ein typisches Voltammogramm zeigt Abbildung 31.

Die Messlösungen enthielten Pd-Konzentrationen von 0,7 - 2,7 ppb. Das voltammetrische Verfahren zur Pd-Bestimmung ist demnach sehr empfindlich. Bei den Proben 193 bis 196 handelt es sich um die gleichen Lösungen wie die in Abschnitt 6.7 mit B-Proben bezeichneten Lösungen. Die Messungen sind demnach direkt vergleichbar. Die Ergebnisse der Pd-Bestimmungen sind als Wiederfindungsraten in Tabelle XXVIII dargestellt.

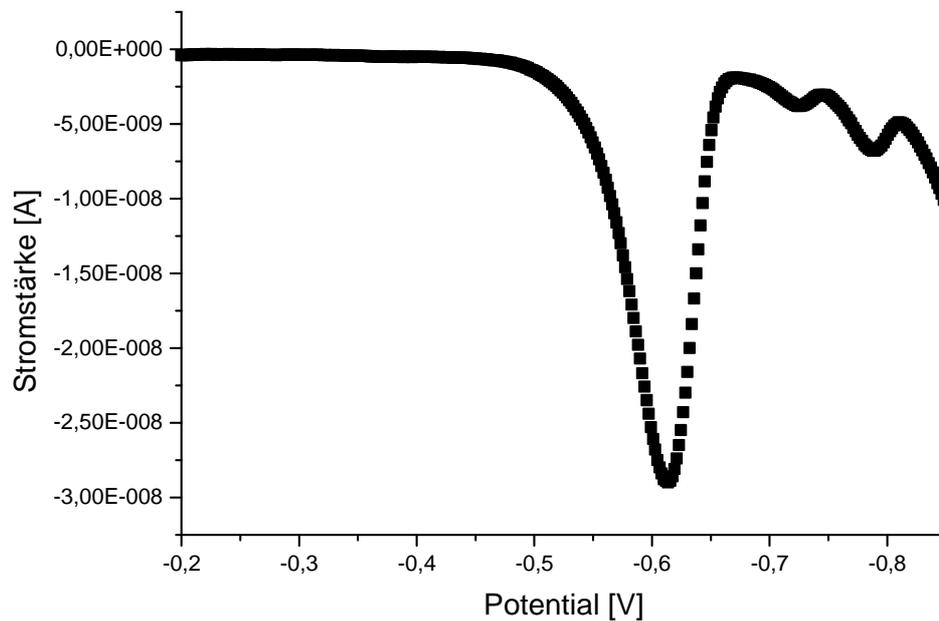


Abbildung 31: Typisches Voltammogramm der Palladiumbestimmung, hier 2,4 ppb Pd, Halbstufenpotential -0,61 V

Die Wiederfindungsraten für Pd-enhaltende Feststoffstandards ergeben nach Mikrowellenaufschluss mittels voltametrischer Bestimmung sehr ähnliche Werte wie in Abschnitt 6.7 nach Bestimmung mittels AAS. Nachdem die Evaluierung des Mikrowellenaufschlusses als Probenvorbereitung für das Element Palladium einen vollständigen und verlustfreien Aufschluss ergeben hat (s. Abschnitt 6.6), sind diese Ergebnisse nun ein starkes Indiz für den Einbau von ca. 82 % des nominell eingesetzten Palladiums im Feststoff.

Tabelle XXVIII: Wiederfindungsraten für Aufschlüsse von Pd-Feststoffstandards

Standardnummer	Einzel-/Multi-elementstandard	Konzentration der Feststoffstandards nominell [ppm]	Einwaage [g] ⁴	Probenkonzentration nominell [ppb]	Probenkonzentration real [ppb]	Wiederfindung [%] ³
155	E	5	0,372	200,0 ¹	151,8	81,6
101	M	5	0,372	200,0 ¹	143,7	77,2
111	M	5	0,372	200,0 ¹	182,5	98,1
166	E	15	0,372	600,0 ¹	480,1	86,0
157	E	20	0,372	800,0 ¹	616,9	82,9
193	M	10	0,0942	0,059 ²	0,05	83,4
194	M	20	0,0952	0,137 ²	0,11	83,8
195	M	30	0,0971	0,209 ²	0,15	76,3
196	M	40	0,0948	0,272 ²	0,17	67,0

1 - Konzentration = (Einwaage · nominelle Feststoffkonzentration)/10 mL Lösungsmenge nach Aufschluss

2 - von 9 mL Aufschlusslösung nach Abnahme der A-Probe 6 mL (2/3 der Analytmenge) abgedampft und auf 10 mL aufgefüllt, Konzentration nominell = (Einwaage · nominelle Feststoffkonzentration · 2/3)/10 mL Lösungsmenge nach Aufschluss

3 - Wiederfindung = Probenkonzentration real / Probenkonzentration nominell · 100%

4 - Einwaagen rechnerisch korrigiert, d. h. abzgl. 7 % aufgrund Verlust verdampfbarer Komponenten

6.11 Analytrückstände in Reaktionslösungen

Die Vollständigkeit des Einbaus von Dotanden in die SiO₂-Matrix lässt sich prinzipiell auch über die Bestimmung von Metallrückständen in abzentrifugierten Reaktionslösungen abschätzen. Jedoch führten die Eigenschaften dieser stark ammoniakhaltigen ethanologischen Lösungen mit gelösten und ungelösten Anteilen der Matrix bei der Bestimmung zu großen Schwankungen in der Metallkonzentration. So lässt zum Beispiel die hohe Flüchtigkeit des ammoniakhaltigen Ethanol die Metallkonzentration bei Messwiederholungen ansteigen, und die niedrige Viskosität der Lösung erschwert die reproduzierbare Pipettierung des eingestellten Volumens. Des Weiteren liegt der Analyt in mehreren Bindungsformen vor, vom gelösten Metallion bis zum an gelösten Matrixbestandteilen gebundenen Metall. Für die Vereinheitlichung dieser Verbindungen war

daher die Zugabe von HF unerlässlich. Dennoch waren die Konzentrationen der Analyten Platin, Palladium und Rhodium in den abzentrifugierten Reaktionslösungen, selbst nach mehrmaliger Anreicherung im Graphitrohr mit dem Feststoff-AAS, nicht zu ermitteln, da entweder die Konzentrationen zu niedrig oder Matrixeffekte zu hoch waren. In einem zweiten Ansatz wurden daher zur Erhöhung der Konzentrationen die Lösungen am Rotationsverdampfer nach vorheriger Ansäuerung mit HCl (zur Vermeidung von Analytverlusten durch Adsorption) bis auf ein Volumen von wenigen Millilitern eingengt. Dabei entstanden sowohl beim Ansäuern als auch bei fortschreitender Einengung der Lösung weiße Niederschläge, die auf neu gebildetes amorphes SiO₂ zurückzuführen sind. Die Zugabe von HF vor jeder Messung war auch hier erforderlich. Die Konzentrationen der Analyten Platin, Palladium und Kupfer in Reaktionslösungen verschiedener Konzentrationen sind in Tabelle XXIX aufgelistet.

Tabelle XXIX: Analytrückstände in Reaktionslösungen

Element	Probe	nomineller Analytgehalt im Feststoff [ppm]	Metallmenge in Rkt.Lsg. für 2,5 g SiO ₂ Endprodukt, [µg]	Metallrückstand im Filtrat bezogen auf eingesetzte Metallmenge [%]
Pt	109	1	2,5	2,6
	95	5	12,5	1,3
	111	5	12,5	1,1
	112	5	12,5	1,5
	96	20	50	0,2
	99	20	50	0,1
	88	50	125	0,3
	90	100	250	< BG
Pd	109	1	2,5	3,9
	110	1	2,5	1,4
	111	5	12,5	2,3
	112	5	12,5	2,7
	192	35	175 (5g SiO ₂)	0,6
Cu	193	10	25	3,0
	194	20	50	1
	195	30	75	0,8
	196	40	100	0,7

BG - Bestimmungsgrenze

Die Menge der im Filtrat zurückbleibenden Analyten ist in allen untersuchten Proben niedrig und schwankt von 0,1 % bis 3,9 %. Es ist keine Konzentrationsabhängigkeit der Analyten im Filtrat festzustellen, auch wenn die eingesetzte Analytmenge je nach angestrebtem Feststoffgehalt von 2,5 bis 250 µg stark variiert. Diese Untersuchungen erklären also lediglich partiell die Minderbefunde in den Feststoffen.

6.12 Ursachen für Analytminderbefunde in Feststoffen

Die aktuellen Analytkonzentrationen weichen um Gehalte zwischen 11 und 16 % von der nominellen, d.h. von der theoretisch möglichen, Konzentration ab (Pt 86 %, Pd 89 %, Rh 84 % s. Abschnitt 6.7). Mögliche Ursachen sind im Auftreten löslicher silikatischer und kolloid löslicher Strukturen zu suchen.

Tabelle XXX: Ausbeutermittlung bei verschiedenen Proben

Probennummer/Dotierung	Gewicht theoretisch [g]	Gewicht nach Trocknung bei 120 °C [g]	Trockengewicht nach Desorption aller OH-Gruppen (minus 7 %) [g]	Ausbeute [%]
150/100 ppm Pt	1,25	1,25	1,16	92,8
151/5 ppm Pt	1,25	1,16	1,08	86,4
152/5 ppm Pt	1,25	1,18	1,10	88,0
153/1 ppm Pt	1,25	1,23	1,14	91,2
174/0,1 ppm Pt	5,0	5,02	4,67	93,4
175/1 ppm Pt	5,0	5,05	4,70	94,0
176/5 ppm Pt	5,0	5,05	4,70	94,0
177/10 ppm Pt	5,0	5,13	4,77	95,4
178/15 ppm Pt	5,0	5,07	4,72	94,4
179/20 ppm Pt	5,0	5,09	4,73	94,6
109/1 ppm (Pd, Rh, Pt, Pb, Cu, Ni)+ 0,2 ppm Cd	2,5	2,45	2,28	91,2
110/1 ppm (Pd, Rh, Pt, Pb, Cu, Ni)+ 0,2 ppm Cd	2,5	2,44	2,27	90,8
111/5 ppm (Pd, Rh, Pt)+ 1 ppm (Pb, Cu, Ni)+ 0,2 ppm Cd	2,5	2,50	2,33	93,2
112/5 ppm (Pd, Rh, Pt)+ 1 ppm (Pb, Cu, Ni)+ 0,2 ppm Cd	2,5	2,44	2,27	90,8

Zunächst ist davon auszugehen, dass jede chemische Reaktion als Gleichgewichtsreaktion und damit unvollständig abläuft. Die Auswaagen der metalldotierten selbst hergestellten Materialien liegen nach vollständiger Desorption der OH-Gruppen (von 120 °C bis 1000 °C Masseverlust von 7 % s. TG-Auswertung in Abschnitt 5.7) zwischen 86,4 % und 95,4 % (s. Tabelle XXX). Die Ausbeute der Reaktion, d.h. die Menge an festem, silikatischem Material, dürfte allerdings ein wenig höher liegen, da selbst nach Zentrifugieren mit 8000 U/min Teilchen am unteren Ende der Größenverteilung in der Suspension zurückbleiben.

Die Menge an bindungsfähigen OH-Gruppen sollte bei kleinen, kolloidalen Teilchen aufgrund der größeren Oberfläche relativ zum Volumen größer sein als bei größeren Teilchen. In Folge dessen erwarten wir, dass an den kolloidalen Teilchen mehr Analytatom gebunden werden können als an der gleichen Masse untersuchter Nanokugeln.

Zusätzlich zu den Kolloiden enthält die Reaktionslösung lösliche, silikatische Strukturen. Diese wurden in einem Zeitintervall von 3 h nach Synthesebeginn mittels ^{29}Si -NMR nachgewiesen [62] und sind in Abbildung 32 teilweise dargestellt. Die Strukturen werden mit Q_n bezeichnet, wobei n für die Anzahl der O-Si-Bindungen eines Si-Atoms und damit für den Kondensationsgrad steht. Diese Strukturen können unter den experimentellen Bedingungen ebenfalls Metalle binden.

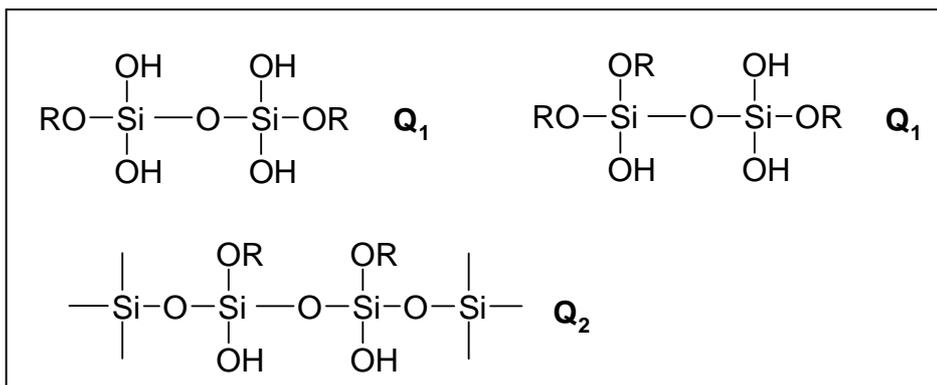


Abbildung 32: Mögliche Strukturen in der Reaktionslösung

Mit diesen niedrig kondensierten Q_1 - und Q_2 -Strukturen befindet sich eine größere Anzahl bindungsfähiger OH-Gruppen (prädestiniert sind vicinal- und geminal-ständige Silanolgruppen, s. Abbildung 33) in der Lösung.

Es ist anzunehmen, dass die Fixierung von Metallionen an geminalen und vicinalen Silanolgruppen (ähnlich einer Chelatbindung) in der Suspension zweierlei bewirkt: 1. Die Reaktivität benachbarter Silanolgruppen wird beeinflusst - ein sicheres Indiz sind die deutliche Verschiebung und die Verbreiterung des endothermen Peaks bei ca. 400 °C sichtbar in der DTA (s. Abschnitt 5.7). 2. Die Lebensdauer dieser ursprünglich transitionären Strukturen wird deutlich verlängert, so dass sie auch nach Stehenlassen über Nacht auftreten können. Durch die sterische Hinderung können Chelatkomplexe weniger gut in die Matrix eingebaut werden und sind teilweise für die Ausbeuteverluste und die Analytminderbefunde verantwortlich².

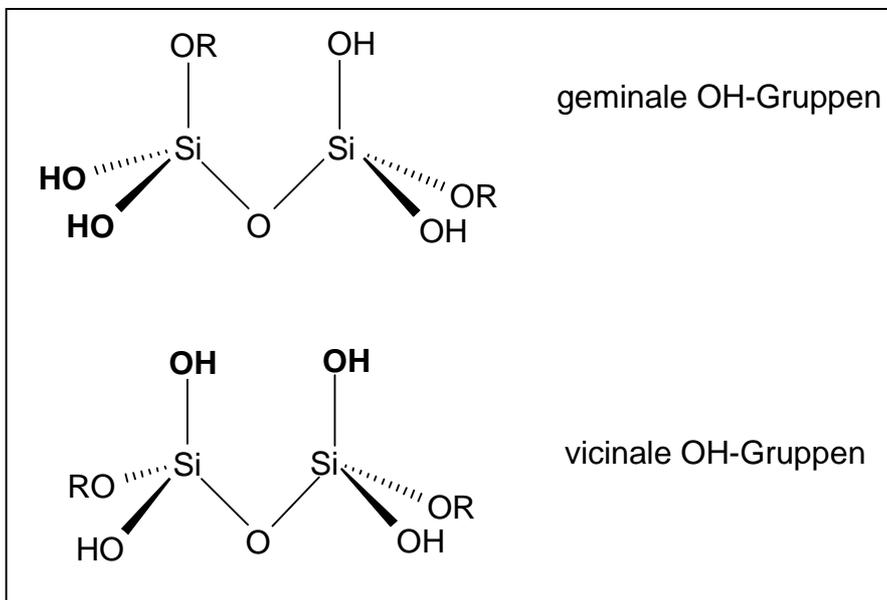


Abbildung 33: Darstellung vicinaler und geminaler OH-Gruppen prädestiniert für Metallbindungen

² **Frage:** Wieviel Metall kann durch chelatbildende Silanolgruppen in Lösung gehalten werden? 10 % SiO₂-Ausbeuteverlust entspricht bei 2,5 g Ansatz = 0,25 g SiO₂ entspricht $4,17 \cdot 10^{-3}$ mol SiO₂ bzw. $4,17 \cdot 10^{-3}$ mol Si. Ein sechszähliger Chelatkomplex enthält 1 Metallatom und mindestens 3 Si-Atome, also $4,17 \cdot 10^{-3}$ mol Si / 3 = $1,39 \cdot 10^{-3}$ mol Pt können gebunden werden. Für einen 2,5 g-Ansatz mit nominell 100 ppm Pt im Feststoff werden nur $1,28 \cdot 10^{-6}$ mol Pt eingesetzt. **Antwort:** Durch die 10 % SiO₂ kann also mehr Platin gebunden werden als je eingesetzt wurde bzw. 1 ‰ mol des eingesetzten Si sind ausreichend, um 20 % Platinminderbefunde zu binden.

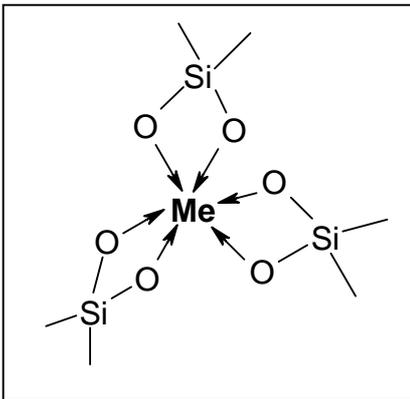
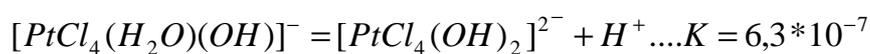
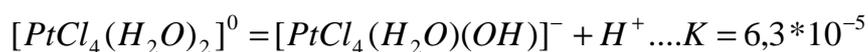
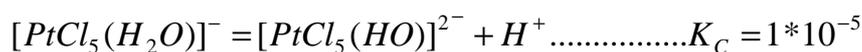
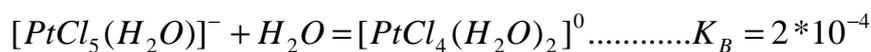


Abbildung 34: Chelatbindung in Lösung schematisch dargestellt

Der Einbau in die Nanokugeln über negativ geladene Silanolgruppen ist auch durch die Stabilisierung der positiven Ladung der Metalle durch Chelatbindung erschwert. Die Relevanz der positiven Ladung der Metalle für deren Bindung an Silanolgruppen der Matrix lässt sich durch die Ergebnisse des Einbaus von Pt in Form der Hexachloroplatinsäure in die Nanokugeln zeigen. In der Literatur werden folgende Hydrolysegleichgewichte beschrieben [47]:

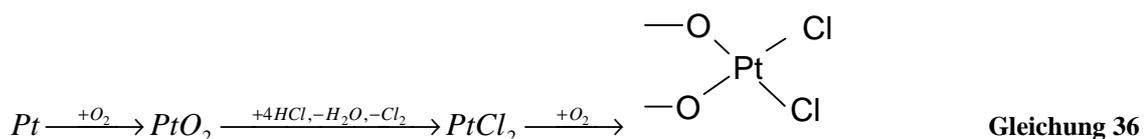
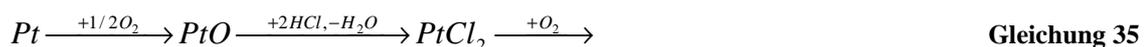


Die aus der Hydrolyse resultierenden ungeladenen bzw. negativ geladenen Verbindungen werden in weitaus geringerem Maße auf der Silicageloberfläche fixiert, was die beobachtete, geringere Pt-Konzentration im Festkörper zur Folge hat (s. dazu Tabelle XXXI). Zur besseren Vergleichbarkeit ist die normierte Intensität berechnet worden. Die mit H_2PtCl_6 dotierte Probe enthält nur ca. 69 % der Platinmenge, die eine mit $Pt(NH_3)_4Cl_2$ dotierte Probe enthält. Das heißt, chelatstabilisierte Metallkomplexe werden in weit geringerem Maße in die Matrix eingebaut und tragen dazu bei, die Analytminderbefunde in den Feststoffen zu erklären (s. Fußnote 2).

Tabelle XXXI: Gegenüberstellung der gemessenen Intensitäten bei Proben mit Platindotierung

Einwaage [mg]	Intensität [IE]	normierte Intensität [IE/mg]
Probe 73 - dotiert mit H ₂ PtCl ₆		
0,2461	0,229	0,931
0,3041	0,263	0,865
0,3161	0,240	0,759
Probe 89 - dotiert mit Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂		
0,1234	0,147	1,191
0,2482	0,324	1,305
0,3064	0,366	1,195

Des weiteren sollen Besonderheiten der Bestimmung von Platin mittels GF-AAS erläutert werden, die ebenfalls zu Analytminderbefunden führen können. Die Bestimmung des Platins erwies sich sowohl in den synthetischen Feststoffstandards als auch in wässrigen Lösungen als sehr herausfordernd. Beim Vergleich der charakteristischen Masse verschiedener Analyten ist erkennbar, dass die Platinbestimmung atomspektroskopisch erst bei höheren Gehalten durchführbar ist als beispielsweise Cadmium. Das liegt zum einen an der höheren Verdampfungstemperatur (s. Tabelle V in Abschnitt 4.1) und zum anderen an der spezifischen Wechselwirkung jedes Elements mit elektromagnetischer Strahlung [63]. Die Reaktionen des Platins mit Matrixbestandteilen und die daraus folgenden Atomisierungswege lassen die Komplexität der Bestimmung erkennen. So enthalten z.B. die Probenlösungen nach Mikrowellenaufschluss 9,6 % HCl. Aus der Katalysatorregenerierung ist bekannt, dass durch Einwirkung von Chlor und Sauerstoff leichtflüchtige Chloride entstehen, insbesondere PtCl₂ [64]. Es wurde berichtet von einem Platinfilm auf amorphem SiO₂, der durch überströmendes Gas aus Stickstoff mit 10 Vol.-% Cl₂ bei 650 °C vollständig zu flüchtigen Platinchloriden oxidiert wurde, die auf der Substratoberfläche leicht beweglich sind. In Gegenwart von HCl und Luft sind folgende Reaktionsschemata möglich:



Es liegt die Vermutung nahe, dass bei geringen Platinkonzentrationen auch wässrige Salzsäure genügt, um flüchtige Platinchloride zu bilden, zumal die Oxidierbarkeit des Platins von der Kristallitgröße abhängig ist und in den synthetischen Feststoffstandards von extrem fein verteiltem Platin ausgegangen werden kann. Die Platinchloride werden entgegen den Erfahrungen mit anderen Trägersubstanzen durch die hier eingesetzte SiO_2 -Matrix auch nicht stabilisiert, da die Lewis-Basizität des Brückensauerstoffs des SiO_2 deutlich geringer ist. So würden aus den Abdampfungen der synthetischen Feststoffstandards Platinchloride während des Temperaturprogramms schon unter ihrer Zerfallstemperatur von ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Argonstrom aus dem Graphitrohr ausgetragen werden. Damit ließe sich während der Atomisierung nicht der gesamte Anteil des Platins bestimmen.

Die Verflüchtigung von Platinchloriden wurde in der Katalysatorregenerierung gezielt mit dem Oxidations- und Chlorierungsmittel Tetra durchgeführt. Dabei wurden Platinproben gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff unterhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt, um grob verteiltes Platin zu verdampfen, bei ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$ wieder zerfallen zu lassen und feindispers abzuscheiden. Da sich beim Zerfall Platin in der Oxidationsstufe 0 bildet, sollte dieser Effekt atomspektroskopisch nutzbar sein. In einem Handversuch wurde im Rohrofen gasförmiges Tetra über eine platinhaltige, synthetische Kalibriersubstanz bei 400° geleitet. Am kühleren Ende des Glasrohres außerhalb des Ofens wurde ein metallischer Platinspiegel nachgewiesen. Bei der Umsetzung dieses Versuchs im Graphitrohr konnten jedoch im angestrebten Zeitrahmen der Arbeit keine optimalen Bedingungen für die Atomisierung des Platins aus den gebildeten Chloriden gefunden werden. Die Messung einer Extinktion bei Temperaturen weit unterhalb der bisher erforderlichen Atomisierungstemperatur ist auch bei vielfältiger Optimierung noch bei keinem Element gelungen [65].

Für die Atomisierung des Platins aus dem Feststoff werden in der Literatur verschiedene Effekte angesprochen. Zunächst muss man davon ausgehen, dass bei einer Probenmenge von $50 - 800\text{ }\mu\text{g}$ auf einem ca. $0,5\text{ cm}^2$ großen Graphitschiffchen eine mehrlagige Schicht entsteht, wodurch der eingebaute Analyt unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt ist. Dabei fördern zum einen die reduzierenden Eigenschaften des Graphits und

geringe Mengen an CO bei hohen Temperaturen die Bildung von Platinsilicidverbindungen, welche höhere Verdampfungsenthalpien aufweisen als das Platinmetall. Zum anderen können flüchtige Platinoxidverbindungen z.B. PtO schon bei Temperaturen unter 450 °C oder PtO₂ bei etwas höheren Temperaturen entstehen und mit dem Argonstrom ausgetragen werden. Pt-Minderbefunde in den Feststoffstandards haben auch in diesen genannten Reaktionen des Platins ihre Ursachen.

6.13 Reproduzierbarkeit der Analytdotierung

Für die Herstellung synthetischer Feststoffstandards ist es wichtig, ein Verfahren zu entwickeln, welches die Dotierung der Analytmenge reproduzierbar ermöglicht. Die Reproduzierbarkeit der Analytdotierung lässt sich am einfachsten mit Wiederfindungsraten nach Mikrowellenaufschluss zeigen. Dazu wurden die Proben wie in Abschnitt 6.3 aufgeschlossen und die Analytkonzentrationen mittels GF-AAS bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte für alle Analyten gegen eine wässrig-saure Lösung, die Pd(NO₃)₂, RhCl₃ sowie H₂PtCl₆ enthielt, ohne Zugabe von Modifiern. In nachfolgenden Tabellen sind Wiederfindungsraten für Feststoffstandards verschiedener nomineller Konzentrationen aufgelistet. Doppelt auftretende Probebezeichnungen zeigen einen wiederholt durchgeführten Aufschluss an.

Tabelle XXXII: Die Reproduzierbarkeit der Platindotierung mit Hilfe von Wiederfindungsraten

Probe	Einzelelement- oder Multiementdoti- erung	Feststoffgehalt nominell [ppm]	Feststoffgehalt real [ppm]	Wiederfindung [%]
153	E	1	0,574	57,4
153	E	1	0,616	61,6
92	E	5	2,713	54,3
93	E	5	3,325	66,5
101	M	5	3,436	68,7
111	M	5	3,497	69,9
94	E	10	5,746	57,5
95	E	10	6,639	66,4
96	E	20	10,902	54,5

Mittelwert 62,7 %, relative Standardabweichung 14 %

Tabelle XXXIII: Die Reproduzierbarkeit der Palladiumdotierung mit Hilfe von Wiederfindungsraten

Probe	Einzelelement- oder Multiementdoti- erung	Feststoffgehalt nominell [ppm]	Feststoffgehalt real [ppm]	Wiederfindung [%]
154	E	1	0,782	78,2
100	M	5	3,605	72,1
101	M	5	3,591	71,8
111	M	5	3,825	76,5
155	E	5	3,915	78,3
155	E	5	3,646	72,9
166	E	15	11,25	75,0
157	E	20	15,57	77,9
190	E	25	18,891	75,6
191	E	30	24,251	80,8

Mittelwert 76,8 %, relative Standardabweichung 5,4 %

Tabelle XXXIV: Die Reproduzierbarkeit der Rhodiumdotierung mit Hilfe von Wiederfindungsraten

Probe	Einzelelement- oder Multiementdoti- erung	Feststoffgehalt nominell [ppm]	Feststoffgehalt real [ppm]	Wiederfindung [%]
101	M	5	3,664	73,3
111	M	5	3,694	73,9

Mittelwert 73,6 %, relative Standardabweichung 0,6 %

Die Wiederfindungsraten von Platin, Palladium und Rhodium weichen gemäß den Erläuterungen in Abschnitt 6.7 von der optimalen Rate von 100 % ab. Dennoch kann man an relativ gleich bleibenden und von den nominellen Konzentrationen unbeeinflussten Wiederfindungsraten ableiten, dass es sich bei der Dotierung der SiO₂-Materialien mit Hilfe des Stöberverfahrens um eine reproduzierbare Herstellungsmethode handelt. Die Wiederfindungsraten für Platin schwanken stärker, da die Lösung zur Dotierung für jede Probe individuell durch Einwaage und Auflösung des Pt(NH₃)₄Cl₂-Salzes hergestellt wurde. Ein Vergleich mit den Wiederfindungsraten in Tabelle XXV aus Abschnitt 6.7 ist nur bedingt möglich, da die Kalibrierbedingungen verschieden waren.

6.14 Einfluss der Analyt-Matrix-Wechselwirkung auf Kalibrierungen

Die Richtigkeit analytischer Bestimmungen hängt ganz wesentlich von der Übereinstimmung der Anstiege der Kalibriergerade aus zertifizierten Standards und der Kalibriergerade aus selbst hergestellten Standards ab. Der Anstieg wird durch die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen mit dem Analyten und der Probenmatrix beeinflusst. Besonders in der SS-GF-AAS sind starke Einflüsse zu erwarten, da die Probenmatrix ein Feststoff ist. Wie in Abschnitten 3.2 und 6.7 beschrieben ist der Anstieg einer Kalibriergeraden die Folge der Atomisierungseffizienz im jeweiligen Zeit- und Temperaturfenster und damit ein Indiz für die Analyt-Matrix-Wechselwirkung. Das heißt, eine starke Analyt-Matrix-Wechselwirkung bewirkt einen niedrigeren Anstieg als eine schwache Wechselwirkung. Da der Anstieg ein direktes Maß für die Empfindlichkeit einer Messmethode ist, sind die NWG und die charakteristischen Massen für die Proben mit starker Analyt-Matrix-Wechselwirkung dementsprechend höher.

Anhand verschiedener Kalibriermethoden für die in dieser Arbeit untersuchten Elemente soll eine Abschätzung der Analyt-Matrix-Wechselwirkung vorgenommen werden. Es wurden drei Kalibriermethoden gegenübergestellt: Kalibrierung mit wässrigen Standards, Kalibrierung mit modifiziert-wässrigen Standards, Kalibrierung mit selbst hergestellten Feststoffstandards. Für Pd und Pt wurde mit konstanten Volumina wässriger Standards mit variierenden Gehalten kalibriert. Für Rh wurde mit variierenden Volumi-

na bei konstantem Gehalt des wässrigen Standards kalibrier, ebenso verhielt es sich mit den für die Kalibrierung mit modifiziert-wässrigen Standards verwendeten wässrigen Lösungen. Die Kalibrierungen mit selbst hergestellten Feststoffstandards erfolgten für alle drei Elemente durch annähernd konstante Einwaagen von Feststoffstandards variierender Gehalte. Der Matrixmodifier HF wurde bei allen Messungen zugegeben, z.T. aus Gründen der prinzipiellen Messbarkeit aber auch zur Schonung der Plattformen und damit zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen. Für die hier durchgeführten vergleichenden Messungen wurde das AAS mit neuem Graphitrohr und neuen oder wenig genutzten Graphitplattformen bestückt. Einen nicht unerheblichen, hier nicht näher quantifizierten Einfluss, hat der Verschleiß der Graphitteile, der zu einer Messwertdrift führt. Auswirkungen sind z.B. der kleinere lineare Arbeitsbereich der Kalibrierung mit wässrigen Pd-Standards oder auch höhere Nachweisgrenzen (s. Abschnitt 6.2). Zum Teil führte die hohe Anzahl an Messungen dazu, dass das Graphitrohr oder einige der Plattformen aufgrund starker Abnutzung ausgetauscht werden mussten. Dies führte zu Schwankungen der Messwerte und zur Erhöhung der Standardabweichung.

Die Nachweisgrenzen wurden nach Kaiser berechnet:

$$NWG = 3 \cdot \sigma / b \quad \text{Gleichung 37}$$

σ - Reststandardabweichung

b - Anstieg

Die charakteristischen Massen wurden laut Definition bei einer Durchlässigkeit von 1 % bzw. einer Extinktion von 0,0044 bestimmt:

$$m_{Element} = 0,0044 / b \quad \text{Gleichung 38}$$

Nachfolgend sind die Ergebnisse der verschiedenen Kalibriermethoden dargestellt.

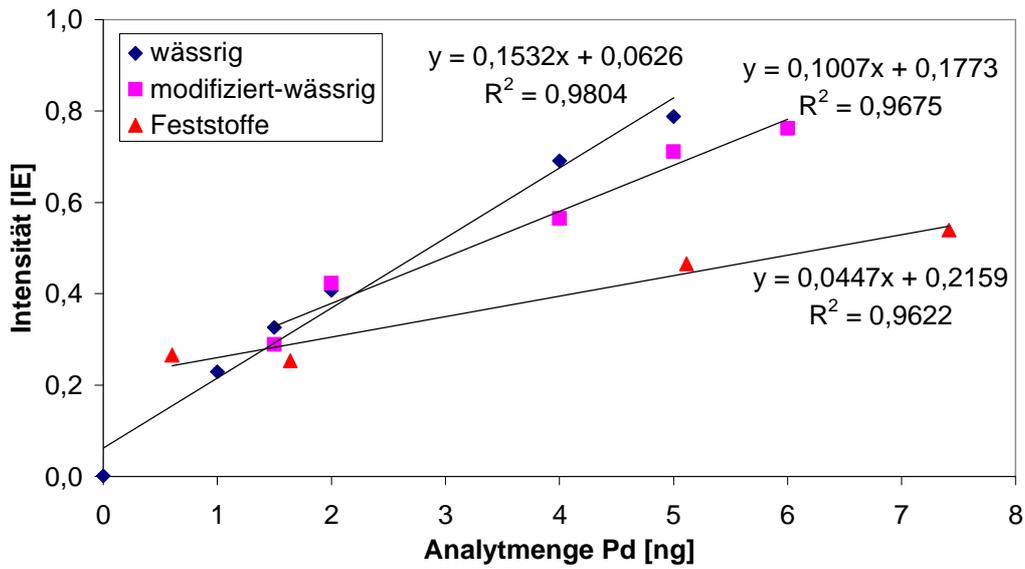


Abbildung 35: Vergleich verschiedener Kalibriermethoden für Palladium

Tabelle XXXV: Kenndaten der Kalibrierungen für Palladium

Standards	Anstieg [IE/ng]	Reststandardabweichung [IE]	NWG [ng]	charakteristische Masse [ng]
wässrig	$1,53 \cdot 10^{-1}$	$4,58 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,029
modifiziert-wässrig	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$4,10 \cdot 10^{-2}$	1,22	0,044
Feststoffe	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-2}$	2,29	0,098

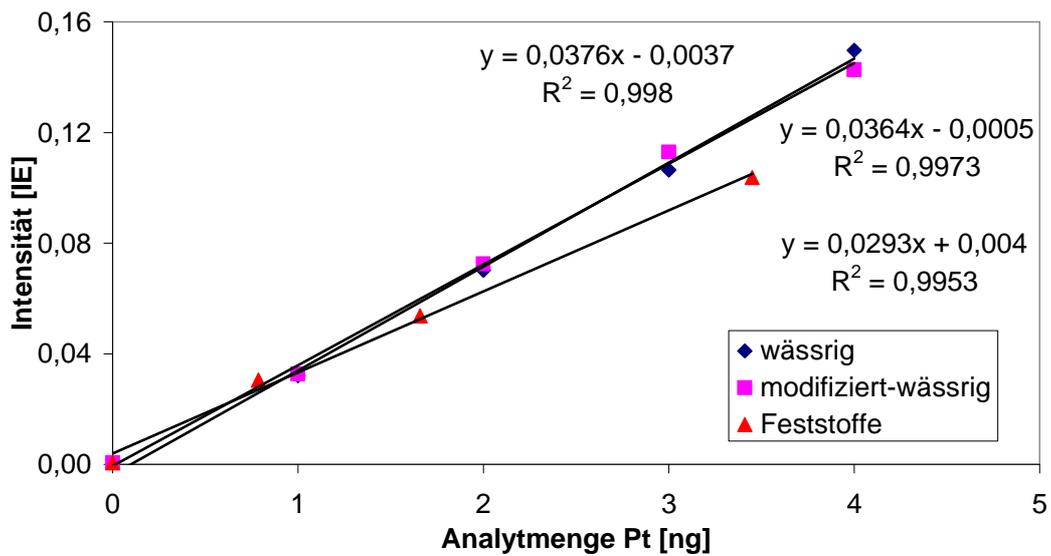


Abbildung 36: Vergleich verschiedener Kalibriermethoden für Platin

Tabelle XXXVI: Kenndaten der Kalibrierungen für Platin

Standards	Anstieg [IE/ng]	Reststandardabweichung [IE]	NWG [ng]	charakteristische Masse [ng]
wässrig	$3,76 \cdot 10^{-2}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,12
modifiziert-wässrig	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	0,28	0,12
Feststoffe	$2,93 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$	0,37	0,15

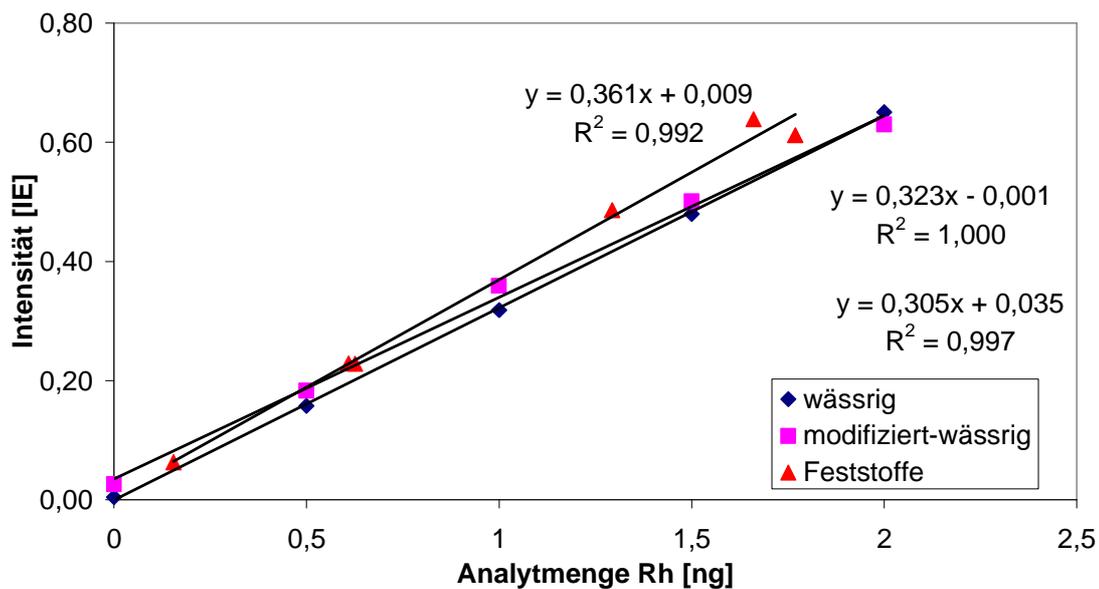


Abbildung 37: Vergleich verschiedener Kalibriermethoden für Rhodium

Tabelle XXXVII: Kenndaten der Kalibrierungen für Rhodium

Standards	Anstieg [IE/ng]	Reststandardabweichung [IE]	NWG [ng]	charakteristische Masse [ng]
wässrig	$3,23 \cdot 10^{-1}$	$5,75 \cdot 10^{-03}$	0,053	0,014
modifiziert-wässrig	$3,05 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-02}$	0,16	0,014
Feststoffe	$3,61 \cdot 10^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-02}$	0,20	0,012

Diskussion der Kalibriermethoden

Die Höhe der Anstiege für Kalibrierungen mit wässrigen und modifiziert-wässrigen Standards fällt in der Reihe Rh – Pd – Pt ab, genau umgekehrt zum Anstieg der Siedepunkte. Die niedrige Empfindlichkeit für Platin entspricht den Erwartungen. Der hohe Siedepunkt beeinflusst direkt die Atomisierungseffizienz, d.h. bei gleichen Atomisie-

nungstemperaturen werden von Pt weniger Atome in die Gasphase überführt als von Rh oder Pd. Die niedrigen Anstiege für Pt sind aber auch auf eine starke Analyt-Matrix-Wechselwirkung zurückzuführen (s. Erläuterungen zu Wiederfindungsraten in Abschnitt 6.7).

Im Vergleich zwischen den verschiedenen Kalibriermethoden eines Elements fallen die Anstiege in der Reihenfolge wässrige Standards - modifiziert-wässrige Standards - Feststoffstandards ab (mit Ausnahme von Rh, jedoch sind Unterschiede der Zahlenwerte zufällig, s. Statistik in diesem Abschnitt). Inwieweit Übereinstimmungen oder signifikante Unterschiede bestehen wird durch verschiedene statistische Tests im weiteren Verlauf dieses Abschnitts geprüft.

Die Nachweisgrenzen und die charakteristischen Massen für Platin, Palladium und Rhodium folgen dem erwarteten Muster parallel zu den Anstiegen, wonach sie von wässrigen Standards über modifiziert-wässrige Standards zu Feststoffstandards ansteigen und damit die Zunahme der Analyt-Matrix-Wechselwirkung widerspiegeln.

Statistische Tests

Die Unterschiedlichkeit der Anstiege der Kalibriermethoden soll mit Hilfe statistischer Tests bewertet werden. Bei allen hier durchgeführten Tests lautet die Nullhypothese, dass die zu vergleichenden Werte keinen signifikanten Unterschied aufweisen. Die Alternativhypothese besagt immer, dass die zu vergleichenden Werte ungleich sind, bzw. ein signifikanter Unterschied besteht. Die Tests wurden zweiseitig ausgeführt mit dem Risiko $\alpha = 5\%$ für die Nullhypothese und $\alpha = 1\%$ für die Alternativhypothese.

Zuerst werden die Reststandardabweichungen mit dem F-Test geprüft, s. Gleichung 39. Praktischerweise wurden die Werte mit der größten Differenz ausgewählt, davon ausgehend, dass eine kleinere Differenz bei Annahme der Nullhypothese für größere Differenzen ebenfalls keinen signifikanten Unterschied ergeben kann.

$$f = \frac{\hat{s}_1^2}{\hat{s}_2^2}$$

Gleichung 39

\hat{s}_1, \hat{s}_2 - Reststandardabweichungen

n - Anzahl der Messpunkte

Tabelle XXXVIII: Daten des F-Tests

Element	Palladium	Platin	Rhodium
Reststandardabweichung 1 [IE]	0,046 w (4)	0,0031 w (4)	0,024 f (4)
Reststandardabweichung 2 [IE]	0,034 f (3)	0,0036 f (3)	0,0057 w (3)
Prüfwert	1,80	0,71	17,50
Krit. Wert $\alpha = 5\%$ $F_{kr/5}$	15,10	15,10	15,10
Krit. Wert $\alpha = 1\%$ $F_{kr/1}$	46,20	46,20	46,20
Hypothesenentscheidung	Annahme der Nullhypothese	Annahme der Nullhypothese	fraglich

Angaben für Kalibrierstandards w - wässrig, f - fest, () in Klammern Anzahl der Freiheitsgrade

Die Annahme der Nullhypothese für die Werte von Pd und Pt berechtigt zur Prüfung der Anstiege mit dem t-Test. Für Rh liegt der Prüfwert zwischen den kritischen Werten für das Risiko von 5 % und 1 %, das heißt ein signifikanter Unterschied der Reststandardabweichungen ist fraglich. Da der Prüfwert nur geringfügig größer als der kritische Wert $F_{kr/5}$ ist, wird der Unterschied als nicht signifikant interpretiert.

Der t-Test wurde mit folgenden Gleichungen durchgeführt [66]:

$$t = \frac{b^{(1)} - b^{(2)}}{\hat{s}^* \sqrt{\frac{1}{(n_1-1)s_x^2} + \frac{1}{(n_2-1)s_x^2}}}$$

Gleichung 40

$$\hat{s}^* = \sqrt{\frac{(n_1-2)\hat{s}_1^2 + (n_2-1)\hat{s}_2^2}{n_1 + n_2 - 4}}$$

Gleichung 41

s_x^2, s_x^2 - empirische Streuungen der x_i - bzw. x_i' -Werte

$b^{(1)}, b^{(2)}$ - Anstiege der Kalibriergeraden

Tabelle XXXIX: Daten des t-Tests für Palladium

Vergleich von Standards	wässrig - modifiziert-wässrig	wässrig - fest	modifiziert-wässrig - fest
Anstieg 1 [IE/ng]	0,15	0,15	0,10
Anstieg 2 [IE/ng]	0,10	0,044	0,044
Sigma x1 [ng]	1,89	1,89	1,92
Sigma x2 [ng]	1,92	3,14	3,63
Prüfwert	3,41	8,56	5,30
Krit. Wert $\alpha = 5\%$ $F_{kr/5}$	2,97	2,96	2,84
Krit. Wert $\alpha = 1\%$ $F_{kr/1}$	4,32	4,32	4,03
Hypothesenentscheidung	fraglich	Annahme der Alternativhypothese	Annahme der Alternativhypothese

Tabelle XL: Daten des t-Tests für Platin

Vergleich von Standards	wässrig - modifiziert-wässrig	wässrig - fest	modifiziert-wässrig - fest
Anstieg 1 [IE/ng]	0,037	0,037	0,036
Anstieg 2 [IE/ng]	0,036	0,029	0,029
Sigma x1 [ng]	1,58	1,58	1,58
Sigma x2 [ng]	1,58	1,48	1,48
Prüfwert	0,79	4,97	4,02
Krit. Wert $\alpha = 5\%$ $F_{kr/5}$	2,45	2,57	2,57
Krit. Wert $\alpha = 1\%$ $F_{kr/1}$	3,71	4,03	4,03
Hypothesenentscheidung	Annahme der Nullhypothese	Annahme der Alternativhypothese	fraglich

Tabelle XLI: Daten des t-Tests für Rhodium

Vergleich von Standards	wässrig - modifiziert-wässrig	wässrig - fest	modifiziert-wässrig - fest
Anstieg 1 [IE/ng]	0,32	0,32	0,30
Anstieg 2 [IE/ng]	0,30	0,36	0,36
Sigma x1 [ng]	0,79	0,65	0,65
Sigma x2 [ng]	0,79	0,79	0,79
Prüfwert	1,65	2,20	2,85
Krit. Wert $\alpha = 5\%$ $F_{kr/5}$	2,96	2,84	2,84
Krit. Wert $\alpha = 1\%$ $F_{kr/1}$	4,32	4,03	4,03
Hypothesenentscheidung	Annahme der Nullhypothese	Annahme der Nullhypothese	fraglich

Die mit „fraglich“ bezeichnete Hypothesenentscheidung führt bei Pt durch die Nähe des Prüfwertes zu $F_{kr/1}$ zur Bewertung „Annahme der Alternativhypothese“. Bei Rh wird

aus der Nähe des Prüfwertes zu $F_{kr/5}$ die „Annahme der Nullhypothese“ als Ergebnis festgehalten.

Damit führen die statistischen Berechnungen zu sehr interessanten Ergebnissen, welche die ganze Komplexität der Analyt-Matrix-Wechselwirkungen zeigen. Mit den drei hier betrachteten Elementen sind alle drei möglichen Ergebnisse erzielt worden: für Rh war kein Unterschied zwischen den Kalibrierungen festzustellen, bei Pt und Pd unterscheiden sich die Kalibriergeraden von wässrigen und modifiziert-wässrigen Standards von denen mit festen Standards. Die Kalibriergeraden von wässrigen und modifiziert-wässrigen Standards ergeben für Pt keinen Unterschied, wobei für Pd das Ergebnis offen ist.

Demnach sind die Analyt-Matrix-Wechselwirkungen für Rh einheitlich, was auf eine sehr gute Trocken- und Pyrolysephase während des Messvorgangs im AAS hinweist und den Matrixeffekt eines Feststoffes verhindert. Dies ist vor allem auf die Verwendung von HF als Matrixmodifier zurückzuführen. Damit wird die SiO_2 -Matrix in den modifiziert-wässrigen und festen Standards aufgelöst und verdampft, so dass die Atomisierung ähnlich der Atomisierung aus wässrigen Standards erfolgt. Aus diesem Grund ist trotz der guten Analytsignale und der Schonung der Plattformen der Einsatz von HF als Modifier im Rahmen dieser Arbeit stets als Kompromiss empfunden worden. Die Verwendung von HF war, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, notwendig, da auch bei hohen Atomisierungstemperaturen von max. 2800 °C die großen Rhodium-Matrix-Wechselwirkungen nicht zu einem auswertbaren Analytsignal führten.

Für Pt zeigen sich bei Zugabe der festen Matrix zum wässrigen Standard keine Unterschiede (s. Vergleich wässrig - modifiziert-wässrig), jedoch führt der Einbau des Platins in die feste Matrix zu signifikanten Unterschieden in den Analyt-Matrix-Wechselwirkungen. Ebenso bringt der Einbau des Palladiums in die SiO_2 -Matrix signifikante Unterschiede in den Analyt-Matrix-Wechselwirkungen mit sich. Es wird deutlich, dass durch diese Messmethode verschiedene Bindungszustände des Analyten unterschiedliche Analyt-Matrix-Wechselwirkungen hervorrufen und sich damit verschiedene Anstiege ergeben. Wie eingangs gesagt, konnten die Analyt-Matrix-

Wechselwirkungen durch die Anwendung von drei Kalibriermethoden variiert und dargestellt werden. Es zeigt sich die Notwendigkeit der Nutzung von Feststoffstandards zur Kalibrierung, da die Analyt-Matrix-Wechselwirkungen, mit Ausnahme von Rhodium, mit keiner anderen Strategie zu erzeugen sind.

7 Zusammenfassung

Die Herstellung von synthetischen Feststoffstandards stellt einen Weg dar, die Richtigkeit von analytischen Kalibrierungen mit Hilfe geeigneter Standards zu bewerten. In der vorliegenden Arbeit wurden Feststoffstandards aus einer SiO₂-Matrix in Kugelform nach dem Stöber-Verfahren synthetisiert. Die SiO₂-Matrix hat hervorragende Eigenschaften, wie chemische Inertness, thermische Stabilität und kontrollierbare strukturelle Eigenschaften und ist in der Lage, Metallspuren reproduzierbar aufzunehmen. Diese Matrix wurde mit Metallverbindungen des Platins, Palladiums und Rhodiums dotiert in Konzentrationen von 1 - 500 µg/g als Einzel- oder Multielementstandards. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR, BET, TG-DTA und TEM. Die Ergebnisse bestätigen die reproduzierbare Herstellung der Matrix aus SiO₂-Nanokugeln mit Durchmessern von 140 - 210 nm ± 20 %, durchschnittlichen Porenradien von 21,6 nm und einer spezifischen Oberfläche von 30 m²/g jeweils nach Vorbehandlung bei 120 °C. Mittels ²⁹Si-Festkörper-NMR wurden die silikatischen Strukturelemente Q₂, Q₃ und Q₄ gefunden, die einen OH-Gruppen-freien Kern und zwei OH-haltige äußere Schalen zur Aufnahme der Metalle nahe legen. Die Anzahl der OH-Gruppen zur Bindung der Metalle wurde aus diesen Daten mit 200 OH/nm² berechnet. Damit stehen ausreichend viele Bindungsstellen zur Verfügung, so dass Einzel- und Multielementdotierungen im oberen ppm-Bereich ohne Konkurrenzeffekte möglich sind, ebenso wie eine große Variation der Konzentrationen.

Die Metalle Platin, Palladium und Rhodium wurden während der Herstellung der Matrix zugegeben und nach theoretischen Berechnungen vorwiegend als Tetramminkomplexe eingebaut. Mittels TG-DTA-Untersuchungen ist gezeigt worden, dass die Metalle Einfluss auf den Kondensationsprozess der SiO₂-Matrix haben. Diese Beobachtung ist ein starkes Indiz dafür, dass die dotierten Metalle mit der SiO₂-Matrix fest verbunden sind. Die gute Reproduzierbarkeit der Dotierungen in frei wählbaren Konzentrationen wurde durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten nach Mikrowellenaufschluss gezeigt. Die für Feststoffmethoden so wichtige Verteilung der Metalle in der Matrix wurde an vielen Proben bestimmt. Mit Werten der Homogenitätskonstanten von

durchschnittlich $6,6 \text{ mg}^{1/2} \%$ sind die hergestellten Feststoffstandards für analytische Methoden im Mikroprobenbereich hervorragend geeignet. Dieser Weg der Herstellung auf Grundlage von SiO_2 ist daher prinzipiell gangbar für die Präparation von synthetischen Feststoffstandards für die Feststoff-AAS.

Die Metallgehalte der Feststoffstandards wurden mittels GF-AAS und mittels Voltammetrie (bei Pd) nach Mikrowellenaufschluss bestimmt. Es wurden Metallgehalte von 86 % für Platin, 89 % für Palladium und 84 % für Rhodium bestimmt, ausgehend von der nominellen, bei der Synthese zugegebenen Metallmenge. Abweichungen von der nominellen Metallkonzentration sind mit den bei der Herstellung nicht erfassbaren Nanokugeln am unteren Ende der Größenverteilung und der vorzeitigen Verdampfung von Analyten im AAS zu erklären.

Bei den Bestimmungen mittels GF-AAS wurden die Analyt-Matrix-Wechselwirkungen besonders betrachtet und mit Hilfe statistischer Auswertungen beurteilt. Die im Detail sehr interessanten Ergebnisse zeigen deutlich die Notwendigkeit der Verwendung von Feststoffstandards, da teilweise die Analyt-Matrix-Wechselwirkungen nicht durch modifiziert-wässrige Kalibrierstandards angepasst werden können. Es ist auch festzuhalten, dass die Atomisierung der Platingruppenelemente mittels GF-AAS höchste Anforderungen an Gerät und Verbrauchsmaterialien stellt und die gewählte SiO_2 -Matrix durch ihre physikalischen Eigenschaften zur Herausforderung wird. So konnten beispielsweise die starken Pt- SiO_2 -Wechselwirkungen durch Zugabe von HF als Modifier aufgehoben werden. Auch auf die Atomisierung von Rh aus SiO_2 wirkte sich HF positiv aus. Der Modifier wurde generell bei Feststoffproben verwendet, da er gleichzeitig zur Schonung der Graphitteile vor Oxidation beitrug.

Für die Weiterentwicklung des hier aufgezeigten Ansatzes ist zum einen eine tiefergehende Untersuchung der Reaktionsmöglichkeiten der Platingruppenmetalle in einer reduzierenden Atmosphäre bei hohen Temperaturen nötig, um eine Angleichung der Analytbindungsformen von Probe und Feststoffstandards zu erreichen. Zum anderen sollte die Verifizierung der Metallkonzentrationen mit Hilfe unabhängiger Messmethoden oder Ringversuchen erfolgen.

8 Chemikalien und Geräte

Salzsäure 32 % p.a. (Merck)

Salpetersäure 65 % p.a.(Fluka)

Flusssäure 40 % p.a. (Merck)

Ammoniak 28 % p.a. (Merck)

Ethanol 99,5 % p.a. (Merck)

Argon Reinheit $\geq 99,998$ % ($O_2 \leq 3$ ppm)

Tetraethoxysilan 98 % p.a. (Merck)

Spectralreiner Kohlenstoff

Cu-Netzchen 3,05 mm, Kohlefilm, 400 mesh

Ultramikrowaage UMT2 Mettler

AAS 5 EA

VA-Stand 663 der Firma Metrohm mit Messgerät vom Typ Autolab

Mikrowelle MLS microPrep 1500 mit Vario Prep und MWS star T-System (MLS GmbH Leutkirch)

PASCAL 440 Thermofinnigan

Sorptomatic 1990 Thermofinnigan

9 Literatur

- [1] ISO-Leitfaden 30:1992
- [2] Pauwels J, Lamberty A: CRMs for the 21st century: new demands and challenges. *Fresenius J Anal Chem* 370 (2001) 111
- [3] Langmyhr FH, Solberg R, Wold LT: Atomic-absorption spectrometric determination of silver, bismuth and cadmium in sulfide ores by direct atomization from the solid state. *Anal. Chim. Acta* 69 (1974) 267
- [4] Kurfürst U: Solid sample analysis. Springer-Verlag, Berlin 1998
- [5] Informationsschrift der BAM „Entwicklung von Referenzmaterialien in der BAM“, 2002
- [6] Rossbach M, Ostapczuk P, Emons H: Microhomogeneity of candidate reference materials: Comparison of solid sampling Zeeman-AAS with INAA. *Fresenius J Anal Chem* 360 (1998) 380
- [7] Nowka R: Modifizierung und Testung eines Atomabsorptionsspektralphotometers zur direkten Metallspurenanalyse in Feststoffen. Dissertation, Halle, 2000
- [8] Marks JY, Welcher GG, Spellman RJ: Atomic absorption determination of lead, bismuth, selenium, tellurium, thallium and tin in complex alloys using direct atomization from metal chips in the graphite furnace. *Appl. Spectroscopy* 31 (1977) 9
- [9] Gries WH, Noval E: New solid standard for the determination of trace impurities in metals by flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 75 (1975) 289
- [10] Noval E, Gries WH: Direct determination of thallium in metallic cadmium by flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 83 (1976) 393
- [11] Godlewska-Zylkiewicz B: Preconcentration and separation procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium. *Microchim. Acta* 147 (2004) 189

- [12] Perkin Elmer: Atomic Spectroscopy - A guide to selecting the appropriate technique and system. Waltham 2008
- [13] Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U: High-resolution continuum source AAS Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [14] Autorenkollektiv: Analytikum. 9. Auflage, Leipzig 1994
- [15] Sorkau E.: Begleitmaterial zur Vorlesung für den Studiengang Lebensmittelchemie, Lehrabschnitt Qualitätssicherung II. Uni Halle 2006
- [16] Kurfürst U.: Homogenität und Analysengenauigkeit. GIT Fachz. Lab.10 (1993) 868
- [17] Wedepohl KH: The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7) (1995) 1217
- [18] Steinborn D: Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse. 1. Auflage, Verlag Vieweg+Teubner, 2007
- [19] Hees T, Wenclawiak B, Lustig S, Schwarzer M, Schuster M, Verstraete D, Dams R, Helmers E: Distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in environmental and clinical matrices. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5 (2) (1998) 105
- [20] Helmers E, Mergel N: Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *Fresenius J anal chem.* 362 (1998) 522
- [21] Holleman AF, Wiberg E: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 104.Auflage, 1999
- [22] Hoppstock K: Nachrichten aus der Chemie 49 (2001) 1305
- [23] Stöber W, Fink A, Bohn E: Controlled growth of monosized silica spheres in the micron size range. *J. Coll. Interf. Sci.* 26 (1968) 62
- [24] Yoldas BE: Modification of polymer-gel structures. *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1-2) (1984) 145
- [25] Sugimoto T (Ed.): Fine particles; Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth, Marcel Dekker Inc. New York, Basel 2000

- [26] Giesche H: Fine particles, Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth, Sugimoto T (Ed.), Marcel Dekker Inc. New York, Basel 2000
- [27] Brinker CJ: Advances in Chemistry Series, 234, The colloid chemistry of silica. 200th National Meeting of the ACS, American Chemical Society, Washington, D.C., 1994
- [28] Bogush GH, Zukowski FC: Ultrastructure processing in advanced ceramics. edited by J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1988
- [29] Bailey KJ, Mecartney ML: Formation of colloidal silica particles from alkoxides. Colloids and Surfaces 63 (1992) 131
- [30] Bogush GH, Tracy MA, Zukoski IV CF: Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction, J. Non-Cryst. Solids 104 (1988) 95
- [31] Rapphel S: Herstellung und Testung von Kalibriersubstanzen auf SiO₂-Basis zur Metallspurenanalyse mittels SS-GFAAS. Diplomarbeit, Halle, 2001
- [32] Stumm W: Chemistry of the solid-water interface. John Wiley & Sons, New York, 1992
- [33] Zhuravlev LT: The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. Coll. and Surfaces A, 173 (2000) 1
- [34] Bieruta T: Untersuchungen zur Adsorption von Schwermetallionen im System Wasser-Silicagel-Cu(II)-Liganden. Diplomarbeit, Merseburg, 1994
- [35] Che M, Bonneviot L: Role of oxide surface in coordination chemistry of transition metal ions in catalytic systems. Pure Applied Chemistry, Vol. 60 (8) (1988) 1369
- [36] Kosmulski M: Sorption of heavy metal cations on silica. Surfactant Science Series (2000), 90 (Adsorption on Silica Surfaces), 399-440
- [37] Kotrly S, Sucha L: Handbook of chemical equilibria and analytical chemistry. Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1985
- [38] Schindler W: Boundary layer chemistry of oxide minerals. Österreichische Chemiker Zeitschrift, 86 (6) (1985) 141

- [39] Stumm W, Morgan JJ: Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. 3. Auflage, Wiley, New York, 1996
- [40] Schindler P, Kamber HR: Die Acidität von Silanolgruppen. *Helvetica Chimica Acta* 51 (1968) 1781
- [41] Motschi H: Correlation of EPR-parameters with thermodynamic stability constants for copper(II) complexes Cu(II)-EPR as a probe for the surface complexation at the water/oxide interface. *Colloids and Surfaces* 9 (1984) 333
- [42] Mörke W, Wendtland KP: *Z. Chem.* 30 (1990) 297
- [43] Zou W, Gonzales RD: The chemical anchoring of noble metal amine precursors to silica. *Catalysis Today* 15 (1992) 443
- [44] Lopez T, Bosch P, Moran M, Gomez R: Pt/SiO₂ Sol-Gel Catalysts: Effects of pH and platinum precursor. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1671
- [45] Lopez T, Bosch P, Navarrete J, Asomoza M, Gomez R: Structure of Pd/SiO₂ Sol-Gel and impregnated catalysts. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 1 (1994) 193
- [46] Lieske H, Lietz G, Spindler H, Völter J: Reactions of platinum in Oxygen- and Hydrogen-treated Pt/ γ -Al₂O₃. *J Catal.* 81 (1983) 8
- [47] Anderson JR: Structure of metallic catalysts, Academic Press Inc., London, 1975
- [48] Dou D, Liu DJ, Williamson WB, Kharas KC, Rabota HJ: Structure and chemical properties of Pt nitrate and application in three-way automotive emission catalysts *Appl. Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 11
- [49] Marzini M.: Automatisierung und Optimierung des Sol-Gel-Prozesses. Dissertation, Tübingen, 2006
- [50] Schwabe K: 9. Lehrbrief Physikalische Chemie, VEB Verlag Technik Berlin, 1969
- [51] Bremer H, Wendtland: Heterogene Katalyse, Merseburg, 1972
- [52] Miclea P-T: Formation and characterization of metal nanoparticle coatings on oxide nanospheres. Dissertation, Halle, 2002

- [53] Forschungsschwerpunkt "Elementspezies in biologischen und Umweltproben" des Graduiertenkollegs 826 Mainz
- [54] Boyer KW, Horwitz W, Albert R: Interlaboratory variability in trace element analysis. *Anal. Chem.* 57 (1985) 454
- [55] Müller H: Spurenanalyse - Sinn und Nutzen. *Akademie-Journal, Mainz*, 1 (2003) 31
- [56] Boch K, Schuster M, Risse G, Schwarzer M: Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust. *Analytica Chimica Acta* 459 (2002) 257
- [57] Essig S: Möglichkeiten und Grenzen der Videodensitometrie in der Dünnschichtchromatographie, Dissertation, Tübingen 2000
- [58] Mörke W, Lamber R, Schubert U, Breitscheidel B: Metal complexes in inorganic matrices. 11. Composition of highly dispersed bimetallic Ni, Pd alloy particles prepared by sol-gel processing: Electron microscopy and ferromagnetic resonance. *Chem. Mater.* 6 (1994) 1659
- [59] Schindler P, Kamber HR: Die Acidität von Silanolgruppen. *Helvetica Chim. Acta* 51 (1968) 7
- [60] Wang J, Varughese K: Determination of traces of palladium by adsorptive stripping voltammetry of the dimethyl, *Analytica Chimica Acta* 199 (1987) 185
- [61] Georgieva M, Pihlar B: Determination of palladium by adsorptive stripping voltammetry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357 (1997) 874
- [62] Jones SM, Friberg SE: The effect of solvent polarity on the condensation of hydrolyzed tetraethylorthosilicate in microemulsion gels. *J. dispers. sci. technol.* 13 (6) (1992) 669
- [63] Welz B, Sperling M: Atomabsorptionsspektrometrie. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1997

- [64] Birke, Peter "Festkörperchemische Grundlagenuntersuchungen zur Reaktivierung von Platin/Aluminiumoxid-Katalysatoren in Gegenwart von Chlor, Chlorwasserstoff bzw. Tetrachlorkohlenstoff", Diss. B, Halle-Neustadt 1981
- [65] private Mitteilung Hans-Joachim Heinrich, BAM Berlin
- [66] Storm R: Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Statistische Qualitätskontrolle. Fachbuchverlag Leipzig 1979

Anhang

Kalibrierungen mit wässrigen Standards

Abbildung 18: Pd

Einwaage (x-Werte) [ng]	Intensität (y-Werte) [IE]
0	0,01953
1	0,09492
2	0,15194
3	0,2226
4	0,2734

Abbildung 19: Pt

Einwaage (x-Werte) [ng]	Intensität (y-Werte) [IE]
0	-7,584E-05
1,25	0,04293
2,5	0,08981
3,75	0,1241
5	0,1792

Abbildung 20: Rh

Einwaage (x-Werte) [ng]	Intensität (y-Werte) [IE]
0	0,00454
0,5	0,1577
1	0,3181
1,5	0,4793
2	0,6503

Abbildung 24: Kalibrierungen mit wässrigen Standards

Rh		Pd	
Konz. [ppm]	Mittelwert [IE]	Konz. [ppm]	Mittelwert [IE]
0	0,06743	0	0,00699
0,0986	0,5492	0,1	0,1547
0,1972	1,004	0,2	0,3171
0,2958	1,495	0,3	0,4641
0,3944	1,932	0,4	0,6162

Abbildung 24: Kalibrierungen mit Proben aus aufgeschlossenen Feststoffen

Rh		Pd	
theor. Konz. [ppm]	Mittelwert [IE]	theor. Konz. [ppm]	Mittelwert [IE]
0,2	1,027	0,1	0,1552
0,2	1,055	0,1	0,1564
0,2	1,053	0,1	0,1584
0,2	1,133	0,1	0,1652
0,267	1,375	0,13	0,4038
0,267	1,35	0,15	0,2457
0,3	1,511	0,15	0,2406
0,3	1,528	0,267	0,212

Abbildung 25: Kalibrierungen mit wässrigen Standards

H_2PtCl_6		$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	
theor. Konz. [ppm]	Mittelwert [IE]	theor. Konz. [ppm]	Mittelwert [IE]
0	0,0002	0	-0,0038
0,1	0,06925	0,1	0,06435
0,2	0,1371	0,2	0,1195
0,3	0,2085	0,3	0,1728
0,4	0,2791	0,4	0,2274

Abbildung 30: Bildung des Pd-DMG

Zeit [min]	Stromstärke [A]	Zeit [min]	Stromstärke [A]
2	3,04E-9	47	1,02E-9
5	5,64E-9	50	9,96E-9
8	6,94E-9	70	1,11E-8
11	7,9E-9	80	1,11E-8
14	8,35E-9	90	1,12E-8
17	8,87E-9	100	1,15E-8
20	8,85E-9	120	1,2E-8
23	8,98E-9	190	1,32E-8
29	9,49E-9	200	1,29E-8
32	9,41E-9	210	1,29E-8
35	9,87E-9	220	1,25E-8
38	9,98E-9	240	1,3E-8
41	9,96E-9	260	1,34E-8
44	9,95E-9	270	1,3E-8
47	1,02E-9	280	1,3E-8
50	9,96E-9		

Abbildung 35: Pd-Vergleich

wässrig		modifiziert-wässrig		Feststoffe	
Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]	Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]	Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]
0	0,00187	1,5	0,289097757	0,69743636	0,26622007
1	0,22946	2	0,423034541	1,8948909	0,25340536
1,5	0,3263	4	0,564813644	5,91162275	0,46561175
2	0,4075	5	0,710880687	8,57213842	0,53938651
4	0,6911	6	0,76167397	9,30710353	0,67113125
5	0,7881				
6	0,8441				

Abbildung 36: Pt-Vergleich

wässrig		modifiziert-wässrig		Feststoffe	
Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]	Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]	Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]
0	-0,001	0	0,000659	0	0,00065931
1	0,03214	1	0,03273	0,7863625	0,03054187
2	0,07024	2	0,07254	1,65808	0,05376826
3	0,10646295	3	0,113	3,44879092	0,10370826
4	0,1498	4	0,1427		

Abbildung 37: Rh-Vergleich

wässrig		modifiziert-wässrig		Feststoffe	
Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]	Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]	Analytmenge [ng]	Mittelwert [IE]
0	0,00454	0	0,02626	0,06290834	0,1546888
0,5	0,1577	0,5	0,183	0,22896344	0,6089832
1	0,3181	1	0,3591	0,22846417	0,6264216
1,5	0,4793	1,5	0,5007	0,48585219	1,2936
2	0,6503	2	0,6299	0,63851833	1,660575
				0,61203158	1,76904

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Susanne Jaeger, geb. Arndt
Geburtsdatum: 26. Juli 1977
Geburtsort: Halle (Saale)
Familienstand: verheiratet, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

08/1991 - 07/1993 Friedrich Schiller-Gymnasium in Sangerhausen
08/1993 - 07/1994 Conant High School, Jaffrey, New Hampshire, USA
08/1994 - 07/1997 Friedrich Schiller-Gymnasium in Sangerhausen,
Abiturnote: 1,1
10/1997 - 07/2000 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg
07/2000 - 05/2001 Studium an der „University of Toledo“, Ohio, USA
05/2001 - 03/2003 Abschluss des Chemiestudiums, Diplomnote: 2,2

Berufliche Praxis

01/1995 - 03/1996 Arbeit als Lehrerin für Englisch-Nachhilfe, Klassen 5. - 7,
Schülerhilfe e.V. Sangerhausen
09/1995 - 12/1997 Arbeit als Lehrerin für Englisch in der Seniorenbildung,
Volkshochschule Sangerhausen e.V.
02/2000 - 04/2000 Wissenschaftliche Hilfskraft am Max-Planck-Institut Halle
(Saale)
10/2001 - 09/2002 Wissenschaftliche Hilfskraft des EU-Referenten der Universi-
tät Halle
03/2003 - 12/2005 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Lebensmittel-
chemie und Umweltchemie, MLU Halle-Wittenberg

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Arbeit „Beiträge zur Herstellung, Charakterisierung und Testung von synthetischen Kalibriersubstanzen für die direkte Feststoffatomabsorptionsspektrometrie“ selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Die Arbeit wurde an keiner weiteren Einrichtung zur Begutachtung eingereicht.

Halle (Saale), Mai 2008

Susanne Jaeger